Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Gent

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Neunter Band

Salpeter - Tinonfarbstoffe

Mit 345 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24
Friedrichstraße 105 B

1932

Wien IX
Frankgasse 4

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie ihre Übersetzung in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet

Nr. Inv. 483.

Copyright 1932 by Urban & Schwarzenberg, Berlin
Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V

Zusammenfassende Übersicht

der im neunten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Salpetersäure ✦ Dr. *C. Beck*, Ludwigshafen.
Salzsäure ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Santonin - Saponine ✦ Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
Sauerstoff ✦ Priv.-Doz. Dr. *H. Hausen*, München, und Dr. *F. Pollitzer*, Großhesselohe bei München.
Säureheber - Säureverteiler ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Schädlingsbekämpfung ✦ Reg.-Rat Dr. *W. Trappmann*, Berlin.
Schieferöl ✦ Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. *E. Graefe*, Dresden.
Schiffsbodenfarben ✦ Dr. *F. Fritz*, Berlin.
Schleifmittel ✦ Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin.
Schmiermittel ✦ Dr. *F. Böttger*, Berlin.
Schuhcreme und Schuhwichse ✦ Dr. *C. Lüdecke*, Mailand.
Schutzmasken ✦ Dr. *H. Pick*, Karlsbad.
Schwefel - Schwefelchloride ✦ Dr. *E. Thieler*, Homburg v. d. H.
Schwefeldioxyd ✦ Dr. *W. Siecke*, Frankfurt a. M.
Salze der schwefligen Säure ✦ Dr. *A. Wirsing*, Chemnitz.
Schwefelfarbstoffe ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel.
Schwefelkohlenstoff ✦ Dr. *Hubert Schulz*, Potsdam.
Schwefelsäure ✦ Dr. *W. Siecke*, Frankfurt a. M.
Kontaktverfahren, Geschichtliches und Theorie ✦ Prof. Dr. *H. Ditz*, Prag.
Schwefelsäureanhydrid ✦ Dr. *W. Siecke*, Frankfurt a. M.
Schwefelwasserstoff ✦ Dr. *E. Thieler*, Homburg v. d. H.
Seide ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.
Seife ✦ Dr. *Justus Wolff*, Kobe (Japan).
Selen ✦ Dr. *M. Speter*, Berlin.
Senf ✦ Dr. *H. Wüstenfeld*, Berlin.
Serumherstellung ✦ Dr. *E. Strauß*, Frankfurt a. M.
Sikkative ✦ Direktor Dr. *F. Zimmer*, Berlin.
Silber ✦ Prof. Dipl.-Ing. Dr. *R. Hoffmann*, Clausthal im Harz.
Silberverbindungen ✦ Dr. *M Speter*, Berlin.
Silicium - Siliciumcarbid - Siliciumlegierungen ✦ Prof. Dr. *H. Danneel*, Göttingen.
Siliciumverbindungen ✦ Dr.-Ing. *Kuno Wolf*, Berlin.
Solanaceenalkaloide ✦ Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
Speisefette und Speiseöle ✦ Dr. *A. Eisenstein*, Wien.
Stärke ✦ Prof. Dr. *H. Pringsheim*, Berlin.
Technische Darstellung ✦ Dr. *Ottomar Wolff*, Berlin.
Stärkezucker ✦ Dr. *Ottomar Wolff*, Berlin.
Staubexplosion ✦ Ing. Dr. *O. Wohryzek*, Diosek (Tschechoslowakei).
Stearinsäure ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Steinholz ✦ Prof. Dr. *R. Grün*, Düsseldorf.
Steinkohle ✦ Dr. *R. Heinze*, Halle a. d. S.
Steinkohlenteer ✦ Prof. Dr. *H. Mallison*, Berlin.
Sterine ✦ Dr. *B. Rewald*, Hamburg.
Stickstoff ✦ Dr. *F. Pollitzer*, Großhesselohe bei München.
Vorkommen, Stickstoffbindung auf chemischem (nichtbiologischem) Wege, Stickstoffbindung durch Bakterien ✦ Dr. *R. Lucas*, Ludwigshafen a. Rh.
Wirtschaftliches, Kapazität der synthetischen Anlagen u. s. w. ✦ Dr. *H. Rötger*, Berlin.

Stickstoffoxyde ✦ Dr. *W. Siegel*, Berlin.
Stroh und Strohzellstoff ✦ Prof. Dr. *C. G. Schwalbe*, Eberswalde.
Strontium ✦ Geh. Reg.-Rat Dr. *F. Regelsberger*, Nürnberg.
Strontiumverbindungen ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Strophanthin - Strychnosalkaloide ✦ Prof. Dr. *H. Emde*, Königsberg i. Pr.
Sublimation ✦ Ing. *P. Hadamowsky*, Berlin.
Sulfurierung ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Supercel ✦ Ing. Dr. *O. Wohryzek*, Diosek (Tschechoslowakei).
Suppenwürzen ✦ Dr. *W. Schellens*, Berlin.
Tabak ✦ Direktor Dr. *R. Kißling*, Bremen.
Tannin ✦ Dr. *A. Wirsing*, Chemnitz.
Tantal ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Teere ✦ Techn. Chem. *E. J. Fischer*, Berlin.
Tellur ✦ Dr. *M. Speter*, Berlin.
Temperaturmessungen ✦ Dr. *E. Lax* und Prof. Dr. *M. Pirani*, Berlin.
Tetrachlorkohlenstoff ✦ Dr. *J. Voigt*, Bitterfeld.
Textilöle und Textilseifen ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.
Thallium ✦ Dr. *M. Speter*, Berlin.
Thiazine ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel.
Thionsäuren ✦ Dr. *M. Speter*, Berlin.
Thorium ✦ Prof. Dr. *F. Wirth*, Berlin.
Verarbeitung von Monazitsand auf Thoriumnitrat ✦ Dr. *Th. Geuther*, Oranienburg.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

S

(Fortsetzung)

Salpeter ist die Bezeichnung für Kaliumnitrat (s. Bd. **VI**, 368).

Salpetersäure, NHO_3, *Mol.-Gew.* 63,02, früher vielfach als Scheidewasser bezeichnet, weil sie zur Scheidung des Goldes von Silber und den unedlen Metallen dient, auch Aqua fortis genannt oder Spiritus nitri acidus, acidum nitri, auch Spiritus nitri fumans Glauberi, ist eine im reinen Zustande farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, vom *spez. Gew.* 1,52 bei 15°, *Schmelzp.* −47° (BERTHELOT) und *Kp* 86°. Sie zersetzt sich jedoch bereits bei gewöhnlicher Temperatur am Licht, indem sie Sauerstoff abspaltet, die hierbei sich bildende Untersalpetersäure löst und hierbei gelb oder selbst braun wird: $4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$. Bei der Siedetemperatur tritt in der Dampfphase eine Zersetzung von mehr als 5% ein. Leitet man den Dampf der Salpetersäure über rotglühenden Bimsstein, so findet völliger Zerfall in Stickstoff, Sauerstoff und Wasser statt: $4\,HNO_3 = 2N_2 + 2\,H_2O + 5\,O_2$. Die *konz.* Salpetersäure raucht an der Luft, indem ihre Dämpfe Feuchtigkeit aufnehmen. Durch Verdünnung mit Wasser ändert sich der Siedepunkt, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Spez. Gew.	*% HNO_3*	*Kp*	*Spez. Gew.*	*% HNO_3*	*Kp*	*Spez. Gew.*	*% HNO_3*	*Kp*
1,15	25	104°	1,35	55,8	117°	1,48	86	115°
1,20	32	108°	1,40	65,3	119°	1,50	94	99°
1,30	47,5	113°	1,42	69,8	123°	1,52	99,7	86°

Der höchste Siedepunkt ist 126°. Dieser Siedepunkt stellt sich stets ein, wenn eine verdünnte Säure destilliert wird, indem zuerst Wasser übergeht. KÜSTER und MÜNCH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **43**, 350 [1905]) haben durch fraktionierte Kühlung Salpetersäuremonohydrat darzustellen gesucht, jedoch gefunden, daß dieses nur unterhalb −41° im krystallisierten Zustande besteht, während bei höherer Temperatur Anhydrid aus der Säure abdampft und Wasser zurückgehalten wird. Von LUNGE und REY ist eine Tabelle für chemisch reine Salpetersäure bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, umgerechnet nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte ($N = 14{,}01$), ausgearbeitet worden (s. S. 2).

Zwischen 13° und 17° ist eine Korrektur nach folgender Tabelle anzubringen:

Vol.-Gew.	Korrektur für ±1°	*Vol.-Gew.*	Korrektur für ±1°	*Vol.-Gew.*	Korrektur für ±1°
1,000 – 1,020	0,0001	1,162 – 1,200	0,0007	1,366 – 1,400	0,0013
1,021 – 1,040	0,0002	1,201 – 1,245	0,0008	1,401 – 1,435	0,0014
1,041 – 1,070	0,0003	1,246 – 1,280	0,0009	1,436 – 1,490	0,0015
1,071 – 1,100	0,0004	1,281 – 1,310	0,0010	1,491 – 1,500	0,0016
1,101 – 1,130	0,0005	1,311 – 1,350	0,0011	1,501 – 1,520	0,0017
1,131 – 1,161	0,0006	1,351 – 1,365	0,0012		

Enthält die Salpetersäure Untersalpetersäure, so ist zuerst nach der Tabelle, S. 2, das Gewicht bei 15° festzustellen, sodann nach folgender Tabelle (nach LUNGE und MARCHLEWSKI, *Ztschr. angew. Chem.* **1892**, 10) die Änderung abzuziehen.

Bei Säuren von 1,4960 *Vol.-Gew.* $^{15}_{4}$ Grad muß man die folgenden Abzüge machen, um das der wirklich vorhandenen HNO_3 entsprechende Volumgewicht zu finden, wenn die beistehenden Gehalte an N_2O_4 vorhanden sind:

% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew*	% N_2O_4	Anderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*	% N_2O_4	Änderung des *Vol.-Gew.*
0,25	0,000 0	2,50	0,01425	4,75	0,03050	7,00	0,04650	9,25	0,06160	11,50	0,07600
0,50	0,00075	2,75	0,01625	5,00	0,03225	7,25	0,04720	9,50	0,06325	11,75	0,07750
0,75	0,00150	3,00	0 01800	5,25	0,03365	7,50	0,05000	9,75	0,06500	12,00	0,07850
1,00	0,00300	3,25	0,01985	5,50	0,03600	7,75	0,05165	10,00	0,06600	12,25	0,08050
1,25	0,00475	3,50	0,02165	5,75	0,03775	8,00	0,05325	10,25	0,06815	12,50	0,08200
1,50	0,00675	3,75	0,02350	6,00	0,03950	8,25	0,05500	10,50	0,06975	12,75	0,08350
1,75	0,00775	4,00	0,02525	6,25	0,04175	8,50	0,05660	10,75	0,07135		
2,00	0,01050	4,25	0,02690	6,50	0,04300	8,75	0,05825	11,00	0,07300		
2,25	0,01250	4,50	0,02875	6,75	0,04475	9,00	0,06000	11,25	0,07450		

Tabelle der *spez. Gew.* von Salpetersäure bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°), nach LUNGE und REY, umgerechnet nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte ($N = 14{,}01$).

NB. Diese Tabelle gilt nur für chemisch reine, auch von Untersalpetersäure freie Salpetersäure.

Vol.-Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grad *Bé*	Grade des Densimeters	100 *Gew.-Tl.* enthalten		1 *l* enthält *kg*		*Vol.-Gew* bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grad *Bé*	Grade des Densimeters	100 *Gew.-Tl.* enthalten		1 *l* enthält *kg*	
			N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3				N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3
1,000	0	0	0,08	0,10	0,001	0,001	1,310	34,2	31	42,04	49,05	0,551	0,643
1,005	0,7	0,5	0,85	1,00	0,008	0,010	1,315	34,6	31,5	42,74	49,88	0,562	0,656
1,010	1,4	1	1,62	1,90	0,016	0,019	1,320	35,0	32	43,45	50,69	0,574	0,669
1,015	2,1	1,5	2,39	2,80	0,024	0,028	1,325	35,4	32,5	44,15	51,51	0,585	0 683
1,020	2,7	2	3,17	3,70	0,033	0,038	1,330	35,8	33	44,86	52,34	0,597	0,696
1,025	3,4	2,5	3,94	4,60	0,040	0,047	1,3325	36,0	33,25	45,23	52,77	0,603	0,703
1,030	4,1	3	4,71	5,50	0,049	0,057	1,335	36,2	33,5	45,59	53,19	0,609	0,710
1,035	4,7	3,5	5,47	6,38	0,057	0,066	1,340	36,6	34	46,32	54,04	0,621	0,725
1,040	5,4	4	6,22	7,26	0,064	0,075	1,345	37,0	34,5	47,05	54,90	0,633	0,738
1,045	6,0	4,5	6,97	8,13	0,073	0,085	1,350	37,4	35	47,79	55,76	0,645	0,753
1,050	6,7	5	7,71	8,99	0,081	0,094	1,355	37,8	35,5	48,54	56,63	0,658	0,767
1,055	7,4	5,5	8,43	9,84	0,089	0,104	1,360	38,2	36	49,32	57,54	0,671	0,783
1,060	8,0	6	9,14	10,67	0,097	0,113	1,365	38,6	36,5	50,10	58,45	0,684	0,798
1,065	8,7	6,5	9,86	11,50	0,105	0,122	1,370	39,0	37	50,88	59,36	0,697	0,813
1,070	9,4	7	10,56	12,32	0,113	0,132	1,375	39,4	37,5	51,66	60,27	0,710	0,829
1,075	10,0	7,5	11,26	13,14	0,121	0,141	1,380	39,8	38	52,49	61,24	0,724	0,845
1,080	10,6	8	11,95	13,94	0,129	0,151	1,3833	40,0	–	53,05	61,89	0,734	0,856
1,085	11,2	8,5	12,63	14,73	0,137	0,160	1,385	40,1	38,5	53,32	62,21	0,738	0,862
1,090	11,9	9	13,30	15,52	0,145	0,169	1,390	40,5	39	54,17	63,20	0,753	0,878
1,095	12,4	9,5	13,98	16,31	0,153	0,179	1,395	40,8	39,5	55,04	64,22	0,768	0,896
1,100	13,0	10	14,66	17,10	0,161	0,188	1,400	41,2	40	55,94	65,27	0,783	0,914
1,105	13,6	10,5	15,33	17,88	0,169	0,198	1,405	41,6	40,5	56,89	66,37	0,799	0,932
1,110	14,2	11	15,99	18,66	0,177	0,207	1,410	42,0	41	57,83	67,47	0,815	0,951
1,115	14,9	11,5	16,66	19,44	0,186	0,217	1,415	42,3	41,5	58,80	68,60	0,832	0,971
1,120	15,4	12	17,33	20,22	0,194	0,226	1,420	42,7	42	59,80	69,77	0,849	0,991
1,125	16,0	12,5	17,99	20,99	0,202	0,236	1,425	43,1	42,5	60,81	70,95	0,867	1,011
1,130	16,5	13	18,65	21,76	0,211	0,246	1,430	43,4	43	61,83	72,14	0,884	1,032
1,135	17,1	13,5	19,31	22,53	0,219	0,256	1,435	43,8	43,5	62,86	73,35	0,902	1,053
1,140	17,7	14	19,97	23,30	0,228	0,266	1,440	44,1	44	63,97	74,64	0,921	1,075
1,145	18,3	14,5	20,63	24,07	0,236	0,276	1,445	44,4	44,5	65,09	75,94	0,941	1,097
1,150	18,8	15	21,28	24,83	0,245	0,286	1,450	44,8	45	66,20	77,24	0,960	1,120
1,155	19,3	15,5	21,93	25,59	0,253	0,296	1,455	45,1	45,5	67,33	78,56	0,980	1,143
1,160	19,8	16	22,59	26,35	0,262	0,306	1,460	45,4	46	68,51	79,94	1,000	1,167
1,165	20,3	16,5	23,24	27,11	0,271	0,316	1,465	45,8	46,5	69,74	81,38	1,022	1,192
1,170	20,9	17	23,89	27,87	0,280	0,326	1,470	46,1	47	71,01	82,86	1,044	1,218
1,175	21,4	17,5	24,53	28,62	0,288	0,336	1,475	46,4	47,5	72,34	84,41	1,067	1,245
1,180	22,0	18	25,17	29,37	0,297	0,347	1,480	46,8	48	73,71	86,01	1,091	1,273
1,185	22,5	18,5	25,82	30,12	0,306	0,357	1,485	47,1	48,5	75,13	87,66	1,116	1,302
1,190	23,0	19	26,46	30,87	0,315	0,367	1,490	47,4	49	76,75	89,56	1,144	1,334
1,195	23,5	19,5	27,08	31,60	0,324	0,378	1,495	47,8	49,5	78,47	91,56	1,173	1,369
1,200	24,0	20	27,72	32,34	0 333	0,388	1,500	48,1	50	80,59	94,04	1,209	1,410
1,205	24,5	20,5	28,34	33,07	0,341	0 398	1,501	–	–	81,03	94,55	1,216	1,419
1,210	25,0	21	28,97	33,80	0,351	0,409	1,502	–	–	81,46	95,03	1,224	1,427
1,215	25,5	21,5	29,59	34,53	0,360	0,420	1,503	–	–	81,85	95,50	1,230	1,435
1,220	26,0	22	30,22	35,26	0,369	0,430	1,504	–	–	82,24	95,95	1,237	1,443
1,225	26,4	22,5	30,86	36,01	0,378	0,441	1,505	48,4	50,5	82,57	96,34	1,243	1,450
1,230	26,9	23	31,51	36,76	0,388	0,452	1,506	–	–	82,88	96,71	1,248	1,456
1,235	27,4	23,5	32,15	37,51	0,397	0,463	1,507	–	–	83,20	97,08	1,254	1,463
1,240	27,9	24	32,80	38 27	0,407	0,475	1,508	48,5	–	83,52	97,45	1,259	1,470
1,245	28,4	24,5	33,45	39,03	0,416	0,486	1,509	–	–	83,81	97,79	1,265	1,476
1,250	28,8	25	34,11	39,80	0,426	0,498	1,510	48,7	51	84,03	98,05	1,269	1,481
1,255	29,3	25,5	34,76	40,56	0,436	0,509	1,511	–	–	84,22	98,27	1 273	1,485
1,260	29,7	26	35,42	41,32	0,446	0,521	1,512	–	–	84,40	98,48	1,276	1,489
1,265	30,2	26,5	36,07	42,08	0,456	0,532	1,513	–	–	84,57	98,68	1,280	1,493
1,270	30,6	27	36,73	42,85	0,466	0,544	1,514	–	–	84,72	98,85	1,283	1,497
1,275	31,1	27,5	37,39	43,62	0,477	0,556	1,515	49,0	51,5	84,86	99,02	1,286	1,500
1,280	31,5	28	38,05	44,39	0,487	0,568	1,516	–	–	84,98	99,16	1,288	1,503
1,285	32,0	28,5	38,71	45,16	0,497	0,580	1,517	–	–	85,09	99,29	1,291	1,506
1,290	32,4	29	39,37	45,93	0,508	0,592	1,518	–	–	85,20	99,41	1,293	1,509
1,295	32,8	29,5	40,03	46,70	0,518	0,605	1,519	–	–	85,29	99,52	1,296	1,513
1,300	33,3	30	40,69	47,47	0,529	0,617	1,520	49,4	52	85,38	99,62	1,298	1,514
1,305	33,7	30,5	41,35	48,24	0,540	0,630							

Eine Salpetersäure mit 2,93% Untersalpetersäure- und 89,56% wirklichem Salpetersäuregehalt würde ohne diese Umrechnung 97,21% angeben. Hierbei ist der gesamte Gehalt an Untersalpetersäure (N_2O_4), die z. B. für Nitrierzwecke schädlich bzw. unwirksam ist, außer acht gelassen. Ist jedoch z. B. die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen, so müßte die Mitte zwischen obigen Zahlen gerechnet werden. Starke Salpetersäure mit wesentlichem Untersalpetersäuregehalt nennt man rote rauchende Salpetersäure, worauf später zurückgekommen wird.

Sehr starke Salpetersäure leitet den elektrischen Strom gut und entwickelt an der Anode Sauerstoff, während sie sich in der Nähe der Kathode erst gelb, dann rot färbt und schließlich Stickoxyd entbindet. Verdünnte Salpetersäure liefert am negativen Pol Wasserstoff, u. zw. umso reichlicher, je stärker der Strom und je verdünnter die Säure ist. Unter geeigneten Bedingungen kann man durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure Hydroxylamin in einer Ausbeute von 80% der Theorie gewinnen. *Konz.* Salpetersäure ist ein starkes Oxydationsmittel. Fein verteilten Schwefel oxydiert sie zu Schwefelsäure, Selen zu Selendioxyd, Jod zu Jodsäure, Phosphor in 2 Phasen erst zu phosphoriger Säure, dann zu Phosphorsäure, Bor zu Borsäure, Arsentrioxyd zu Arsensäure, Ferrosulfat zu Ferrisulfat u. s. w. Glimmende Kohle und Terpentinöl werden von Salpetersäure zur Entflammung gebracht. Auch Graphit wird oxydiert. Wasserstoff verbrennt im Dampf der Salpetersäure mit heller Flamme. In Gegenwart von Platinmohr wird *konz.* Salpetersäure durch Wasserstoff rasch zu salpetriger Säure reduziert, verdünnte Säure auch zu Ammoniak. Von Schwefelwasserstoff wird reine, von Stickstofftetroxyd freie Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, während bei Anwesenheit von Stickstofftetroxyd Umsetzung zu Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak, Schwefelsäure und Schwefel eintritt.

Die meisten Metalle werden von Salpetersäure energisch oxydiert und weiterhin in Nitrate verwandelt. Nur Gold, Platin, Rhodium und Iridium widerstehen der Säure. Auch Aluminium wird von kalter *konz.* Salpetersäure nicht nennenswert gelöst. (Weiteres über das Verhalten von Aluminium zu Salpetersäure s. Bericht der ALUMINIUM-BERATUNGSSTELLE, Berlin W 8, März 1926, Bd. Nr. 861—26, Nachtrag 4.) Eisen und Chrom werden von ihr passiviert, d. h. — wohl durch Bildung einer Sauerstoffschicht, die an der Oberfläche des Metalls adsorbiert wird — gegen den Angriff der Säure gefeit. Von verdünnter Salpetersäure wird Eisen aber glatt gelöst. Quecksilber liefert mit verdünnter Säure Mercuronitrat, mit *konz.* Mercurinitrat; in ähnlicher Weise gibt Zinn Stanno- und Stanninitrat. Kupfer löst sich zu Nitrat, wird aber nicht gelöst, wenn man (durch Zusatz von etwas Harnstoff und Einleiten von Kohlendioxyd) die Bildung von salpetriger Säure verhindert. Es sei bemerkt, daß unreine Metalle und Legierungen sich vielfach anders als reine Metalle gegen die Säure verhalten. Besonders beachtenswert ist das Verhalten bestimmter Chromstähle und Chromnickelstähle (V2A-Legierungen von KRUPP) und Eisen-Silicium-Legierungen, die von Salpetersäure so wenig angegriffen werden (s. Bd. **IV**, 181), daß sie als Konstruktionsmaterialien für Salpetersäureapparaturen verwendet werden (s. technische Herstellung, Transport und Aufbewahrung). Organische Verbindungen werden von Salpetersäure entweder oxydiert oder nitriert (s. Verwendung).

Geschichtliches. Die Säure des Salpeters (s. Natriumnitrat, Bd. **VIII**, 70) ist seit langer Zeit bekannt. Anscheinend haben bereits die Ägypter Salpetersäure zum Auflösen von Silber verwendet, wie man aus der Untersuchung der Mumien schließt. Doch ist die Kenntnis der Salpetersäure im Laufe der Zeit verlorengegangen. Im 8. Jahrhundert erwähnt GEBER ihre Darstellung aus Salpeter, Kupfervitriol und Alaun. Sie war ebenfalls dem Alchimisten RAYMUNDUS LULLUS im 13. Jahrhundert bekannt, der auf Salpeter Ton einwirken ließ. Von LAVOISIER ist sie für eine Verbindung von Stickstoffoxyd und Sauerstoff erklärt worden, und CAVENDISH wies in ihr Stickstoff nach, indem er sie aus feuchtem Sauerstoff und Stickstoff vermittels des elektrischen Funkens darstellte. Erst im Anfang des vorigen Jahrhunderts jedoch ist ihre Zusammensetzung festgestellt worden. Man hat sie früher vielfach mit der Untersalpetersäure verwechselt, infolge der braunen Dämpfe, welche sich bei der Einwirkung auf verschiedene Substanzen bilden. Die reine 100%ige Salpetersäure ist in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zur wissenschaftlichen Untersuchung gekommen.

Die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure gab GLAUBER in der Mitte des 17. Jahrhunderts an, indem er Kaliumnitrat mit Schwefelsäure

in einer Glasretorte erhitzte und die Dämpfe in Vorlagen auffing, welche mit Luft oder Wasser gekühlt wurden. Die erhaltene Säure war stets mehr oder weniger braun gefärbt, herrührend von beigemischter Untersalpetersäure. Die fabrikmäßige Darstellung begann mit der Verwendung gußeiserner Retorten und mit dem Ersatz des Kalisalpeters durch den billigeren Natronsalpeter (Chilesalpeter). Der Prozeß wurde möglichst so geführt, daß die entstehende Salpetersäure frei von Verunreinigungen und möglichst hochgrädig erhalten wurde. *Griesheim* hat dies zuerst erreicht; VALENTINER war der erste, welcher im großen die Zersetzung mit Vakuum vollzog, ÜBEL zerlegte den Destillationsprozeß in 3 räumlich getrennte Kessel, die *BASF* verteilte die Operation auf 5 Gefäße und machte sie zugleich kontinuierlich.

Eine neue Epoche begann mit der Entwicklung der Verfahren zur chemischen Bindung des Luftstickstoffs. Man glaubte, feststellen zu müssen, daß die Salpeterlager in Chile in absehbarer Zeit so weit erschöpft sein würden, daß eine lohnende Salpetergewinnung nicht mehr möglich sei[1], und suchte daher nach Verfahren, die es ermöglichten, den in unerschöpflichen Mengen vorhandenen Luftstickstoff chemisch zu binden. Von den zahllosen Vorschlägen zur Verwirklichung dieses Gedankens haben in der Hauptsache 3 technische Bedeutung erlangt: die direkte Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff im elektrischen Lichtbogen, die Bindung von Stickstoff mittels Calciumcarbids als Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) und die Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff. Das erste der genannten Verfahren liefert direkt Salpetersäure. Aus dem Kalkstickstoff des zweiten Verfahrens kann Ammoniak hergestellt werden, und dieses kann ebenso wie das direkt gewonnene Ammoniak des dritten Verfahrens durch Oxydation mit Sauerstoff oder Luft an Katalysatoren in Stickoxyd und weiter in Salpetersäure verwandelt werden. Besonders das letztgenannte Verfahren, die Gewinnung von Salpetersäure durch Ammoniakoxydation, hat in den letzten 15 Jahren einen ungeheuren Aufschwung erlebt und ist im Begriff, die anderen technischen Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure, die Zersetzung von Natronsalpeter und das Lichtbogenverfahren, zu verdrängen. In Deutschland liegen die Verhältnisse so, daß praktisch alle Salpetersäure durch Ammoniakoxydation hergestellt wird, deren Menge gegen früher ungeheuer gewachsen ist, da heute die Salpetersäure das Ausgangsmaterial für die besonders in der Landwirtschaft als Düngemittel verbrauchten Nitrate ist. In anderen Ländern, besonders Amerika, wird die Zersetzung von Natronsalpeter noch neben der Ammoniakoxydation ausgeführt. Das Lichtbogenverfahren ist infolge seines hohen Bedarfs an elektrischer Energie heute nicht mehr konkurrenzfähig, was seinen Ausdruck findet in der Tatsache, daß die NORSK-HYDROELEKTRISK-KVAELSTOFF-AKTIESELSKAB in Norwegen, die die Wiege und klassische Heimstätte des Lichtbogenverfahrens war, ihre Betriebe auf die Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff umgestellt hat.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, dagegen in Form von Salzen, gebunden an Ammoniak, Natrium, Calcium, Kalium, und verdankt ihre Entstehung den atmosphärischen Erscheinungen (besonders der Blitz- und Hagelbildung) und der Verwesung organischer Stoffe. Ihre Entstehung kann künstlich gesteigert werden durch Berührung ammoniakhaltiger Luft mit Kalk oder Kreide, die mit Kalilauge befeuchtet ist. Infolge der leichten Löslichkeit der Salpetersäuresalze werden diese durch den Regen in die Erde geleitet und gelangen so in das Grund- und Quellwasser, machen dieses hierdurch aber für viele Zwecke unbrauchbar. Auf die großen Ablagerungen in Chile (s. Natriumnitrat, Bd. **VIII**, 70) mag hier nur hingewiesen werden.

[1] Besonders CROOKES war es, der in einem Vortrag in Bristol im Jahre 1898 einen vernehmlichen Alarmruf erschallen ließ und zugleich auf eine Möglichkeit der Lösung des Problems durch die Chemie hinwies (CROOKES, The wheat problem. 3. Aufl., 1917).

Die technische Herstellung der Salpetersäure erfolgt: I. durch Oxydation von Ammoniak; II. aus Luft (Verbrennen ihres Stickstoffs) mittels des elektrischen Lichtbogens nach verschiedenen Verfahren; III. durch Zersetzung von Nitraten mit Schwefelsäure.

I. Die Oxydation von Ammoniak.

Ammoniak kann bereits in wässeriger Lösung, also bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, durch sauerstoffabgebende Substanzen wie Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd (WEITH, *B.* **1874**, 1481, 1745) oxydiert werden, wobei Ammoniumnitrit und -nitrat (SIEMENS & HALSKE, *D. R. P.* 85103; *Chem.-Ztg.* **20**, 204 [1896]) entstehen. Technische Anwendung haben diese Verfahren ebensowenig gefunden wie die Methode von LIEBIG (*B.* **7**, 1481, 1745 [1874]), der die Oxydation mit glühendem Eisenoxyd vornimmt, und von H. SCHWARZ (*Dinglers polytechn. Journ.* **218**, 219), der ein Ammoniak-Luft-Gemisch über ein erhitztes Gemisch von Braunstein und Natronlauge leitet, wobei etwa 50% der Theorie an Salpetersäure erhalten werden. Durch die Arbeiten von HENRY (Ann. Phil. **25**, 416 [1825]), DÖBEREINER (*A.* **1**, 29 [1832]), KUHLMANN (*A.* **29**, 281 [1839]), SCHÖNBEIN (*Journ. prakt. Chem.* **70**, 129 [1859]) und KRAUT (*A.* **136**, 69 [1856]) wurde erkannt, daß die Oxydation von Ammoniak mittels atmosphärischer Luft durch Katalysatoren, wie Kupfer, Eisen, Nickel und besonders Platin, beschleunigt wird. Auch Permanganate, Bleichromat üben nach den Untersuchungen von TESSIÉ DU MOTAY (*B.* **4**, 891 [1871]) und SCHWARZ (s. o.) eine ähnliche Wirkung aus.

Die katalytischen Verfahren wurden zuerst von WILHELM OSTWALD und später, besonders seit 1915, hauptsächlich von den heute in der *I. G.* zusammengeschlossenen Firmen der chemischen Großindustrie technisch durchgebildet und in größtem Maßstabe durchgeführt. Zur Zeit wird in Deutschland fast die gesamte Salpetersäure durch Verbrennen von Ammoniak hergestellt.

Der technischen Bedeutung der Ammoniakoxydation zur Herstellung von Salpetersäure und Nitraten entsprechend ist die Zahl der Veröffentlichungen in der Literatur, besonders in der Patentliteratur, über diesen Gegenstand sehr groß. Der Prozeß, die eigentliche Ammoniakoxydation und die daran anschließende Absorption der nitrosen Gase, ist nach allen denkbaren Richtungen und Variationsmöglichkeiten untersucht worden; für die technische Durchführung sind die verschiedensten Vorschläge gemacht und zum Teil auch ausgeführt worden. Aber trotzdem ist das Verfahren seit seiner ersten technischen Durchführung durch OSTWALD in großen Zügen dasselbe geblieben. Die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak und Sauerstoff läßt sich durch die folgenden 3 Reaktionsgleichungen darstellen:

$$2\,NH_3 + 2{,}5\,O_2 = 2\,NO + 3\,H_2O + 108\,Kcal.,\quad 2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 + 33{,}4\,Kcal.,\quad 2\,NO_2 + 0{,}5\,O_2 + H_2O + xH_2O = 2\,HNO_3 + xH_2O + 38\,Kcal.$$

Diese sollen nichts aussagen über den Reaktionsmechanismus der Ammoniakoxydation, der in den letzten Jahren besonders von ANDRUSSOW in mehreren Abhandlungen (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 321 [1926]; **40**, 166 [1927]; **41**, 205, 262 [1928]; *B.* **59**, 458 [1926]; **60**, 536, 2005 [1927]; *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **166**, 60 [1927]), BODENSTEIN (*Ztschr. angew. Chem.* **40**, 174 [1927]) und RASCHIG (Schwefel- und Stickstoffstudien und *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1183 [1927]; **41**, 207 [1928]) erörtert wurde. Sie sollen nur die Hauptstufen kennzeichnen, die tatsächlich durchlaufen werden und insofern von einer gewissen technischen Bedeutung sind, als es möglich ist, den Prozeß bei jeder einzelnen zu unterbrechen. Ferner ist daraus ersichtlich, daß es sich um einen stark exothermen Prozeß handelt, dessen technische Durchführung natürlich ohne jede Zufuhr irgend welcher Energie von außen erfolgt, der im Gegenteil als bedeutende Energiequelle (Dampferzeugung) ausgestaltet werden kann. Und endlich ist bekannt, daß die Oxydation von *NO* zu NO_2 mit Sauerstoff eine bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck

verhältnismäßig langsam verlaufende Reaktion ist (mit negativem Temperaturkoeffizienten), so daß zu ihrer technischen Durchführung relativ große Räume notwendig sind (vgl. BERL, *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 86 [1923] und BODENSTEIN, *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 1153 [1909]; *Ztschr. Elektrochem.* **24**, 183 [1918]).

Der allgemeine Gang der technischen Ammoniakoxydation ist folgender: Ammoniakgas, wie man es, direkt verwendbar, bei der HABER-BOSCH-Synthese oder, nach Reinigung, aus Kalkstickstoff oder Kokereiammoniakwasser gewinnt, wird mit der 10—12fachen Menge Luft über einen 600—800° heißen Katalysator geleitet, an dem die Oxydation zu *NO* und Wasserdampf erfolgt. Die Reaktion wird durch Vorheizen des Katalysators eingeleitet und bleibt dann durch ihre eigene Reaktionswärme in Gang. Das Ammoniak-Luft-Gemisch, das möglichst staubfrei sein muß, wird in Wärmeaustauschern bzw. durch Strahlung von der Katalysatoroberfläche auf 250—350° vorgeheizt und reagiert am Katalysator unter Bildung

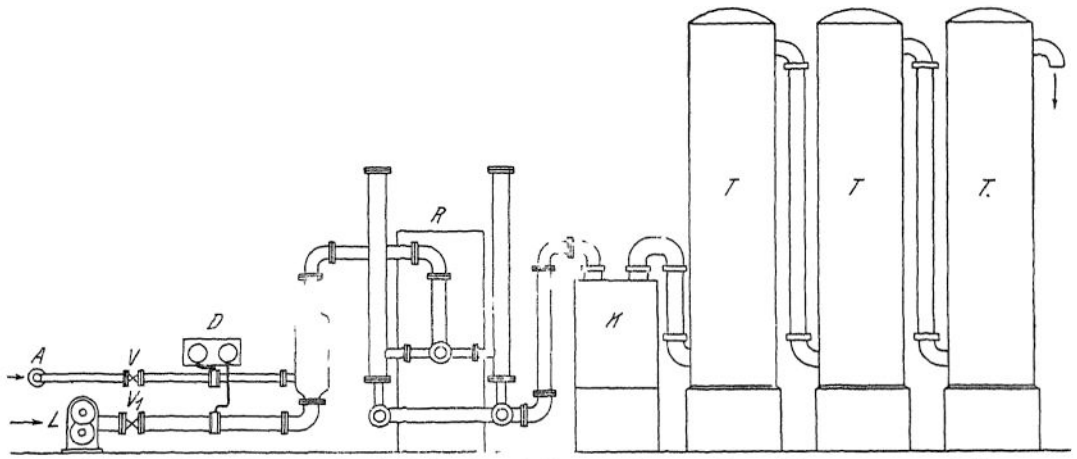


Abb. 1. Schema einer Anlage zur katalytischen Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure nach OSTWALD. *A* Ammoniakleitung; *L* Luftleitung; VV_1 Regulierventile; *D* Differentialmanometer; *M* Mischapparat; *R* Reaktionsapparat; *K* Säurekühler; *T* Oxydations- und Waschtürme.

von Stickoxyd und Wasserdampf bei sehr kurzer Berührungsdauer. Wenn der Prozeß richtig geleitet wird, werden 94—97% des eingeführten Ammoniaks in *NO* umgesetzt. Die heißen Reaktionsgase werden häufig zunächst zur Dampferzeugung verwendet; dann passieren sie die Wärmeaustauscher, in denen das Ammoniak-Luft-Gemisch vorgewärmt wird. Von hier aus gehen sie zur Absorption. Die Absorption kann unter Gewinnung der verschiedensten Produkte: Nitrite, Nitrate, Nitrosylschwefelsäure (s. d.) und Salpetersäure (oder mehrerer dieser Produkte gleichzeitig) durchgeführt werden. Unter allen Umständen müssen die Reaktionsgase bzw. die Reaktionsflüssigkeiten zur Abführung der Absorptions- und Oxydationswärme gut gekühlt werden. Die Absorption zur Gewinnung von Salpetersäure erfolgt in großen mit Füllkörpern angefüllten Türmen aus säurebeständigem Material (Granit, Sandstein, säurebeständige Kunststeine), die mit Wasser bzw. wässeriger Salpetersäure berieselt werden. Die Berieselungsflüssigkeit der Türme (wässerige Salpetersäure von stufenweise ansteigender Konzentration), die, durch die Oxydations- und Absorptionswärme erhitzt, besonders aus den vorderen Türmen heiß abläuft, wird vor dem erneuten Aufgeben gekühlt. Man erhält so je nach den Ausmaßen der Absorptionstürme und der Kühler eine 40—50%ige Salpetersäure, die für ihr hauptsächlichstes Verwendungsgebiet, die Herstellung der Nitrate zu Düngezwecken und technischen Zwecken, ohne weiteres verwendbar ist. Bei Benutzung eines genügend großen Absorptionsraumes kann bei guter Kühlung die Absorption der nitrosen Gase nur mit Wasser unter Gewinnung von Salpetersäure durchgeführt werden. In der Regel wird aber da, wo die Salpeter-

säure zur Herstellung von Nitraten (Natrium- und Calciumnitrat) verwendet wird, die Absorption der letzten Reste der Nitrose (bis zu 10% der Gesamtmenge) mittels alkalischer Lösungen (Sodalösung, Kalkmilch) durchgeführt, wobei sich zunächst Lösungen von Nitrit-Nitrat-Gemischen bilden, aus denen sowohl die Nitrite als auch die Nitrate gewonnen werden können. FRISCHER absorbiert die letzten Reste der nitrosen Gase mit Schwefelsäure von 60° *Bé* und darüber und denitriert in kleinen Denitriertürmen (s. auch Natriumnitrit, Bd. **VIII**, 80, Natriumnitrat, Bd. **VIII**, 70, Calciumnitrat, Bd. **III**, 47).

Die Gewinnung von Natriumnitrit aus den Lösungen der alkalischen Endabsorption mittels Soda ist nur dann wirtschaftlich, wenn in diesen Lösungen, die kein freies Natriumcarbonat oder

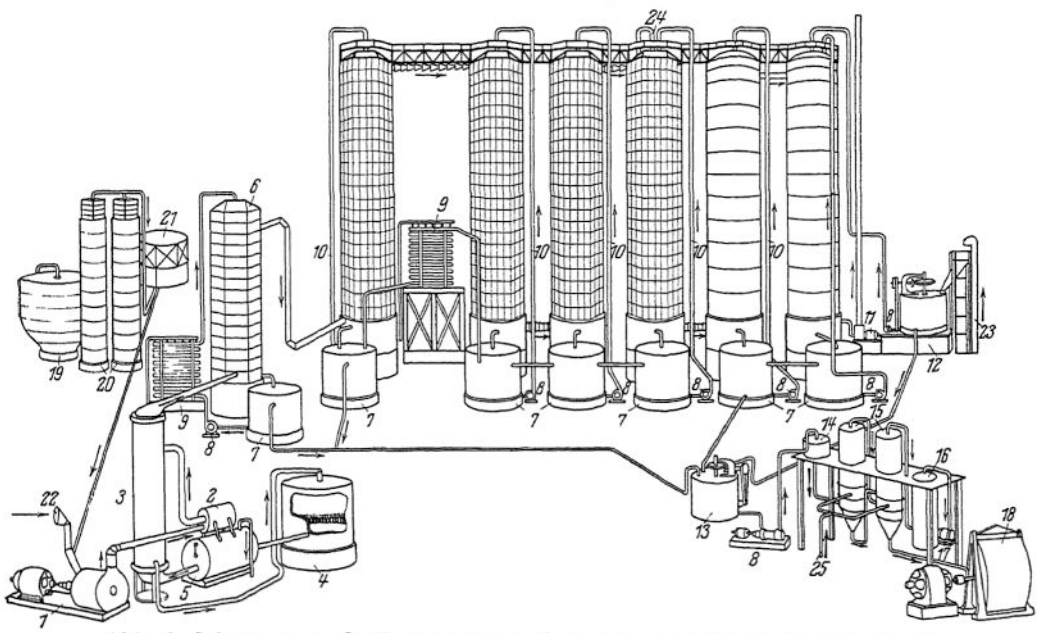


Abb. 2. Schema einer Großanlage der *I. G.* für Salpetersäure und Natriumnitrat.
1 Turbogebläse; *2* Vorwärmer; *3* Regenerator; *4* Kontaktofen; *5* Abwärmedampfkessel; *6* Kühlturm; *7* Ablaufgefäß; *8* Säure- bzw. Laugepumpe; *9* Kühler; *10* Absorptionsturm; *11* Gebläse; *12* Sodalösegefäß; *13* Rührgefäß; *14* Hochbehälter; *15* Verdampfer; *16* Kondensator; *17* Vakuumpumpe; *18* Zentrifuge; *19* Ammoniakwasserbehälter; *20* Destillierkolonne; *21* NH_3-Gasbehälter; *22* Lufteintritt; *23* Becherwerk für Soda; *24* Wasserzufuhr; *25* Dampfzufuhr.

-bicarbonat mehr enthalten dürfen, das Verhältnis von Natriumnitrit zu Natriumnitrat mindestens 4 : 1 ist. Man kann aus solchen Lösungen durch fraktionierte Krystallisation reines Natriumnitrit abscheiden, bis in den Mutterlaugen ein Verhältnis von Natriumnitrit zu Natriumnitrat etwa 3 : 1 erreicht ist. In diesen Mutterlaugen oder auch in den Absorptionslösungen direkt kann durch Behandeln mit Salpetersäure das Natriumnitrit in Natriumnitrat verwandelt werden, das dann nach Neutralisation der Lösungen mit Soda durch Eindampfen gewonnen werden kann. Die bei der Behandlung mit Salpetersäure frei werdenden nitrosen Gase können der Salpetersäureabsorption zugeführt oder zur Erzeugung von *konz.* NO_2 (s. Salpetersäurekonzentration) verwendet werden.

Die Abgase der Salpetersäureabsorption (nicht diejenigen der alkalischen Absorption mittels Carbonate) können zur Stickstoffgewinnung für die Ammoniaksynthese verwendet werden (s. Ammoniak, Bd. **I**, 383). Nach *D. R. P.* 286751 von *M. L. B.* wird zu diesem Zwecke das Ammoniak-Luft-Verhältnis für die Oxydation so gewählt, daß nach der Salpetersäurebildung aller Sauerstoff verbraucht ist und nur noch Stickstoff übrig bleibt. Nach *A. P.* 1487647 von FAUSER kann man auch mit Luftüberschuß oxydieren und den geringen Sauerstoffgehalt des Stickstoffs durch Bindung an Wasserstoff als Wasser entfernen. Die letzten Spuren von *NO* in den Abgasen werden durch Behandeln mit Kupfer oder Nickel bei 450–600° zerstört.

Ein Vergleich der Abb. 1 und 2, von denen die erste ein Schema der ältesten technischen Ammoniakoxydationsanlage von OSTWALD, die zweite ein Schema einer modernen Großanlage der *I. G.* darstellt, zeigt, daß der oben geschilderte Fabrikationsgang der Salpetersäure grundsätzlich gleichartig in beiden Anlagen durchgeführt ist: Gasmischvorrichtung, Verbrennungsofen mit Wärmeregeneration, Kühler, Absorptionstürme.

Dieser Fabrikationsgang hat nun in seinen verschiedenen Teilen eine Menge von Variationen erfahren. Außerdem sind die Mittel zu seiner technischen Durchführung durch die Entdeckung der salpetersäurebeständigen Eisenlegierungen (V 2 A-Stahl und Ferrosiliciumlegierungen) wesentlich verbessert worden.

Abgesehen vom Ammoniakpreis ist grundlegend für die Wirtschaftlichkeit der Ammoniakoxydation die Stickoxydausbeute am Katalysator, bezogen auf das eingeführte Ammoniak. Sie kann dadurch beeinträchtigt werden, daß die Reaktion nicht unter Bildung von *NO* und Wasserdampf, sondern unter Bildung von elementarem Stickstoff und Wasserdampf erfolgt. WILHELM OSTWALDS Verdienst ist es, in eingehenden Studien zusammen mit BRAUER (Sammlung Berg- und Hüttenmännischer Abhandlungen, H. 5: Über die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak von W. OSTWALD) die Ammoniakoxydation an verschiedenen Katalysatoren untersucht und insbesondere für das Platin diejenigen Bedingungen festgelegt zu haben, die die besten *NO*-Ausbeuten gaben. OSTWALD stellte fest, daß im Gegensatz zu anderen Kontaktreaktionen ($2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$), wo es sich um die Einstellung eines eindeutigen Gleichgewichtszustandes handelt, bei der Ammoniakoxydation zu *NO* eine sehr kurze Berührungsdauer der Gase mit dem Katalysator notwendig ist, deren Überschreitung zu starker Verminderung der Ausbeute führt. Ferner beobachtete er, daß für maximale Ausbeuten auch eine ganz bestimmte Oberflächenbeschaffenheit des Platins erforderlich ist. OSTWALD hat diese Erkenntnisse in verschiedenen Patenten (*E. P.* 698 und 8300; *F. P.* 317544; *A. P.* 858904) niedergelegt. Er hat darin verschiedene Verwendungsformen für die Platinmetalle (Folien, Drahtnetz, gewellte Streifen) neben der Verwendungsmöglichkeit von anderen Schwermetalloxyden als Katalysatoren (*Pb, Mn, Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Co* u. a.) erwähnt. Die Möglichkeit der Verwendung von Kontaktträgern wird angegeben (Porzellankörper). Endlich wird die Vorwärmung des Gasgemisches im Wärmeaustauschverfahren beschrieben. Das von OSTWALD und BRAUER ausgearbeitete Verfahren wurde in Deutschland seit 1908 hauptsächlich auf der Zeche Lothringen in Gerthe bei Bochum (heute CHEMISCHE WERKE LOTHRINGEN, zur *I. G.* gehörig) in großtechnischem Maßstabe ausgeführt. Die OSTWALDsche Ofenkonstruktion: 2 vertikale, ineinandergeschobene Eisenrohre, von denen das innere oben den Kontakt (Spirale aus gewelltem Platinblech) trägt, ist dort neben neueren Konstruktionen heute noch im Betrieb. Das Gasgemisch durchstreicht zunächst von unten nach oben den ringförmigen Raum zwischen beiden Rohren und wird darin vorgewärmt, passiert dann von oben nach unten den Platinkontaktkörper am oberen Ende des inneren Rohres bei etwa 700° und wird dann bis zum Verlassen des Ofens durch Abgabe von Wärme an die Frischgase stark abgekühlt. Abb. 1 zeigt das Schema der OSTWALDschen Anlage.

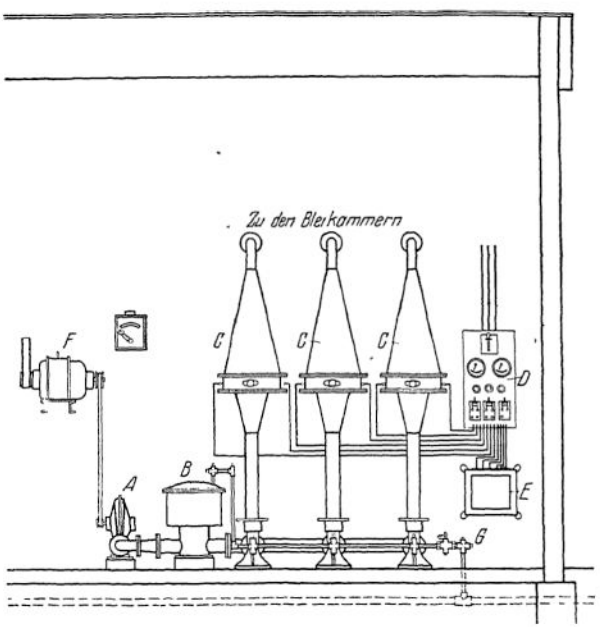


Abb. 3. Anlage zur Erzeugung von Salpetersäure aus Ammoniakwasser der *Bamag*.
A Ventilator; *B* Druckregler; *C* Verbrennungskammern; *D* Schalttafel; *E* Transformator; *F* Antriebsmotor; *G* Regulierhahn.

Die Ammoniakoxydation mit Luft an Platin als Katalysator hat noch eine Anzahl anderer technischer Ausführungsformen gefunden als die OSTWALDsche. FRANK und CARO haben (*D. R. P.* 304269) zusammen mit der *Bamag* (*D. R. G. M.* 660986) die Form des engmaschigen Platindrahtnetzes in mehreren Lagen eingeführt und einen Ofentyp ausgebildet, dessen Formen und Einrichtungen sich bis heute in der Technik erhalten haben. Die Abb. 3 und 4 zeigen 2 verschiedene Formen dieses Ofentyps. Aus Abb. 3 ist eine spezielle Anwendungsmöglichkeit dieses Ofens ersichtlich: die Erzeugung der Stickoxyde für Bleikammern.

Der Ofen, Abb. 4, der runden Querschnitt hat, besteht aus einem festen Teil *a*, in welchen durch den Stutzen *b* das Ammoniak-Luft-Gemisch eingeleitet wird, und dem abnehmbaren Teil *c*, der mit dem Ausgangsstutzen *d* in Verbindung steht. Der feste Teil *a*, der ebenso wie der Teil *c* röhrenförmig ausgestaltet ist, trägt einen mittleren Teil *e*, in welchen ein Brenner *h* mündet. Diametral diesem Brenner gegenüber befindet sich das Zündloch *i*, das durch einen Stopfen *m* verschlossen werden kann. Dieser mittlere Teil trägt die Platinnetze *n*, die von dem oberen Teil *c* in Stellung gehalten werden. Oberhalb der Netze besitzt der Teil *c* ein Schauglas *o*, durch das ihre Glut beobachtet werden kann. Der Teil *c* sitzt lose auf dem mittleren Teil *e* und wird hier von 2 Schrauben *r* gehalten. Diese sind vorteilhaft gelenkig an dem mittleren Teil *e* gelagert und fassen in entsprechende Schlitze des unteren Flansches *c'* des oberen Teiles *c* ein. Am oberen Ende, an dem der Teil *c* mit dem Stutzen *d* in Verbindung steht, wird er durch einen Bügel *s* am Platze gehalten. Durch Lösen des Bügels *s* und der Schrauben *r* kann mithin der obere Teil *c* von dem Mittelteil *e* schnell abgehoben werden, so daß die Platinnetze *n* nunmehr leicht nachgesehen und ausgewechselt werden können. Die Netze *n*, die, entsprechend der runden Gestalt der Kontaktvorrichtung, gleichfalls kreisrund geformt sind, sind an ihrem Rande zur Vermeidung des sonst so häufig vorkommenden Einreißens in Ringen gefaßt. Vorteilhaft werden sie in einen Ring *u* mit aufgebogenem Rande durch einen entsprechend bemessenen Ring *v* eingedrückt, worauf der Flansch des Ringes *u* über den Ring *v* niedergedrückt wird.

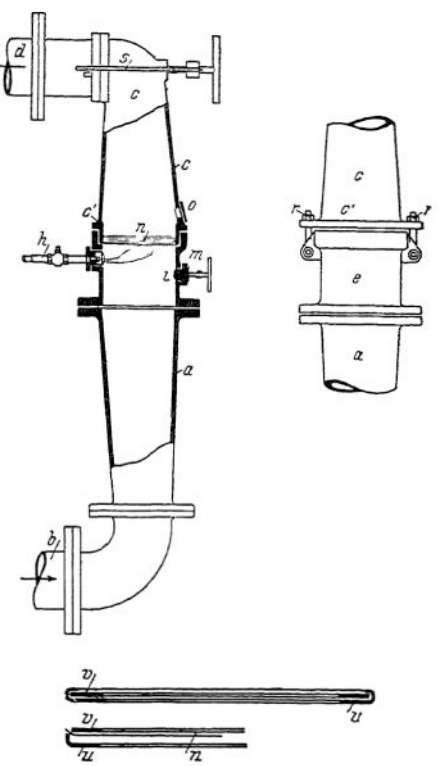


Abb. 4.
Kontaktvorrichtung zur Erzeugung von Stickoxydgasen aus Ammoniak der *Bamag* nach D. R. G. M. 660986.

Für eine Tagesleistung von ursprünglich 33 *kg* Ammoniak diente eine Netzfläche von 25×65 *cm*². Später wurde eine 6mal so große Einheit genommen, die also für 200 *kg* ausreichte. Endlich wurde für normal 750 *kg* Ammoniak eine Kreisfläche von 1 *m* Durchmesser verwendet. Die Netzfläche für 33 *kg* Ammoniak wog 70–80 *g*, die für 1000 *kg* 350 *g*. Die Maschenzahl für 1 *cm*² beträgt 3000. Bei noch größeren Flächen als 1000 *mm* Durchmesser muß das Gewebe gestützt werden, was keine Schwierigkeiten macht.

Während der untere Teil Eisenwandungen hat, hat man für den Abzug Aluminium genommen, aber auch Versuche mit Aluminiumbespritzung nach SCHOOP (s. Bd. **VII**, 529) gemacht, die sich aber nicht bewährt hat, da die Aluminiumdecke nicht vollkommen undurchlässig war. Infolgedessen lösten sich Stücke los, die das Netz gefährdeten. Zur möglichst gleichmäßigen Erwärmung des Gewebes auf dunkle Rotglut, die durch ein Schauloch beobachtet wird, war es ursprünglich erforderlich, die rechteckige Gestalt zu wählen, da nur diese durch elektrische Widerstandserhitzung auf gleichmäßiger Temperatur erhalten werden kann. Als man jedoch ohne elektrische Erhitzung auskam und nur bei Beginn des Arbeitens durch einen Wasserstoffpinsel, d. h. ein leicht bewegliches Rohr mit Wasserstoffflamme, die Vorwärmung bewirkte, ging man zu runden Kontaktflächen über. Diese sind übereinander angeordnet und gestatten eine erhöhte Geschwindigkeit des Ammoniak-Luft-Gemisches. Die an den Netzen auftretende Reaktionswärme sowie die von den Netzen ausgehende Strahlungswärme genügen für den weiteren Verlauf des Verfahrens. Auf der Austrittseite ist ein Blindflansch mit Rückschlagventil vorgesehen, damit im Falle des Stillstands keine Gase zurücktreten können. Das dünne Platinsieb darf durch die rein mechanische Bewegung des Gases nicht überanstrengt werden. Kleine Löcher im Sieb können mit Siebstücken überdeckt werden. Das Platinnetz wird im Laufe der Zeit brüchig und aufgerauht und muß dann eingeschmolzen und wieder neu hergestellt werden, am besten, nachdem es vollständig raffiniert ist. Die Verteilung des Gases in die einzelnen Verbrennungskammern erfolgt mit kalibrierten Drosselscheiben, deren Druckdifferenz als Maß gilt. Die durchschnittliche Umsetzung beträgt 90–92%. Die Gase müssen vollständig rein sein; besonders unangenehm ist ein Silicium- und Phosphorgehalt des Ammoniaks, was bei der Herstellung aus Cyanamid nicht ausgeschlossen ist. Nach *D. R. P.* 276720 (AUSSIG) werden die Verunreinigungen durch Waschen mit kaustischen Alkalien beseitigt. Eine genauere Beschreibung findet sich von SCHUEPHAUS in *Metall u. Erz* **1916**, 21. Zum Erhitzen des Platingewebes diente ein Strom von 120–150 *Amp.*, welcher

mittels Transformators auf 24–26 *V* Spannung gebracht wurde. Mitunter treten auf den Sieben Ablagerungen von Eisenoxyd ein, welche das Ausschalten erfordern. Die Reinigung des Gewebes wird behutsam mit Königswasser vorgenommen.

Die FRANK-CAROschen Anlagen sind zusammen mit JOST ausgearbeitet worden. Sie werden von der *Bamag* komplett hergestellt.

FAIRLIE gibt in *Chem. metallurg. Engin.* **20**, 8 [1919] eine ausführliche Beschreibung der nach Kriegsende stillgelegten Stickstoffanlagen der MUSCLE SHOALS NITRATE PLANT in den Vereinigten Staaten von Amerika, aus der hervorgeht, daß dort mehrere hundert Einheiten des FRANK-CAROschen Ofentyps zur Ammoniakoxydation verwendet wurden, wobei die Kontakte elektrisch geheizt wurden[1]. Ebenso ist die Ammoniak-Oxydationsanlage der *I. G.* im Werk Höchst mit einem ähnlichen Ofentyp ausgerüstet, wobei der Prozeß ohne elektrische Heizung des Kontakts durch die eigene Reaktionswärme in Gang gehalten wird.

Eine weitere Ausführungsform der Ammoniakoxydation mittels Platins gibt BARTH, Düsseldorf, im *D. R. P.* 298 951 und 301 352 an: das MANFRIED-Element (s. Abb. 5). Auch diese Vorrichtung wurde nach Angaben von PARSONS (*Chem. metallurg. Engin.* **20**, 502 [1919] und *Chem.-Ztg.* **1919**, 298) in Amerika wenigstens im Prinzip angewendet und sei daher etwas ausführlicher beschrieben.

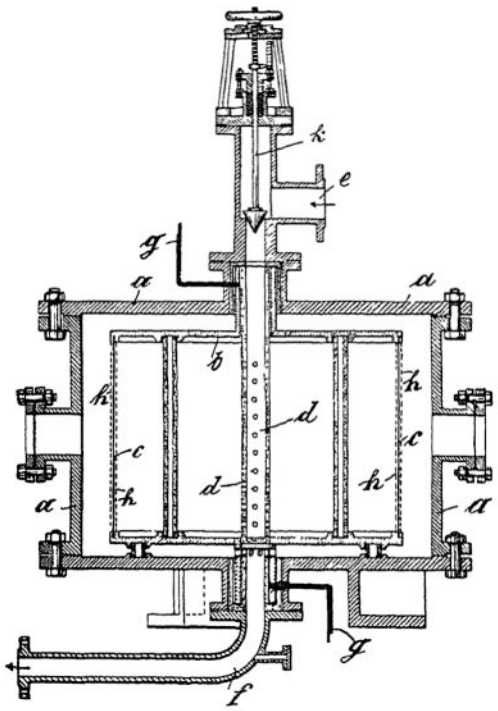


Abb. 5. MANFRIED-Element des *D. R. P.* 301 352 von S. BARTH, Düsseldorf.

Die Gase werden bei *e* durch ein zentrales Rohr *d* mit vielen Löchern zwischen 2 Scheiben *b* geführt, deren Ränder durch einen Siebstreifen *c* aus Platingewebe miteinander verbunden sind. Infolgedessen ist das Gas genötigt, sich in der so gebildeten Trommel gleichmäßig auszubreiten und über die Siebfläche zu verteilen. Diese Anordnung ist auch noch zu dem Zweck geschaffen worden, um mittels des elektrischen Stromes *g* (Stromzuführung) eine gleichmäßige Erhitzung zu erzielen, die aber nur zum Einleiten der Reaktion notwendig ist. Überhitzung der Gase vor und nach dem Kontakt wird durch besondere feinmaschige Drahtnetze *h* aus Aluminium, welche das Platinnetz auf beiden Seiten in einer Entfernung von 20 *mm* umgeben, verhindert. Hierdurch wird die Berührungszeit nach Möglichkeit abgekürzt. Zur Darstellung von 1000 *kg* Salpetersäure von 36° *Bé* in 24^h ist ein Platinnetz von 375 *g* Gewicht erforderlich. Während der Oxydation erscheint das Netz in dunkler Rotglut, und die Bildung freien Stickstoffs wird am besten durch Regelung des Mischungsverhältnisses von Ammoniak zur Luft sowie der Stromgeschwindigkeit mittels *k* verhindert.

Erwähnt sei hier auch die von JONES und PARSONS im *A. P.* 1 321 376; *E. P.* 132 551 und *F. P.* 490 208 beschriebene Anordnung, die vieles, insbesondere die trommelartige Form des Platinnetzes, mit derjenigen von BARTH gemeinsam hat.

Ganz andere Wege zur Verwendung von Platin als Katalysator geht *Griesheim* in ihrem *E. P.* 13954 [1907] und *F. P.* 380 884 [1907], indem sie das Platin in dichter Oberfläche auf silicathaltige Träger aufbringt, die bis zum Sintern erhitzt werden. Diese Form des Kontaktes wird heute noch verwendet.

Ebenso wie die Platinmetalle für sich, wurden auch ihre Legierungen unter sich oder mit Gold für die Ammoniakoxydation vorgeschlagen (z. B. FAHRENWALD, *A. P.* 1 388 995 [1918]; DECARRIÈRE, *Bull. Soc. chim. France* **37**, 412 [1925]; *Du Pont*, *A. P.* 1 706 085 [1928]; *E. P.* 306 382 [1928]; *F. P.* 657 467 [1928]). Von diesen Legierungen scheint besonders diejenige von Platin und Rhodium infolge besserer *NO*-Ausbeuten beim Umsatz von Vorteil zu sein.

[1] PARTINGTON, The Alkali Industry **1925**, 270 ff., gibt eine Beschreibung der Anlage von *M. L. B.*, IMISON und RUSSELL schildern die Anlage der UNITED ALKALI CO. (*Journ. Soc. chem. Ind.* **41**, 37 T [1922]), und PARSONS (*Journ. Ind. engin. Chem.* **19**, 789 [1927]) beschreibt amerikanische Anlagen, die mit Platin arbeiten. Ausführliche Angaben finden sich ferner im Buch von P. PASCAL, s. Literatur, S. 120 ff. In diesen Veröffentlichungen sollen sich zahlreiche unrichtige Angaben vorfinden (ULLMANN).

Erwähnt sei hier noch eine Arbeit von CAMPBELL im *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 468 [1919], über Gewicht, Zwischenraum und aktive Oberfläche von Platindrahtnetzen verschiedener Maschenweite.

Die von OSTWALD schon erwähnte Verwendung von Oxyden der unedlen Metalle als Katalysatoren für die Ammoniakoxydation (s. S. 8) war längere Zeit ohne technische Bedeutung. FRANK und CARO beschrieben im *D. R. P.* 224329 [1907] die Verwendung von Thoroxyd allein oder im Gemisch mit anderen Oxyden der seltenen Erden. REINDERS und CATS untersuchten (*Chem. Weekbl.* **9**, 47 [1912]) den Einfluß der Katalysatormenge außer an Platin auch beim Kupfer, Thoroxyd und Eisenoxyd. Bemerkenswert ist die Form des Drahtnetzes, in der sie das Eisen anwandten. Sie erzielten damit im kleinen verhältnismäßig gute *NO*-Ausbeuten. Die Situation änderte sich sehr rasch, als die *BASF* im Anschluß an die technische Durchführung der Ammoniaksynthese nach HABER-BOSCH sich auch mit der Ammoniakoxydation befaßte. Es wurden auf Grund der Erfahrungen mit Katalysatoren für die Ammoniaksynthese und für die Herstellung von Wasserstoff durch Umsetzung von Wassergas mit Wasserdampf in der *BASF* (BOSCH, MITTASCH und C. BECK) hochwirksame Katalysatoren für die Ammoniakoxydation in Form von Gemischen verschiedener Schwermetalloxyde gefunden, von denen die Kombination der Oxyde der Metalle der Eisengruppe (speziell diejenige des Eisenoxyds und Manganoxyds) mit Wismut eine besondere technische Bedeutung erlangt hat[1]. Die Ergebnisse der Arbeiten der *BASF* zur Auffindung brauchbarer Katalysatoren für die Ammoniakoxydation sind in den folgenden *D. R. P.* niedergelegt:

D. R. P. 283824, Metalle der Eisengruppe oder deren Oxyde, gemischt mit Wismut; *D. R. P.* 287009, Zusatz zu 283824, Ersatz der Metalle der Eisengruppe oder deren Oxyde oder des Wismuts durch Sauerstoffverbindungen der seltenen Erden; *D. R. P.* 298912, Zusatz zu 283824, Wismut oder Tellur oder deren Verbindung in Kombination mit Metallen, die nicht zur Eisengruppe oder den seltenen Erden gehören; *D. R. P.* 303241, Zusatz zu 283824, Ersatz von Wismut und seinen Verbindungen ganz oder teilweise durch Blei oder Tellur; *D. R. P.* 301362, Kupferoxyd mit geringen Mengen aktivierender Sauerstoffverbindungen des Mangans oder Bleis; *D. R. P.* 334975 und 337568, Kombination von Platin mit Katalysatoren aus feuerfesten Verbindungen unedler Metalle.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhange auch das *D. R. P.* 304232 der *BASF*, wonach Kontaktmassen, die in ihrer Wirkung nachgelassen haben, neu aktiviert werden, indem man den aktivierenden Stoff (z. B. Wismut) in feiner Verteilung dem im Reaktionsraum befindlichen Katalysator zuführt. Ferner sei genannt das *D. R. P.* 284815 der *BASF*, wonach als Katalysatoren die Oxyde der Metalle der Eisengruppe in Form einer Anzahl getrennter Stücke verwendet werden, durch deren Vorbehandlung eine nachträgliche Sinterung unmöglich gemacht wird. Es werden Oxyde verwendet, die durch Zerkleinern von aus dem Schmelzfluß erstarrten Massen erhalten werden, oder Stücke, die aus Hydroxyden oder Salzen durch passende Formung hergestellt sind. Identisch mit den hier aufgeführten *D. R. P.* sind die folgenden Auslandspatente: *Schw. P.* 69950, 69951, 72690; *E. P.* 13687, 13297, 13298; *F. P.* 516881; *A. P.* 1207706, 1207707, 1207708, 1379387 von C. BOSCH, A. MITTASCH und C. BECK; *Ö. P.* 88279.

Nach NEUMANN und ROSE (*Ztschr. angew. Chem.* **33**, I, 53 [1920]) wird die Reaktionstemperatur des Eisenoxyds durch Zusatz von ungefähr 4% Wismutoxyd von 700° auf 550–600° erniedrigt, während die Umsetzung gleichzeitig auf 95%

[1] Bekanntlich wurde dieses Verfahren von Ende 1914 bis Frühjahr 1915 zuerst im Werk Oppau der *BASF* ausgebildet und später auch an andere Stellen zur Ausführung in großem Maßstabe übertragen. (HABER, Die chemische Industrie und der Krieg; *Chemische Ind.* **1920**, 350; vgl. auch v. KÉLER, *Ztschr. angew. Chem.* **1916**, I, 208.) Nur durch die Ausbildung dieses nicht auf Platin angewiesenen Verfahrens war es möglich gewesen, den Munitionsbedarf Deutschlands und seiner Verbündeten im Kriege rasch genug und reichlich genug zu befriedigen.

steigt. Vgl. auch MITTASCH, *Ztschr. f. Elektrochem.* **36**, 569 [1930]. Nach SCOTT (*Ind. engin. Chem.* **16**, 74 [1924]) soll ein Katalysator aus 97% Kobaltoxyd und 3% Wismutoxyd sehr gute Resultate geben. Der Katalysator wird anscheinend auch in Amerika benutzt.

Wie schon oben (S. 11) erwähnt, veranlaßt die Verwendung von Katalysatoren aus unedlen Metallen keine grundsätzliche Änderung im Gange der Ammoniakoxydation. Es kann nur ganz allgemein gesagt werden, daß die Gewichtseinheit eines Katalysators aus unedlen Metallen wesentlich weniger Ammoniak umzusetzen vermag in der Zeiteinheit als die Platinmetalle. Daher sind die Kontaktöfen, die mit solchen Katalysatoren betrieben werden, wesentlich voluminöser für dieselbe Leistung als diejenigen mit Platinmetallkatalysatoren, was aus dem Fabrikationsschema Abb. 2 und noch deutlicher aus der Abb. 6 eines Ofenraumes der



Abb. 6. Ofenraum der Ammoniakoxydationsanlage der *I. G.* im Werk Oppau.

Ammoniakoxydationsanlage der *I. G.* in Oppau hervorgeht. Den größeren Kosten für den größeren Apparat bei Verwendung von Katalysatoren aus unedlen Metallen stehen aber die erheblichen Anschaffungskosten für den teuren Katalysator bei Verwendung von Platinmetallkatalysatoren gegenüber. Bei Verwendung guter Katalysatoren und richtiger Überwachung der Reaktion, Einhaltung einer gleichmäßigen Ammoniak-Luft-Mischung, Vorheizungs- und Katalysatortemperatur, Gasgeschwindigkeit und Belastung der Kontaktfläche ist in der *NO*-Ausbeute zwischen Platinmetallen und Oxyden unedler Metalle kein nennenswerter Unterschied.

Die Kontaktöfen (vgl. Fabrikationsschema S. 7), in denen die Ammoniakoxydation mittels Eisenoxydkatalysatoren durchgeführt wird, sind eiserne, feuerfest ausgemauerte, aufrecht stehende Zylinder von 5,5 *m* Höhe und 3 *m* Lichtweite. Ungefähr in der halben Höhe des Zylinders ist eine feuerfeste, siebartig durchlöcherte Platte angebracht, die auf einer Unterlage von Schamottebrocken den Katalysator in einer Schichthöhe von etwa 10 *cm* trägt. Der Katalysator besteht aus einzelnen Stückchen unregelmäßiger Gestalt von 5—8 *mm* Durchmesser. Das Ammoniak-Luft-Gemisch tritt oben in den Ofen ein; die heißen *NO*-haltigen Gase treten unten aus und gelangen zunächst in einen Dampfkessel und weiterhin in die Wärmeaustauscher.

Zur Kontrolle der erwähnten Reaktionsbedingungen verwendet man nach Möglichkeit registrierende Instrumente (vgl. Bd. V, 328ff.). Zur Überwachung der gleich-

mäßigen Belastung des Katalysators sind an den Öfen in der Regel Schaulöcher angebracht, durch die die ganze dunkelrot glühende Fläche beobachtet werden kann. Fast sämtliche technischen Typen von Ammoniakverbrennungsöfen werden durch Anheizen mittels meist fest eingebauter Gasbrenner in Betrieb gesetzt. Für die wirtschaftliche Durchführung der Ammoniakoxydation ist eine ständige Kontrolle der *NO*-Ausbeute unerläßlich, um schlecht arbeitende Katalysatoren rechtzeitig erneuern zu können. Die Kontrolle erfolgt entweder durch Vergleich des *NO*-Gehalts der Verbrennungsgase mit dem Ammoniakgehalt der Frischgase oder durch Vergleich des *NO*-Gehalts mit dem Sauerstoffgehalt der Restgase. Die erste Methode liefert meist die zuverlässigeren Werte, wenn das Gasgemisch gleichmäßig ist und die Probenentnahme gleichzeitig erfolgt.

Außer den bisher genannten Katalysatoren aus unedlen Metallen werden in der Patentliteratur noch eine beträchtliche Zahl anderer Katalysatoren, meist Gemische verschiedener Metalloxyde, genannt, über deren technische Verwertung nichts bekannt geworden ist. Die Mehrzahl von ihnen gibt vermutlich mindestens bei Ammoniakoxydationsversuchen in kleinem, laboratoriumsmäßigem Umfange durchaus befriedigende Ausbeuten. Es soll aber hier erwähnt werden, daß es häufig nicht gelingt, dieselben guten Ergebnisse, die man bei Versuchen in kleinem Ausmaß erzielt, ohne weiteres bei Übertragung in technische Verhältnisse im Dauerbetrieb zu erhalten.

Silber allein mit und ohne Trägersubstanz (Bimsstein) verwenden MANCHOT und HAAS (*D. R. P.* 300651). Silberchromit oder -chromat, ev. in Verbindung mit Manganverbindungen, auch unter Verwendung basischer Trägersubstanzen (Magnesia), beschreibt CLASSEN im *D. R. P.* 302514. ELLIS erwähnt im *A. P.* 1237884 außer den letztgenannten Kombinationen Silbermolybdat, -vanadat und -phosphat. GENERAL CHEM. COMP. stellt Katalysatoren, bestehend aus einer Mischung von Kobalt- und Aluminiumoxyd (100 Tl. *Co* + 25 — 30 Tl. *Al*), her (*D. R. P.* 350157; *E. P.* 136158; *F. P.* 527445; *A. P.* 1399807). Die PERMUTIT-GES., Berlin, will Schwermetallsilicate (Natriumchromitsilicat, Chromvanadatsilicat) als Katalysatoren verwenden (*D. R. P.* 298981). KASSNER empfiehlt im *D. R. P.* 414141 Kontaktkörper, bestehend 1. aus sauerstoffübertragenden Stoffen, wie die Kombination der Oxyde von *Pb-Mn*, *Pb-V*, *Pb-Mo*, *Pb-Cr* u. a., 2. aus Erdalkalimetallverbindungen, welche befähigt sind, bei niederen Temperaturen die sauren Oxydationsprodukte (N_2O_3) in Form von Salzen zu binden und sie bei höheren Temperaturen wieder abzugeben. Die besten Ergebnisse sollen erzielt werden mit einem Katalysator, der neben Sauerstoff auf 1 Atom *Pb* 1 Atom *Mn* und 2 Atome Erdalkalimetall enthält (Nitroxan). Dieser Katalysator soll schon bei Temperaturen von 250° die Ammoniakoxydation in die Wege leiten. KASSNER beschreibt das Nitroxanverfahren ziemlich ausführlich in *Ztschr. angew. Chem.* **37**, 373 [1924]. Mit dieser Aufzählung sind die tatsächlich gemachten Vorschläge keineswegs erschöpft. Sie soll nur dazu dienen, ihre Mannigfaltigkeit zu illustrieren. Erwähnt sei hier noch die Arbeit von NEUMANN und ROSE (*Ztschr. angew. Chem.* **33**, 41, 45 und 51 [1920]), die neben einem geschichtlichen Überblick über die Ammoniakoxydation umfassende Zusammenstellungen von Laboratoriumsversuchen mit Platin einerseits und Oxyden unedler Metalle (hauptsächlich Eisen) andererseits als Katalysatoren wiedergibt. Sie fanden, daß auch bei zu niedriger Temperatur freier Stickstoff entsteht, wenn das hierbei gebildete Stickoxyd auf Ammoniak einwirkt. Die bei niedrigen Temperaturen stets auftretenden weißen Nebel von Ammoniumnitrit zerfallen sehr leicht in Stickstoff und Wasser. Die Gasgeschwindigkeit zeigte sich am günstigsten bei 20 *l* pro Stunde, wenn die bestrichene Platindrahtnetzfläche (3000 Maschen auf 1 cm^2) 3,32 cm^2 betrug. Die Konzentration des Gasgemisches erwies sich am geeignetsten bei einem Gehalt von 7—9% Ammoniak. Nach der Gleichung $4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O$ berechnet sich der Ammoniakgehalt auf 14,4%, falls die Oxydation zu Stickoxyd stattfindet, dagegen nach der OSTWALDschen Gleichung $4\,NH_3 + 7\,O_2 = 4\,NO_2 + 6\,H_2O$ auf

10,75%, da die Oxydation zu Untersalpetersäure zugrunde gelegt ist. Bei dem Ammoniakgehalt von 7—9% ist genügender Sauerstoffüberschuß vorhanden. Die günstigste Reaktionstemperatur ergab sich bei etwa 500°. Der Stickstoff des Ammoniaks wurde hierbei zu 89% in salpetrige Säure, zu 7% in Untersalpetersäure und zu 4% in freien Stickstoff verwandelt. Man kann annehmen, daß zuerst Stickoxyd gebildet wird, welches bei der Abkühlung mit dem überschüssigen Sauerstoff in salpetrige Säure und Untersalpetersäure übergeht, u. zw. je länger der Weg ist bzw. je größer die Oxydationsräume, umso größer der Anteil an Untersalpetersäure bzw. Salpetersäure ausfällt. Die Umsetzung mit Eisenoxyd als Kontaktsubstanz verläuft ähnlich; nur sind die Temperaturen höher; während bei Platin die Reaktion mit 300° beginnt, setzt sie bei Eisenoxyd erst mit 500° ein.

MAXTED stellt in einer Abhandlung über die Ammoniaksynthese und -oxydation in *Journ. Soc. Chem. Ind.* **36**, 780 [1917] Material über den Einfluß der Berührungszeit der Ammoniak-Luft-Mischung mit dem Katalysator bei 700° zusammen. Unter einer ganzen Anzahl Kombinationen von Eisen mit andern Metallen ergibt diejenige von EISEN mit Wismut das Ausbeutemaximum mit über 95%.

Eine Veröffentlichung über die katalytische Oxydation von Ammoniak, die sich an Laboratoriumsversuche anschließt, ähnlich wie diejenige von NEUMANN und ROSE, rührt von ZAWADZKI und WOLMER in Roczniki Chemji **2**, 145—183 [1922] (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1163 und 1164) her. Auch auf die Arbeiten und Veröffentlichungen von MALIAREWSKY und MALIAREWSKAJA (*Ztschr. angew. Chem.* **38**, 1113 [1925]), von PASCAL (*Bull. Soc. chim. France* **27/28**, 585 [1920]), PASCAL und DECARRIÈRE (*Bull. Soc. chim. France* **25**, 489 [1920]), DECARRIÈRE (*Ann. Chim.* **18**, 312 [1922]), L. DUPARC, P. WENGER, C. H. URFER (*Helv. chim. Acta* **11**, 337) und eine ganze Anzahl Veröffentlichungen in der englisch-amerikanischen Literatur (besonders in *Chem. metallurg. Engin.*) sei nur hingewiesen. Alle Laboratoriumsuntersuchungen über die optimalen Bedingungen der Ammoniakoxydation mit verschiedenen sog. guten Katalysatoren sind für die Technik von untergeordneter Bedeutung, weil sie die Frage nach der Wirkung eines Katalysators während längerer Zeit (Wochen und Monate) ungelöst lassen. Und diese Frage ist für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von großer Wichtigkeit.

Oben wurde schon erwähnt, daß für einen wirtschaftlich befriedigenden Verlauf der Ammoniakoxydation eine gleichmäßige Zusammensetzung und Mischung der Gase (Luft und Ammoniak) vor dem Katalysator notwendig ist. Zu diesem Zweck kuppelt die *Bamag* nach *D. R. P.* 286991 die Regulierorgane für Ammoniak und Luft, so daß man nach Belieben durch Drosseln am einen oder andern Gasstrom die Gasgeschwindigkeit regeln kann, ohne dadurch das Mischungsverhältnis zu ändern. Die *BASF* bringt nach *D. R. P.* 366715 in einiger Entfernung vom Kontakt einen Verteilungskörper (Siebplatte) an, um die Gleichmäßigkeit der Gaszuführung zu garantieren. GENERAL CHEM. COMP., New York, erwähnt im *E. P.* 124759 als Mischvorrichtung für Ammoniak und Luft eine Kammer mit einer Reihe perforierter Platten. PAULING stellt nach *D. R. P.* 491961 (*E. P.* 292830; *F. P.* 645269) eine gleichmäßige Ammoniak-Luft-Mischung her, indem er das NH_3 in einer zirkulierenden Flüssigkeit absorbiert und mittels des Luftstromes wieder austreibt. Derselbe beschreibt im *D. R. P.* 482502 eine Diffusorplatte mit düsenförmig sich verjüngenden Kanälen zwecks gleichmäßiger Verteilung des Gasgemisches auf die Katalysatoroberfläche.

Der Ammoniakgehalt der für die Technik zweckmäßigen Ammoniak-Luft-Mischung für die Ammoniakoxydation wird mit 7—10 *Vol-%* NH_3 angegeben. *Bayer* schlägt im *D. R. P.* 299643 den Zusatz von 2—6% Wasserdampf zum Gasgemisch vor, um dadurch die Belastungsfähigkeit des Katalysators zu vergrößern und die *NO*-Ausbeute zu verbessern. FRANK und CARO wollen nach *D. R. P.* 482345 (*E. P.* 274099; *Norw. P.* 24543) durch Zusatz von 10% Wasserstoff zum Gas-

gemisch (10% Ammoniak, 28% Sauerstoff, 52% Stickstoff, 10% Wasserstoff) bessere Ausbeuten erhalten. Der Wasserstoffzusatz soll die thermische Dissoziation des Ammoniaks zurückdrängen.

Es sei in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, daß Ammoniak-Luft-Mischungen und Ammoniak-Sauerstoff-Mischungen in gewissen Grenzen explosiv sind. Die Explosionen sind zwar schwach, nahe den Explosionsgrenzen nur Verpuffungen. Sie müssen aber bei der technischen Durchführung der Ammoniakoxydation unter allen Umständen durch ständige Kontrolle der Gaszusammensetzung vermieden werden. SCHLUMBERGER und PIOTROWSKI geben den Explosionsbereich für Ammoniak-Luft-Mischungen für 16,5—26,8 *Vol.-%* Ammoniak an (*Journ. f. Gasbel.* **57**, 991; *Chem. Ztrlbl.* **1914**, II, 1421). Ähnlich sind die Angaben der CHEMISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT mit 17—27 *Vol.-%* Ammoniak (*Chem-Ztg.* **51**, 495 [1927]) wie auch von SCHLIEPTRAKE, v. NAGEL und SCHEMEL mit 16—27% Ammoniak. Von letzteren wird auch die Explosionskraft des Ammoniak-Luft-Gemisches studiert (*Ztschr. angew. Chem.* **43**, 302 [1930]). WHITE stellt in *Journ. chem. Soc. London* **121**, 1688 [1922] eine Fortpflanzung der Flamme in Ammoniak-Luft- bzw. -Sauerstoff-Gemischen bei einem NH_3-Gehalt von 13,5—33,1% fest.

Ammoniak-Luft-Gemische, deren Ammoniak nach der HABER BOSCH-Synthese hergestellt wurde, sind ohne weitere Vorreinigung für die Oxydation brauchbar, da sie keine Kontaktgifte enthalten. Es ist nur nach *D. R. P.* 280 499 (*Ö. P.* 67745; *A. P.* 1 094 182; *E. P.* 9263; *F. P.* 464 237) der *BASF* dafür Sorge zu tragen, daß keine staubförmigen Verunreinigungen mit dem Gasgemisch auf den Katalysator kommen, was nach erfolgter Vorreinigung durch Wahl eines Leitungsmaterials, das keine staubförmigen Verunreinigungen abgibt (*Ni* und Legierungen mit hohem *Ni*-Gehalt), erreicht wird. Anders verhält es sich mit Ammoniak-Luft-Gemischen, deren Ammoniak aus Kalkstickstoff (oder andern Cyaniden) oder aus Kohleschwelgasen stammt. Dieses Ammoniak enthält stets gasförmige Phosphor-, Schwefel-, Silicium- und Kohlenstoffverbindungen, die in verschieden starkem Maße als Kontaktgifte wirken und daher entfernt werden müssen. Der *Verein* schlägt im *D. R. P.* 276 720 die Entfernung von SiH_4, PH_3 und C_2H_2 durch Behandlung mit kaustischen Alkalien oder Erdalkalien vor. Die BAYER. STICKSTOFFWERKE A. G. behandeln nach *D. R. P.* 395 357 das Ammoniak-Luft-Gemisch bei höherer Temperatur, aber unterhalb der Zerfalls- oder Oxydationstemperatur des Ammoniaks, mit Katalysatoren zwecks Oxydation der Verunreinigungen (Acetylen, Phosphide u. s. w.) unter nachheriger Entfernung der Oxydationsprodukte. Dieselben reinigen nach *D. R. P.* 398 775 das rohe Ammoniak, indem sie es durch Schmelzen von Ammonnitrat, Nitriten, Chloraten, Superoxyden, Permanganaten, Chromaten oder Gemischen von ihnen (ev. ein Gemisch mit wasserhaltigen Verbindungen, z. B. Natriumsulfat) bei 150—350° hindurchleiten. DAVIS (*A. P.* 1 325 145) und PARSONS und JONES (*E. P.* 136 342; *F. P.* 498 114) verwenden zur Entfernung der genannten Kontaktgifte gewöhnliche oder durch Metalle (Silber) aktivierte Holz- oder Knochenkohle. TONIOLO bringt Nickeldrahtnetze vor dem Kontakt an, die Staub und den Katalysator schädigende Kohlenwasserstoffe zurückhalten und außerdem Wärmeverluste durch Rückstrahlung vermeiden sollen (*A. P.* 1 318 936; *E. P.* 137 036; *F. P.* 504 770). Experimentelle Arbeiten über die Frage der Kontaktgifte bei der Ammoniakoxydation haben unter andern veröffentlicht DECARRIÈRE in *Compt. rend. Acad. Sciences* **172**, 1663; **173**, 148 [1921]; **174**, 460 [1922] und *Ann. Chim.* **18**, 312 [1922], PASCAL und DECARRIÈRE in Mem. des poudres **21**, 87 [1924] und TAYLOR und CAPPS in *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 27 [1919]. Die beiden letzteren Autoren weisen nach, daß reines Acetylen kein Kontaktgift ist, dagegen seine Verunreinigungen PH_3 und H_2S.

Seite 5 wurde schon erwähnt, daß der Ammoniak-Oxydations-Prozeß ein stark exothermer Vorgang ist, dessen technische Durchführung in allen modernen Anlagen ohne Wärmezufuhr von außen erfolgt durch Vorheizung der Frischgase

mit den Gasen, die vom Katalysator kommen. Angaben über die Höhe der Vorheiztemperatur macht die *BASF* in ihren *D. R. P.* 366366 und 372527. Hier ist die Eintrittstemperatur der Gase in den Ofen mit 200—400° angegeben, wobei die Gase durch die vom Kontakt ausgehende Wärmestrahlung weiter auf etwa 500° vorgewärmt werden sollen. PERLEY und SMITT geben in *Ind. engin. Chem.* **17**, 258 [1925] die Vorheiztemperatur des Ammoniak-Luft-Gemisches mit 470—600° an. KAISER macht im *D. R. P.* 271517 (*Ö. P.* 48323; *A. P.* 987375; *E. P.* 20325; *F. P.* 419782) den Vorschlag, nur die Luft vorzuheizen und das Ammoniak kurz vor dem Katalysator zuzumischen, um Ammoniakzersetzung vor der Oxydation zu vermeiden; das Gemisch soll eine Temperatur von 300—400° haben. PERLEY wiederholt diesen Vorschlag im *A. P.* 1508061.

Die Angaben über die Temperatur des Katalysators bei der Ammoniakoxydation sind sehr zahlreich, aber auch für ein und denselben Katalysator sehr verschieden. Die Angaben schwanken z. B. beim Platin allein zwischen etwa 500 und 1000°. Die *BASF* gibt im *D. R. P.* 283824 und 287009 für ihre Katalysatoren aus unedlen Metallen 700° an. Aus vielen Abhandlungen geht hervor, daß die Temperatur für die Platinkontakte etwas (50—100°) niedriger sein kann als bei den Katalysatoren aus unedlen Metallen. OSTWALD spricht beim Platin von dunkler Rotglut. Somit dürfte die Angabe auf S. 6 mit 600—800° einen brauchbaren Mittelwert für die in der Technik verwendeten Katalysatoren darstellen.

Die Gewinnung der Salpetersäure aus den nitrosen Gasen der Ammoniakverbrennung erfolgt, wie oben S. 6 ausgeführt, allermeist in Form verdünnter Säure durch Absorption in Wasser. Dasselbe gilt für die Herstellung von Salpetersäure aus den nitrosen Gasen der Luftverbrennung im elektrischen Lichtbogen. Die Verhältnisse sind in beiden Fällen qualitativ gleich und nur quantitativ verschieden infolge der wesentlich geringeren Anfangskonzentration der nitrosen Gase aus der Luftverbrennung (etwa $^1/_5$ derjenigen der Ammoniakoxydationsgase). Daher gelten die folgenden Ausführungen für beide Verfahren.

Die Absorption der nitrosen Gase mit anderen Absorptionsmitteln als Wasser (Schwefelsäure, Schwermetalloxyde u. s. w.) hat meist ebenso wie die Verflüssigung der nitrosen Gase den Zweck, *konz.* Stickoxyde zu gewinnen zur direkten Herstellung hochkonzentrierter Salpetersäure, und wird im Zusammenhang mit der Gewinnung *konz.* Salpetersäure (S. 38) besprochen.

Die Bildung der Salpetersäure aus nitrosen Gasen, Sauerstoff und Wasser kann durch die folgenden, grundsätzlich verschiedenen Gleichungen dargestellt werden:

1. $2\,NO_2 + O + H_2O = 2\,HNO_3$; 2*a*. $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$; 2*b*. $NO + O = NO_2$.

Gleichung 1 stellt die Umkehrung der thermischen Dissoziation der Salpetersäure dar, deren Gleichgewicht unterhalb 100° stark auf der Seite von HNO_3 liegt. Über die Geschwindigkeit der HNO_3-Bildung nach dieser Gleichung ist nichts bekannt. Es ist daher auch nicht sicher, ob bei den normalen Temperaturen der Salpetersäure-Absorptions-Systeme (30—60°) dieser Reaktionsverlauf wesentlichen Anteil an der Salpetersäurebildung hat. Dagegen ist mit Sicherheit bekannt, daß die Reaktionen 2*a* und 2*b* unter den Verhältnissen, wie sie in den technischen Absorptionssystemen herrschen, stattfinden. Unter allen Umständen ist klar, daß die Geschwindigkeit der HNO_3-Bildung von der NO_2-Konzentration der Gase abhängig ist. Da, wie oben S. 5 und 6 erwähnt, die Reaktion $NO + O = NO_2$, besonders bei relativ geringer Konzentration der Reaktionskomponenten, wie sie in den Gasen der Ammoniakoxydation und noch mehr in denen der Luftverbrennung vorliegt, ziemlich langsam verläuft, so kann man wohl annehmen, daß diese Reaktion ausschlaggebend ist für die Geschwindigkeit der HNO_3-Bildung und damit für die Dimensionen der Absorptionsanlage. Denn sowohl die Ammoniakoxydation wie auch die Luftverbrennung liefern primär den gebundenen Stickstoff als *NO*. TONIOLO bespricht in *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 9 [1927]; *Chim. et Ind.* **17**, 546 [1927] die

Verhältnisse der Salpetersäurebildung aus nitrosen Gasen und Wasser ausführlich und stellt in Kurven fast sämtliches Wissenwerte über die HNO_3-Bildung zusammen. Aus seinen Ausführungen geht hervor, daß die HNO_3-Bildung aus nitrosen Gasen, Sauerstoff und Wasser durch energische Kühlung stark beschleunigt wird, was ja auch schon aus dem negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktion $NO + O = NO_2$ (s. die zitierte Abhandlung von TONIOLO) ohne weiteres hervorgeht. Er gibt die Verweilzeit der Gase in den Absorptionsanlagen der *I. G.* mit 6,5′ an, während durch Kühlen unter 0° die Zeit zur Erzielung derselben Salpetersäuremengen und -konzentration nach seinen Angaben auf 2,5′ verkürzt werden kann. Bei den Anlagen, die nach TONIOLO arbeiten, ist durch Verwendung von Kälteanlagen die Wirkung der Absorptionstürme erhöht, und die Herstellung von Natriumnitrit aus den Restgasen kommt in Wegfall (*Chem.-Ztg.* **1927**, 110).



Abb. 7. Absorptionsanlage der Salpetersäurefabrik im Werk Oppau der *I. G.*

Die Abb. 7 einer Absorptionsanlage für nitrose Gase der Ammoniakverbrennung im Werk Oppau der *I. G.* zeigt, daß dafür gewaltige Räume notwendig sind. TONIOLO hat die gewonnene Erkenntnis im *A. P.* 1 623 606 und *E. P.* 267 721 und außerdem noch in einer Veröffentlichung in *Chem. metallurg. Engin.* **34**, 92 [1927] niedergelegt.

Wie S. 6 erwähnt, erfolgt die Absorption der nitrosen Gase gewöhnlich in mehreren säurefesten Türmen, wobei der letzte Turm mit Wasser berieselt wird, während die andern Türme mit einer gegen die Eintrittsstelle der Gase in die Absorption immer stärker werdenden Salpetersäure berieselt werden. Vor dem Eintritt in die Absorption werden die Gase gekühlt, entweder direkt in gekühlten Röhren oder indirekt durch Berieseln mit gekühlter Salpetersäure. Zur Abführung der Bildungswärme der Salpetersäure ist auch noch eine energische Kühlung in den Teilen der Absorption notwendig, in denen die Hauptmenge der Säure gebildet wird, die in der Regel indirekt durch Kühlung der Berieselungssäure erfolgt.

Als Material für die Absorptionstürme und Säurebehälter werden Sandstein und Granit oder Steinzeug bzw. säurebeständige Kunststeine verwendet. Die Pumpen und Kühler bestehen aus Chromnickelstählen (V2A von KRUPP) oder Ferrosilicium, die Rohrleitungen aus den genannten Materialien oder Steinzeug. Die Dichtungen bestehen aus Asbest oder andern säurebeständigen Materialien (Klingerit) mit Paraffintränkung. Tondruckfässer und Tonturills sind aus den modernen Salpetersäurefabriken verschwunden. Die Absorptionstürme sind in der Regel mit künstlichen Füllkörpern

(RASCHIG-Ringen und ähnlichen Körpern, Bd. V, 437) oder säurebeständigen Steinen (Quarzit) gefüllt, um eine intensive Berührung der Gase mit der Berieselungsflüssigkeit herbeizuführen. Man gewinnt in solchen Absorptionsanlagen aus den Gasen der elektrischen Luftverbrennung eine Salpetersäure von 30% und aus denen der Ammoniakoxydation eine solche von 45%.

Das Streben in der Technik geht dahin, in möglichst kleinen Absorptionsräumen eine möglichst starke Salpetersäure in guter Ausbeute zu erzielen. Die Arbeiten von TONIOLO in dieser Richtung sind schon erwähnt (s. S. 17).

Einen ähnlichen Vorschlag zur Verbesserung der Absorption macht PAULING im *D. R. P.* 306 353, indem er die Gase mit dem Absorptionsmittel abwechselnd bei höheren und tieferen Temperaturen in Berührung bringt. Ebenso wird die künstliche Kühlung der nitrosen Gase unter 0° im *D. R. P.* 205 018 der SALPETERSÄURE-INDUSTRIE-GESELLSCHAFT M. B. H. in Gelsenkirchen vorgeschlagen.

LIBINSON will durch Absorption der letzten 25–30% des Nitrosegehalts der Verbrennungsgase mit Schwefelsäure den Absorptionsraum von etwa 200 m^3 auf 25–30 m^3 pro 1 t täglich verbrannten Ammoniaks reduzieren. Die nitrosehaltige Schwefelsäure wird durch die heißen Verbrennungsgase (500°) in einer V2A-Kolonne denitriert und regeneriert, kann also im Kreislauf benutzt werden. Der Hauptanteil der Nitrose wird mit Wasser als etwa 50%ige Salpetersäure absorbiert (Journ. chem. Ind. russ. **6**, 8 [1929]; vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 924). Andere Vorschläge erstreben eine intensivere Berührung der nitrosen Gase mit der Absorptionsflüssigkeit. Zu diesem Zweck will QUINAN nach *D. R. P.* 325 637 die Gase durch auf porösen Platten ruhende Flüssigkeitsschichten drücken. WESTLING läßt nach *A. P.* 1 536 463 die Gase durch eine unter dem Spiegel der Absorptionsflüssigkeit liegende Düse austreten, wodurch die Flüssigkeit gegen eine oberhalb der Düse angebrachte Fläche geschleudert und fein zerstaubt wird. Die SOC. AN. DE L'AZOTE füllt nach *D. R. P.* 340 988 die Absorptionsapparate mit säurebeständigen faserigen Stoffen, wie Glaswolle oder Asbestfäden, die dauernd mit Wasser berieselt werden oder diskontinuierlich mit Wasser getränkt und durch Ausdrücken oder Ausschleudern von der gebildeten Säure befreit werden. Die NORSKE KVAELSTOFKOMPAGNIE (*Norw. P.* 14209) und *Griesheim* (*D. R. P.* 304 322) erzielen eine höhere Konzentration der Säure (bis 60%), indem sie diese mit heißen nitrosen Gasen vor deren Eintritt in die Absorptionsanlage behandeln. *Bayer* erreicht nach *D. R. P.* 407 617 durch Anwendung von Adsorbenzien, wie Kieselsäuregel, Salpetersäurekonzentrationen von 80–90%. Eine vermehrte Bildung von Salpetersäure und ihre Abscheidung in höherer Konzentration will die METALLBANK, Frankfurt a. M., und DEUTSCHE SPRENGSTOFF-A. G. in Hamburg erzielen, indem sie das Gemisch von nitrosen Gasen, Luft und Wasserdampf der Einwirkung eines elektrischen Hochspannungsfeldes (Ozonbildung durch sprühende Hochspannungselektroden) aussetzt (*D. R. P.* 440 657 und 443 338). Erwähnt seien hier die wissenschaftlichen Arbeiten über die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser von FÖRSTER und KOCH (*Ztschr. angew. Chem.* **21**, 2161 [1908]) und von FOERSTER, BURCHARDT und FRICKE (ebenda **33**, 113 [1920]). Eine besondere Anordnung des Absorptionsraumes für die Salpetersäurebildung aus nitrosen Gasen wird von den CHEMISCHEN WERKEN „LOTHRINGEN" G. M. B. H. beschrieben im *D. R. P.* 414 189: Die Absorptionstürme sollen konzentrisch ineinander gestellt werden zur Erzielung von Raum- und Materialersparnis und Verringerung der Verluste durch Undichtigkeiten.

Um die Nachteile der ausgedehnten Absorptionsanlagen bei der Ammoniakoxydation mit Luft zu vermeiden, sind zwei Wege untersucht und zum Teil auch in der Technik beschritten worden, einmal die Durchführung des Verfahrens unter erhöhtem Druck, zum andern die Oxydation mittels Sauerstoffs oder stark sauerstoffhaltiger Gasgemische. Zur Wirtschaftlichkeit der beiden Wege ist folgendes zu bemerken: Die drucklose Ammoniakoxydation mit Luft ist in modernen Anlagen mit Ausbeuten von 90% und mehr durchführbar. Es ist daher weder bei der Druckoxydation noch bei derjenigen mit Sauerstoff eine wirtschaftlich ins Gewicht fallende Steigerung der Ausbeute zu erwarten. Dagegen ist die Möglichkeit der Gewinnung einer stärkeren Salpetersäure bei beiden Verfahren gegeben. Es stehen also dem erheblich größeren Energieaufwand für die Kompression bzw. die Gewinnung des Sauerstoffs gegenüber die Ersparnisse bei der Weiterverarbeitung der Salpetersäure und die Ersparnisse im Raum- und Materialbedarf der Anlage. Ein Überwiegen der Vorteile ist daher nur möglich an Stellen billiger Energieerzeugung bzw. dort, wo im Zusammenhang mit andern Verfahren (Wasserelektrolyse, Luftverflüssigung) überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist.

Über den günstigen Einfluß des Drucks auf die Stickoxydabsorption berichtet HÄUSSER in *Stahl u. Eisen* **41**, 999 [1921]. Er kommt auf rein rechnerischer Grundlage zu dem Resultat, daß bei einem Druck von 4 *Atm.* abs. der für die *NO*-Oxydation nötige Raum etwa $^1/_{65}$ des Raumes bei Atmosphärendruck beträgt. MAXTED schlägt im *E. P.* 127 845 die Durchführung der Ammoniakoxydation unter einem

Druck von 10—30 *Atm.* vor. GREATHOUSE beschreibt im *E. P.* 221 513 (*Canad. P.* 248 516; *F. P.* 587 707) die Ammoniakoxydation mit Luft (8—10 *Vol.-%* NH_3 im Gemisch) unter einem Druck von etwa 4 *Atm.* Er erzielt dabei durch Kühlung auf -10^0 eine 60—70%ige Salpetersäure, erwähnt die Möglichkeit der Zugabe von Sauerstoff bei der Absorption und bespricht die Wiedergewinnung eines Teiles der Kompressionsenergie durch Entspannung der Restgase. Sehr ausführlich bespricht FAUSER die Verhältnisse der Ammoniakverbrennung unter Druck in einem Vortrag auf der Internationalen Stickstoffkonferenz auf der Adria, Mai 1928 (gekürzte Wiedergabe in *Chem. metallurg. Engin.* **35**, 474 [1928]). FAUSER hat die einzelnen Phasen des Prozesses untersucht: Die Leistung des Katalysators (Platindrahtnetz) steigt ungefähr proportional dem Druck, während die Ausbeute durch den Druck nicht beeinflußt wird. Zugabe von Sauerstoff zur Luft gestattet, mit höheren Ammoniakkonzentrationen zu arbeiten, und wirkt deshalb auf die erzielbare HNO_3-Konzentration günstig. Die Geschwindigkeit der Oxydation von NO zu NO_2 steigt ungefähr mit dem Quadrat des absoluten Druckes. Die Salpetersäurebildung wird sowohl hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit als auch hinsichtlich der erreichbaren Konzentration durch Druck begünstigt. Der Wärmeaustausch zwischen Gasen verbessert sich ungefähr proportional dem Druck. Beim Arbeiten unter 6 *Atm.* abs. sind ungefähr 40% der Kompressionsenergie wieder gewinnbar, wenn man die Gase vor der Entspannung auf 300° vorwärmt. Die Druckoxydation wird in einer Anlage der SOCIETA ITALIANA AMMONIA in Novara bei 5 *Atm.* Überdruck ausgeführt mit einer Tagesproduktion von 10 *t* Salpetersäure (100%). Abb. 8 gibt das Schema der Anlage wieder.

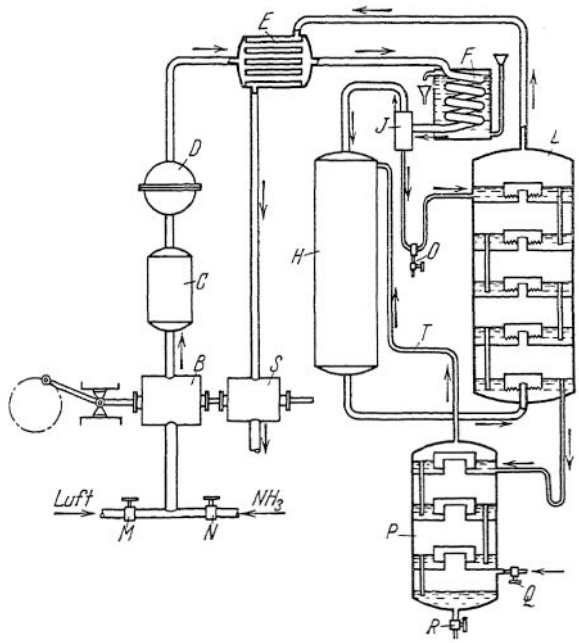


Abb. 8. Schematische Darstellung einer Anlage zur Oxydation von Ammoniak unter 6 *Atm.* abs. Druck von FAUSER nach *Chem. metallurg. Engin.* **35**, 474 [1928].

Bei *M* erfolgt der Eintritt von Luft (ev. mit Sauerstoff angereichert) und bei *N* der von Ammoniak zum Kompressor *B*. Das Gasgemisch wird in *C* durch Filtrieren sorgfältig von Öl befreit und in den Kontaktofen *D* geschickt. Die heißen nitrosen Gase passieren einen Wärmeaustauscher *E*, um die Restgase aufzuwärmen. Darauf werden die Gase im Kühler *F* mit Wasser auf 20—30° gekühlt. Der bei der Oxydation entstandene Wasserdampf kondensiert sich hier und wird im Abstreifer *J* in Form von schwacher Salpetersäure abgetrennt, die oben in die Absorptionskolonne *L* eingeführt wird. Die nitrosen Gase treten in den Oxydationsraum *H* ein, der unter 0° gekühlt wird. Hier erfolgt die vollständige Umwandlung von NO in NO_2 und die teilweise Assoziation zu N_2O_4. Die nunmehr oxydierten Gase treten am unteren Ende in die Gegenstromkolonne *L* ein, die energisch gekühlt wird. Die innere Ausrüstung der Kolonne ist im Prinzip dieselbe wie diejenige jeder Spiritus- oder Ammoniakentgasungskolonne. Die schwache Salpetersäure, die oben in die Kolonne eintritt, reichert sich allmählich mit Salpetersäure an bis zu einer Konzentration von 65—67%. Außerdem löst die Säure bei dieser Konzentration unter dem herrschenden Druck und bei der niederen Temperatur Stickstoffperoxyd auf. Diese Lösung von Salpetersäure und Stickstoffperoxyd in Wasser tritt nun in die Reaktionskolonne *P* ein, wo sie wieder auf 40—50° erwärmt wird. Durch das Rohr *Q* wird komprimierter Sauerstoff eingeführt. Nun reagiert das gelöste N_2O_4 mit dem überschüssigen Wasser und Sauerstoff unter Bildung von Salpetersäure. Der überschüssige Sauerstoff tritt durch das Rohr *T* in den Oxydationsraum *H* ein. Um Konzentrationen über 74% (44° *Bé*) HNO_3 zu erzielen, muß eine bestimmte Menge der schwachen Salpetersäure bei *O* abgetrennt werden. Die Restgase gehen aus der Absorptionskolonne *L* in den Wärmeaustauscher *E*, wo sie auf ungefähr 300° aufgewärmt werden. Die in ihnen steckende Energie wird in der Entspannungsmaschine *S*, die mit dem Kompressor *B* gekuppelt ist, ausgenutzt, um die zur Kompression nötige Energie zu vermindern. Das Konstruktionsmaterial der Anlage besteht, soweit sie mit Salpetersäure in Berührung kommt, aus kohlenstoffarmen

Chromstählen bzw. Chrom-Nickel-Stählen. In einer in Betrieb befindlichen Anlage wurden Salpetersäurekonzentrationen von 74% erreicht. Die Anlagekosten sollen weniger als die Hälfte einer Verbrennungsanlage für Atmosphärendruck sein.

PAULING vermeidet nach *D. R. P.* 498 975 (*E. P.* 334 448; *F. P.* 685 395) die Kompression des Ammoniak-Luft-Gemisches, indem er die komprimierte Luft in einer Kolonne, die mit Ammoniakwasser beschickt wird, mit gasförmigem Ammoniak belädt. Durch diese Anordnung kann etwa mitgeführter Wasserstoff, weil er als unlöslich abgeführt wird, nicht in das NH_3-Luft-Gemisch gelangen, wodurch Explosionen vermieden werden. Die Absorption erfolgt lediglich sauer mit 99% Ausbeute, ohne daß alkalische Nachabsorption nötig wäre. Das Verfahren wird z. Z. mit einer Tagesleistung von 40 *t* HNO_3 in der Praxis ausgeführt. In Abb. 9 ist eine Salpetersäureanlage nach PAULING schematisch dargestellt.

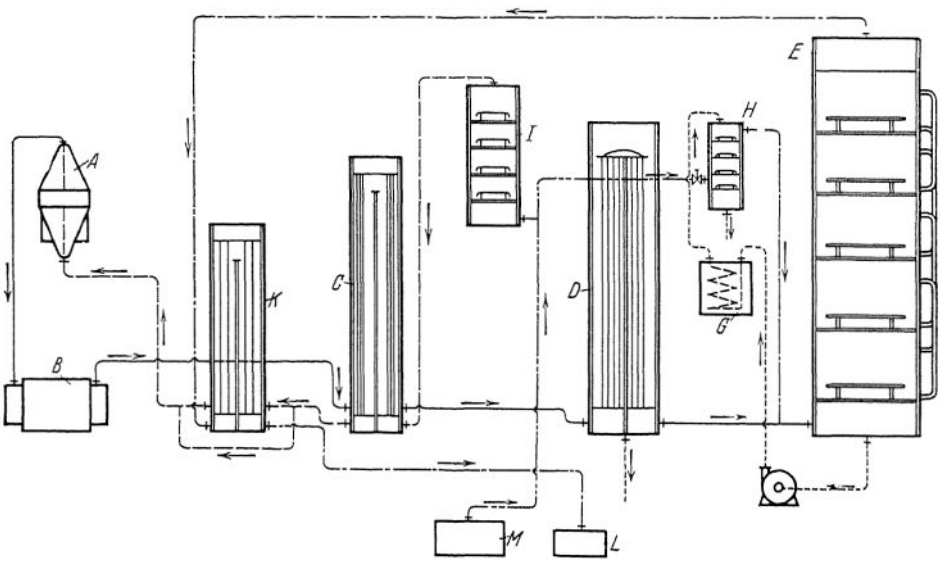


Abb. 9. Schema der Druck-Oxydations- und Absorptionsanlage nach H. PAULING.

Die aus den Elementen *A* austretenden heißen Stickoxydgase (8–9 *Vol.-%*) werden zunächst durch den Dampfkessel *B* geleitet, in welchem Dampf erzeugt wird. Sie gehen dann durch den Vorwärmer *C* für das NH_3-Luft-Gemisch, das in der NH_3-Entgasungskolonne *I* gewonnen wird, durchströmen den Kühler *D*, worin sich der größte Teil des Reaktionswassers ausscheidet, und treten dann in den Absorptionsturm *E* ein. Dieser Turm ist in Stufen unterteilt und so eingerichtet, daß die Flüssigkeit, die zum Gas im Gegenstrom geführt wird, in jeder Stufe gekühlt werden kann mittels Kühllauge, die in einer Kältemaschine erzeugt wird. Auf den Turm *E* wird oben Wasser gegeben und unten 60–65%ige Salpetersäure erhalten. Diese wird zur Befreiung von gelösten Stickoxyden in *G* vorgewärmt, in einer Kolonne *H* mit Luft ausgeblasen und in die Vorratsbehälter gepumpt. Die aus der Entgasungskolonne *H* austretende, mit Stickoxyden beladene Luft wird ebenso wie das im Gaskühler *D* anfallende Kondensat in *E* geführt. Das aus *E* oben austretende Gas, in der Hauptsache Stickstoff, durchströmt den Endgasvorwärmer *K* und wird dann einer Entspannungsmaschine *L* zugeführt, die mit dem Kompressor *M* gekuppelt ist, wodurch 40% der von *M* verbrauchten Energie zurückgewonnen werden.

MALJAREWSKY und PAPKOFF beschreiben im Journ. of the Chemical Industry **5**, 682–689 [1928] (russisch) ein von FAUSERS Verfahren abweichendes Verfahren zur Ammoniakoxydation, indem sie vorschlagen, die Ammoniakverbrennung bei Atmosphärendruck auszuführen und die Gase erst hinter dem Katalysator zu komprimieren (auf 10 *Atm.* und mehr). Sie behaupten, im Gegensatz zu FAUSER, festgestellt zu haben, daß die *NO*-Ausbeuten bei Oxydation unter Druck schlechter sind als bei drucklosem Arbeiten. Außerdem schlagen sie vor, die Absorption in einer oder mehreren Batterien von Rohren mit verhältnismäßig kleinem Durchmesser, die mit Füllmaterial angefüllt sind, durchzuführen. Sie erreichen dadurch eine bessere Kühlmöglichkeit in der Absorption. Endlich verwenden sie die Energie der Abgase zur Kühlung des Absorptionssystems.

Eine ähnliche Ausführungsform der Ammoniakoxydation beschreibt neuerdings FAUSER in *Chem. metallurg. Engin.* **37**, 604–608 [1930]. Auch hier wird die Oxydation bei Atmosphärendruck ausgeführt und erst nach der Abscheidung des Reaktionswassers komprimiert. Die Absorption wird in einem System von hintereinandergeschalteten, liegenden Zylindern aus salpetersäurebeständigem Stahl ausgeführt. Diese werden zur Abführung der Reaktionswärme durch Wasserberieselung von außen gekühlt. Es gelingt auf diese Weise, bei einem Druck von 3 *Atm.* abs. unter Verwendung von 19 Absorbern die gesamten Stickoxyde als Salpetersäure von 40–42° *Bé* zu gewinnen. Die Verluste in den Abgasen betragen ohne alkalische Endabsorption weniger als 1%. Das Verfahren ist in Abb. 10 schematisch dargestellt.

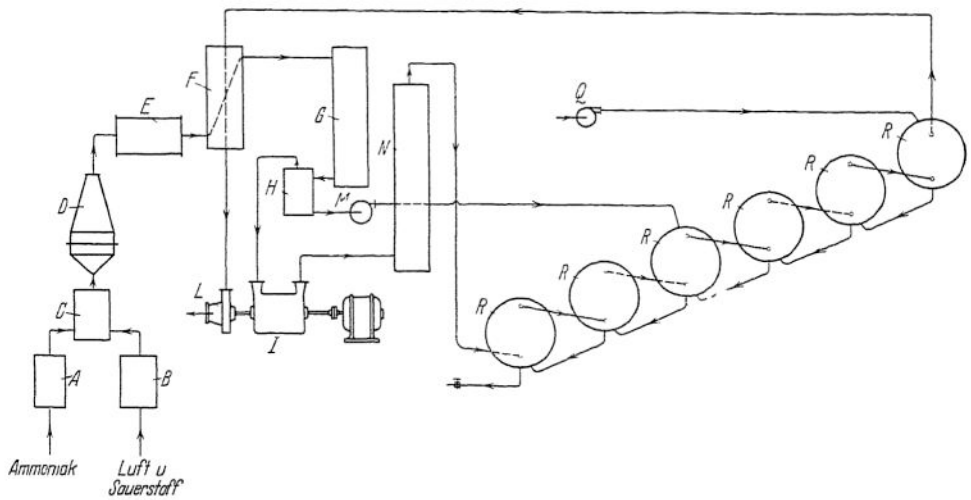


Abb. 10. Schematische Darstellung der Ammoniakoxydation mit Druckabsorption nach FAUSER (*Chem. metallurg. Engin.* **37**, 607 [1930]).

In *A* und *B* werden Ammoniak und Luft (bzw. Sauerstoff) sorgfältig gereinigt. Nach der Mischung in Kammer *C* gehen die Gase weiter in den Oxydationsapparat *D*. Zweckmäßig werden große Einheiten für die Oxydationsapparate verwendet, um ihre Anzahl zu vermindern. Die Kontrolle der Oxydation ist sehr einfach und besteht in einem Apparat zur kontinuierlichen Analyse der Ammoniakkonzentration in der Gasmischung und einem Pyrometer zur Beobachtung der Oxydationstemperatur. Die gleichmäßige Zusammensetzung der Gasmischung wird gewährleistet durch einen automatischen Regler; sie ist die Voraussetzung für eine gute Ausbeute am Katalysator. Nach der Oxydation geht das Gasgemisch zuerst in den Dampfkessel *E*, dann durch den Wärmeaustauscher *F* und wird schließlich in dem Kondensator *G* gekühlt. Das aus schwacher Säure bestehende Kondensat sammelt sich in *H* und wird von dort mit der Pumpe *M* in das Absorptionssystem *R* gepumpt. Das Gasgemisch wird nunmehr vom Turbokompressor *I* komprimiert, passiert den Oxydationsturm *N* und tritt dann in das aus einer Reihe liegender Zylinder *R* bestehende Absorptionssystem ein. Die fast restlose Absorption der Stickoxyde wird erreicht durch Wasser, das mittels der Pumpe *Q* dem letzten Zylinder zugeführt wird. Die Restgase, die das Absorptionssystem verlassen, werden in dem Wärmeaustauscher *F* angewärmt und dann in der Turbine *L*, die zum Antrieb des Kompressors *I* dient, entspannt. Abb. 11 *a* und *b* zeigt 2 Querschnitte durch einen der liegenden Absorptionszylinder *R* und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

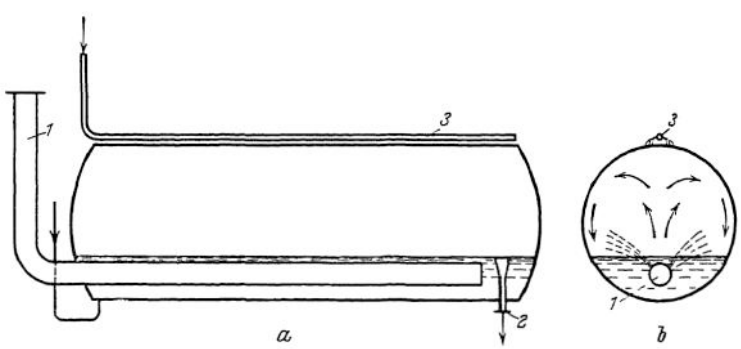


Abb. 11. Querschnitte durch den Absorber *R* der Abb. 10 der Druckabsorption nach FAUSER.
1 Gaszuleitung; *2* Säureablauf; *3* Kühlwasserberieselung.

Die *I. G.* betreibt im Ammoniakwerk Merseburg in einer von ihr selbst

entwickelten Anlage die Ammoniakoxydation unter einem Druck von etwa 5 *Atü* mit guten Ausbeuten. Es wird dort eine Salpetersäure von 45–50% HNO_3-Gehalt gewonnen, die auf Nitrate (Düngesalze) weiterverarbeitet wird. Die von Stickoxyden befreiten, unter Druck stehenden Restgase werden zum Antrieb der Kompressionsmaschinen verwendet.

Die Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasgemischen bringt nur dann Vorteile für die Absorption, wenn es gelingt, hohe Stickoxydkonzentrationen in den Verbrennungsgasen zu erzielen. Da das zur Salpetersäurebildung ausreichende Gasgemisch nach der Gleichung: $NH_3 + 2\,O_2 = HNO_3 + H_2O$ mit einem Gehalt von 33% Ammoniak explosiv ist, da andererseits mit steigendem Sauerstoffüberschuß die Vorteile des Verfahrens kleiner werden, sind die Bestrebungen der Technik in erster Linie darauf gerichtet, unter Vermeidung von Explosionen möglichst hohe Stickoxydkonzentrationen zu erzielen.

PARTINGTON setzt dem Ammoniak-Sauerstoff-Gemisch Wasserdampf in beträchtlicher Menge zu, um unterhalb der Explosionsgrenze zu bleiben (*A. P.* 1 378 271; *E. P.* 205 856; *F. P.* 504 725; *Schweiz. P.* 89048). DUPARC und URFER leiten ein nicht getrocknetes Gemisch von 4 *Vol.* Ammoniak und 7 *Vol.* Sauerstoff bei 590° über Rhodium-Asbest (5% *Rh*) mit ziemlich großer Geschwindigkeit und wollen dabei 99% Ausbeute erhalten (*D. R. P.* 354 321; *A. P.* 1 366 773; *E. P.* 133 041; *F. P.* 516 766; *Norw. P.* 35048). FRANK und CARO erzielen die Verdünnung explosibler Ammoniak-Sauerstoff-Gemische durch Wasserdampf, indem sie das Gas unmittelbar vor dem Katalysator durch eine Wasserschicht perlen lassen, wobei der Dampf den Kontaktraum kühlt (*D. R. P.* 461 369; *Belg. P.* 345 482; *E. P.* 273 718; *F. P.* 639 344). Die *I. G.* führt nach *D. R. P.* 431 506 (*E. P.* 241 135) die Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff in der Weise aus, daß das Ammoniak stufenweise zugesetzt wird, u. zw. stets nur in solchen Mengen, daß man unter der Explosionsgrenze bleibt. Die Reaktion kann auf einem Katalysator im Kreislauf oder auf mehreren hintereinandergeschalteten Katalysatoren ausgeführt werden, wobei jeweils vor dem erneuten Zufügen von Ammoniak die überschüssige Reaktionswärme abgeführt wird. Man kann auf diese Weise leicht Gasgemische mit 50 und mehr Prozent Stickoxyd in guter Ausbeute erhalten. Ähnlich verfährt LILJENROTH nach *F. P.* 610 010 und 610 160; *Schweiz. P.* 120 511, 120 512, 128 988; *A. P.* 1 663 914; *E. P.* 276 295. CEDERBERG und BACKSTRÖM begegnen der Explosionsgefahr der Ammoniak-Sauerstoff-Gemische dadurch, daß sie die Oxydation an einem Katalysator vornehmen, dessen Konzentration in der Strömungsrichtung der Gase zunimmt. Dadurch soll erreicht werden, daß die Reaktion allmählich einsetzt und sich über die ganze Verbrennungszone verteilt. Gleichzeitig wird durch die Anordnung eine möglichst große wärmeabführende Fläche erzielt (*D. R. P.* 369 364, 383 673; *E. P.* 181 480, 197 872; *F. P.* 548 917, 568 568; *A. P.* 1 481 957). Eine Anzahl anderer Patente von CEDERBERG suchen das Problem in der Weise zu lösen, daß der Kontaktraum sehr eng, spaltenförmig (Ringspalte) gemacht wird, den das Gasgemisch mit großer Geschwindigkeit durchströmt, und der außerdem noch gekühlt werden kann (*E. P.* 236 145 und 244 134; *F. P.* 607 464; *Ö. P.* 105 538; *Schweiz. P.* 119 974). Nach einem neueren Vorschlag in *E. P.* 319 548; *F. P.* 669 619; *Schweiz. P.* 141 009, läßt CEDERBERG das Gasgemisch direkt vor dem Kontakt eine Anzahl enger Schlitze mit solcher Geschwindigkeit passieren, daß dadurch ein Zurückschlagen der Zündung in die explosible Gasmischung unmöglich wird. Außerdem will er die Reaktionswärme durch eine auf dem sehr engmaschigen Kontaktdrahtnetz schwimmende Schicht von Salpetersäure abführen, die durch eine Dampfschicht nach dem LEIDENFROSTschen Phänomen getragen wird. Die Salpetersäure wird im Umlauf ständig gekühlt. Dadurch soll die Leistungsfähigkeit des Kontakts bedeutend gesteigert werden. FRANK und CARO schlagen im *D. R. P.* 303 823 die Verwendung eines Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches mit 50–70% Sauerstolf, sog. LINDE-Luft, für die Ammoniakoxydation vor. CEDERBERG schlägt die Verwendung des bei der Elektrolyse von Wasser gebildeten Sauerstoffes zur Oxydation eines Teiles des aus dem gleichzeitig gebildeten Wasserstoff hergestellten Ammoniaks vor (*F. P.* 624 708; *Schweiz. P.* 125 467; *Can. P.* 286 760).

II. Stickoxydherstellung im elektrischen Lichtbogen.

Die Bd. **I**, 417, gemachte Angabe, wonach 1 *kg* gebundenen Stickstoffs bei der Lichtbogensynthese ein Mehrfaches (etwa 4mal soviel) an elektrischer Energie erfordert gegenüber der Ammoniaksynthese aus den Elementen bei elektrolytischer Erzeugung des Wasserstoffs, erklärt die Tatsache, daß das Lichtbogenverfahren, wie erwähnt, heute wirtschaftlich überholt ist und daher fast überall aufgegeben ist. Da diese Arbeitsweise jedoch das erste technische Verfahren war, das ermöglichte, für den Chilesalpeter aus dem unerschöpflichen Stickstoffvorrat der Luft Ersatz zu schaffen, sollen hier seine technisch wichtigsten Ausführungsformen besprochen werden.

Geschichtliches. 1781 beobachtete HENRY CAVENDISH und mit ihm gleichzeitig PRIESTLEY, daß beim Verbrennen von Wasserstoff in überschüssiger Luft das gebildete Wasser Salpetersäure enthielt. CAVENDISH (*Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1785**, 372; **1788**, 473) zeigte auch, daß beim

Durchschlagen des elektrischen Funkens durch eine mit feuchter Luft gefüllte Glasröhre Salpetersäure entsteht. Diese Beobachtung war bis zur Erfindung der Dynamomaschine ohne jede wirtschaftliche Bedeutung, da erst mit Hilfe derartiger Maschinen die wirtschaftliche Erzeugung größerer elektrischer Energiemengen in den Bereich der Möglichkeit rückte. Gegen das Jahr 1897 erhielt RAYLEIGH (*Journ. Chem. Soc., London* **1897**, 181) bei einem ähnlichen Versuch unter Sauerstoffzugabe zur Luft und Absorption des gebildeten NO_2 in Kalkmilch Mengen, welche 49 *g* HNO_3 pro *kWh* entsprachen. Versuche in gleicher Richtung von DOUGALL und HOWLES (Manchester Memoirs **1900**, Nr. 13) ergaben bei Verwendung von Luft nur 34 *g* HNO_3 pro *kWh*, dagegen bei einem Gemisch von 1 *Mol.* Stickstoff und 2 *Mol.* Sauerstoff 67 *g* HNO_3 pro *kWh*; bei verminderter Luftzufuhr und erhöhter elektrischer Leistung wurde eine geringere Ausbeute erzielt. MUTHMANN und HOFER (*B.* **36**, 438 [1903]) arbeiteten auf dem gleichen Gebiete und befaßten sich hauptsächlich mit dem Studium der Gleichgewichtskonzentration. BRODE beschrieb seine grundlegenden Arbeiten über Stromstärke, Elektrodenanordnung, Leitfähigkeit und Temperaturen in der „Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme" (Habilitationsschrift, Karlsruhe 1905; *Chem.-Ztg.* **129**, 8 [1905]). Versuche in größerem Maßstabe unternahmen zuerst 1902 BRADLEY und LOVEJOY (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 381 [1903]). Sie wollen eine Ausbeute von 88 *g* HNO_3 pro *kWh* bei Gasen von 2,5–3 *Vol.-%* *NO* erreicht haben. Sie gründeten mit 1 Million Dollar die ATMOSPHERIC PRODUCTS CO. und benutzten Gleichstrom von 10 000 *V*. Ihr Apparat ließ sich jedoch nicht ins Große übertragen, da der Energieaufwand gegenüber den praktischen Resultaten viel zu groß war, und der Versuchsbetrieb der ATMOSPHERIC PRODUCTS CO., den HABER (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 381 [1903]) beschrieben hat, wurde 1904 wieder geschlossen. KOWALSKI und MOSCICKI (*Ztschr. angew. Chem.* **18**, 1846 [1905]) arbeiteten in Freiburg mit Wechselstrom von etwa 5000 Perioden und erhielten in den Versuchsöfen 43 *g* HNO_3 pro *kWh* (s. Verfahren von MOSCICKI).

Die ersten brauchbaren technischen Erfolge erzielten 1905 der Physiker BIRKELAND und der Dipl.-Ing. EYDE, die den Wechselstrom-Lichtbogen mit Hilfe von Gleichstrommagneten kreisförmig auseinandergezogen, wodurch dieser nach außen wandert und schließlich reißt, sobald sich zwischen den Elektroden ein neuer Bogen gebildet hat. Da dieser Vorgang sich mehrere 100mal in der Sekunde wiederholt, so gewinnt das Auge den Eindruck einer leuchtenden Scheibe, „Sonne", in der die eingeblasene Luft verbrennt (s. Verfahren von BIRKELAND-EYDE, S. 25). Im gleichen Jahre konnte SCHÖNHERR, der auf Veranlassung der *BASF* die Stickstoffverbrennung studiert hat, zeigen, daß außerordentlich günstige Ergebnisse mit 5–6 *m* langen Lichtbogen, die in einer Röhre erzeugt werden, möglich sind (s. Verfahren von SCHÖNHERR, S. 26). Im Jahre 1907 hat PAULING die Stickstoffverbrennung unter Verwendung von Elektroden, die die Form von Hörnerblitzableitern haben, durchgeführt (s. PAULING-Verfahren, S. 29). W. SIEBERT hat die Stickstoffverbrennung unter Zusatz von Sauerstoff technisch durchgeführt (1906–1909) (s. NITRUM-Verfahren, S. 31).

Theoretisches. Die Zusammensetzung des Luftgemisches ist in den untersten Schichten annähernd 78 *Vol.-%* Stickstoff und 21 *Vol.-%* Sauerstoff. Beide Stoffe können bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander bestehen. Bei hohen Temperaturen dagegen, etwa 3–4000°, ändert der Stickstoff sein Verhalten, indem er mit Sauerstoff *NO* bildet. Dieser Prozeß wird im allgemeinen als „Verbrennung" bezeichnet, obzwar die Reaktion eine endothermische, also eine wärmeabsorbierende ist. Im allgemeinen sind die technischen Resultate der verschiedenen Arten der Luftverbrennung die gleichen, indem das gebildete *NO* 2–3 *Vol.-%* des Gasgemisches beträgt. Es ist bisher trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, diese Reaktion im Fabrikbetriebe derart auszugestalten, daß ohne größere Schwierigkeiten höhere Gaskonzentrationen erzielt werden.

Nach dem Massenwirkungsgesetz kommt für die Reaktion $N_2 + O_2 = 2\,NO$ und unter Berücksichtigung des endothermischen Prozesses lediglich die Höhe der Temperatur in Betracht, während der Druck bei dieser bimolekularen Reaktion keine Rolle spielt. Daher steigt mit zunehmender Temperatur die Konzentration des gebildeten *NO*.

Das Reaktionsgleichgewicht wird durch die folgende Gleichung dargestellt: $K = \frac{(NO)^2}{(N_2)\cdot(O_2)}$, wobei der Wert von *K* mit steigender Temperatur wächst. Also je höher die Temperatur ist, umso höher wird die zugehörige *NO*-Konzentration. Da aber die Einstellung des Reaktionsgleichgewichts schon bei Temperaturen oberhalb 1500° mit bemerkenswerter Geschwindigkeit erfolgt, während gleichzeitig die Werte von *K* und somit die *NO*-Konzentration sehr niedrig sind, ist es notwendig, die Gase möglichst rasch unter diese Temperatur abzukühlen, um möglichst viel von dem bei der Temperatur des Lichtbogens gebildeten *NO* zu erhalten.

Die Bedingungen für die *NO*-Bildung sowie die hierfür nötige Zeitdauer und den Zerfall bei zu langem Verweilen von *NO* im heißen Reaktionsraum haben NERNST und JELLINEK in grundlegenden Arbeiten bestimmt (*Ztschr. anorgan. Chem.* **1905**, 126; **1906**, 213, 229).

Die von NERNST vorgenommenen Versuche sollen als die maßgebendsten im folgenden kurz geschildert werden. Durch eine elektrisch geheizte Platin- bzw. bei späteren Versuchen Iridiumröhre wurde das Gasgemisch durchgeleitet. Die inneren Temperaturen wurden mittels Thermoelemente bestimmt. Die Gase wurden mittels gekühlter Capillare derart abgesaugt, daß die Durchströmungsgeschwindigkeit noch eine der Rohrtemperatur entsprechende Gleichgewichtskonzentration der Gase gestattete. Es

mußte jedoch auch darauf geachtet werden, daß keine Zersetzung in der Capillare durch zu langes Verweilen in der Hitze eintritt. Es wurden entsprechende Kontrollversuche vorgenommen, welche einwandfreie Ergebnisse erzielten. Die höchste hierbei erreichbare Temperatur lag bei etwa 2000°. Um auch höhere Temperaturen zur Untersuchung heranzuziehen, bediente NERNST sich der früher auch von BUNSEN angewandten Methode der Verbrennung durch Explosion im Knallgasgemisch. Nebenstehende Tabelle ergibt die Resultate bei Verwendung von Luft.

T absolute Skala	$\sqrt{K} \cdot 10^3$	NO Vol.-%	T absolute Skala	$\sqrt{K} \cdot 10^3$	NO Vol.-%	T absolute Skala	$\sqrt{K} \cdot 10^3$	NO Vol.-%
1500	2,48	0,10	2100	19,9	0,79	2700	62,5	2,44
1600	3,92	0,16	2200	24,9	0,99	2800	72,0	2,82
1700	4,88	0,23	2300	31,2	1,23	2900	82,4	3,18
1800	8,51	0,34	2400	38,0	1,50	3000	93,0	3,57
1900	11,5	0,46	2500	45,5	1,79			
2000	15,3	0,61	2600	59,6	2,09			

Für Temperaturen über 3000° wurden folgende Werte extrapoliert:

T absolute Skala	NO Vol.-%	T absolute Skala	NO Vol.-%	T absolute Skala	NO Vol.-%
3500	5,8	4400	10	7000	20
4000	8,0	5000	13	9150	25
		5500	15		

Als Grundlage für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K mit Rücksicht auf die Temperatur dient die von VAN'T HOFF aufgestellte Gleichung: $\frac{d \log \text{nat } K}{d T} = - \frac{Q}{R \cdot T^2}$, wobei Q die Wärmetönung von NO, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bezeichnet. Hierbei ist $Q = 2 \times 21\,600 = 43\,200$.

NERNST fand nun bei seinen Versuchen die Relation: $\log \sqrt{K} = - \frac{4726}{T} + 0{,}544$, während HABER (Thermodynamik techn. Gasreaktionen, 1905) bei seinen Untersuchungen zu dem ähnlichen Resultate: $\log \sqrt{K} = - \frac{4730}{T} + 0{,}537$ gelangte. Die in ebenfalls gleicher Richtung unternommenen Bestimmungen von MUTHMANN und HOFER (*B.* **36**, 438 [1903]) ergaben Fehlresultate infolge ihrer unrichtigen Annahme über den Verbrennungsvorgang im elektrischen Flammenbogen. Hingewiesen sei hier ferner auf die ausführlichen Arbeiten von JELLINEK (*Ztschr. anorgan. Chem.* **1906**, 49, 229), der unter anderm nachwies, daß die Häufigkeit der Bildung und Zersetzung von NO in der Zeiteinheit oder die Reaktionsgeschwindigkeit bei 3000° ungefähr 10 000 000 mal so groß als bei 1900° ist (s. u.).

Für die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit des NO seien hier kurz die von JELLINEK aufgefundenen und errechneten Zahlen angeführt, welche eine knappe Charakteristik dieser Vorgänge geben, wobei Z die Zeit in Minuten angibt, um die Hälfte des möglichen NO aus Luft zu bilden, Z' dagegen die erforderliche Zeit in Minuten, um die Hälfte von reinem NO zu zersetzen:

T absolut	Z	Z'	T absolut	Z	Z'
1500	$1{,}81 \times 10^3$	3,30	2500	$1{,}77 \times 10^{-4}$	$5{,}76 \times 10^{-6}$
1700	$5{,}90 \times 10^1$	$2{,}47 \times 10^{-1}$	2700	$8{,}75 \times 10^{-6}$	$3{,}92 \times 10^{-7}$
1900	2,08	$1{,}74 \times 10^{-2}$	2900	$5{,}75 \times 10^{-7}$	$3{,}35 \times 10^{-8}$
2100	$8{,}43 \times 10^{-2}$	$1{,}21 \times 10^{-3}$	3100	$3{,}10 \times 10^{-8}$	$2{,}25 \times 10^{-9}$
2300	$3{,}75 \times 10^{-3}$	$8{,}40 \times 10^{-5}$			

Ausbeute. Nach den Gleichgewichtsberechnungen beträgt die Gleichgewichtskonzentration bei 4400° absoluter Temperatur = 4130° etwa 10% NO. Diese 10% sollen 300 *g* NO ausmachen, die durch Behandeln mit Luft und Wasser 630 *g* HNO_3 ergeben würden. Zur Gewinnung von 300 *g* NO müßten 2854 *g* Luft bei 4200° erhitzt werden, wozu 3 914 000 *Cal.* (kleine *Cal.*) erforderlich sind; da die Bildung von NO ein endothermischer Prozeß ist, so ist die für 300 *g* nötige Bildungswärme des NO (21 600 *Cal.* für 30 *g*) hinzuzufügen. Es sind also insgesamt 4 130 000 *Cal.* erforderlich, entsprechend 4,80 *kWh*. Daraus berechnen sich für 1 *kWh* 132 *g* HNO_3 bzw. 1150 *kg* für 1 *kW*-Jahr. Bei einer Temperatur von 3200° ergibt sich dagegen nur eine Ausbeute von 93,5 *g* HNO_3 bzw. 819 *kg* HNO_3 für 1 *kW*-Jahr.

Die Ausbeuten in der Praxis bleiben erheblich hinter den hier errechneten zurück und liegen bei 60—70 *g* HNO_3 für 1 *kWh*. Aus dieser von HABER (Thermodynamik technischer Gasreaktionen) durchgeführten Rechnung geht klar hervor, daß der für die Stickoxydsynthese verbrauchte Anteil der dem Prozeß zugeführten elektrischen Energie wenige Prozente beträgt, während der größte Teil in Wärme umgewandelt wird.

Es soll hier noch erwähnt werden, daß das Maximum der *NO*-Ausbeute erhalten werden kann aus einem Gasgemisch, das je zur Hälfte aus Stickstoff und Sauerstoff besteht. Bei Verwendung von Luft ist im Vergleich damit eine um 20% geringere Ausbeute zu erwarten (PAULING, Elektrische Luftverbrennung 1929, S. 28).

Außer der Verbrennung im Flammenbogen läßt sich der Luftstickstoff, wie WARBURG und LEITHÄUSER (*Ztschr. Elektrochem.* **12**, 540 [1906]) zeigten, auch durch stille elektrische Entladungen in Stickoxyd verwandeln, so daß anzunehmen ist, daß die Bildung von *NO* im Lichtbogen keine ausschließlich thermische ist. Dies geht auch aus den Untersuchungen von HABER und A. KÖNIG (*Ztschr. Elektrochem.* **13**, 725; **14**, 689; *D. R. P.* 210166) hervor, die mit einem gekühlten Lichtbogen unter Verwendung von Unterdruck und Sauerstoffüberschuß durchgeführt worden sind. Hierbei wurden Ausbeuten bis zu 14,4 *Vol.-% NO* und bei Verwendung von reiner Luft bis zu 10% *NO* erhalten (s. auch HABER, *Ztschr. Elektrochem.* **16**, 11).

Lichtbogen. Der Lichtbogen zeigt nach BRODE (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 752 [1905]) bei genauer Betrachtung 3 Zonen (Abb. 12). Hiervon ist Zone I die eigentlich leitende, hat dementsprechend eine Temperatur von etwa 3000—4000°. Hier findet auch die eigentliche Oxydation des Stickstoffs statt. Durch die in der Regel von unten eingeblasene Luft, an und für sich aber durch den Auftrieb der heißen Gase sind die Zonen aufwärts gerichtet. BRODE hat durch die Einführung von Drähten bzw. anderen festen Körpern in die Zone I und entsprechende Strommessungen nachgewiesen, daß hierbei die Spannung sinkt. Die gleichen Versuche an den Zonen II und III zeigten dieses Resultat nicht; demnach sind sie fast gar nicht oder nur schwach leitend. Deshalb sind diese beiden Zonen entsprechend ihrer Lage außerhalb des eigentlichen Ionenfeldes auch kühler, jedenfalls aber noch immer so heiß, daß hier nach erreichter Gleichgewichtskonzentration die früher erwähnte Rückbildung von *NO* in die Ausgangselemente auftritt. Versuche des gleichen Forschers bewiesen die Richtigkeit dieser Annahme. Denn je größer die Flamme ist, desto länger halten sich die Gase in Zone II und III auf, desto langsamer erfolgt demnach die Abkühlung. Bei geringer Luftgeschwindigkeit können im geschlossenen Raume durch die saugende Flammenwirkung bereits gebildete *NO*-Teile neuerlich in den Lichtbogen gelangen, wo sie dann naturgemäß zersetzt werden. Auf die angewandte Energie bezogen, sind die Ausbeuten dann nur gering. Demnach sollen die Zonen II und III nach Möglichkeit verkleinert werden; bei den horizontal brennenden Flammenbögen hat man dies nicht in der Hand und behilft sich bis zur Zeit noch so, daß man viel überschüssige Luft zuströmen läßt. Hierdurch erreicht man noch am ehesten eine ziemlich schroffe Abkühlung und gleichzeitig einen verminderten Zerfall. Allerdings wird dadurch und sehr zum Nachteil all dieser Verfahren die Volumenkonzentration des eben erzeugten *NO* wesentlich herabgedrückt, welches Moment sich insbesondere bei der späteren Absorption sehr ungünstig äußert.

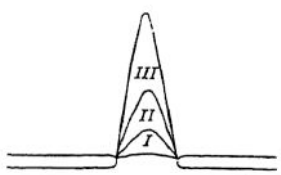


Abb. 12. Stickstoffflamme nach J. BRODE.

Verfahren von BIRKELAND-EYDE.

Die ersten brauchbaren Erfolge erzielten BIRKELAND und EYDE in ihrem mit *D. R. P.* 170585 und 179882 geschützten Verfahren. Fußend auf den Arbeiten von PLÜCKER (1861), daß im Gleichstrommagnetfeld ein brennender Lichtbogen sich zu einer halbkreisförmigen Scheibe ausbreitet, konstruierten sie den nach ihnen benannten Ofen.

Er besteht nach der schematischen Skizze (Abb. 13) aus einem eisernen Gehäuse, innen mit Mauerwerk ausgekleidet, welches die Form eines großen Rades hat (Abb. 14 und 15). In diesem Gehäuse ruht ein Kern, gleichfalls aus feuerfesten Schamottesteinen, welcher mit einer Anzahl Löcher zur Luftzuführung versehen ist. Zwischen Mantel und Kern tritt die Luft durch die Löcher in die

Flammenscheibe ein und von da in den peripher liegenden Kanal, von wo sie als Gemisch von Luft und *NO* der Weiterverarbeitung zugeführt wird. Seitlich dieser Apparate ist ein von Gleichstrom durchflossener U-förmiger Elektromagnet *M* mit den Drahtwicklungen *i i* derart angeordnet, daß er mit seinen zugespitzten Polen in der Ofenmitte am stärksten wirkt. Senkrecht zu den Magnetenden sind die Elektroden *e* radial in der Flammenkammer angeordnet, welche aus 6 *m* langen, U-förmig gebogenen wassergekühlten Kupferröhren von 4 *cm* Durchmesser und 3 *mm* Wandstärke bestehen (Abb. 16). An den Rundungen sind Spitzen aus Kupfer befestigt. Der zwischen den Elektroden, die einen Abstand von 8 *mm* haben, zündende Funke wird durch das magnetische Kraftfeld zu einer Scheibe ausgebreitet; die bei *a* eintretende Luft prallt von beiden Seiten auf diese und fließt dem peripheren Sammelkanal zu. Diese Scheibe, „Sonne" (Abb. 16) genannt, wächst kreisförmig nach außen, entsprechend der zugeführten Spannung. Reicht diese nicht mehr aus, so erlischt der Lichtbogen an der Peripherie, um an den Elektrodenspitzen neu zu erstehen. Bei dieser Entladung fällt die der Zersetzung des eben erzeugten *NO* gefährliche Zone fast gänzlich weg. Bei erhöhter magnetischer Feldstärke wächst auch die Anzahl der Lichtbögen pro 1" bei gleicher Stromstärke. Die Größe der „Sonne" ist demnach veränderlich und beträgt bei 300-*kW*-Öfen etwa 1 *m*, bei 500-*kW*-Ofen 1,5 *m*, bei 1000-*kW*-Öfen 2 *m* und bei den zuletzt gebräuchlichen 4000-*kW*-Öfen 3 *m*. Die Elektroden haben eine ungefähre Brenndauer von 3 bis 4 Wochen, die aus feuerfester Schamotte hergestellte Ofenwand eine Lebensdauer von etwa $^1/_2$ Jahr. Trotz der Wasserkühlung tritt durch die elektrische Entladung ein Verbrennen auf, weshalb die Elektroden nach gewissen Zeiten ausgewechselt werden müssen, ein Nachteil, der auch anderen Systemen anhaftet. Die scheinbare Scheibe brennt ruhig und erzeugt ein gewisses Summen. Sie ist selbstverständlich nur für das Auge eine Scheibe; in Wirklichkeit springt ein Funke von rechts nach links und umgekehrt. Welche wichtigen Schlüsse aus der Funkengeschwindigkeit und der *NO*-Bildung gezogen werden können, ersieht man aus den kritischen Bemerkungen ANDRIESSENS (*Ztschr. Elektrochem.* **1919**, 255). Die Temperatur wird von BIRKELAND auf etwa 3200° angegeben, die der Ofenwände auf etwa 700°. Für einen 500-*kW*-Ofen sollen pro 1' 25 m^3 Luft verbraucht werden. Die mit einer Konzentration von $1^1/_2$–2 *Vol.-%* *NO* bei *b* austretenden Gase haben eine Temperatur von 800–1000° und werden zwecks weiterer Verarbeitung noch weiter gekühlt. Die Öfen geben 600 *kg* Salpetersäure pro *kW*-Jahr.

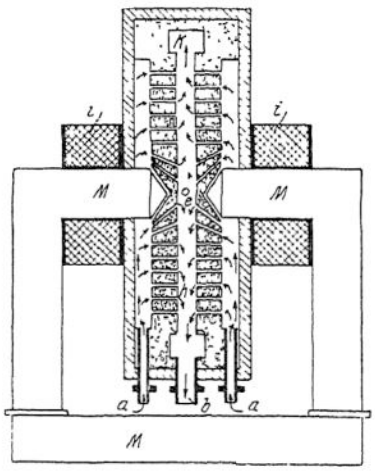


Abb. 13. BIRKELAND-EYDE-Ofen (schematische Darstellung).

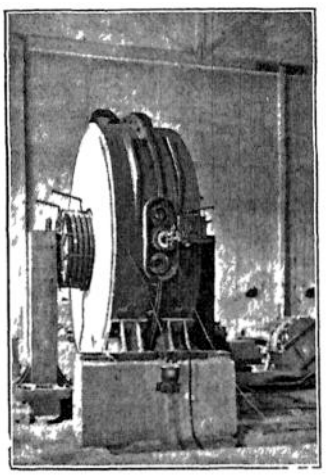


Abb. 14. Großer BIRKELAND-EYDE-Ofen in Notodden.

Die erste Anlage ihres Systems bauten BIRKELAND und EYDE in Ankerlökken bei Kristiania, später die Versuchsfabrik Vasmoen bei Arendahl; 1905 nahmen sie die große Anlage in Notodden in Betrieb. Die ersten zwei Fabriken dienten mehr zu Versuchszwecken, während Notodden lediglich im Großbetrieb arbeitete. Zur Anwendung gelangt hier 3phasiger Wechselstrom von 50 Perioden und 500 *V* Spannung.

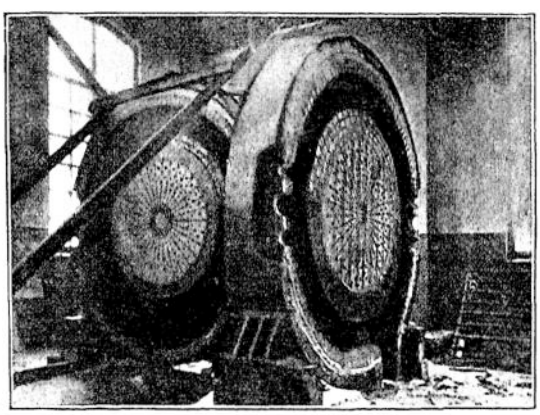


Abb. 15. Innenansicht des BIRKELAND-EYDE-Ofens.

Verfahren von SCHÖNHERR.

Im Auftrage der *BASF* studierte OTTO SCHÖNHERR gleichfalls die Frage der Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs. Im Vereine mit HESSBERGER gelang es ihm, 1905 ein brauchbares Verfahren zu finden, welches im *D.R.P.* 201279 [1905] in seinen Grundzügen festgelegt ist. SCHÖNHERR (*Ztschr. angew. Chem.* **21**, 1633 [1908]) benutzt für seine

Zwecke den vertikalen Lichtbogen, den er im Innern einer Röhre erzeugt, und bläst die Luft unter Druck tangential in die Röhre, so daß sie im Innern der Röhre einen schraubenförmig fortschreitenden Wirbel bildet. Dadurch erzielt SCHÖNHERR eine ständig brennende Flamme, deren Länge außerordentlich viel größer ist als die des einleitenden Lichtbogens.

Der SCHÖNHERR-HESSBERGER-Ofen besteht aus 4 konzentrischen Stahlrohren, von denen das äußerste etwa 1 *m*, das innerste etwa 15 *cm* Durchmesser hat und die eigentliche Reaktionskammer darstellt. Der Lichtbogen brennt in dieser eisernen Röhre, an deren beiden Enden die Elektroden in Form von Stiften eingebaut sind, während Luft von unten nach oben hindurchstreicht (Abb. 17). Am unteren Rohrende ist die Elektrode *S E* gut isoliert eingebaut. Sie besteht aus einem Eisenstift, welcher von einem gekühlten Kupferkörper umgeben ist. Durch den Lichtbogen werden konstant Teilchen mitgerissen; die Elektrode brennt daher ab und muß mit der Zeit nachgeschoben werden. Das Nachstellen erfolgt durch eine sinnreiche Vorrichtung in einfacher Weise und das Auswechseln des Stiftes durch Anschrauben an den alten in ganz kurzer Zeit. Solche Stäbe reichen angeblich für etwa 2000 Betriebsstunden und kosten im Gegensatz zu den Zündvorrichtungen anderer Verfahren sehr wenig. Die obere Elektrode besteht aus einer wassergekühlten Röhre, wird bei dem Schauloch G_3 angebracht und ist mit dem inneren Rohr leitend verbunden, überdies der ganze Ofen geerdet. Der Abstand zwischen den beiden Elektroden ist derart bemessen, daß ein Stromdurchgang ohne weiteres nicht möglich ist. Die Zündung selbst wird in der Weise bewerkstelligt, daß man einen in der Nähe der unteren Elektrode eingebauten dicken Eisenstab mittels Hebels *Z* dieser nähert. Der Eisenstab ist gleichfalls mit dem inneren Rohr verbunden und vermittelt den Stromübertritt. Der durch die Zündung entstandene Lichtbogen wird durch die mit 50 – 100 *cm* Wasserdruck eingeblasene Luft zur Flamme ausgezogen, welche als stehende Säule gleichmäßig und ruhig brennt. Die Flamme selbst kann durch seitlich oben und unten angebrachte Schaulöcher G_1 und G_2 gut beobachtet werden. Die Luftzuführung erfolgt durch konzentrische eiserne Röhren, welche das eigentliche Flammrohr von unten bis etwa $^2/_3$ der Höhe umgeben. Auf diese Weise wird die frische Luft auf etwa 500° vorgewärmt und kühlt gleichzeitig das heiße innere Rohr ab, wodurch dessen Lebensdauer wesentlich verlängert wird. Die so vorgewärmte Luft tritt in der Nähe der unteren Elektrode, diese durch zahlreiche Öffnungen umspielend, tangential ein. Durch letztere Anordnung werden Wirbel erzeugt, welche sich schraubenförmig nach oben fortpflanzen, während in der Mitte ein fast ruhiger Raum entsteht, in welchem die 5 – 6 *m* lange Flamme brennt. Um die Luftmenge regulieren zu können, sind diese Eintrittsöffnungen in sinnreicher Weise verschließbar. Durch die aufsteigenden heißen Gase wird der oberste Ofenteil und ebenso die innere Röhre sehr stark erhitzt, wodurch sie leitend würde. Um dies zu verhindern und die Apparatur zu schonen, ist etwa im oberen Drittel des inneren Rohres eine energisch wirkende Wasserkühlung *K* angebracht. Das Wasser wird hier so stark erhitzt, daß es zweckmäßig weiter verwendet wird, sei es für Dampfkessel, sei es für Lösungs- oder andere Zwecke.

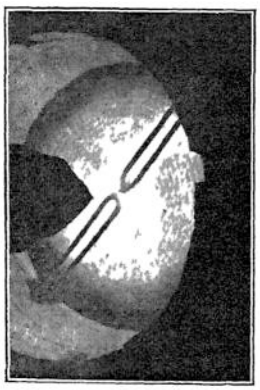


Abb. 16. Photographische Aufnahme der scheibenartig ausgebreiteten Wechselstrom-Hochspannungsflamme („Sonne").

Durch die eigenartige Luftbewegung wird bei diesem Verbrennungsvorgang die schädliche Zone der langsamen Abkühlung bzw. der Zersetzung des gebildeten *NO* fast gänzlich vermieden, da die Temperatur der die Flamme umgebenden Luft bedeutend niedriger ist. Infolge des ruhigen Brennens der Flamme sind Stromstöße und ein damit verbundenes Auslöschen sehr selten. Tritt dieser Fall dennoch ein, so kann der Ofen sofort wieder gezündet werden. Dieser beschriebene Ofenteil wird von einem eisernen, innen mit Schamotteformsteinen ausgekleideten Mantel umgeben, dessen obere Kuppe bei ev. auftretenden inneren Schäden leicht entfernt werden kann. Durch diese Art der Aufstellung kann die hier vorhandene Wärmeenergie für andere Zwecke nutzbringend verwertet werden. Diese Öfen wurden mit gutem

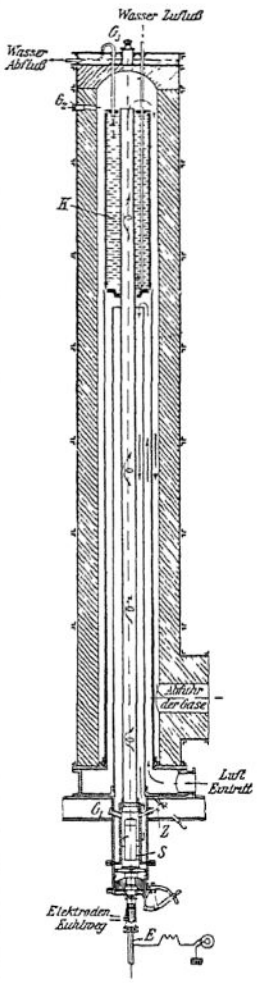


Abb. 17. Schematische Darstellung des Ofens von SCHÖNHERR der *BASF*.

Erfolg in der Versuchsfabrik Kristianssand aufgestellt, welche 1907 den Betrieb aufnahm. Die daselbst vorhandenen Öfen arbeiteten bei 4200 *V* und 105 *Amp.*, verbrauchten demnach etwa 600 *PS*. Die später ausgebauten, von annähernd 1000 *PS*, gaben eine Flamme von etwa 7 *m* Länge bei einem Luftverbrauch von fast 1100 m^3 pro 1^h. Auch bei diesen Leistungen blieb man nicht stehen und baute größere Aggregate, über deren Betrieb jedoch keine Resultate bekannt wurden. In Saaheim sollen 1000-*kW*-Öfen aufgestellt sein, in denen ein Lichtbogen von 6 *m* Länge erzielt wird. Der hierfür verwendete Wechselstrom hatte 50 Perioden, d. h., daß in je $^1/_{100}''$ der Strom durch den Nullpunkt geht. Bei dieser Anordnung ist eine Neuzündung der Flamme für jeden Stromwechsel nicht nötig. Bei der Annahme, daß nach diesem Verbrennungsvorgang die Stromleitung stets von annähernd denselben Luftteilen vermittelt wird, die bereits ionisiert sind, ist die Stromausbeute sehr hoch. Messungen in dieser Richtung bestätigten dies durch einen gefundenen Leistungsfaktor von etwa 0,92—0,96.

Das erhaltene Gasgemisch gibt einen Gehalt von etwa 2 *Vol.-%* an *NO*. Mit Hilfe der NERNSTschen Tabelle (s. S. 24) würde dieser Konzentration eine absolute Temperatur von etwa 2571° in der Flamme entsprechen. Durch den Luftüberschuß selbst wird die Gaskonzentration herabgedrückt, so daß die eigentlich erzeugte Konzentration höher liegen muß, demnach auch die Flammentemperatur. Die ziemlich energisch durchgeführte Gaskühlung bis auf ungefähr 1200° beim Wasserkühler verhindert eine weitere Dissoziation des *NO*, da dessen Zersetzungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur bereits gering ist. Die Gase verlassen den Ofen mit ungefähr 850° und werden nun zur weiteren Verarbeitung durch entsprechende Einrichtungen gekühlt. Hierzu zählen Dampfkessel zur Erzeugung des notwendigen Betriebsdampfes, ferner Konzentrationsanlagen für die erhaltenen Laugen und für diesen Zweck früher erwähnte Wasserkühler. Die weitere Absorption erfolgt mit Wasser.

Wärmebilanz. Zur Bildung von *NO* werden nur 3% der in der Flammensäule entwickelten Wärme benutzt. 40% werden in Form von heißem Wasser aus den Kühlern gewonnen, 30% werden in den Dampfkesseln und beim Eindampfen der Laugen den heißen Gasen entzogen, und 17% gehen durch Strahlung verloren

Mit der vertikalen Flammenbildung befassen sich ferner A. GRAU und F. RUSS (*Ztschr. Elektrochem.* **1907**, 345, 573), welche in einer gekühlten vertikalen Quarzröhre bei 3—5,5 *Vol.-% NO* eine Ausbeute von 500 *kg* HNO_3 pro *kW*-Jahr erhielten. Mit schwachen Strömen arbeitet G. W. MORDEN (*Ztschr. angew. Chem.* **22**, 169 [1909]).

Verfahren von MOSCICKI.

Über dieses Verfahren sind nur spärliche Literaturangaben vorhanden. Die von KOWALSKI und MOSCICKI getroffene Anordnung ist im *D. R. P.* 174564, *F. P.* 339505, *E. P.* 20497 [1903], *Schw. P.* 26993 beschrieben.

Nach HUBER (Zur Stickstofffrage, Bern 1908) erzeugt MOSCICKI einen Lichtbogen, der, zwischen 2 konzentrisch angebrachten röhrenförmigen Kupferelektroden übergehend, unter dem Einfluß eines starken magnetischen Feldes zu wandern beginnt, u. zw. infolge der konzentrischen Anordnung der Elektroden in kreisende Bewegung gerät und dem Auge als leuchtende Ringscheibe erscheint. Durch diese Flamme wird Luft hindurchgeblasen. Mit einem Wechselstrom von 25 *kW*, 3000 *V* und 50 Perioden soll der Ofen 525 *kg* HNO_3 pro *kW*-Jahr liefern, also etwa 60 *g* HNO_3 pro *kWh*. (Nach anderen Angaben nur 43 *g* HNO_3 pro *kWh*.) Das Verfahren wurde von der ALUMINIUM-INDUSTRIE-A.-G., Neuhausen, technisch weiter ausgebildet und war in Chippis in Betrieb. Die in der Literatur vorhandene Angabe, daß in Chippis 30000 *PS* dafür dienten, dürfte bestimmt nicht zutreffen.

Die Ausbeute beträgt also etwa ebensoviel wie nach dem PAULING-Verfahren, bleibt aber hinter dem SCHÖNHERR-Verfahren, das 70 *g* liefern soll, und dem 90 *g* liefernden NITRUM-Verfahren zurück. MOSCICKI hat seinen Ofen weiter ausgebildet, indem er die Reaktionsgase durch einen mit Löchern versehenen, als Elektrode dienenden Metallkörper schickt, der stark gekühlt wird. Hierdurch soll zwar keine

höhere Ausbeute an *NO* entstehen, aber eine höhere *NO*-Konzentration infolge geringen Luftverbrauchs (0,5 m^3 Luft auf 1 *kW*) erzielt werden. Jeder Ofen soll 1000 *kW* aufnehmen.

Eine neuere Ausführung gibt das *D. R. P.* 265 834 von MOSCICKI wieder. Aus ihm ist die Abb. 18 und die nachfolgende Beschreibung entnommen:

Der Reaktionsraum *1* steht unten mit einer sich nach unten konisch erweiternden Zuleitungskammer *2*, in welche die Zuleitung *3* für die Gase einmündet, in Verbindung. Die Wandung der Zuleitungskammer *2* bildet an der Stelle, wo sie in diejenige des Reaktionsraumes *1* übergeht, das ist die Eintrittsstelle der Gase in den Reaktionsraum, eine ringförmige Kante *13*. Oben ist an den Reaktionsraum *1* der Abschreckungskanal *4* angeschlossen, durch welchen die Gase nach dem Ableitungskanal *5* gelangen. Der Reaktionsraum nebst Abschreckungskanal ist von einem zylindrischen Gefäß *6* umgeben, durch welches mittels der Rohre *7* bzw. *8* zu- bzw. abgeleitete Kühlflüssigkeit strömen kann. *9* ist ein Auslaß für Dampf. Das Gefäß *6* ist von der Spule *10* umgeben, die zum Erzeugen eines starken magnetischen Feldes dient. In den Reaktionsraum *1* ragt von unten das konische Ende der zentralen, in axialer Richtung verschiebbaren, mit Kühleinrichtung versehenen Elektrode *12* hinein. Ihr freies Ende befindet sich nahe der ringförmigen Kante *13*. Der Abstand der Elektrode *12* von der Kante *13* kann durch Verschieben der Elektrode *12* verändert werden und wird so klein bemessen, daß bei jedem Stromwechsel die Neuzündung in der kürzesten Verbindungslinie zwischen Elektrode *12* und Kante *13* erfolgt. Beim Betriebe des Ofens wird die Hochspannungsflamme im Augenblicke ihres Entstehens von den mit sehr hoher Geschwindigkeit (50 – 100 *m* und mehr pro 1″) zwischen der zentralen Elektrode *12* und der ihr sehr nahe liegenden Kante *13* durchströmenden Gasen in Richtung gegen das freie Ende der zentralen Elektrode hin verschoben, wobei sie gleichzeitig unter dem Einfluß des starken magnetischen Feldes rotiert.

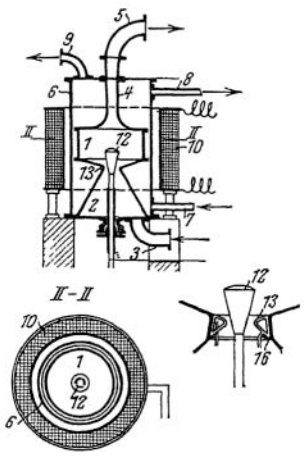


Abb. 18. Lichtbogenofen von MOSCICKI nach *D. R. P.* 265 834.

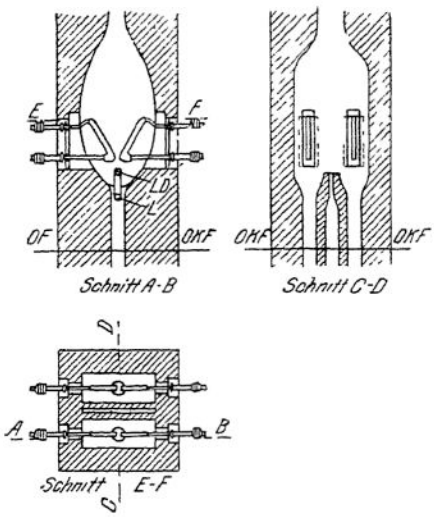


Abb. 19. Ofen nach PAULING. *L* Luftleitung; *LD* Luftdüse.

In demselben Moment, wo die Flammengestalt in die Bogenform überzugehen beginnt, entsteht die Komponente der elektromagnetischen Kraft, welche die Bogenebene momentan senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien zu stellen bestrebt ist und welche das äußere Flammenende zwingt, sehr schnell von der unteren, den Ofen verschließenden Platte gegen die Peripherie des Ofens zu gehen. Infolge der gleichzeitigen Wirkung dieser beiden Faktoren geht die elektrische Flamme nach jedem Stromwechsel in einer im Verhältnis zur Zeitdauer eines Wechsels des Stromes sehr kurzen Zeit auf größere Längen über, und dies gestattet eine größere Belastung des Ofens. Durch passende Wahl des Durchmessers der zentralen Elektrode kann der Durchgangsquerschnitt in der Höhe der Zündungskante so klein gemacht werden, daß bei gegebener Gasmenge die gewünschte große Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase an dieser Stelle erzielt wird.

PAULING-Verfahren.

Das PAULING-Verfahren (*D. R. P.* 198 241; *E. P.* 18900 [1907]; *F. P.* 380 059; *A. P.* 887 230; *Ö. P.* 34029) beruht auf der Verbrennung von Luft im elektrischen Lichtbogen nach dem Prinzip der Hörnerblitzableiter in besonders hierfür konstruierten Öfen. Das ursprüngliche *D. R. P.* 198 241 wurde nebst den zugehörigen ausländischen Patenten später auf die SALPETERSÄURE-INDUSTRIE-GESELLSCHAFT, Gelsenkirchen, übertragen und von ihr weiter ausgebaut.

Der aus Formsteinen gemauerte Ofen (Abb. 19) besitzt prismatische Form, ist etwa 3 *m* hoch, von quadratischem Querschnitt und trägt an seinem oberen Ende konische Stutzen, welche in Verbindung mit Blechrohrleitungen die Verbrennungsgase abführen. Mehrere Öfen, zu Gruppen

vereint, sind von außen verankert und gut geerdet. Jede Gruppe hat ihre eigene Schalttafel mit den zugehörigen Schaltern, Volt- und Amperemetern, derart, daß jeder Ofen einzeln ein- und ausgeschaltet werden kann. An 2 gegenüberliegenden Seiten sind mit Eisenplatten verschließbare Öffnungen am Ofen angebracht, um die Elektroden ein- und ausbringen zu können. Diese (Abb. 20) selbst sind an den erwähnten Platten gut isoliert und in Dreiecksform derart montiert, daß sie je nach Erfordernis nachgestellt werden können. An diesen Seiten sind von außen Reguliervorrichtungen für die Zündelektroden *a* angebracht, welche durch Schutzgitter geführt sind. Ferner münden hier noch die Kühlwasserleitungen und jene für die Luftzuführung. Der Ofen hat einen birnenförmigen, nach oben sich verjüngenden Hohlraum, um die Elektroden und Luftdüsen aufzunehmen, die Flamme aufwärts und die Gase dem System zuzuführen. Der innere Boden des Hohlraums ist flach und hat eine kleine Rinne zwecks Einführung der Luftleitung. Diese selbst endet in der Ofenmitte in einer besonders geformten vertikalen Düse, welche die Luft unter geringem Druck fächerförmig an der Innenseite der einander gegenüberliegenden Elektroden *d* hochstreichen läßt.

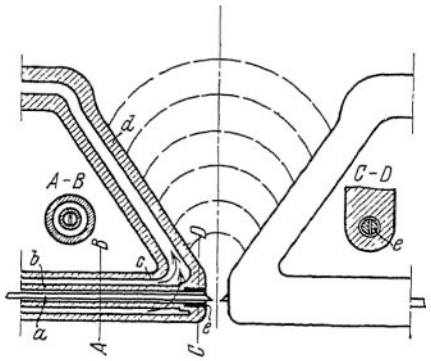


Abb. 20.
Elektrodenanordnung nach PAULING.

Diese sind aus Eisen oder Kupfer 3teilig hergestellt, innen hohl für Wasserkühlung, und müssen vertikal und in einer Ebene mit der Luftdüse liegend angebracht sein. Der mittlere Teil (Abb. 21) ist (nach *D. R. P.* 258385; *E. P.* 24051 [1912]; *A. P.* 1029885) 4kantig, so daß nach dem Abbrennen der einen Fläche durch Drehung um 90° die zweite, dritte oder vierte Verwendung findet und erst dann das ganze Mittelstück durch ein neues ersetzt wird. Das Abdichten dieser Teile untereinander geschieht durch Asbesteinlagen zwischen die Brillenflanschen. Sowohl zwischen die Kühlwasserzu- und -ableitung einerseits als auch die Elektroden andererseits sind Glasröhren zwecks Stromisolierung eingebaut.

Durch das Abschlußstück *e*, das in die Elektroden eingefügt ist, führen zu der Stelle ihres geringsten Abstandes hochkant gestellte, flache, schmale Kupferbleche, die Zündelektroden *a* (Abb. 20), welche von außen nachstellbar sind und in einem wassergekühlten Rohr *b* geführt und von einem 2. Rohr *c* umgeben sind (*D. R. P.* 260238). Sie haben den Zweck, die Zündung zu erleichtern und Strom zu sparen. Die Elektroden sind derart angeordnet, daß je 2 Paar hintereinandergeschaltet (*D. R. P.* 193366; *Ö. P.* 30533; *D. R. P.* 213710; *F. P.* 400745; *E. P.* 6420 [1909]; *D. R. P.* 216090; *F. P.* 406442; *E. P.* 19466 [1909]; *E. P.* 9884 [1910]) in einem Ofen arbeiten. Die Brenndauer beträgt 700h. Von wesentlichem Einfluß ist hierfür guter Guß und ebensolches Material. Das Auswechseln eines Elektrodenpaares benötigt höchstens 10'.

Um die Luftzufuhr regeln zu können, werden in die Luftleitung genau geeichte Kaliberscheiben eingebaut, welche gleichzeitig den Zweck verfolgen, die Ofenleistung mit einer Düse nach Bedarf zu variieren. Zur Beobachtung von Düse, Elektrodenstellung, Flamme, ferner zur Entnahme von Gasproben sind seitlich an den Öfen in verschiedenen Höhen kleine Öffnungen angebracht.

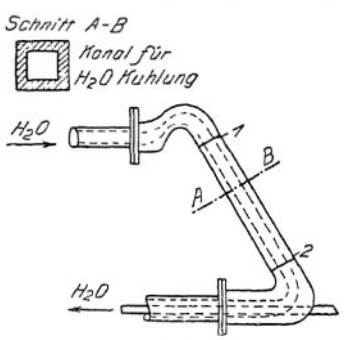


Abb. 21. Elektrode nach PAULING mit auswechselbarem Mittelstück *1—2*.

Vor der Inbetriebsetzung achtet man darauf, daß der Ofen möglichst trocken und alle Leitungen dicht sind. Nach genauer Einstellung sämtlicher Teile, Schaffung eines Unterdrucks von 30 *mm WS* und Anstellung des Kühlwassers wird durch ein Turbogebläse Luft in den Ofen eingeführt; hierauf werden die Zündschneiden auf etwa 10—15 *mm* einander genähert und nun erst der Strom eingeschaltet. Der hierbei unter heftigem Knattern überspringende Funke wird sofort zu einer zwischen den Elektroden hochsteigenden Flamme angeblasen, die sehr stabil brennt. Die Zündschneiden werden nun unter Beobachtung des Meßinstruments so weit auseinandergerückt, daß der Ofen bei 130—150 *Amp.* arbeitet. Infolge des langsamen Abbrennens der Zündschneiden müssen diese von Zeit zu Zeit nachgeschoben werden. Der Ofen läuft nun ununterbrochen weiter. Auftretende Störungen, in der Regel Kurzschlüsse, rühren von schlechter Kühlung oder Lecken der Leitungen bzw. Elektroden her. Allerdings können sie auch dann entstehen, wenn zu viel Elektrodenmetall verbrennt. Dieses bildet dann im Ofeninnern mit dem Mauerwerk eine Glasur, ja bei allzu langem Andauern auch Schlacken. Beim Abstellen der Öfen wird in umgekehrter Reihenfolge verfahren und jeder Ofen durch Schieber gegen das System abgedichtet. Außer dem Verschleiß an Zündschneiden und Elektroden bedarf der Ofen keiner Materialerneuerung und hat infolge seiner einfachen Konstruktion unbegrenzte Lebensdauer.

Die Öfen können für verschiedene Leistungen gebaut werden. Der am meisten übliche Typ benötigt ein Luftquantum von etwa 700—800 m^3 pro 1^h. Das Verhältnis von Luft zu den verbrauchten *kW* soll erfahrungsgemäß etwa 1,5 betragen. Die Öfen selbst arbeiten mit einer Spannung von 4000—5000 *V* und 140—150 *Amp.* Die Periodenzahl beträgt 42. Die Flamme erreicht eine Höhe von 1—1,75 *m*. Ihre Temperatur läßt sich nicht genau feststellen; doch liegt sie in der Nähe von 2000°. Die im Ofenraum ermittelte Gaskonzentration ergibt Werte von 1,40—1,63 *Vol.-% NO*, welche bei etwa 520 *kW* einer Ausbeute von 60 *g* HNO_3 pro *kWh* entsprechen. Nach PAULING, Elektrische Luftverbrennung, S. 151, ist durch Zusatz von Sauerstoff zu den Ofengasen die Ausbeute auf 90 *g* HNO_3 pro *kWh* im Großbetrieb erreicht worden. Das über die Gaskonzentration bei dem SCHÖNHERR-Verfahren Gesagte gilt gleichfalls für den PAULING-Ofen.

Jeder Ofen hat seine eigene Abzugsleitung; sie mündet für jede Ofengruppe in ein gemeinsames Sammelrohr, das in den Hauptkanal führt. Infolge des Luftüberschusses wird die Höchsttemperatur rasch vermindert und beträgt in diesen Leitungen knapp hinter dem Ofenschacht 800—1000°, liegt also weit unter dem kritischen Punkt. In der Anlage in Patsch wurde der Wärmeinhalt der Gase zunächst zur Heizung einer Schwefelsäurekonzentrationsanlage, dann weiter zur Dampferzeugung verwendet. Die weitere Verarbeitung auf Salpetersäure erfolgte in einer nicht nach modernen Gesichtspunkten eingerichteten Absorptionsanlage, auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Es sei hier nur noch einmal auf die S. 18 erwähnte Erzielung einer höheren Salpetersäurekonzentration durch Vorschalten eines Heißturmes hingewiesen, die in der Patscher Anlage ausgeführt wurde. Die Leistung des Heißturmes hängt von der Stärke der aufgegebenen und der Konzentration der gewonnenen Säure ab. Es wird nicht die gesamte Salpetersäure in Form *konz.* Säure wiedergewonnen, da ein Teil dissoziert. Für höhere Konzentrationen wurden die nebenstehenden Heißturmleistungen gefunden.

Aufgegebene % HNO_3	Gewonnene % HNO_3	Wiedergewonnene Säure in % der aufgegebenen
30,13	42,10	67,6
39,82	50 71	62,5
39,82	61,92	39,0
50,71	61,92	56,0

Demnach eignet sich diese Methode wohl ganz gut für die Vorkonzentration großer Mengen auf 50%, jedoch nicht für höhere Konzentrationen.

Das Verfahren von PAULING ist z. Z. außer in den Vereinigten Staaten noch in einer Anlage der SOC. FRANÇAISE L'AZOTE zu La Roche de Rame im Betrieb.

Verfahren der NITRUM A.-G.

Ein weiteres Verfahren ist das der NITRUM A.-G., Zürich. Von den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN BITTERFELD gemeinsam mit der *AEG* unter Leitung von WERNER SIEBERT in den Jahren 1906—1909 angestellte Versuche führten zu der Errichtung der genannten Gesellschaft und zum Bau einer Versuchsfabrik in Bodio (Schweiz). Der leitende Gedanke bei der Konstruktion des Flammenbogenofens war der, eine möglichst einfache Ausführung zu finden für Lichtbögen von großem Energieverbrauch von 1000 und mehr *kW*, welche die größte Betriebssicherheit gewährt und sich zugleich an bestehende Drehstromnetze anschließen läßt. Dieser Gedanke wurde von dem Erfinder in glücklicher Weise gelöst und ist hauptsächlich in den *D. R. P.* 268 410, 316 349 niedergelegt. (Eine gewisse Ähnlichkeit damit zeigt der Ofen nach *D. R. P.* 266 117 der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE G. M. B. H., Berlin, und F. ROTHE.)

· In einem zylinderförmigen Kessel *O* (Abb. 22) sind 3 wassergekühlte Elektroden *E* mit eisernem Elektrodenkopf isoliert eingebaut, zwischen welchen durch Kurzschluß ein Flammenbogen gebildet wird, welcher zwischen den Elektroden bei richtiger Regulierung gewissermaßen als Flammenball weiterbrennt. Der Ofenkessel *O* ist mit feuerfesten Steinen ausgemauert. Die zu verbrennende Luft wird durch die Drüsen *L* tangential eingeblasen, streicht zunächst an der Ofenwand vorbei, diese dabei kühlend, und bewegt sich dann wirbelförmig durch den Flammenball, um diesen im Zentrum

an der heißesten Stelle zu verlassen. Sie wird nunmehr in ein doppelwandiges, wassergekühltes Rohr *A* gepreßt, welches sie mit einer Geschwindigkeit von mehreren hundert *m* in der Sekunde durchströmt, wobei eine ganz überraschende Abschreckung der Gase erreicht wird (*D. R. P.* 316 349). Nach dem Verlassen der „technischen Capillare" *A* gelangen die Gase in einen Röhrenkessel *D* zur weiteren Abkühlung und Ausnutzung der Wärme. Die Ofenkonstruktion ist also den Ergebnissen der NERNSTschen Versuche (s. S. 24) angepaßt. Die Konstruktion der Capillare machte große Schwierigkeiten und glückte erst nach langwierigen Versuchen. Die Öfen haben bei 1000 *kW* einen Durchmesser von etwa 2 *m* bei 1 *m* Höhe, bei 3000–3500 *kW* einen Durchmesser von 4 *m* bei etwa 2–3 *m* Höhe.

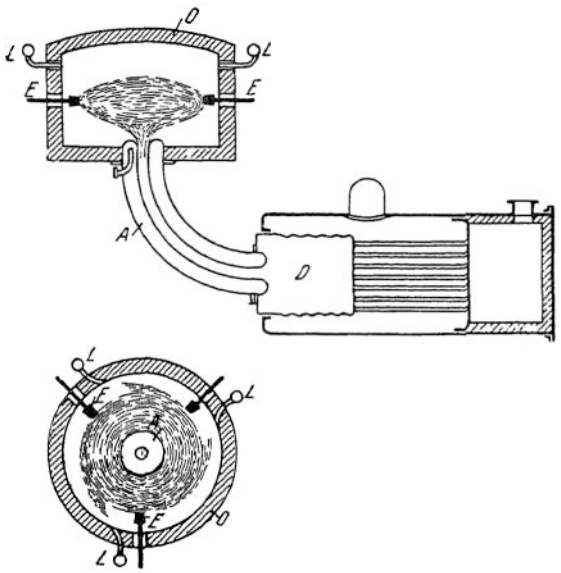


Abb. 22. Schnitt durch den Stickstoffverbrennungsofen nach SIEBERT der NITRUM A.-G.

Der Erfolg der Abschreckungsvorrichtung zur Abkühlung der Gase, welche ein Einfrieren der bei der Flammenbogentemperatur erreichten *NO*-Konzentration ermöglicht, ist technisch wertvoll, da dadurch die Einrichtungen zur weiteren Verarbeitung und zur Herstellung von Salpetersäure bedeutend vereinfacht werden. Man erreicht leicht eine Konzentration von 3–3,5 % *NO*. Außerdem hat der Ofen den Vorteil, daß er vollkommen eisenummantelt ist, gut abgedichtet werden kann und sich besonders zu dem von der NITRUM A.-G. in größtem Maßstab durchgeführten Betrieb dieser Anlagen mit einem hälftigen Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch eignet.

Abb. 23 gibt eine Ansicht der bei der ELEKTRO-NITRUM A.-G. in Rhina (Baden) 1915 aufgestellten Ofenanlage mit einer Kapazität von 3000–3500 *kW* pro Ofen, die noch im Betrieb ist. Nach dem Verfahren sind 3 Anlagen errichtet worden, u. zw. außer der Fabrik in Bodio mit 9000 *kW* eine Anlage in Rhina mit 13 000 *kW* und in Zschornewitz mit 33 000 *kW*. Außer der hohen Konzentration und Ausbeute an Salpetersäure pro *kWh* zeichnet sich der Ofen durch große Betriebsicherheit aus. Zahlreiche Aggregate haben eine vieljährige Betriebsdauer hinter sich, ohne wesentliche Reparaturen.

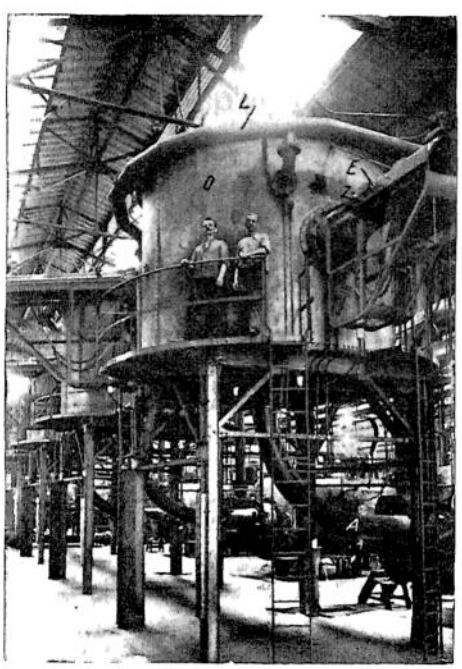


Abb. 23. Stickstoffverbrennungsofen nach SIEBERT der NITRUM A.-G.
O Ofen; *L* Luftzuführung; *E* Elektrode; *A* Capillare.

Ein weiterer von der NITRUM A.-G. erzielter Fortschritt ist ihr Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Stickstofftetroxyd (N_2O_4) aus den Ofengasen. SIEBERT ging von Anfang an von dem Gedanken aus, die dünnen, im elektrischen Ofen erhaltenen Gase zunächst zu konzentrieren und das dann erhaltene *konz.* N_2O_4 auf Salpetersäure zu verarbeiten. Dieser Prozeß wurde bei den ersten Versuchen in der Weise ausgeführt, daß die nitrosen Gase mit Magnesium- und Zinkoxyd in Berührung gebracht wurden unter Bildung von Magnesium- bzw. Zinknitrat und -nitrit. Das erhaltene Salz wurde in eisernen Retorten auf 400–500°

erhitzt und so *konz.* Stickoxydgas erhalten, dessen Verarbeitung auf handelsfähige Salpetersäure leicht erfolgen konnte. Diese Versuche wurden jedoch wegen der außerordentlich lästigen Staubbildung bei der Zersetzung der Nitrate und Nitrite wieder verlassen und die direkte Kondensation des im Flammenbogen gebildeten Stickoxyds durch Tiefkühlung durchgearbeitet, welches Verfahren dann in den obenerwähnten Anlagen in großem Maßstabe zur Ausführung gekommen ist. Nachstehende Abb. 24 gibt schematisch den dabei durchgeführten Arbeitsprozeß wieder.

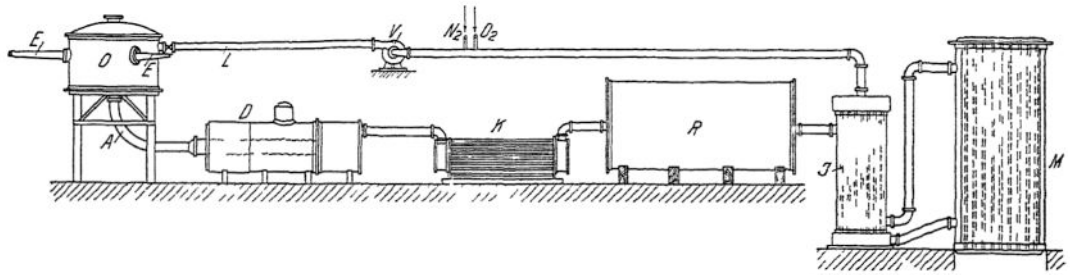


Abb 24 Schema der Stickstofftetroxydgewinnung durch Luftverbrennung nach SIEBERT der NITRUM A.-G.

Die Gase gelangen aus dem Ofen *O* in den Dampfkessel *D*, welchen sie mit etwa 300° verlassen. In einem besonders konstruierten Kühler *K* werden sie sodann auf etwa + 40° abgekühlt und in einen Oxydationsraum *R* zur Umwandlung des *NO* in NO_2 übergeführt. Darnach gelangen sie durch einen Gegenstromkühler *I* in den NO_2-Kondensator *M*, in welchem sich das NO_2 in Form von Stickstofftetroxyd, N_2O_4, an Kühlrohren, welche bis auf −70° abgekühlt werden, in Form von Schnee abscheidet. Die Restgase werden durch den Gegenstromkühler *I* unter Ausnutzung ihrer Kälte dem Ventilator *V* und dem Ofen *O* wieder zugeführt. Das durch die Abscheidung des N_2O_4 den Gasen entzogene Quantum Stickstoff und Sauerstoff wird in reiner Form dem Gasstrom wieder bei N_2 und O_2 zugeführt, in welchem eine Konzentration von je 50% N_2 und O_2 aufrechterhalten wird. Hierdurch erreicht man eine um 25% höhere Ausbeute an Salpetersäure pro *kWh*, so daß mit dem beschriebenen Ofen 80 *g* HNO_3 pro *kWh* erzeugt werden.

Die zur Kühlung der Gase erforderliche Kälte wird in besonders konstruierten Kältemaschinen, mit Athan als Arbeitsgas betrieben, erzeugt und mit Hilfe eines bei diesen Temperaturen noch flüssigen Kohlenwasserstoffs auf die eisernen Kondensatoren *M* (Abb 24) übertragen. Bei Undichtigkeiten dieser Kühler kann sich daher eine Mischung von Stickstofftetroxyd und Kohlenwasserstoff bilden, welche unter gewissen Bedingungen explosive Eigenschaften annehmen kann und infolgedessen in allen Fällen möglichst bald unschädlich gemacht werden muß. Ein solcher unglücklicher Zufall führte bei der Anlage Zschornewitz im Jahre 1917 zu einer großen Explosion, durch die ein Teil der Anlage zerstört wurde. Ebenso wurde im Jahre 1921 die Anlage in Bodio durch eine Explosion zerstört (*Ztschr. angew. Chem.* **35**, 117 [1922]; RASCHIG, Über die Explosionen in Zschornewitz und Bodio). Es ist bisher nicht gelungen, durch Verwendung einer anderen Flüssigkeit oder eines inerten Gases als Kältetrager jede Explosionsgefahr auszuschließen.

Das aus den Kondensatoren nach dem Auftauen abgelassene Stickstoffdioxyd hat einen Gehalt von 98% NO_2, läßt sich ohne Gefahr in eisernen Kesseln aufbewahren und in schmiedeeisernen Gefäßen versenden (BADERMANN, *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **1914**, 326). Auch der Transport auf der Eisenbahn ist in eisernen Flaschen und Kesselwagen zugelassen. Man kann es mit Leichtigkeit ohne Druck auf 70—80%ige Salpetersäure verarbeiten. Die Reaktion wird in sehr kleinen Türmen in der Weise ausgeführt, daß man das NO_2 im Gegenstrom mit Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre zusammenbringt. Die Bildung der Salpetersäure erfolgt hierbei quantitativ und außerordentlich schnell (*D. R. P.* 220539). Jedoch muß dafür Sorge getragen werden, daß die Reaktionswärme abgeführt wird, da sonst eine sehr starke und schädliche Erhitzung der Apparate eintritt. Die hierbei erzeugte Salpetersäure mit einem Hochstgehalt von 70—80% HNO_3 kann nun nach dem *D. R. P.* 231546 durch Zusatz von NO_2 und Einwirkung von elektrolytisch erzeugtem Sauerstoff direkt in 100%ige HNO_3 verwandelt werden. Außerdem gelingt es auch nach dem *D. R. P.* 249329, ohne elektrolytischen Sauerstoff unter bestimmten Bedingungen mit gewöhnlichem gasförmigen Sauerstoff zu hochprozentiger Salpetersäure zu gelangen. Die Durchführung des NO_2-Verfahrens

bei der elektrischen Luftverbrennung erfordert einen nicht unerheblichen Kraftaufwand für die Erzeugung der erforderlichen tiefen Temperaturen und eignet sich infolgedessen nur für Anlagen mit billigen Wasserkräften.

Zur Umgehung der obenerwähnten Explosionsgefahren wurden 1919 neue Versuche aufgenommen, um auch bei Ausführung des Kreisprozesses mit hälftigem Sauerstoff- und Stickstoff-Gemisch eine wässerige Absorption der nitrosen Gase durchzuführen, welche in diesem Falle dadurch erschwert ist, daß die aus den Absorptionsapparaten in den elektrischen Ofen zurückgeführten Stickstoffsauerstoffgase feucht sind und infolgedessen zur Salpetersäurebildung neigen, welche die eisernen Apparate angreift.

Die Schwierigkeiten konnten dadurch überwunden werden, daß die Absorption der etwa 3% igen Stickoxydgase bei niedriger Temperatur und künstlicher Kühlung auf etwa -5 bis -15^0 durchgeführt wurde, wobei sowohl durch den hohen Sauerstoffgehalt der Gase beim Kreislaufverfahren wie durch die tiefe Temperatur die Oxydation des NO zu NO_2 und HNO_3 sehr beschleunigt wird. Der Gesamtabsorptionsraum einer für diese Verhältnisse konstruierten Turmanlage ist nur ein Bruchteil desjenigen, der bei dem z. B. in Norwegen üblichen Verfahren erforderlich ist. Außerdem gelingt es bei der niedrigen Temperatur, direkt eine Säure von 36—38° *Bé* zu erzeugen, die Stickoxyde zu 97% zu absorbieren und die Restgase in die Lichtbogenöfen zurückzuleiten, da sie durch die Absorption in der Kälte weitgehend von Wasserdampf befreit sind, der sonst in den elektrischen Öfen schädlich wirken würde. Diese Vorteile der Absorption von Stickoxyden bei tiefer Temperatur sind auch bei der Gewinnung von Salpetersäure über die Ammoniakverbrennung von Bedeutung geworden.

In Rhina wird die erzeugte Salpetersäure teilweise durch Konzentration mittels Schwefelsäure auf 96—98%ige Salpetersäure verstärkt. Bei einem Aufwand an elektrischer Energie von etwa 60 *kWh* pro 1 *kg* Stickstoff in Form von Salpetersäure kann bei den heutigen Preisen für Stickstoffprodukte und den Strompreisen in Deutschland der Betrieb einer solchen Anlage nur dann wirtschaftlich sein, wenn Überschußenergie eines großen Elektrizitätsversorgungsnetzes, nicht aber konstante Kraft verbraucht wird. Rhina bezieht deshalb nur diejenige Elektrizitätsmenge, die in dem großen Absatzgebiet der oberrheinischen Wasserkraftanlagen nicht anderweitig verwertet werden kann, also bei Nichtbetrieb der Salpetersäureanlage unausgenutzt verlorengehen würde. Der Betrieb der chemischen Fabrik paßt sich den in der Zentrale noch zur Verfügung stehenden Energiemengen vollständig an, was dadurch ermöglicht wird, daß die Lichtbogenöfen von 1000—3500 *kW* — Gesamtbelastung etwa 14 000 *kW* — regulierbar sind und sich in wenigen Minuten ein- und ausschalten lassen. Diese Stromlieferung kann naturgemäß zu einem niedrigeren Preis verrechnet werden, da sie eine fast vollständige Ausnutzung der Maschinenleistung ermöglicht, so daß die elektrothermische Erzeugung der Salpetersäure trotz der veränderten Verhältnisse heute noch wirtschaftlich möglich ist.

Andere Methoden für Stickoxydgewinnung.

Außer der Verbrennung im Flammenbogen läßt sich der Luftstickstoff auch durch stille elektrische Entladungen und in Explosionsmaschinen auswerten. Daß Stickoxyd auf letzterem Wege herzustellen ist, hat der Versuch BUNSENS mit Knallgasexplosionen bewiesen. Die rein thermische Erzeugung von Stickoxyden durch hohes Erhitzen ist in vielen Patenten unter anderen von BRÜNLER und KETTLER (*D. R. P.* 205 351); *BASF* (*D. R. P.* 219 494); GEWERKSCHAFT LOTHRINGEN und KELTING (*D. R. P.* 314 948 und 325 800) beschrieben. Eine Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur findet sich in LUNGE-WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig **1930**, und in den Fortschrittsberichten von *Bräuer-D'Ans*. Hier sei nur folgendes erwähnt.

Verfahren von HÄUSSER. Ihm liegt der Gedanke zugrunde (*D. R. P.* 216 518, 218 813, 232 569; *V. B. G.* **1905**, 84, 295; **1906**, 85, 37; *E. P.* 12401 [1906]; *E. P.* 13989 [1907]; *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 341 [1906]; **23**, 228 [1910]), Luft im Überschuß mit Brenngasen, z. B. Leucht-, Kraft- oder Generatorwassergas, nach vorhergegangener adiabatischer Kompression zur Explosion zu bringen, durch darauffolgendes Einspritzen von Kühlwasser in einen andern Raum die dahin eintretenden NO-Gase zu kühlen, unter Ausnutzung ihre Arbeitsleistung expandieren zu lassen und nun zu oxydieren und aufzulösen. Das an und für sich interessante Verfahren liefert nur geringe *Vol-% NO*; es kann nach den Untersuchungen von NERNST (s. S. 24) auch nur sehr geringe NO-Konzentrationen liefern, da die angewandte Temperatur höchstens 2000° betragen kann. Die NO-Konzentration erreicht in der Tat nur 0,27—0,39% NO, nimmt aber auffallenderweise mit der Größe der Explosionsbombe zu und übersteigt die errechnete Zahl (vgl. auch die Kontroverse HABER-HÄUSSER, *Chem.-Ztg.* **37**, 584, 635, 711, 769 [1913]). Das Verfahren ist von O. DOBBELSTEIN (*Glückauf* **1912**, 289) beschrieben. Über Laboratoriumsversuche berichtet HÄUSSER selbst: Neue Versuche über die Stickstoffverbrennung in explodierenden Gasgemischen (Mitteilungen über Forschungsarbeiten 1913, Heft 133) und Luftsalpetersäure mittels Gasexplosionen in *Stahl u. Eisen* **41**, 956 [1921].

Konzentration verdünnter Salpetersäure.

Die Ammoniakoxydation und die Luftverbrennung im elektrischen Lichtbogen liefern direkt nur Salpetersäure mittlerer Konzentration (normalerweise bis zu 50%). Der weitaus größte Teil dieser Säure wird in dieser Konzentration direkt auf Nitrate, insbesondere die nitrathaltigen Düngesalze, verarbeitet. Ein kleiner Teil der erzeugten Salpetersäure wird zur weiteren Verwendung in der Technik (Farbenfabrikation, Sprengstoffindustrie, Kunstseide u. s. w.) in hochkonzentrierter Form benötigt und muß daher konzentriert werden. Die Herstellung fester Nitrate (insbesondere $NaNO_3$) aus verdünnter Salpetersäure und deren Zersetzung mit Schwefelsäure zur Gewinnung konzentrierter Salpetersäure wurde zwar im Krieg 1914—1918 von den Mittelmächten in größtem Maßstabe ausgeführt, ist aber unter den gegenwärtigen Verhältnissen nicht wirtschaftlich und daher aus der Technik vollkommen verschwunden. Die Situation ist sogar so, daß selbst die Zersetzung der natürlich vorkommenden Nitrate (Chilesalpeter) mittels Schwefelsäure zur Gewinnung *konz.* Salpetersäure nicht mehr wirtschaftlich ist und daher in Europa fast völlig aufgegeben ist und auch in Amerika stark zurückgeht. Trotzdem soll über dieses Verfahren als das älteste technische Salpetersäuregewinnungsverfahren in einem besonderen Abschnitt (s. S. 40) das Wichtigste berichtet werden.

Das Gemisch von Salpetersäure und Wasser hat bekanntermaßen ein Siedepunktmaximum von 121° bei einer Zusammensetzung von 68% HNO_3 und 32% H_2O unter Atmosphärendruck. Die zum Siedepunktmaximum gehörige Säurekonzentration verschiebt sich mit wechselndem Druck (Verminderung oder Erhöhung) nur wenig nach unten und oben. Es ist daher durch Destillation oder Dephlegmation nicht möglich, hochkonzentrierte Salpetersäure herzustellen. Immerhin kann dieses Verhalten der Salpetersäure zur Vorkonzentration dünner Salpetersäure benutzt werden.

Die eigentliche Hochkonzentration der Salpetersäure wird technisch entweder mit wasserentziehenden Mitteln (insbesondere Schwefelsäure) oder durch Behandeln mit konzentriertem NO_2 und Sauerstoff durchgeführt. Das technisch am weitesten verbreitete Verfahren ist die Konzentration mittels Schwefelsäure.

Seite 18 und 31 wurde schon die Vorkonzentration dünner Salpetersäure mittels heißer nitroser Gase erwähnt, wobei Konzentrationen bis zu 50 bzw. 60% erreicht werden sollen. Der für die Salpetersäureanlage in Patsch angegebene Wert von 50%, der wohl einer längeren Betriebserfahrung entspricht, stellt vermutlich einen wirtschaftlich erreichbaren Wert dar. Ähnliche Vorschläge werden in dem *A. P.* 1 314 485 von DAVIS und in dem *F. P.* 495 175 von KALTENBACH gemacht. Diese Vorschläge haben den Nachteil, daß nur ein Teil der gesamten in die Vorkonzentrationsapparatur eingeführten Salpetersäure tatsächlich in höherer Konzentration erhalten wird, während ein anderer nicht unerheblicher Teil mit dem Wasserdampf und dem inerten Gas zusammen entweicht und von neuem als dünne Säure kondensiert werden muß. Es wurde daher auch eine technische Durchführung der von GALLE (*Ztschr. angew. Chem.* **34**, 173 [1921]) und CARPENTER und BABOR (*Chem. metallurg. Engin.* **26**, 443 [1922]; **27**, 121 [1922]) ausführlicher besprochenen fraktionierten Destillation von verdünnter Salpetersäure unternommen. FRISCHER vermeidet die beim Verdampfen dünner Salpetersäure auftretenden Materialschwierigkeiten nach *D. R. P.* 304 305 (*E. P.* 137 834; *F. P.* 519 530; *Schweiz. P.* 87383) in der Weise, daß er die verdünnte Säure in eine Flüssigkeit von hohem Siedepunkt einlaufen läßt, deren Temperatur über dem Siedepunkt der zu verdampfenden HNO_3 gehalten wird, z. B. *konz.* H_3PO_4, H_2SO_4, Arsensäure, *konz.* Salzlösungen, geschmolzene Salze und Salzgemische u. s. w. Die Dämpfe werden fraktioniert kondensiert und zum Vorwärmen frischer verdünnter Säure verwendet. Die *BASF* macht in *D. R. P.* 335 762 einen ähnlichen Vorschlag zum Verdampfen dünner Salpetersäure, indem sie diese auf überhitzte Heizflächen auftreffen läßt, die durch das LEIDENFROSTsche Phänomen vor der Korrosion geschützt bleiben. Die

NORSK HYDRO beschreibt in *Norw. P.* 23420 (*F. P.* 463 859) die Vorkonzentration in mehreren Stufen mit einem oder mehreren Dephlegmatoren auf 40, 50 und 60 bis 68%. In der *D. P. a.* N 28061 wird eine Ausführung der Vorkonzentration unter vermindertem Druck ebenfalls in mehreren Stufen geschildert. TITLESTAD gibt in *Chem. metallurg. Engin.* **29**, 917 [1923] eine kurze Beschreibung des Konzentrationsverfahrens der NORSK HYDRO, der auch das Fabrikationsschema, Abb. 25, entnommen ist: Die schwache Säure mit 25—30% HNO_3 wird in der Mitte der Dephlegmationskolonne *A* aufgegeben und fließt durch die Kolonne in den Ferrosiliciumverdampfer *B*. Der Verdampfer besteht aus 3 oder 4 parallel geschalteten Einheiten. Der Dampf von den Verdampfern geht im Gegenstrom zur schwachen Säure rückwärts durch die Dephlegmationskolonne, an deren oberem Ende ganz wenig Wasser aufgegeben wird, um die letzten Spuren Säure zurückzuhalten. Der Dampf entweicht praktisch frei von Säure und wird kondensiert. Die Salpetersäure erreicht eine Konzentration von 55 bis 60%.

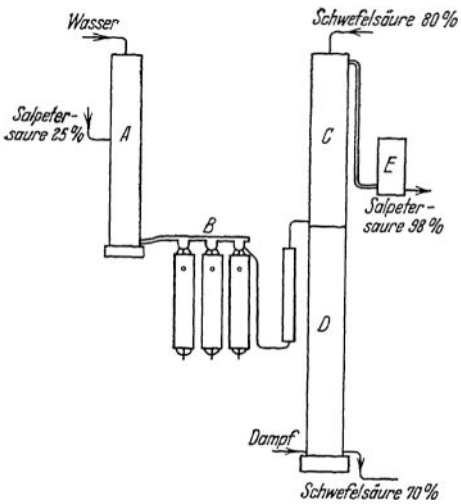


Abb. 25. Schematische Darstellung einer Salpetersäurekonzentrationsanlage der NORSK HYDROELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB.

Die weiteren Teile der Skizze (Abb. 25) stellen die Hochkonzentration der Salpetersäure mittels Schwefelsäure dar, u. zw. in einer Form, wie sie heute in der Technik ganz allgemein üblich ist. Die Destillation von einzelnen Chargen des Gemisches von dünner Salpetersäure mit starker Schwefelsäure ist vollständig verlassen. Überall sind kontinuierlich arbeitende Apparaturen der angedeuteten Art im Gebrauch. Die Anordnung in der Skizze entspricht dem Vorschlag von PAULING im *Ö. P.* 48816. Hier wird ein Verfahren beschrieben zum Konzentrieren wässeriger Salpetersäure mit Hilfe eines geeigneten Trockenmittels, z. B. Schwefelsäure, im Gegenstrom mit Wasserdampf, heißer, wasserdampfhaltiger Luft u. s. w., dadurch gekennzeichnet, daß das Trockenmittel (z. B. die Schwefelsäure) am Anfang des Gegenstromweges und die Salpetersäure an einer im Sinne des Flüssigkeitsweges weiter hinten liegenden Stelle des Gegenstromweges eingeführt wird. Dieses Patent stellt eine Variation des *D. R. P.* 257 809 von PAULING dar, in dem zur Beheizung eines Gegenstromapparates das Einblasen von Wasserdampf oder stark wasserdampfhaltigen Gasen vorgeschlagen wird, auf den ein Gemisch von dünner Salpetersäure und starker Schwefelsäure aufgegeben wird zur Gewinnung *konz.* Salpetersäure. Dieses *D. R. P.* 257 809 ist das grundlegende Patent von PAULING, in dem zum erstenmal hochkonzentrierte Salpetersäure aus einem Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser-Gemisch erzeugt wird in einem Gegenstromapparat unter Verwendung von direkt eingeblasenem Wasserdampf als Heizmittel. Die technische Ausführung des Konzentrationsverfahrens von PAULING nach *Ö. P.* 48816 erfolgt nach TITLESTAD (l. c.) unter Bezugnahme auf Abb. 25 folgendermaßen: Die (ev. vorkonzentrierte) Salpetersäure wird in die sog. Denitrierkolonne *D* eingeführt, an deren oberes Ende eine Trockenkolonne *C* sich anschließt. Diese wird mit Schwefelsäure von ungefähr 80% berieselt. Am Boden der Denitrierkolonne wird Dampf eingeführt. Die Salpetersäuredämpfe, welche am oberen Ende der Trockenkolonne entweichen, strömen der im Kühler *E* kondensierten Säure entgegen. Nach Kühlung wird eine Säure von 98 bis 99% erhalten, die meist wasserhell und praktisch frei von nitrosen Gasen ist. Hier wird von dem in den *D. R. P.* 104 357 und 105 704 (*F. P.* 271 025 und *A. P.* 603 402) von SKOGLUND beschriebenen Verfahren Gebrauch gemacht, nach dem eine

von nitrosen Gasen und anderen Verunreinigungen freie hochkonzentrierte Salpetersäure erhalten wird, indem man die Salpetersäuredämpfe der kondensierten Säure in einem unter dem Kondensator angeordneten Türmchen entgegenführt, wodurch die flüchtigen Verunreinigungen (insbesondere NO_2) ausgeblasen werden. Unterläßt man dieses Ausblasen der Säure, so erhält man rote rauchende Salpetersäure, die umsomehr freie nitrose Gase enthält, je höher die Destillationstemperatur gehalten wird und je stärker die zur Konzentration verwendete Schwefelsäure ist. Rote rauchende Salpetersäure kann auch erhalten werden durch Absorption von NO_2 in *konz.* Salpetersäure. Diese Säure ist technisch von ganz untergeordneter Bedeutung.

Das Konzentrationsverfahren von PAULING verbindet mit dem Vorteil der leichten Wärmeübertragung auf kleinstem Raum den wirtschaftlichen Nachteil, daß der gesamte Wasserdampf, der lediglich zum Heizen dient, von der Schwefelsäure aufgenommen wird und daraus wieder verdampft werden muß, sofern keine Verwendungsmöglichkeit für die etwa 70%ige Schwefelsäure besteht. Da die Verdampfungskosten für Wasser aus Schwefelsäure-Wasser-Gemischen umso höher werden, je konzentrierter die Schwefelsäure wird (s. Schwefelsäure), versucht PAULING nach *D. R. P.* 274165 mit 80%iger Schwefelsäure auszukommen, indem er dem Gemisch von Schwefelsäure und dünner Salpetersäure einen Teil der gewonnenen hochkonzentrierten Salpetersäure wieder zufügt (*A. P.* 1079541; *E. P* 18113; *F. P.* 463859). Ferner schlägt er im *D. R. P.* 305553 ein Erhitzen der eingeführten Schwefelsäure und Salpetersäure, jede für sich oder im Gemisch, vor. Dabei soll allerdings die *konz.* Salpetersäure mit Luft abgetrieben werden, was natürlich die Kondensation der Säure bedeutend erschwert.

Zur Vermeidung der Verdünnung der Schwefelsäure durch Kondensation des Heizdampfes werden im wesentlichen drei verschiedene Vorschläge gemacht: Zufuhr der Wärme von außen durch Heizflächen, Einführung der verdünnten Salpetersäure in Dampfform und Verbindung der Salpetersäurekonzentration mit der Schwefelsäurekonzentration. Die Heizung des Destillationsturms mit heißen, stickoxydhaltigen Ofengasen gleichzeitig von außen und innen wird in den *D. R. P.* 233031 und 236341 von SWEDISH NITRIC SYNDICATS beschrieben. *Bayer* läßt nach *D. R. P.* 297901 das Gemisch von verdünnter Salpetersäure mit Schwefelsäure durch einen Rieselturm laufen und dann durch eine von außen geheizte flache Pfanne derart, daß die in der Pfanne entwickelten Dämpfe dem Gemisch im Turm entgegenziehen. Die Schwefelsäure fließt aus der Pfanne salpetersäurefrei mit 70% H_2SO_4 ab. STRZODA gibt in den *D. R. P.* 366158 und 368466 eine ausführliche Beschreibung seines Salpetersäure-Konzentrationsverfahrens, wobei er als Wärmequelle die Heizgase der Schwefelsäurekonzentration benutzt und als Konzentrationsapparatur ein System von horizontal gelagerten, von außen geheizten Röhren, wie er sie auch zur Schwefelsäurekonzentration benutzt, verwendet. Beide Prozesse sind räumlich so eng miteinander verbunden, daß die verdünnte, salpetersäurefreie Schwefelsäure direkt in die Konzentrationsapparatur fließt ohne jeden Wärmeverlust. FRISCHER gibt im *E. P.* 281691 an, daß er das wasserhaltige Säuregemisch in verschiedenen Stufen durch Außenheizung immer höher erhitzt, um dadurch Verluste durch HNO_3-Zersetzung zu vermeiden. Die Einführung der verdünnten Salpetersäure in Dampfform wird von der NORSK HYDRO in mehreren Patenten beschrieben. Im *Norw. P.* 22991 wird die Zufuhr der verdünnten Salpetersäure teils dampfförmig, teils flüssig vorgeschlagen. Nach *D. R. P.* 289745 (*A. P.* 1178888 und *F. P.* 500507) wird die dünne Salpetersäure als Gemisch von Dampf und Flüssigkeit zugeführt. Nach den *D. R. P.* 278867 (*F. P.* 494215 und *Norw. P.* 23153) und 305915 wird die dünne Salpetersäure vollständig verdampft und die Trocknung der Dämpfe mit mehr oder minder stark gekühlter Schwefelsäure allein oder zusammen mit *konz.* Salpetersäure durchgeführt. Eine Verbindung von Salpetersäure- und Schwefelsäure-

konzentration beschreibt BÜSCHING im *D. R. P.* 398 320. In eine Kolonne fließt oben das Gemisch von wässeriger Salpetersäure und *konz* Schwefelsäure ein; von unten steigen die Dämpfe von *konz.* Schwefelsäure auf, die in einem am Fuße der Kolonne angeordneten, gußeisernen Schwefelsäure-Konzentrations-Kessel entwickelt werden. Oben aus der Kolonne entweicht Dampf der *konz.* Salpetersäure; in ihrem mittleren Teile verdampft das durch die Salpetersäure eingebrachte Wasser durch die Wärme der von unten aufsteigenden Schwefelsäuredämpfe und wird hier als Dampf abgezogen, während unten *konz.* Schwefelsäure aus der Kolonne abfließt.

Drei wissenschaftliche Arbeiten über die Destillation von Salpetersäure-Schwefelsäure-Wasser-Gemischen seien hier erwähnt: von BERL und SAMTLEBEN, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 201, 206 [1922]; von PASCAL, *Chem. metallurg. Engin.* **25**, 1145 [1921] und von NISHIMURE, NISHIHARA und YUKI, *Journ. Chem. Ind.* **24**, 238 [1921]; *Chem. Abstracts* **16**, 1131 [1922].

Außer der *konz.* Schwefelsäure werden noch andere wasserbindende Mittel zur Konzentration von Salpetersäure erwähnt. So schlagen die *BASF* im *D. R. P.* 189 865 und 191 912 und WIELGOLASKI im *Norw. P.* 24601 Calcium- bzw. Magnesiumnitrat zur Trocknung von Salpetersäuredämpfen vor. BRAUER verwendet nach *D. R. P.* 222 680 Phosphorsäure oder Arsensäure oder Gemische beider als Trockenmittel. STOCKHOLMS SUPERFOSFAT beschreibt im *D. R. P.* 470 430 die Verwendung von Phosphorpentoxyd in Brikettform zur Konzentration von Salpetersäure. Die Wirkung all dieser Trockenmittel ist wesentlich schlechter als diejenige von *konz.* Schwefelsäure, wodurch der Vorteil ihrer leichteren Regenerierbarkeit aufgehoben wird.

Die Herstellung *konz.* Salpetersäure aus Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser (bzw. verdünnter Salpetersäure) hat die Beschaffung konzentrierter nitroser Gase (NO_2) zur Voraussetzung. Die billigste Quelle für Stickoxyde bilden in der Technik die Gase der Ammoniakoxydation bzw. des elektrischen Lichtbogens. Hier sind die Stickoxyde aber stark verdünnt und müssen daher erst konzentriert werden. Die NORSK HYDRO beschreibt die Lösung dieses Problems in verschiedenen Patenten. Im *A. P.* 1 236 662 wird die Herstellung von Eisen-, Blei- oder Zinknitrat aus verdünnter Salpetersäure und den entsprechenden Metalloxyden vorgeschlagen. Die trockenen Nitrate sollen durch Behandlung mit Heißdampf thermisch zersetzt werden. Das erhaltene NO_2 eignet sich ohne weiteres zur Herstellung *konz.* Salpetersäure mittels Sauerstoffs und Wasser. Nach *D. R. P.* 318 091 werden verdünnte nitrose Gase in etwa 90%iger Schwefelsäure absorbiert. In einem gußeisernen Kessel mit aufgesetztem Dephlegmationsturm wird 90—91%ige Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und die Absorptionssäure auf den Dephlegmationsturm aufgegeben. Durch die aufsteigenden, stark wasserhaltigen Dämpfe wird die Nitrosylschwefelsäure zerlegt und N_2O_3 frei gemacht, das in konzentrierter Form erhalten wird. Das *D. R. P.* 424 727 der NORSK HYDRO beschreibt die Absorption verdünnter nitroser Gase mittels gesättigter Lösungen von sekundären bzw. tertiären Alkaliphosphaten, aus denen nach dem Verdampfen des Wassers beim Schmelzen die nitrosen Gase in *konz.* Form gewonnen werden kann. Dabei werden die tertiären Phosphate regeneriert. Ein ähnliches Verfahren unter Verwendung von Gemischen von Phosphaten und Arseniaten beschreibt BERGFELD im *D. R. P.* 449 287. BONSFIELD und NOBELS EXPL. COMP. bringen im *E. P.* 131 642 ein Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Stickstoffdioxyd aus verdünnten Gasen durch Absorption in *konz.* Salpetersäure bei genügend tiefer Temperatur mit darauffolgender Destillation und Kondensation des Stickstoffdioxyds. Die Absorption wird in Rieseltürmen bei Temperaturen von 0^0 und weniger ausgeführt.

Die Vereinigung von NO_2, O_2 und Wasser zu *konz.* Salpetersäure erfolgt nach dem *D. R. P.* 225 706 von VIETINGHOFF-SCHEEL und dem *F. P.* 424 598 von LE NITROGÈNE unter Druck. Im *D. R. P.* 225 706 wird als Reaktionstemperatur 0^0 angegeben. *M. L. B.* reichern nach *D. R. P.* 249 328 verdünnte Salpetersäure mit NO_2

in Gasform oder als Flüssigkeit an und behandelt das Gemisch mit elementarem Sauerstoff. Nach *D. R. P.* 296809 (*E. P.* 4345; *F. P.* 510942; *Ö. P.* 79579) von *M. L. B.* soll wässeriger Salpetersäure so viel NO_2 zugeführt werden, daß Schichtenbildung eintritt, wobei zur Erhöhung des HNO_3-Gehalts noch Sauerstoff zugeführt werden kann. Von den beiden Schichten enthält die eine nur NO_2 und *konz.* Salpetersäure, während die andere eine Lösung von NO_2 in mehr oder weniger wasserhaltiger Salpetersäure ist. Die erste Schicht gibt nach Abdestillieren des NO_2 ohne weiteres *konz.* Salpetersäure, während die wasserhaltige Schicht nach Entfernen des NO_2 erst bei nachfolgendem Fraktionieren einen Teil der Säure als *konz.* Salpetersäure ergibt. Ein ähnliches Verfahren ist im *D. R. P.* 400241 (*A. P.* 1503259; *E. P.* 170840; *F. P.* 542174; *Schweiz. P.* 101394) von NORSK HYDRO beschrieben. Hier soll speziell die wasserhaltige Schicht, welche 80—90% ige Salpetersäure enthält, zur Gewinnung *konz.* Säure verwendet werden. Nach *D. R. P.* 372245 (*A. P.* 1338417; *E. P.* 120378; *F. P.* 491719; *Schweiz. P.* 89047) von NORSK HYDRO soll bei der Herstellung von *konz.* Salpetersäure das Gemisch von Stickoxyd, Wasser und Salpetersäure unter Druck bei etwa 70° durch mehrere hintereinander geschaltete Türme rieseln, während der Sauerstoff in den einzelnen Türmen im Gleichstrom mit der Flüssigkeit das ganze System im Gegenstrom passiert. Die LONZA-WERKE verwandeln nach dem *Schweiz. P.* 118714 Stickstofftetroxyd durch Behandeln mit ozonhaltigem Sauerstoff und Wasser in *konz.* Salpetersäure. FRANK und CARO kondensieren nach ihrem *E. P.* 337848 das Stickstofftetroxyd aus der Verbrennung von Ammoniak mit reinem Sauerstoff in 3 Phasen und erhalten dabei den gesamten Stickstoff in Form von reinem N_2O_4 und einer geringen Menge N_2O_4-haltiger Salpetersäure. Die Mischung dieser beiden Kondensate wird dann unter Druck mit Sauerstoff in 98% ige Salpetersäure verwandelt, so daß also das Ammoniak vollständig in hochprozentige Salpetersäure übergeführt werden kann. Auf das auf S. 33 beschriebene Verfahren der NITRUM-A.-G. zur Gewinnung von NO_2 und *konz.* Salpetersäure sei hier noch einmal hingewiesen.

Darstellung der Salpetersäure aus Abfallsäure. Diese erfolgt durch Denitrierung (s. Denitrieranlagen, Bd. **III**, S. 558). Sofern die Abfallsäuren keine Stoffe enthalten, die zu Störungen Anlaß geben (Sprengstoffe), kann die Denitrierung mit der Salpetersäurekonzentration zusammen erfolgen, indem die Abfallsäure je nach ihrer Konzentration mit der verdünnten Salpetersäure oder der *konz.* Schwefelsäure zusammen aufgegeben wird.

Chemisch reine Salpetersäure. Die *konz.* Salpetersäure der Technik enthält verschiedene Verunreinigungen infolge des Fabrikationsprozesses, nämlich hauptsächlich Schwefelsäure, wenig Chlor, Salze u. s. w. Um aus ihr chemisch reine Säure zu erhalten, wird sie im Vakuum destilliert, und die einzelnen Fraktionen werden für sich aufgefangen. Zuerst gehen Chlorverbindungen über, dann folgt eine reine Salpetersäure, die jedoch von Untersalpetersäure noch durch Einblasen von Luft befreit werden muß. Soll nur die Schwefelsäure entfernt werden, so kann dies nach *D. R. P.* 418428 der *BASF* durch Waschen des aus der Konzentrationskolonne kommenden Salpetersäuredampfes mit siedend heißer *konz.* Salpetersäure erfolgen.

Königswasser. Das Königswasser, aqua regis, hat seinen Namen davon, daß es im Gegensatz zu Salpetersäure den König der Metalle, nämlich Gold, löst. Es ist bereits im 8. Jahrhundert GEBER und im 15. Jahrhundert BASILIUS VALENTINUS bekannt gewesen und wurde von GLAUBER durch Destillation von Kochsalz mit Salpetersäure gewonnen. Man stellt es heute durch Mischung von 1 Tl. *konz.* Salpetersäure mit 3 Tl. *konz.* Salzsäure dar. Die Flüssigkeit nimmt allmählich gelbe, schließlich rotbraune Farbe an und weist einen eigentümlichen Geruch auf. Vermutlich enthält sie ein Chlorid der Untersalpetersäure und ein Chlorid der salpetrigen Säure. Durch Erhitzen entsteht freies Chlor; beim Einwirken auf Metalle entstehen die entsprechenden Chloride.

III. Darstellung durch Zersetzung von Nitraten.

A. Aus Natriumnitrat. Die Gewinnung von Salpetersäure durch Zersetzung von Nitraten ist in Deutschland aus der Technik völlig verschwunden, da nach dem Stickstoffbindungsverfahren umgekehrt die Nitrate aus Salpetersäure und den entsprechenden Basen (Carbonaten) hergestellt werden. Auch die Tatsache, daß man durch Zersetzung der Nitrate den größten Teil des Stickstoffs als *konz.* Salpetersäure gewinnen kann, während Ammoniakoxydation und Lichtbogenverfahren primär verdünnte Salpetersäure geben, die für manche Zwecke erst konzentriert werden muß, konnte diesen Weg nicht konkurrenzfähig erhalten. In Ländern mit wenig entwickelter Stickstoffindustrie, besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, wird das Verfahren noch ausgeführt, ist aber auch dort mit dem Vordringen der Bindung des Luftstickstoffs im Zurückgehen begriffen. Es ist das älteste technische Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure, die auf diese Weise am bequemsten aus Chilesalpeter mittels Schwefelsäure gewonnen werden konnte. Beim Erhitzen von Chilesalpeter mit Schwefelsäure bildet sich Salpetersäure und Natriumsulfat nach der Gleichung: $2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + Na_2SO_4$.

Jedoch gehört zur vollkommenen Reaktion höhere Temperatur, mit der ein teilweiser Zerfall der gebildeten Salpetersäure verbunden ist. Außerdem wird das Sulfat in einer schwer entfernbaren Form erhalten. Man nimmt deshalb in der Praxis einen Überschuß der Schwefelsäure von 20–30%, wodurch ein Gemisch von neutralem Sulfat und Bisulfat entsteht, welches in geschmolzenem Zustande abgezogen wird. Während also nach obiger Formel 85 Tl. Natronsalpeter 49 Tl. Schwefelsäure benötigen, also 100 Tl. 95%iger Natronsalpeter 57,6 Tl. Schwefelsäure, werden tatsächlich 80–90 Tl. Schwefelsäuremonohydrat in Stärke von 60° oder 66° angewendet. Die theoretische Ausbeute von 85 Tl. Natronsalpeter ergibt 63 Tl. Salpetersäure, von 100 also 74 Tl. oder, da der Chilesalpeter meist 5% Feuchtigkeit enthält, 70 Tl. Da das Bisulfat gewöhnlich in der Salzsäurefabrikation (s. Salzsäure) in großen Mengen verwendet wird, wird der Überschuß an Schwefelsäure von vielen Fabriken noch weiter erhöht, um die Zersetzung zu erleichtern. Sehr geeignet ist die Verwendung von salpetersäurehaltiger Abfallsäure, z. B. aus Nitrierprozessen.

Die Schwefelsäure wird in Stärke von 60–66° *Bé* genommen. Beim allmählichen Erhitzen entweichen zuerst die Verunreinigungen des Salpeters, wie Chlor, dieses meist als Nitrosylchlorid. Bis 100° entsteht, falls *konz.* Schwefelsäure genommen wird, hauptsächlich Salpetersäure in *konz.* Form, da sie einen niedrigen Siedepunkt hat. Bei weiterem Erhitzen tritt ihre teilweise Zersetzung in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser ein. Jod entweicht im späteren Stadium. Die Destillation geht mit Schäumen vor sich, sowohl im ersten wie im zweiten Teil. In letzterem rührt das Schäumen von der teilweisen Zersetzung des Bisulfats in Pyrosulfat und Wasser her; auch trägt hierzu der Zerfall der entstehenden verdünnten Salpetersäure in Wasser und Salpetersäuremonohydrat bei, da dieses einen niedrigeren Siedepunkt hat als die verdünnte Salpetersäure.

Volney (*Journ. Chem. Ind.* **1901**, 1190) hat die Destillation des Gemisches von Natronsalpeter und Schwefelsäure eingehend untersucht, u. zw. sowohl bei gewöhnlichem Druck als unter Vakuum. Er hat hierbei gefunden, daß im letzteren Falle auch die Bildungstemperatur heruntergedrückt wird. Das Schäumen tritt bei Verwendung von 60grädiger Schwefelsäure in geringerem Maße ein als bei *konz.* Immerhin muß im Zersetzungsgefäß genügend Steigraum für den sich bildenden Schaum (etwa $^2/_3$ des Gesamtraums) vorgesehen werden, damit der Schaum nicht in die Kondensationsvorrichtung gelangt. Durch Zusatz der gewöhnlich neben der *konz.* Salpetersäure sich ergebenden dünnen Säure läßt sich das Schäumen verhindern, günstiger wirkt *konz.* Salpetersäure (s. *D. R. P.* 300 712). Claessen (*D. R. P.* 287 795) erzielt eine ruhige, gleichmäßige Destillation, indem er aus Salpeter 2–3 *cm* lange Briketts herstellt, denen er am besten ein wenig Schwefelsäure oder Bisulfat zusetzt. Hierdurch wird die schädliche Einwirkung der Salpeterklumpen sowie das Anschmelzen oder Sintern an der heißen Retortenwandung vermieden.

Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches entstehen je nach der Temperatur verschiedenartige Kondensate. Da das Wasser der Salpetersäure aus der Schwefelsäure stammt — soweit nicht die Feuchtigkeit des angewandten Natronsalpeters zu be-

rücksichtigen ist —, ist es klar, daß umso stärkere Salpetersäure entsteht, je stärkere Schwefelsäure genommen wird. Es ist jedoch nicht möglich, in dieser Weise 100%ige Salpetersäure zu erhalten, da stets mehr oder weniger Zersetzung eintritt.

Die Kondensation hat auf die in den verschiedenen Phasen des Destillationsprozesses entstehenden Dämpfe und Gase Rücksicht zu nehmen. Es werden daher meist verschiedene Salpetersäureentnahmestellen angebracht und die Gase und ihre Kondensate in entsprechender Weise geleitet. Die Gase treten in die Kühlvorrichtung, meist eine Steinzeugkühlschlange von verhältnismäßig großem lichten Durchmesser, die in einem Holzbottich gelagert ist. Hieran schließen sich Tourills, welche reihenartig miteinander verbunden sind. Hierfür werden vielfach die CELLARIUS-Tourills (Bd. **III**, 118) in der Ausführung mit gekrümmtem Boden verwendet. Durch besondere Standrohre zwischen den Übergangsbögen wird die Kühlfläche vergrößert. Die Steinzeug-Rohre und -Kühler sind in den letzten Jahren durch Quarzglas, Aluminium und Siliciumeisen ersetzt worden. Während von Quarzglas nur verhältnismäßig geringe Durchmesser herstellbar sind, ist man bei Aluminium und den Eisenlegierungen zu ziemlich beträchtlichen Dimensionen übergegangen. Die Eisenlegierungen enthalten 14—18% Silicium (Bd. **IV**, 177 ff.); sie sind sehr hart und daher nur mittels Schleifens zu bearbeiten, können also weder gebohrt noch gehobelt werden und zerspringen beim Schlag, Stoßen oder Fallen. Die Rohrleitungen werden daher mit konischen Flanschen versehen und diese mit übergestülpten Schellen aneinandergepreßt. In dieser Weise sind die Kühlanlagen für die Salpetersäuredämpfe in großen Mengen hergestellt worden. Ebenso ist die Legierung V2A (Bd. **IV**, 179 ff.[1]) gegen Salpetersäure aller Konzentrationen beständig.

Die Kühlung wurde früher allein durch Luft bewirkt, wahrscheinlich weil man Bedenken trug, das Steinzeugmaterial zu stark zu beanspruchen. Man legt heute Wert darauf, die Gase möglichst schnell abzukühlen, jedoch nur auf solche Temperatur, daß darin die Chlorverbindungen sowie die niedrigen Stickoxyde nicht gelöst werden, und überdies Luft einzuführen, um diese Stickoxyde zu oxydieren und als *konz.* Salpetersäure zu gewinnen. Die Luftzuführung erfolgt nach GUTTMANN unmittelbar nach dem Austritt aus der Retorte nach entsprechender Anwärmung z. B. durch Ansaugung. Wird hierzu ein Injektor angewandt, so dient er gleichzeitig zur Förderung der Gasbewegung, d. h. zur Hervorbringung eines Unterdrucks in der Retorte und eines Überdrucks in der Kondensation. Die sich kondensierende Salpetersäure wird der Einwirkung der Gase nach Möglichkeit entzogen.

Die mit der chargenweisen Darstellung der Salpetersäure verbundenen Mängel haben viele Erfinder angeregt, den Prozeß kontinuierlich zu gestalten und somit Anlage-, Bedienungs- und Feuerungskosten zu vermindern und die Kondensation zu vereinfachen. Das technisch wichtigste dieser Verfahren ist dasjenige der *BASF* nach *D. R. P.* 227 377. Einen Übergang von den periodischen zu den kontinuierlichen Verfahren bildet das Verfahren der RHENANIA und UEBEL (*D. R. P.* 106 962 und 127 647).

Folgende 6 Verfahren haben sich im Lauf der Zeit hauptsächlich herausgebildet: *Griesheim*, GUTTMANN, VALENTINER, UEBEL, FRISCHER und *BASF*.

1. *Griesheimer* Verfahren. Nach *D. R. P.* 59099 beruht es darauf, daß die sich kondensierende Salpetersäure bei etwa 80° in einem Tourill mit Luft durchblasen wird und die abgehenden Dämpfe einen Rückflußkühler von 60° passieren, in welchem das Kondensat sich fängt, um in den Tourill zurückzulaufen. Es entweichen also nur Gase, nämlich Untersalpetersäure und Chlorverbindungen, welche bei dieser Temperatur nicht löslich sind, sowie etwas Salpetersäuredämpfe, welche in den anderen Teilen der Apparatur aufgefangen werden. In dem Topf sammelt

[1] Über die Verwendung von Aluminium, Ferrosilicium, V2A-Legierungen bei der Herstellung von Salpetersäure s. B. WAESER, Chemische Fabrik **1**, 529 [1928], wo auch Zusammensetzung und Hersteller der verschiedenen Materialien angegeben ist.

sich eine 48—49° starke Salpetersäure, die vollständig rein und frei von Chlor und Untersalpetersäure ist. Abb. 26 und 27 zeigen eine *Griesheimer* Anlage, Abb. 26 die Retorte und Abb. 27 die Kondensationsvorrichtung (LUNGE, Handbuch I, 169 und 191).

Als Retorten werden gewöhnlich liegende Zylinder (Abb. 26) von 2,2 *m* Länge und 1 *m* Durchmesser verwendet, welche der Übersichtlichkeit der Bedienung und der Ersparnis von Brennmaterial wegen in Reihen nebeneinander eingemauert sind. Sie sind mit Mannloch und Rohrstutzen zur Beschickung mit Salpeter und Schwefelsäure versehen (aus der Abbildung nicht ersichtlich), tragen das in ein Glasrohr *Gl* mundende Rohr zur Ableitung der Dämpfe und werden beiderseits mit Deckeln *B* verschlossen, die durch Zugstangen *C* gegeneinander angezogen werden. Der Ablaßstutzen *D* wird durch einen Konus *E* mit Verschraubung *F* abgedichtet. Das sich bildende Bisulfat wird in flache Kästen abgelassen oder mit kleinen Wagen *G* abbefördert. Für eine Beschickung von 400 *kg* Salpeter benötigt man 125 *kg* Kohle.

In der Abb. 27 bedeutet *A* den Abblasetourill mit dem Eintrittsstutzen *Gl* für die Salpeterdämpfe, dem Luftzuführungsrohr *L*, dem Austritt *C*, der mit der Kühlschlange *D* verbunden ist. Die Gase gehen dann durch die Rohrleitung *E* zu den Tourills *F* und endlich in den Turm *T*, der mit verdünnter Salpetersäure berieselt wird. Die gereinigte Säure wird aus *A* mittels des Hahnes *H* in die Tourills *F* abgelassen, welche mit einzelnen Ablaßhähnen verbunden sind.

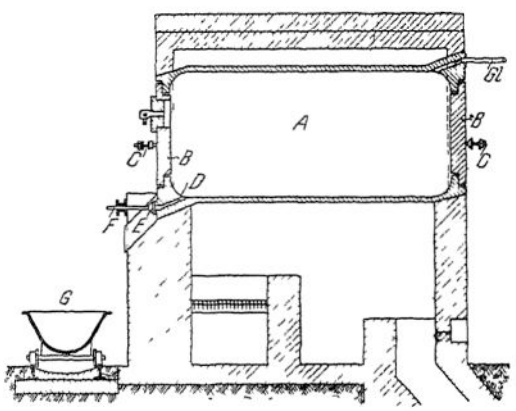


Abb. 26. Salpetersäureretorte nach *Griesheim*.

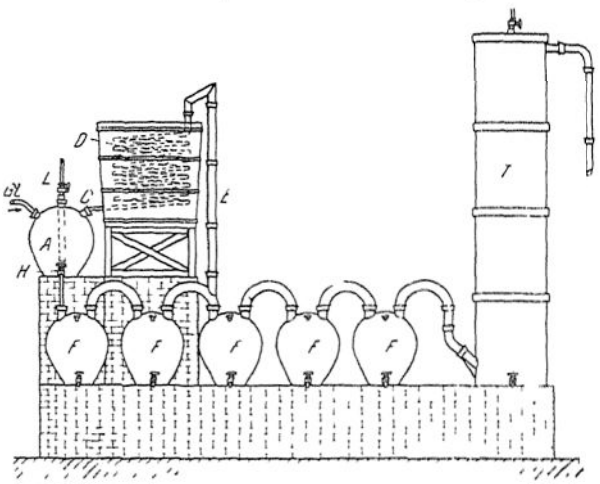


Abb. 27. Kondensationsanlage nach *Griesheim*.

Bei einer Beschickung der Retorte mit 400 *kg* ungetrocknetem Salpeter und 450 *kg* Schwefelsäure von 95% erhält man zuerst 2 *l* unreine Säure, die besonders aufgefangen werden, dann 240—250 *l* Säure von 48° *Bé* mit höchstens 0,5% Untersalpetersäure, dagegen vollständig chlorfrei, dann 60—65 *kg* Säure von 42—44° *Bé*, endlich 8 *kg* unreine Säure von 25—30° *Bé* aus dem Turm. Ist dagegen der Salpeter vorher getrocknet, so steigt die Konzentration der ersten Säure auf 49° *Bé*. Die 42grädige Salpetersäure gibt man am besten in die Retorte für die nächste Operation zurück, um sie als starke Säure zu gewinnen. Das Bisulfat enthält 30% freie Schwefelsäure (SO_3).

2. Das GUTTMANN-Verfahren. Es benutzt gußeiserne Retorten von 800 bis 1000 *kg* Salpeterfassung, z. B. nach Abb. 28, bestehend aus mehreren ev. miteinander verkitteten Teilen. Die nach innen ragenden Ränder dienen zur Abscheidung des Schaumes. Zweckmäßig wird der Deckel von den Feuergasen umspült, da er sonst bereits nach einem Jahr gebrauchsunfähig wird, während der Boden bei richtiger Behandlung bis 10 Jahre hält. Eine Charge Salpeter benötigt etwa die gleiche Menge 95%ige Schwefelsäure. Sie braucht den achten Teil Kohle und dauert 12^h. Eine Batterie von 8 Retorten kann von 3 Mann je Schicht bedient werden, welche genügend Zeit haben, den Salpeter heranzufahren und die Kondensation zu überwachen. GUTTMANN verwendet auch zylindrische Retorten (*Journ. Chem. Ind.* **1908**, 668), die in der Längsrichtung geteilt sind und bis 2500 *kg* aufnehmen. Für die Kondensation der Gase gebraucht er (*D. R. P.* 63799) aufrechtstehende Rohre, die hintereinander durchströmt werden und mit einem gemeinsamen geneigten Bodenrohr verbunden sind, welches das Kondensat unmittelbar nach der Niederschlagung abführt, abkühlt und der weiteren Einwirkung der Gase entzieht, während der größte Teil der salpetrigen Säure und das Chlor infolge der angewandten Temperatur flüchtig bleibt und in den mit Kugeln gefüllten Turm gelangt. Abb. 29 stellt eine GUTTMANNsche Anlage dar.

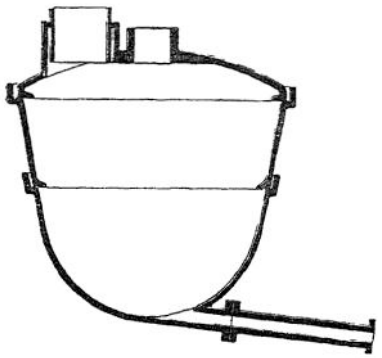


Abb 28 Salpetersaureretorte nach GUTTMANN.

Die Gase gelangen aus den Retorten in die Tourills *8* und sodann in die Kuhlrohre *12*, *13*, welche in einem Holzkasten untergebracht sind Das Kondensat fließt durch die Rohre *22* und *23*, welche gleichzeitig Zufluß von *8* erhalten, in das Sammelgefaß *28* Etwa darin sich entwickelnde Gase gehen durch die Rohrleitung *17a*, *19a*, treten bei *15a* in die allgemeine Gasleitung und von da aus durch *31a – 33a* in den Kugelturm *40a*, verlassen diesen durch *41a*, die Laterne *42* und ziehen schließlich durch *46a* in den Kamin Die Laterne gestattet die Beobachtung der Operation an der Farbe der abziehenden Gase Der Schlußtourill *43a* dient zum Auffangen der letzten Spuren von Saure bei unvorsichtigem Betrieb.

Zur Oxydation der bei der Destillation entstehenden Untersalpetersaure wird nach *D. R P* 73421 Luft beim Austritt aus der Retorte in die Gase bei *4* eingefuhrt, wodurch eine farblose Saure von 96 – 97 % erhalten wird, vorausgesetzt, daß *konz* Schwefelsaure und getrockneter Salpeter zur Verwendung gekommen ist In den Kuhlrohren *12* wird die gesamte hochgradige Saure aufgefangen; ein geringer Teil (5 %) schlagt sich im Endturm *40a* nieder, worin die Saure bis auf etwa 70 % verstarkt werden kann (*49* ist das zugehorige Pulsometer), und wird der nachsten Charge zugesetzt, so daß tatsachlich nur hochgradige, chlor- und untersalpetersaurefreie Saure produziert wird Die Ausbeute betragt 98 – 99 % der theoretischen Ein Ubelstand des Verfahrens ist vielleicht die Kuhlung im Wasserkasten, da dieser am Boden an der Durchgangsstelle der Rohre auf die Dauer nur schwer dicht zu halten ist Er muß daher ofters erneut werden Der Raumbedarf ist sehr gering. Das GUTTMANN-Verfahren hat große Verbreitung erhalten (*Ztschr angew. Chem* **14**, 413 [1901])

3. Das VALENTINER-Verfahren, auch Vakuumverfahren genannt, nimmt die Erhitzung des Salpeter-Schwefelsaure-Gemisches

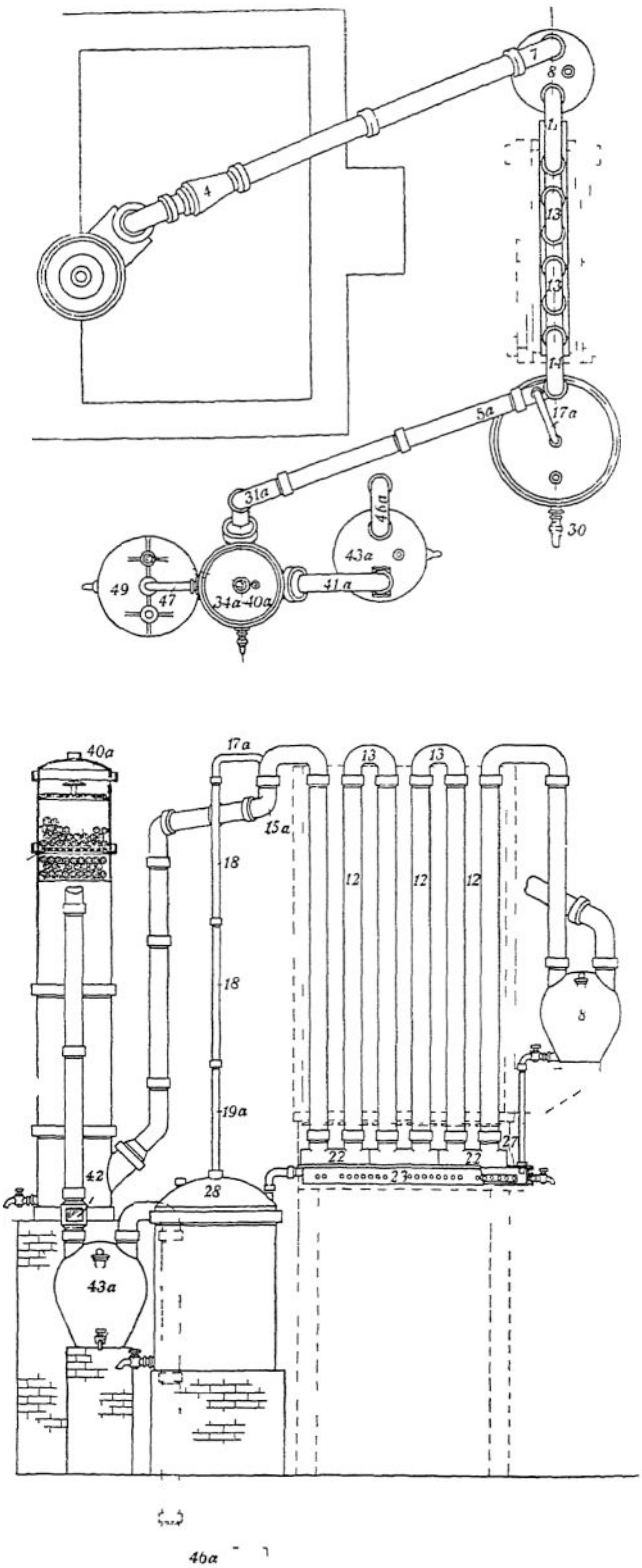


Abb 29 GUTTMANNsche Anlage zur Herstellung von Salpetersaure der DEUTSCHEN TON- UND STEINZEUGWERKE, Friedrichsfeld in Baden.

und die Kondensation im Vakuum vor (*D. R. P.* 63207). Hierdurch tritt die Salpetersäuredestillation bereits bei niedrigerer Temperatur ein als unter gewöhnlichem Luftdruck.

Abb. 30 gibt die Gesamtanlage wieder. Die Retorte *A* ist mit gewölbtem Deckel *B* versehen, dessen Austrittsstutzen *C* mit einem Tourill *D* zum Auffangen etwa übergehenden Schaumes und zum Einlassen von Luft *E* verbunden ist. Daran schließen sich 2 parallel geschaltete Kühlschlangen *F*, welche in eine gemeinsame dritte *G* münden (auf der Zeichnung ist anstatt der 2 parallel geschalteten nur eine einzige *F* angegeben). Die Gase gelangen dann in 3 Tourills *HJK*. Das Kondensat des ersten Tourills *H* kann jedoch besonders aufgefangen werden. Es folgt ein Rückflußkühler *L* und etwa 15 kleine Tourills *M* mit Absorptionsflüssigkeit für die sauren Dämpfe und endlich die Leitung *V* zur Vakuumpumpe. Die Tourills haben fast kugelförmige Gestalt, damit sie durch das Vakuum nicht eingedrückt werden; sämtliche Rohrverbindungen sind Flansche mit Schliffflächen. Als Dichtung dient Asbestpappe mit Wasserglaslösung, seltener mit Paraffintränkung. Es ist hierdurch leicht möglich, ein Vakuum von 650 *mm* Quecksilber aufrechtzuerhalten. Besondere Schwierigkeiten hat die Konstruktion der Pumpe bereitet, da man trotz aller Absorptionsmittel damit rechnen muß, daß noch

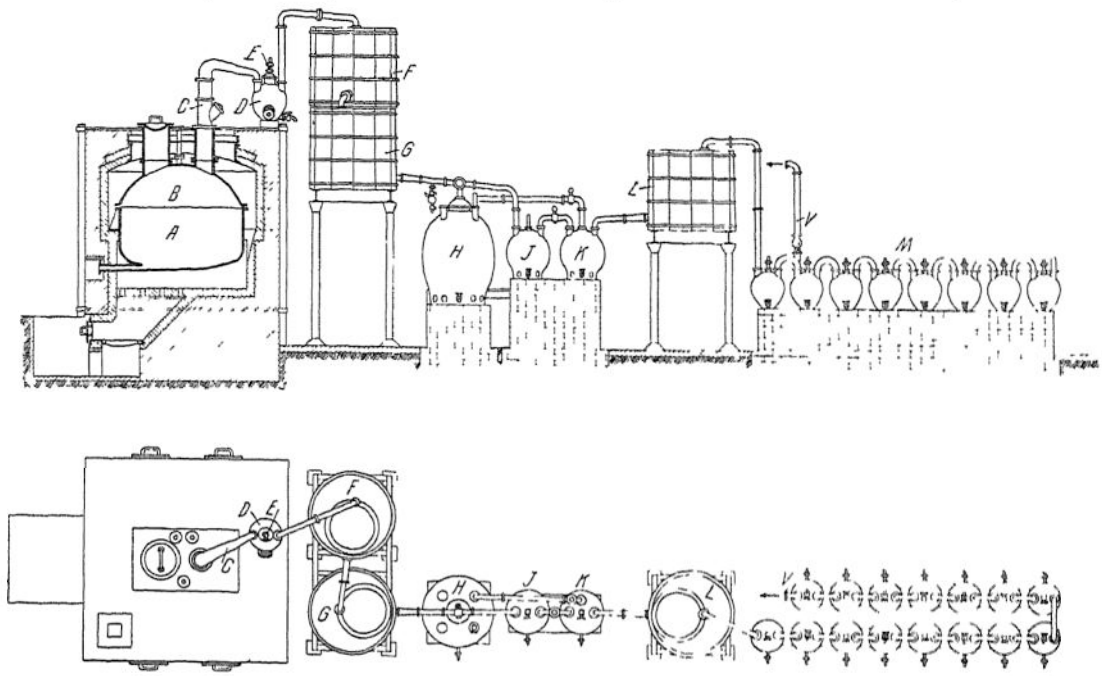


Abb. 30. VALENTINER-Anlage der *D. T. S.*

salpetersaure Dämpfe in sie hineindringen. Am besten bewährt haben sich jetzt Pumpen aus Gußeisen mit ständiger Zuführung von Kalkmilch, welche die Gleitflächen mit einem dünnen Brei einhüllen und somit einen Schutz gewähren (Bd. **VIII**, 562). Auch die Legierung V2A und die Siliciumlegierungen haben sich bewährt.

Bei einer Charge von 1000 *kg* 96%igem Salpeter werden in 6–8 ^{h} etwa 600 *kg* Salpetersäure von 48° *Bé* gewonnen, d. s. etwa 80% der Theorie. Der Rest ist dünne Säure, welche der nächsten Operation zugesetzt wird. Als besonderer Vorzug des Verfahrens wird die geringe Zeitdauer jeder Operation sowie die Reinheit der hochprozentigen Säure, welche in direkter Operation erhalten wird, bezeichnet. Die ursprüngliche Arbeitsweise ergibt bei der direkten Kondensation schwächere Säure.

In die Retorte gibt man zuerst Salpeter; dann stellt man das Vakuum her und läßt Schwefelsäure zu. Es entwickeln sich bereits bei gelinder Temperatur Gase, vor allen Dingen Nitrosylchlorid, welches in den hinteren Tourills aufgefangen wird. Dann steigert man die Temperatur langsam auf 120–130° und zum Schluß bis zum Schmelzpunkt des Bisulfats auf etwa 170°. Beim Schäumen läßt man in die Leitung Luft ein, wodurch das Vakuum zeitweilig verringert wird.

Der Kohlenverbrauch ist bei der angegebenen Produktion 250 *kg* Briketts (Braunkohle), der Kraftverbrauch 5 *PS*, der Wasserverbrauch 25 m^3. Die Ausbeute ist 98–99% d. Th.

Ursprünglich mußte die übergehende schwache Säure zusammen mit *konz.* Schwefelsäure einem besonderen Destillationsprozeß (*D. R. P.* 88321) unterworfen werden, einer Redestillation, um hochkonzentrierte Säure zu gewinnen, was nunmehr unnötig geworden ist. Ein Patent von VALENTINER (*D. R. P.* 144 633), nach welchem die Schwefelsäure allmählich eingeführt wird, z. B. erst $^1/_3$ und dann der Rest, wodurch das lästige Schäumen vermieden werden sollte, ist heute nicht mehr in Anwendung.

Das VALENTINER-Verfahren ist über die ganze Welt verbreitet (*Chem.-Ztg.* **19**, 118 [1895]; **21**, 488, 511 [1897]; *Ztschr. angew. Chem.* **12**, 270, 779 [1899]; **16**, 898 [1903]).

4. Das UEBEL-Verfahren (*D. R. P.* 106962, 127647, 277092) ist in der Abb. 31 dargestellt.

2 zylindrische Kessel *A* und *A'* sind oberhalb eines ebenfalls zylindrischen Kessels *B* angeordnet und werden von Feuergasen so umspült, daß die Hitze zuerst den unteren, dann die oberen Kessel trifft, welche jedoch jeder für sich abgesperrt bzw. mit Kühlluft in Verbindung gesetzt werden können. Die oberen Kessel besitzen einen Deckel aus säurefestem Material mit Einführungsstutzen *H* und *H'* für Salpeter und Schwefelsäure sowie mit Abzug *F* für Dämpfe. Oberhalb der Kessel stehen Schalen *T* und *T'* zur Vortrocknung des Salpeters durch die Abhitze. Durch Ventile *v* und *v'* kann der Inhalt der oberen Kessel in den unteren *B* abgelassen werden, welcher selbst wieder einen Verschluß *v''* hat, jedoch etwas oberhalb des Bodens, so daß stets eine gewisse Menge darin enthalten bleibt. Der Inhalt des unteren Kessels kann in eine Schale *C* abgeführt werden, welche ev. zur Umwandlung von Bisulfat in Polysulfat dient, und gelangt dann in die Kübel *K*. Die oberen Kessel *A* und *A'* sind mit einer Kondensation verbunden, der Kessel *B* mit einer besonderen.

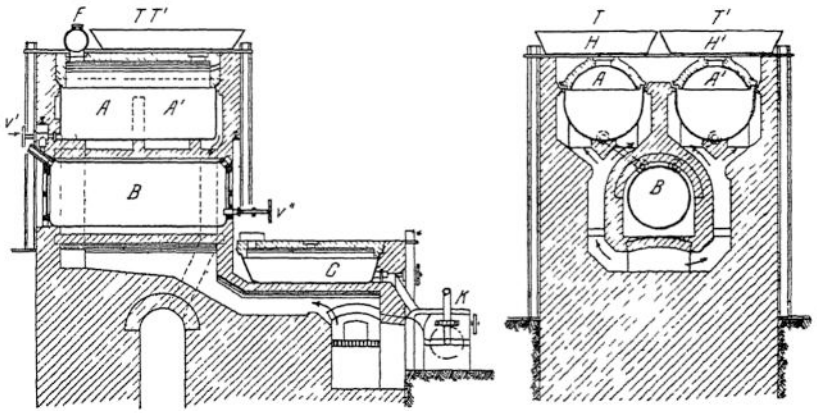


Abb. 31. Salpetersäureretorten nach UEBEL.

Die Betriebsweise ist folgende: Der eine der oberen Kessel, z. B. *A*, wird mit Salpeter und Schwefelsäure beschickt und allmählich auf 180° erwärmt. Hierdurch wird der größte Teil Salpetersäure in hochgrädiger Form gewonnen. Die Stärke hängt in erster Reihe von dem Wassergehalt des Salpeters bzw. der Schwefelsäure ab. Man führt nun die Operation in diesem Kessel nicht zu Ende, sondern läßt die Masse in den unteren Kessel ein, der auf etwa 300° erhitztes Bisulfat enthält. Jedoch entleert man den Kessel *A* nicht mit einemmal, sondern allmählich, wobei bereits der größte Teil des zufließenden Salzes durch das geschmolzene Bisulfat sich zersetzt. Sodann führt man durch weiteres Erhitzen die Operation zu Ende. Mittlerweile wird der Kessel *A'* in gleicher Weise bedient und, sowie der Prozeß in ihm beendet ist, ebenfalls in den Kessel *B* entleert. Es dauert somit die Operation im unteren Kessel doppelt so lange als im oberen.

Will man *konz.* Salpetersäure darstellen, so muß man *konz.* Schwefelsäure verwenden, im andern Fall genügt 60grädige; jedoch ist ursprünglich auch die Verwendung von 60grädiger Schwefelsäure zur Darstellung hochkonzentrierter Salpetersäure vorgenommen worden, indem nämlich ein Teil des aus *B* abgezogenen Bisulfats in der Schale *C* mit 60grädiger Schwefelsäure versetzt und erhitzt wird. Hierbei verdampft nur Wasser, und es entsteht ein Polysulfat, welches der Operation in den oberen Kesseln an Stelle von *konz.* Schwefelsäure zugefügt wird. Man ist jedoch von diesem Verfahren wieder abgekommen, da die Arbeitsweise hierdurch zu kompliziert und der Verschleiß der Apparate zu groß wird.

Das Drei-Kessel System hat sich im übrigen gut bewährt, da sämtliche Teile ziemlich gleichmäßig beansprucht werden, setzt jedoch genaue Innehaltung der Betriebsvorschriften voraus, weil sonst leicht Verstopfung in den Übergangsrohren von dem oberen zum unteren Kessel eintritt und ferner Verluste entstehen, wenn die nicht genügend abgetriebene Mischung auf das überhitzte Bisulfat des unteren Kessels auftrifft. Hierbei kann gleichzeitig zu starkes Aufschäumen entstehen infolge der plötzlich eintretenden Zersetzung und dadurch sehr wesentliche Verluste an Salpetersäure herbeiführen.

Die Apparatur wird in verschiedener Größe ausgeführt; der Kohleverbrauch ist etwa 20 Tl. Kohle auf 100 Tl. Salpeter. Der untere Kessel wird auf stets gleicher Temperatur gehalten, die oberen, mit Abhitze gespeisten werden nach jeder Charge durch Luft abgekühlt, können jedoch ziemlich schnell nachgefüllt werden. Die UEBEL-Anlagen sind an vielen Stellen ausgeführt, besonders für

Großbetriebe. Nach einem späteren *D. R. P.* 277 092 führt UEBEL zunächst nur einen Teil des Nitrats in die Retorte ein und erhitzt auf 140°, sodann erst den Rest und führt den Prozeß bei 170° zu Ende.

Eine Abänderung des UEBEL-Verfahrens bezweckt (*D. R. P.* 170 532) *Griesheim*. Die sonst nach jeder Charge erforderliche Abkühlung der Retorte fällt hierbei fort. Ihre Temperatur wird ständig auf über 140° gehalten, unter Luftabschluß gleichzeitig, aber getrennt, Salpeter und Schwefelsäure zugeführt. Hierdurch soll eine gleichmäßige Destillation ohne Aufschäumen erzielt und infolge davon auch die Kondensation vereinfacht werden.

5. Das FRISCHER-Verfahren ist bei WÜLFING, DAHL & Co. ausgearbeitet worden, auf deren Namen das *D. R. P.* 300 712 genommen ist. Es geht von der Erkenntnis aus, daß die Zersetzungstemperatur durch Zugabe *konz.* Salpetersäure in die Retorte erniedrigt und daß zusammen mit der übergehenden zugesetzten *konz.* Salpetersäure auch die freiwerdende Salpetersäure in *konz.* Form gewonnen wird. Man erhält also beim Siedepunkt der Salpetersäure bzw. bei einer nicht beträchtlich höheren Temperatur fast die gesamte Menge Salpetersäure in *konz.* Form, ohne Zersetzung befürchten zu müssen. Die Schwefelsäure wird in solcher Grädigkeit zugesetzt, daß das Gemisch einer mindestens 60grädigen Säure entspricht. Will man 94—98 % ige Säure gewinnen, so muß stärkere Säure verwendet werden. Die Temperatur der Retorten wird auf 100—135° gehalten und eine Salpetersäure mit sehr geringem Untersalpetersäuregehalt gewonnen.

Um eine gleichmäßige Abführung der Salpetersäuredämpfe zu erzielen, auch das Schäumen während der Umsetzung zu verringern, sind im Retortendeckel mehrere Abzugstutzen vorgesehen (*E. P.* 7099 [1915]; *Ö. P.* 79045; *U. P.* 68640), die mit der Kondensation derart verbunden sind, daß das entstehende Kondensat die gleichmäßige Beanspruchung selbsttätig regelt (*D. R. P.* 308 649). Der Abzug der Dämpfe wird durch eine Vakuumpumpe, ähnlich wie bei VALENTINER, begünstigt. Die Pumpenteile bestehen aus Eisenlegierung und werden durch geeignete Behandlung mit Kalkmilch gegen den Angriff geschützt. Die Dämpfe und Gase werden durch Kühler aus Steinzeug oder Ferrosilicium geleitet und in eigenartigen Absorptionsgefäßen, deren Wirksamkeit etwa um das 3fache der gewöhnlichen erhöht ist, fast restlos aufgefangen. Die Ausbeute, selbst bei höchstkonzentrierten Säuren, ist 99½ % d. Th.

Das FRISCHLER-Verfahren eignet sich nicht nur für kleine, sondern auch für größere Mengen Salpetersäure in hochgrädiger Form und ist während des Krieges zu großer Ausbreitung gelangt. Wie sich an vielen Stellen erwiesen hat, kann jeder einzelne Apparat in 2 Chargen 9000—10 000 *kg* Salpeter in 24 h verarbeiten; doch hat man an mehreren Stellen infolge der geringen Gefahr des Schäumens auch bis 3 Chargen durchführen können. Die Reparaturen sind trotz der großen Leistungsfähigkeit nicht häufiger als bei anderen Verfahren. Zur Bedienung von 2 Retorten genügt 1 Mann, und der Kraftverbrauch beträgt für 100 *kg* Salpeter etwa 1 *PS*. Der Kühlwasserverbrauch für eine Retorte ist etwa 40—50 m^3 in 24 h.

6. Das Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 227 377) zerlegt den Destillationsprozeß in 5 Phasen, welche in aneinanderschließenden Kesseln, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden, vor sich gehen. Die Kondensate werden getrennt aufgefangen. Folgende Übersicht gibt die einzelnen Temperaturen und Stärken der entstehenden Säuren an:

Kessel	I	110—120°	96—97 %	(60 % der Gesamtsäure)	Kessel	IV	260—280°		15 %
„	II	150—170°	88—90 %		„	V	280	300°	2 5 „
„	III	210—250°	60 %						

Die Kessel sind mit Rührwerk versehen, damit die mehr oder weniger breiige Substanz nicht überhitzt und in genügender Verteilung der Einwirkung der Temperatur ausgesetzt wird. Die infolge der Konsistenz sich ergebenden Schwierigkeiten der Weiterbeförderung von einem Kessel zum andern sind überwunden worden. Der Überschuß an Schwefelsäure ist geringer als bei gewöhnlichen Verfahren. Das Endprodukt Bisulfat ist salpeterfreie, marktfähige Ware. Das Verfahren hat sich für die Großproduktion als sehr geeignet erwiesen; doch sind weitere Veröffentlichungen nicht bekanntgeworden.

Außer der Zersetzung von Natriumnitrat durch Säuren wurden auch Vorschläge gemacht, durch thermische Zersetzung den Stickstoff der Alkalinitrate als Salpetersäure zu gewinnen. So schlägt INBANY im *F. P.* 538 201 die Behandlung

von Natriumnitrat mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators vor, um dadurch Salpetersäure und Ätznatron zu erhalten. Die *I. G.* erhitzt nach *D. R. P.* 483391 die Salpetererden direkt, ohne daraus den Salpeter zu gewinnen, auf dunkle Rotglut und spaltet dadurch den gesamten Stickstoff als Stickoxyde ab, aus denen durch Absorption in Wasser wieder Salpetersäure gewonnen wird.

B. Aus anderen Nitraten. Die Darstellung von Salpetersäure aus dem teuren Kalisalpeter kommt heute für die Technik nicht mehr in Frage; sie ist übrigens etwas umständlicher als die Darstellung aus Natronsalpeter.

Ammonnitrat wird vom *Verein* (*D. R. P.* 280967) in der Weise verarbeitet, daß 1 *Mol.* Ammonnitrat mit 1 *Mol.* Schwefelsäure auf Temperaturen unterhalb 120° erhitzt wird. Es tritt hierdurch vollständiges Schmelzen ein, und die Salpetersäure wird ausgetrieben, ohne daß das Ammonnitrat einer anderen Zersetzung unterliegen soll. Die Ausbeute ist fast theoretisch; es entsteht nur wenig Untersalpetersäure; im Destillat ist keine Schwefelsäure vorhanden. Als Rückstand ergibt sich neutrales Sulfat bzw. schwach saures, welches mit Ammoniak in neutrales verwandelt werden kann. Der Prozeß verläuft ohne Überschäumen.

Ein ähnliches Verfahren beschreibt COCKING im *E. P.* 129305. COCKING & KYNOCH LTD. lassen sich im *E. P.* 130038 die Zersetzung von Ammonnitrat mittels Schwefelsäure im Vakuum schützen. UEBEL regeneriert nach *D. R. P.* 442037 das Ammonnitrat aus dem Ammonbisulfat, indem er dieses mit Tonerdehydrat neutralisiert und mit Kaliumnitrat umsetzt unter Gewinnung von Kalialaun, oder indem er mit Ammoniak neutralisiert und mit Tonerdenitrat umsetzt unter Gewinnung von Ammoniumalaun oder indem er mit Manganhydroxyd neutralisiert und mit Tonerdenitrat und Kaliumnitrat umsetzt unter Gewinnung von Kalialaun und das Manganhydroxyd durch Umsetzen mit Ammoniak aus dem Mangannitrat regeneriert.

Zur Gewinnung von Salpetersäure aus Kalksalpeter schlägt BYCK (*D. R. P.* 208143) vor, den Kalksalpeter in *konz.* Salpetersäure zu lösen und mit Schwefelsäure zu zersetzen. Es scheidet sich dann Gips aus, und die Salpetersäure kann abfiltriert oder abgeschleudert werden. Bei wasserfreien Salzen wird *konz.* Salpetersäure gewonnen. Leichter zu erhalten ist jedoch bis 59% starke Salpetersäure, da der sich ausscheidende Gips 2 *Mol.* Krystallwasser enthält und leichter durch Filtration abgeschieden werden kann. Eine andere Darstellungsmethode (*D. R. P.* 269656) zersetzt Kalksalpeter durch Glühen in einem Apparat mit mechanischer Transportvorrichtung, wobei durch Kalkzusatz das Anbacken verhindert wird. Die entweichenden Dämpfe werden mit Wasser unter Luftzusatz kondensiert.

HACKL und BUNZEL beschreiben im *D. R. P.* 307601 die Herstellung von *konz.* Salpetersäure aus Bariumnitrat und Schwefelsäure. Das erhaltene Bariumsulfat wird zu Schwefelbarium reduziert und weiterhin mit Kohlensäure in Bariumcarbonat und Schwefelwasserstoff verwandelt und aus Bariumcarbonat das Nitrat regeneriert.

Transport und Aufbewahrung der Salpetersäure. Zum Transport von verdünnter Salpetersäure eignen sich Flanschenrohre aus Steinzeug, *V2A*-Stahl und Ferrosilicium. Für *konz.* Salpetersäure (nicht unter 90%) kann Aluminium verwendet werden. Zur Abdichtung nimmt man dünne Asbestpappe, mit Paraffin getränkt. Zum Abfüllen von verdünnter Salpetersäure aus Topfwagen werden meist Bleiheber, für *konz.* Säure Aluminiumheber mit Siluminhähnen verwendet. Zum Heben der Salpetersäure auf geringere oder größere Höhen kann man sich der Fahrstühle bedienen, indem man sie mit Steinzeugtöpfen versieht, welchen die Säure durch besondere Leitungen zugeführt wird, oder mit einzelnen Flaschen oder Tonkrügen, welche in Körben untergebracht sind. Die Fahrstühle müssen nicht nur mit den gewöhnlichen Sicherheitsvorrichtungen versehen sein, sondern auch besondere Vorkehrungen enthalten, damit etwa auftretende Stöße aufgefangen werden. Das Fördern von Salpetersäure mittels Druckfässer ist fast allgemein verlassen. Wo es sich um das regelmäßige Fördern von größeren Säuremengen handelt, werden allgemein Zentrifugalpumpen aus *V2A* oder Ferrosilicium, seltener Steinzeug, verwendet. Die neueren Konstruktionen von GEBRÜDER SULZER, Ludwigshafen a. Rh., WESSELINGER GUSZWERK, Wesseling bei Köln, AMAG-HILPERT, Nürnberg, u. a. haben in der Regel entlastete Stopfbüchsen oder sind stopfbüchsenlos. Steinzeugpumpen, auch als Plungerpumpen, liefern z. B. die *D. T. S.* und die DEUTSCHE STEINZEUGWAREN-FABRIK, Friedrichsfeld in Baden.

Konz. Salpetersäure mit einem Zusatz von mehr als 10% Schwefelsäure kann in eisernen Leitungen (ohne Schweißnähte) mit eisernen Pumpen gefördert werden.

Speicheranlagen. Steinzeugtöpfe werden in der Regel zur Aufbewahrung von wasserhaltiger Salpetersäure bis zu 90% HNO_3-Gehalt verwendet. Für kleinere Mengen (bis 15 m^3) nimmt man am zweckmäßigsten Steinzeugtöpfe bis zu 3000 l Inhalt mit unterem Auslauf und Tonhahn, deren Anordnung für Speicheranlagen aus Abb. 32 hervorgeht. Diese Art der Anordnung hat sich in jahrelangem Betrieb bewährt. In *Stahl und Eisen* **1927**, S. 230, ist eine Säurespeicheranlage der DEUTSCHEN STEINZEUGWAREN-FABRIK, Friedrichsfeld (Baden), beschrieben, bei der die Entleerung mittels Heberleitung erfolgt. Für größere Mengen kann man aus säurefesten Steinen gemauerte Gefäße, wie sie z. B. die Firma STEULER, Koblenz, herstellt, oder Gefäße aus Sandstein oder Granit verwenden. Es ist zweckmäßig, solche Speicheranlagen auf eine mit säurebeständigem Material belegte Tasse, die mit einer Grube versehen ist, zu stellen.

Zur Speicherung von *konz.* Salpetersäure (über 90% HNO_3-Gehalt) verwendet man zweckmäßig Aluminiumtanks, die mittels Heber entleert werden. *Konz.* Salpetersäure mit einem Gehalt von mehr als 10% Schwefelsäure kann in genieteten eisernen Behältern (aus guten Kesselblechen, ohne jede Schweißstelle) aufbewahrt werden.

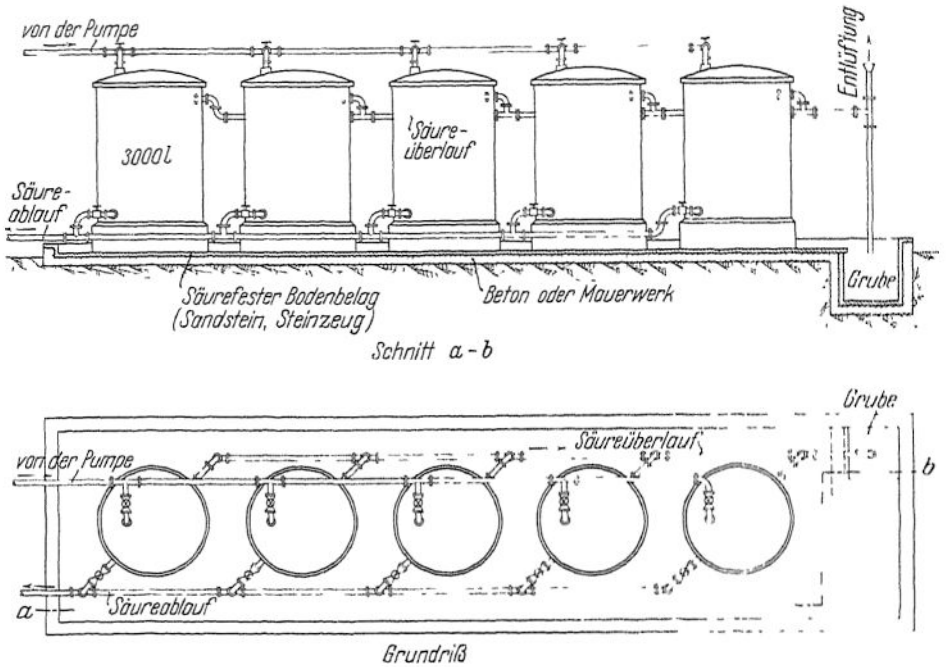


Abb. 32. Speicheranlage für Salpetersäure.

Für die Lagerung und das Arbeiten mit Salpetersäure in gewerblichen Betrieben gelten in Deutschland die entsprechenden Bestimmungen der Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. Besonders sei hingewiesen auf die Vorschriften für Salpetersäure in Korbflaschen und deren Lagerung in Abschnitt II, „Besondere Unfallverhütungsvorschriften", 4. Vorschriften zum Schutze gegen gefährliche Gase und Dämpfe, § 15 (7. Aufl., S. 122).

Für den Bahntransport finden sich Vorschriften über die Verpackung und Sonstiges in der Anlage C zur Eisenbahnverkehrsordnung. Für den Schiffstransport über See sind Vorschriften in der Seefrachtordnung enthalten. Der Versand von Salpetersäure erfolgt nach diesen Vorschriften für kleinere Mengen in Steinzeug- oder Glasgefäßen oder Aluminiumfässern, für große Mengen in Tontopf- oder Aluminiumkesselwagen von 13–19 t Fassungsvermögen, für *konz.* Salpetersäure mit mehr als 10% Schwefelsäure in eisernen Kesselwagen.

Analyse. In der Technik bedient man sich zur vorläufigen Orientierung des Aräometers. Sind keine weiteren Säuren vorhanden, so führt die Titration am schnellsten zum Ziel. Bei starken Säuren wird die Kugelhahnpipette von LUNGE-REY benutzt, welche die Dämpfe von Untersalpetersäure auffängt. An Stelle der Kugelhahnpipette kann auch eine Kugel mit zugeschmolzenen Capillarenden dienen, welche in einer verschlossenen, starkwandigen, mit Wasser halb angefüllten Flasche durch Schütteln zerschmettert wird und somit zu einer verdünnten Salpetersäure führt, die entweder als Ganzes oder in aliquoten Teilen zur Bestimmung verwendet wird. Durch die Titration mit Natronlauge wird der Gesamtgehalt an Salpetersäure bestimmt. Ist jedoch auch Untersalpetersäure vorhanden, so muß deren Gehalt in besonderer Weise festgestellt werden.

Auf gasanalytischem Wege wird der Gesamtgehalt an Stickstoffverbindungen mittels des LUNGEschen Nitrometers bestimmt. Dieses besteht aus einem graduierten Rohr mit aufgesetztem Trichterhahn und ist mit Quecksilber angefüllt, welches mit einem Ausgleichsrohr durch einen Schlauch in Verbindung steht. Enthält die verwendete Probe größere Mengen Salpetersäure, so benutzt man an Stelle des einfachen Meßrohrs ein Kugelmeßrohr. Die Bestimmung wird in der Weise gemacht, daß eine abgewogene oder abgemessene Menge Salpetersäure in den Hahntrichter und von dort in das voll-

kommen mit Quecksilber angefüllte Meßrohr abgelassen und mit *konz.* Schwefelsäure nachgespült wird. Durch intensives Schütteln der Probe mit Quecksilber bildet sich Stickoxyd, aus dessen Menge nach Einstellung des Ausgleichsrohrs sich ein Maß für den Salpetersäuregehalt ergibt; auch die etwa in der Salpetersäure enthaltenen niedrigen Stickoxyde, wie Untersalpetersäure, werden hierbei berücksichtigt. Bei der Messung wird Temperatur- und Barometerstand beobachtet. Durch besondere Tabellen wird die Umrechnung erleichtert. Auch kann durch ein von LUNGE angegebenes Reduktionsrohr der Einfluß der Temperatur und des Barometerstandes direkt bei der Messung des Gasvolumens berücksichtigt werden. Das Nitrometer eignet sich besonders zur Bestimmung des Salpetersäuregehalts von Misch- und Abfallsäuren.

Die Untersalpetersäure wird am besten durch Einfüllung der Säure in eine Bürette und Einlaufenlassen in auf 40° erwärmte $^n/_2$-Permanganatlösung bestimmt. Man läßt so lange einlaufen, bis die Färbung der Permanganatlösung verschwindet. 1 cm^3 Permanganatlösung entspricht 0,023005 g N_2O_4. Der Rückstand wird durch Abrauchen, Glühen und Wägen bestimmt. Schwefelsäure kann nach Eindampfen des allergrößten Teiles der Säure und Verdünnen mit Wasser durch Bariumchlorid gefällt oder nach vollständigem Verdampfen der flüchtigen Säuren direkt titriert werden. In Mischsäuren geschieht die Bestimmung am besten nach der Vorschrift von LUNGE und BERL (*Ztschr. angew. Chem.* 18, 1681 [1905]). Salzsäure wird durch Silbernitrat nach der Verdünnung der Salpetersäure mit 10 Tl. Wasser bestimmt. Zur titrimetrischen Bestimmung wird die Säure vollständig neutralisiert, ev. schwach alkalisch gemacht. Die Schwermetalle und Erdalkalien werden nach Verdünnung der Säure mit 4 Tl. Wasser, Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und Zufügung von einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumoxalatlösung nachgewiesen. Hierbei darf weder Trübung noch Färbung entstehen. Eisen wird durch Rhodankalium qualitativ nachgewiesen; für quantitative Bestimmung eignet sich am besten die colorimetrische Methode (*Ztschr. angew. Chem.* 9, 3 [1896]), falls es sich um Spuren handelt. Im übrigen wird das Eisen durch Sättigung mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt. Jod wird durch Zufügung von metallischem Zink zu der mit 2 Tl. Wasser verdünnten Säure durch Reduktion ausgeschieden und durch Zusatz von Chloroform an der Farbe erkannt.

Zum Nachweis von Salpetersäure dient gewöhnlich die Eisenvitriolprobe. Zu diesem Zweck wird in einem schräg stehenden Reagensglas die zu untersuchende Flüssigkeit mit *konz.* Schwefelsäure versetzt und dann vorsichtig an der Wand des Glases eine *konz.* Lösung von Eisenvitriol zugegeben. Bei Gegenwart von Salpetersäure bildet sich ein dunkelbrauner Fleck, herrührend von in Freiheit gesetztem Stickoxyd, das sich im Eisensalz löst. Nimmt man anstatt Eisenvitriol eine Lösung von Brucin, so zeigt sich an der Berührungsfläche eine gelbe bzw. rote Zone. Noch empfindlicher ist die Diphenylaminprobe, welche besonders zum Nachweis von Stickstoffsäure in Schwefelsäure benutzt wird. Bei ähnlicher Behandlung wie mit Eisenvitriol gibt die Diphenylamin-Schwefelsäure eine prachtvoll blaue Färbung.

Vorsichtsmaßregeln. Die Salpetersäure gehört zu den stärksten Giften, da sie nicht nur die Haut ätzt und die Schleimhäute zerstört, sondern auch die bei der Einwirkung auf organische Substanzen sich bildende Untersalpetersäure beim Einatmen das Gewebe der Lunge stark schädigt.

Man hat die Beobachtung gemacht, daß die Einwirkung der Untersalpetersäuredämpfe sich erst nach Verlauf einer gewissen Frist bemerkbar macht und oftmals zu Todesfällen führt. Als Mittel bei Unfällen hat sich Alkohol in möglichst *konz.* Form erwiesen, sowie Einatmung von Chloroform (*Chem.-Ztg.* 28, 422 [1904]) und das Trinken von Wasser, in dem einige Tropfen Chloroform gelöst sind; in erster Reihe muß jedoch durch energische Lüftung der Abzug der braunen Dämpfe herbeigeführt werden. Ausgelaufene Salpetersäure oder Mischsäure ist mit reichlichen Mengen Wassers fortzuspülen. Das Aufwerfen von Erde, unreinem Sand, Sägespänen u. dgl. ist schädlich. Die Korbflaschen müssen vor der Füllung auf Unversehrtheit geprüft werden. Sie müssen bei der Füllung einen Luftraum von 2 l übrig lassen. Sie dürfen nach den gewerbepolizeilichen Vorschriften nicht in größeren Gruppen als 100 Ballons aufgestapelt werden, höchstens 4 Stück nebeneinander. Die einzelnen Gruppen sind durch Gänge voneinander getrennt zu halten. Außerdem ist durch Rinnen für geregelten Ablauf zu sorgen. Sie müssen vor Sonne geschützt werden und werden daher vielfach mit Kalkmilch angestrichen. Treten z. B. bei einem Brand nitrose Dämpfe auf, so muß die Löschung von außerhalb des Gebäudes vorgenommen werden oder mit Benutzung von Rauchhelmen. Beim Einsteigen in Räume, welche nitrose Dämpfe enthalten, muß ganz besondere Aufmerksamkeit den darin beschäftigten Personen geschenkt werden. Außerdem sind sie anzuseilen, damit sie im Falle des Unfalls ohne weiteres herausgeholt werden können (s. Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie). Zum Schutz gegen nitrose Gase werden am besten Gasmasken mit Preßluftanschluß verwendet.

Verwendung. Die Hauptmenge der in der Technik hergestellten Salpetersäure wird als dünne Säure zur Herstellung der vorzugsweise als Düngemittel dienenden Alkali- und Erdalkalinitrate (Natronsalpeter und Kalksalpeter) und des Ammonnitrats benutzt. Die Verwendung der *konz.* Salpetersäure gründet sich vorzugsweise auf ihre beiden wichtigsten Eigenschaften, ihre nitrierende und ihre oxydierende Wirkung. Von ersterer macht man in der organischen Technik ausgedehntesten Gebrauch. Man gewinnt aus Glycerin Nitroglycerin (Bd. **V**, 753), aus Cellulose Nitrocellulose (Bd. **V**, 759). Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenol, Chlorbenzol, Anthrachinon u. s. w. werden mittels Salpetersäure in die entsprechenden Nitroderivate (s. Nitrieren, Bd. **VIII**, 134) verwandelt. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß fast alle stickstoffhaltigen Farbstoffe und stickstoffhaltigen Explosivstoffe (Bd. **IV**, 709) unter Verwendung von Salpetersäure gewonnen werden.

Als Oxydationsmittel braucht man Salpetersäure in der Schwefelsäurefabrikation. Andere Verwendungszwecke, wie Darstellung von Phosphorsäure aus Phosphor (Bd. **VIII**, 376), Oxalsäure aus Kohlenhydraten (Bd. **VIII**, 218), Campher aus Borneol (Bd. **III**, 65), Dioxyweinsäure aus Weinsäure (Bd. **III**, 696), haben kaum technisches Interesse. Die Darstellung von Knallquecksilber durch Behandlung von Alkohol bei Gegenwart von Quecksilber mit Salpetersäure wurde Bd. **IV**, 749, beschrieben.

Schließlich benutzt man Salpetersäure zur Trennung des Goldes vom Silber (Bd. **VI**, 47). Auch das Gelbbrennen von Messing, das Ätzen von Eisen und Stahl mit der Säure und das Beizen von Metallen sei noch erwähnt.

Wirtschaftliches. Solange die aus den in der Natur vorkommenden Nitraten hergestellte *konz.* Salpetersäure im wesentlichen zu Nitrierungen in der organisch-chemischen Technik verbraucht wurde, spielte die Salpetersäure nur eine untergeordnete Rolle in der Wirtschaft. Das Bild änderte sich, als die technische Durchführung der Bindung des Luftstickstoffs gelang, zuerst im elektrischen Lichtbogen und später in der Ammoniaksynthese nach HABER-BOSCH. Dadurch wurde der Preis der Salpetersäure (besonders der dünnen) verbilligt, und es wurden nunmehr große technische Anlagen (besonders von der NORSK HYDROELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB in Norwegen und den Firmen der *I. G.* in Deutschland) geschaffen zur Herstellung der Nitrate, besonders der nitrathaltigen Düngemittel aus Salpetersäure. Der Weltkrieg, in dem die Mittelmächte fast ausschließlich auf ihre eigene Produktion an Salpetersäure und Nitraten angewiesen waren, hat besonders die technische Entwicklung der Ammoniakoxydation in Deutschland außerordentlich beschleunigt. Da gegenwärtig nur ein relativ kleiner Teil der gesamten erzeugten Salpetersäure für rein technische Zwecke (organische Farbstoffe, Sprengstoffe, Kunstseide u. s. w.) verwendet wird, dagegen die Hauptmenge für die Herstellung von Düngemitteln, gibt der Nitrat-Stickstoffgehalt der erzeugten nitrathaltigen Düngemittel ein ungefähres Maß für die Produktion von Salpetersäure. Die Niederschrift der 74. Sitzung über allgemeine Düngerangelegenheiten des preußischen Landwirtschaftsministeriums (s. Bd. **IV**, S. 66) enthält die Angabe, daß im Jahre 1928 124 000 *t N* als Salpeterstickstoff in Düngemitteln in Deutschland erzeugt wurden. Das entspricht einer Produktion von 558 000 *t* Salpetersäure, die ausschließlich durch Ammoniakoxydation hergestellt wurde. Diese Zahl gibt einen Maßstab für das Anwachsen und die heutige Bedeutung der Salpetersäureerzeugung in Deutschland, wenn man bedenkt, daß 1913 etwa 133 000 *t N* als Chilesalpeter in Deutschland eingeführt wurden, von dem nur wenige Prozente auf Salpetersäure verarbeitet wurden, während die weitaus größte Menge von der Landwirtschaft als Düngemittel direkt verbraucht wurde. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika wurden 1925 80 000 *t* HNO_3 (100%) hergestellt (*Chem. Ind.* **1926**, 948), wovon etwa 70% von der Sprengstoffindustrie verbraucht, 20% zur Herstellung von Celluloid und Lacken, 5% für Chemikalien und Farbstoffe, 5% für Verschiedenes dienten.

Die Preise für Salpetersäure sind folgende:

Deutschland (*Chem.-Ztg.* **54**, 37 [1930]), Salpetersäure, techn.: 40° *Bé* M. 32,50, 36° *Bé* M. 28,– pro 100 *kg*.

England (*Chemische Ind.* **53**, 60 [1930]), Salpetersäure 80° Tw ≈ 41,2 *Bé* £ 21/0/0 pro 1 *t*.

Frankreich (*Chemische Ind.* **53**, 88 [1930]), Salpetersäure 36° *Bé* Fr. 160,– pro 100 *kg*.

Vereinigte Staaten (Oil Paint and Drug Rep. **117**, 5 [1930]), Salpetersäure: 36° *Bé* $ 5,–, 38° *Bé* $ 5,50, 40° *Bé* $ 6,–, 42° *Bé* $ 6,50 pro 100 lbs., chemisch rein $ 0,11–0,12 pro 1 lbs.

PARSONS macht in *Ind. engin. Chem.* **1927**, No. 7, S. 789ff. Angaben über die vergleichsweisen Gestehungskosten von Salpetersäure aus Ammoniak und aus Chilesalpeter für verschiedene Preise der Ausgangsmaterialien.

Literatur: BURCHARDT, Darstellung hochprozentiger Salpetersäure aus nitrosen Gasen. 1915. – A. BENKE, Die Erzeugung künstlicher Düngemittel mit Stickstoff. 1917. – G. BRION, Luftsalpeter. 1912. – COTTRELL, The manufacture of nitric acid and nitrates. London 1923. – M. DOLCH, Zur Stickstofffrage. 1916. – E. DONATH und K. FRENZEL, Die technische Ausnützung des atmosphärischen Stickstoffs. 1907. – DONATH und INDRA, Oxydation des Ammoniaks. 1913. – FOERSTER

und KOCH, Über die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser. *Ztschr. angew. Chem.* **21**, 2101, 2209 [1908]. – GROSSMANN, Stickstofffrage. 1911. – GUTTMANN, Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen. 1909. – HABER und KÖNIG, Oxydation des Luftstickstoffs. *Ztschr. Elektrochem.* **16**, 11 [1910]. – HACKSPILL, L'azote. Paris 1922. – HESSE und GROSSMANN, Englands Handelskrieg und die chemische Industrie. 1919. – JURISCH, Salpeter und sein Ersatz. 1908. Über Luftsalpeter; Arbeiten auf dem Gebiete der Großgasindustrie Nr. 2, Leipzig 1910. Daselbst auch die gesamte Literatur bis 1910. – KAISER, Luftstickstoff und seine Verwertung. 1919. – KAUSCH, Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure. Halle 1931. – KOCHMANN, Deutscher Salpeter. 1913. – LORENZ, Die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie. 1919. – LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. 1916; enthält die gesamte Patentliteratur bis 1916. – MUELLER und LEHNARTZ, Der Kreislauf des Stickstoffs. 1917. – OSTWALD, Salpetersäure aus Ammoniak (Sammlung berg- und hüttenmännischer Abhandlungen). 1907. – H. PAULING, Elektrische Luftverbrennung. 1929. – PARTINGTON and PARKER, The nitrogen industry. 1922. – PASCAL, Synthèses et Catalyses industrielles. Paris 1930. – PERLICK, Die Luftstickstoffindustrie in ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung. 1913. – SCHMID, Deutsche Naturwissenschaft, Technik und Erfindung im Weltkriege. 1919. – SCHMITT, Deutschlands Stickstoffbeschaffung. 1918. – SCHÖNHERR, *Ztschr. angew. Chem.* **21**, 1633 [1908]; *Elektrochem. Ztschr.* **1909**, 365, 397. – STOLZENWALD, Industrie der Salpetersäure. 1907. – VAGELER, Bindung atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik. 1908. – WAESER, Stickstoffindustrie. 1924. – Derselbe, Die Luftstickstoffindustrie mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Ammoniak und Salpetersäure. 1922. – Derselbe, Die Verwendung von Aluminium, Stählen, VA-Metallen und Eisen-Silicium-Legierungen in der Salpetersäuretechnik. Chemische Fabrik **1**, 529 [1928]. – WEBB, Absorption of nitrous gases. London 1923. – OTTO N. WITT, Über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. *Chemische Ind.* **1905**, 701. – WEHRHEIM, Ammoniakoxydation. 1910. – ZENNEK, Verwendung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens. 1911.

Chr. Beck.

Salpetersäureester von der allgemeinen Formel $R \cdot O \cdot NO_2$ entstehen aus Salpetersäure und den entsprechenden Alkoholen.

Methylnitrat, $CH_3O \cdot NO_2$, Flüssigkeit, *Kp* 65°, ist in Wasser kaum löslich. Zur Darstellung gibt man ein abgekühltes Gemisch aus 100 *cm³ konz.* Schwefelsäure und 150 *cm³* Salpetersäure (30° *Bé*) zu einer frisch bereiteten Mischung von 50 *cm³ konz.* Schwefelsäure und 150 *cm³* Methylalkohol, schüttelt das Gemisch mit 100 *cm³* Schwefelsäure und trennt das ausgeschiedene Methylnitrat ab (DELEPINE, *Bull. Soc. chim. France* [3] **13**, 1044). Explodiert durch Überhitzen des Dampfes und durch Schlag. Diente früher als Alkylierungsmittel besonders zur Herstellung von Methylgrün (*B.* **6**, 825, sowie O. MÜHLHÄUSER, Die Technik der Rosanilinfarbstoffe. Stuttgart 1889, S. 158), wurde aber wegen seiner großen Zersetzlichkeit verlassen und durch Methylchlorid ersetzt.

Äthylnitrat (Salpeteräther), $C_2H_5O \cdot NO_2$, Flüssigkeit, erstarrt bei −112°, *Kp* 87,5° (LOSSEN, *A.* Suppl. **6**, 220), explodiert beim Überhitzen, liefert bei der Reduktion Hydroxylamin und dient zur Herstellung von Fruchtäthern (Bd. **V**, 431). Darstellung: 400 *g* reiner HNO_3, *D* 1,40, die vorher mit 4 *g* Harnstoffnitrat aufgekocht war, werden mit 300 *g* absolutem Alkohol und 100 *g* Harnstoffnitrat zur Hälfte abdestilliert; man läßt dann weiter ein Gemisch von 400 *g* HNO_3 und 300 *g* Alkohol in dem Maße zutropfen, wie Flüssigkeit abdestilliert.

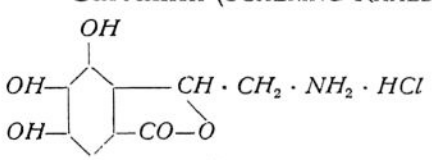
Technisch wichtiger sind die Salpetersäureester des Glycerins, s. Nitroglycerin (Bd. **IV**, 753), Nitroglykol (Bd. **I**, 756; **IV**, 758), und der Cellulose, s. Nitrocellulose (Bd. **IV**, 759).

Salpetrige Säure s. Stickstoffoxyde.

Amylnitrit s. Bd. **I**, 463.

Äthylnitrit, *Kp* 17°, riecht obstartig, wirkt wie Amylnitrit und wird aus Alkohol, $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 oder *HCl* gewonnen (WALLACH, *A.* **253**, 251; THIELE, *A.* **311**, 336). Versüßter Salpetergeist wird durch vorsichtige Destillation von Alkohol mit HNO_3 dargestellt (*D. A. 6* 658); er enthält neben Äthylnitrit Acetaldehyd und bedeutende Mengen Alkohol. *Ullmann.*

Salvamin (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin), Lacton des Gallussäureäthanolaminchlorhydrats. Darstellung nach *D. R. P.* 360 607, 364 039, 364 046, 373 286 aus Gallussäure und Aminoacetal in Gegenwart von Säuren. Farblose, krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Alkohol und Äther. Lösungen färben sich leicht braunrot. Anwendung bei Heufieber und Asthma. Tabletten zu 0,05 *g*.



Dohrn.

Salvarsan s. Bd. **I**, 605ff.

Salyrgan (*I. G.*), Quecksilberverbindung des salicylallylaminoessigsauren Natriums. Darstellung nach *D. R. P.* 423 031, indem Salicylsäureallylamid-O-essigsäure, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_3H_5)^1 \cdot (OCH_2 \cdot CO_2H)^2$, in methylalkoholischer Lösung mit

Mercuriacetat behandelt wird. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat wird das Natriumsalz erhalten, das ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver ist. Anwendung in 10%iger Lösung intravenös oder intramuskulär bei Syphilis und als Diureticum. Ampullen zu 1 und 2 cm^3 einer 10%igen Lösung. *Dohrn.*

Salz (Kochsalz) s. Bd. **VIII**, 45.

Salzsäure, *HCl*, nennt man in der Technik die Auflösung des Chlorwasserstoffs in Wasser. Sie ist bereits im 15. Jahrhundert von BASILIUS VALENTINUS durch Destillation von Kochsalz mit Eisenvitriol erhalten worden. GLAUBER verwendete im 17. Jahrhundert Kochsalz und Schwefelsäure. PRIESTLEY erhielt Salzsäure 1772 in reinem Zustande, und DAVY wies 1810 ihre Zusammensetzung aus Chlor und Wasserstoff nach. Sie findet sich in der Natur in den Vulkanen und ist ein ständiger Bestandteil des Magensaftes der Säugetiere, u. zw. bei Hunden bis gegen 3%.

Volumgewichte von Salzsäure verschiedener Konzentration (LUNGE und MARCHLEWSKI).

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleerer Raum)	Grad *Bé*	Grad Twaddell	100 *Gew.-Tl.* entsprechen bei chemisch reiner Saure						1 *l* enthalt *kg*					
			% *HCl*	% 18grad. Säure	% 19grad Säure	% 20grad. Säure	% 21grad Säure	% 22grad Säure	*HCl*	Säure von 18° *Bé*	Säure von 19° *Bé*	Säure von 20° *Bé*	Säure von 21° *Bé*	Säure von 22° *Bé*
1,000	0,0	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	1	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	2	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
1,015	2,1	3	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	4	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	6	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	7	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	8	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	9	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	10	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	11	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	12	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	13	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	14	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	15	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
1,080	10,6	16	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
1,085	11,2	17	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523
1,090	11,9	18	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17	0,197	0,701	0,659	0,615	0,587	0,558
1,095	12,4	19	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	20	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	21	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	22	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	23	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	24	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	25	24,78	88,06	82,74	77,19	73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	26	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	27	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	28	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0		28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	29	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	30	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0		29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,3	31	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	32	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0		32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	33	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	34	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0		33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,170	1,113
1,175	21,4	35	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	36	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	37	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	38	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	39	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas und verdichtet sich durch Kälte und Druck zu einer Flüssigkeit. Sie erstarrt zu weißen Krystallen, die bei -112^0 schmelzen und bei Atmosphärendruck bei etwa -83^0 sieden. Ihr *spez. Gew.* bei 0^0 ist 0,908, bei 16^0 0,835. Der Druck bei 4^0 ist 29,8 *Atm*, bei 22^0 45,75, bei 48^0 80,80; kritische Temperatur $52{,}3^0$; kritischer Druck 86 *Atm.* (DEWAR). Chlorwasserstoff wird unter beträchtlicher Wärmeentwicklung von Wasser absorbiert; er nimmt den Wasserdampf der Luft auf und bildet Nebel. Die wässerige Säure ist in reinem Zustande farblos, wird jedoch gelb, wenn Eisen, Chlor oder organische Substanzen zugegen sind. In *konz.* Zustande raucht sie an der Luft 1 *Vol.* Wasser absorbiert bei 1 *Atm* bei 0^0 525,2 *Vol. HCl*, bei 18^0 451,2 *Vol*, bei 23^0 435,0 *Vol.* Bei 60 *mm Hg* werden 0,613 *g HCl* von 1 *g* Wasser bei 0^0 absorbiert, bei 250 *mm Hg* 0,724, bei 500 0,782, bei 1000 0,856 *g*. 1 *g* Wasser absorbiert bei 760 *mm* und bei 0^0 0,825 *g HCl*, bei 20^0 0,721 *g*, bei 40^0 0,633 *g* und bei 60^0 0,561 *g*.

Die *konz.* wässerige Salzsaure verliert beim Erwärmen Gas, die verdünnte Salzsäure verliert Wasser. Aus beiden destilliert bei 110^0 unter 670 *mm* Druck eine konstante Säure von 20,24 % *HCl* über, die der Formel $HCl + 8\,H_2O$ entspricht. Bei 50 *mm* Druck erhöht sich ihr Gehalt auf 23,2 %, bei 1500 sinkt er auf 19,0 %, bei 2000 auf 18,5 % und bei 2500 auf 18,0 %. An der Luft bildet sich allmählich eine Säure von 25,2 %.

Salzsäure löst die meisten Metalle mit Ausnahme der Edelmetalle; auch Blei wird durch heiße *konz.* Salzsäure schnell aufgelöst. Salzsäuregas greift dagegen bei höherer Temperatur Eisen kaum merklich an. Metalloxyde, wie *ZnO*, werden unter Bildung von Chloriden und Wasser gelöst. Höhere Metalloxyde, wie z. B Braunstein, Bleisuperoxyd, setzen das Chlor der Salzsäure in Freiheit. Aus vielen Salzen, wie z. B. Phosphaten, Boraten, Silicaten u. s. w., macht Salzsäure die betreffenden Säuren frei.

Die Salzsäure ist ein heftiges Gift für Pflanzen, Tiere und Menschen. Schon 0,004 % *HCl* in der Luft machen das Atmen unerträglich. Bei höherem Prozentgehalt tritt Reizung der Schleimhäute ein.

Über die historische Entwicklung der Darstellungsverfahren ist folgendes zu bemerken: Als Ausgangsprodukt dient von jeher das Kochsalz 1790 wurde Salzsaure von LEBLANC (s. Bd. **VIII**, 8) bei der Darstellung von Soda aus Kochsalz in großen Mengen erhalten, doch nahm die Produktion erst seit 1823 einen großen Aufschwung, als in England die Salzsteuer aufgehoben wurde. Die Apparatur hat im Laufe der Zeit zahlreiche Abanderungen erfahren, indem nicht nur der ursprungliche Handbetrieb in einen rein mechanischen umgewandelt wurde, sondern auch die Haltbarkeit der Apparate sowie die Gute der erhaltenen Produkte, die Ausbeute und die Betriebswirtschaftlichkeit eine wesentliche Verbesserung erfuhren Immerhin bleibt man auf die Verwendung von Schwefelsaure angewiesen. Es war das Verdienst von HARGREAVES und ROBINSON, um das Jahr 1870 an Stelle der Schwefelsäure deren Ausgangsprodukt, die schweflige Saure, in den Salzsaureprozeß eingefuhrt und im kontinuierlichen Verfahren eine den meisten Anforderungen genugende Saure in großem Maßstabe hergestellt zu haben.

Nebenher gingen Bestrebungen weiter, die Endlaugen des Ammoniaksodaprozesses sowie der Staßfurter Kaliindustrie aufzuarbeiten, und endlich hat man in der neuesten Zeit das Problem gelost, Salzsäure aus den Elementen Chlor und Wasserstoff direkt herzustellen

War im Beginn des LEBLANC-Prozesses die Salzsäure nur ein lastiges Nebenprodukt, das man am liebsten in die Luft entweichen ließ und an Orten produzierte, wo die Dampfe nur wenig Schaden anrichten konnten, so sind im Laufe der Zeit nicht nur gesundheitliche Rucksichten, sondern auch wirtschaftliche Fragen entscheidend gewesen, die Salzsaure in hochwertiger Form zu gewinnen. Die Alkali-Akte (1863, verbessert 1874) bestimmten in England, daß 1 m^3 Abgas nur 0,464 *g HCl* enthalten dürfe. Infolgedessen war man gezwungen, die Entwicklung und Kondensation des Gases in einer Form zu bewirken, bei der nicht nur keine nennenswerten Verluste entstehen, sondern auch eine moglichst *konz.* Saure gewonnen wird.

Darstellung. Die technische Gewinnung der Salzsäure kann in 3 Arbeitsvorgänge gegliedert werden: Die Erzeugung des Chlorwasserstoffs, seine Kondensation, d. h. Auflösung in Wasser, und die Reinigungsverfahren.

I. Darstellung von Salzsäuregas.

A. Verfahren nach LEBLANC.

Die Reaktion geht vor sich nach den Gleichungen: 1. $NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$; 2. $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$. Die erste Reaktion (Bildung von Natriumbisulfat) verläuft bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, die

zweite dagegen erst bei starker Rotglut. Jedoch sind die beiden Phasen nicht vollkommen voneinander getrennt; denn die erste Phase ergibt bereits bis 70% der Gesamtsalzsäure. Beide Phasen werden heute vielfach zusammen durchgeführt.

Das Kochsalz (Bd. VIII, 45) kann in Form von Steinsalz, Seesalz oder Siedesalz angewendet werden. Am geeignetsten ist das Siedesalz, da es die Säure gut aufsaugt und sich in ihr schnell auflöst; doch enthält es gewöhnlich verschiedene Verunreinigungen. Das Seesalz wird am besten in Erbsen- oder Walnußgröße benutzt. Es ist ebenfalls nicht frei von Verunreinigungen. Das Steinsalz ist das reinste Material; jedoch muß es zuvor zerkleinert werden; es darf aber nicht ein zu feines Pulver bilden, weil es sonst von der Säure schwer angegriffen wird. Kochsalz enthält bis 5% Feuchtigkeit, hiervon das Siedesalz am meisten, das Steinsalz am wenigsten.

Die Schwefelsäure ist am geeignetsten in der Konzentration der Glovers̈äure, d. h. 59—60° *Bé*; doch wird vielfach auch starke Kammersäure zugemischt. Die Säure soll aber nicht unter 55° heruntergehen; andererseits beeinträchtigt zu starke Säure den Prozeß durch Überschäumen.

Apparate. Die beiden Phasen des Salzsäureprozesses vollziehen sich häufig in getrennten Apparaten, die erste Phase in flachen Pfannen oder Schalen aus Gußeisen, die zweite in gemauerten Herden oder Muffeln. Die Pfannen haben flache Gestalt von etwa 3 *m* innerem Durchmesser und 0,5 *m* Tiefe und eine Wandstärke von 12—17 *cm*. Sie sind oft mit einem flachen oder senkrechten Rande versehen, der an den Arbeitsöffnungen Aussparungen besitzt. Das Material der Pfannen muß ganz besonders hohen Anforderungen genügen, nämlich dem starken Wechsel der Temperatur, dem Angriff der Säuren und Salze sowie der rein mechanischen Beanspruchung, aber auch lokaler Überhitzung standhalten, die bei dem Prozeß nicht immer zu vermeiden ist. Am besten überzeugt man sich durch Behandlung von Materialproben mit schmelzendem Bisulfat von der Widerstandsfähigkeit. Übrigens haben die verschiedenen Gießereien heute ein genügend dauerhaftes Material zur Hand, betrachten aber dessen Herstellung meistens als Fabrikgeheimnis.

Die zweite Phase vollzieht sich in einem gemauerten Herd, der aus hitze- und säurebeständigem Material aufgebaut ist. Dieses muß aber auch der nicht unbeträchtlichen mechanischen Beanspruchung widerstehen können und hierbei seine Gasundurchlässigkeit dauernd behalten. Während die Pfannen gewöhnlich indirekt erhitzt werden, hat man bei der Erhitzung des Calcinierherdes, also des Raumes, in welchem die zweite Phase verläuft, sowohl die direkte wie indirekte Erhitzung gewählt. Bei der direkten schlagen die Feuergase über den Calcinierherd weg und reißen die freiwerdenden Salzsäuregase mit, bei der indirekten Erhitzung bildet der Calcinierherd eine Muffel, welcher durch den Boden und die Decke die erforderliche Hitze zugeführt wird. Die Natur der zu erhitzenden Materialien bringt es mit sich, daß diese während der Reaktion einer innigen Mischung und intensiven Bearbeitung unterzogen werden müssen, einer Arbeit, welche besonders hohe Anforderungen an die Kraft, Geschicklichkeit und Gesundheit der Arbeiter stellt; denn die langen schweren Arbeitsgeräte, die hohe Temperatur und die oftmals entweichenden sauren Gase machen die Arbeit sehr anstrengend. Man hat daher seit langer Zeit die Handarbeit durch rein mechanische zu ersetzen versucht und hierbei so gute Erfolge erzielt, daß bei Neuanlagen meist nur noch mechanische Öfen in Frage kommen, soweit nicht auch diese wieder durch weitere Verbesserungen der Salzsäuredarstellung überflüssig geworden sind. Man unterscheidet demnach unter den LEBLANC-Öfen noch solche mit direkter und indirekter Erhitzung und mit Hand- und mechanischer Arbeit.

1. Salzsäure-Handöfen. Abb. 33 stellt einen Salzsäure-Handofen mit direkter Erhitzung des Calcinierherdes dar.

Die Pfanne *d* ruht auf dem Feuerraum, wird aber durch eine Kappe gegen die Stichflammen gesichert. Auf die Pfanne ist ein Gewölbe aufgesetzt, welches seitlich mit einer Arbeitstür *t* zur Einführung des Salzes und der Säure und oben mit einer Abführung *e* für die sich entwickelnden Salzsäuredämpfe versehen ist. Seitlich an die Pfanne schließt sich der Calcinierherd *b* an, der durch

einen Schieber *h* abgesperrt wird. Der Calcinierherd hat 2 seitliche Arbeitstüren *f* und den Gasabzug *c* sowie eine eigene Feuerung *a*, welche die Feuergase unmittelbar über die Sohle des Calcinierherdes streichen läßt. Bei der gezeichneten Anordnung der Pfanne *d* ist es den entweichenden Gasen unmöglich, in den Feuerraum überzutreten. Man erhält somit *konz.* Gase, soweit sie nicht durch die Arbeitstür oder durch den Schieber Luft ansaugen. Dagegen sind die Gase des Calcinierherdes mit Feuergasen gemischt und daher verdünnt. Der Prozeß wird in der Weise durchgeführt, daß die berechnete Charge Kochsalz durch die Arbeitstür *t* in die Pfanne *d* gegeben und mit den Arbeitsgeräten ausgebreitet wird. Sodann wird durch ein möglichst bis zur Mitte sich

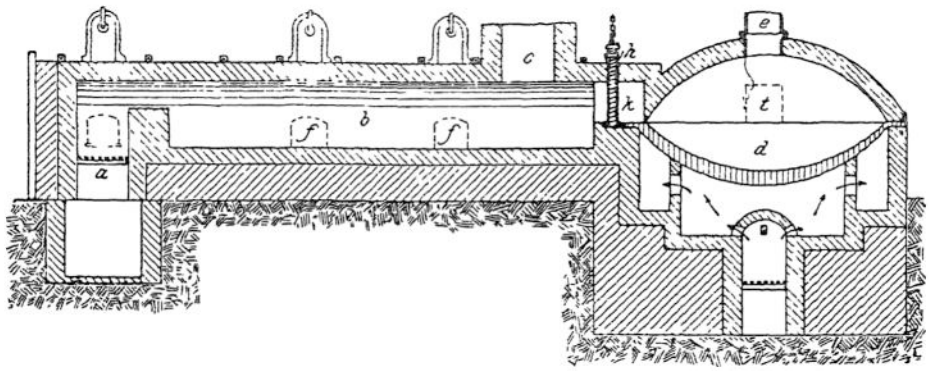


Abb. 33. Salzsäure-Handofen mit direkter Erhitzung.

erstreckendes eisernes Rohr die Schwefelsäure aufgegeben und mit dem Salze verrührt. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis ein zäher Brei entsteht, der aber noch durchgerührt werden kann. Sodann wird die gesamte Masse nach Öffnung des Schiebers *h* auf Rotglut erhitzt, in den Calcinierherd übergeführt und dort ausgebreitet. In der ersten Phase ist nur geringe Bearbeitung der Materialien erforderlich; es muß hauptsächlich die Lösung des Salzes begünstigt und die Masse eingedampft werden. In der zweiten Phase muß sie häufig mit etwa 4 *m* langen Stangen und Schabern durchgekrückt und die Bildung von Knollen vermieden werden, damit das resultierende Sulfat in poröser Beschaffenheit erhalten wird. Die aus den beiden Abteilungen entweichenden Gase werden getrennt abgeführt. Sie unterscheiden sich in ihrer Temperatur und Zusammensetzung sehr wesentlich voneinander.

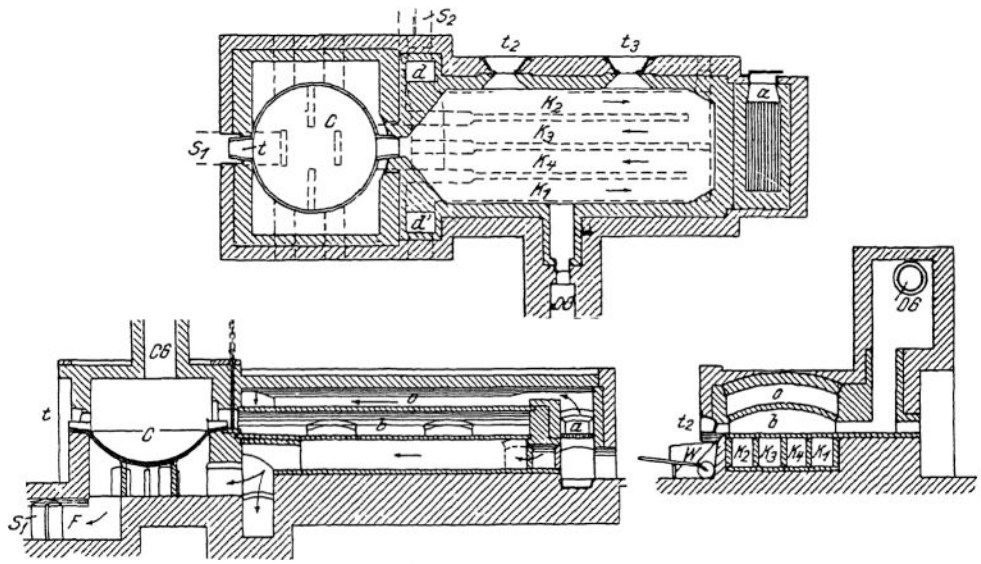


Abb. 34. Sulfat-Salzsäure-Muffelofen.

Abb. 34 stellt einen Muffelofen mit Generatorheizung dar. Er unterscheidet sich von dem Flammofen der Abb. 33 dadurch, daß der Calcinierherd *b* eine Muffel bildet, die von den auf dem Rost *a* erzeugten Generatorgasen von außen erst durch die Decke und sodann durch den Boden erhitzt wird.

Die in *a* erzeugten Feuergase strömen in der Richtung der Pfeile durch das obere Muffelgewölbe *o*, fallen dann durch *d d'* nach unten, streichen in 2 Kanälen K_1 K_2 seitlich unter der Herdsohle hin, kehren durch die Kanäle K_3 K_4 in der Mitte der Herdsohle zurück, gelangen unter die Pfanne *C* und von da durch den Fuchs *F* in den Schornstein. Bei *t* wird Salz und Schwefelsäure eingeführt. Die Pfanngase entweichen bei *CG*; t_2 t_3 sind die Arbeitstüren der Calciniermuffel *b*, aus

der die Salzsäuregase bei *OG* entweichen. Durch die Schieber S_1 S_2 wird Temperatur und Zug geregelt. Das fertige Natriumsulfat wird durch t_2 auf die verschließbaren Wagen *W* gezogen.

Decke und Boden der Muffel bestehen gewöhnlich aus dünnen Platten, welche mit Nut und Feder ineinandergreifen oder in Falzen gegeneinander abgedichtet sind, meistens noch unterstützt durch einen ganz dünnen Teermörtel, um möglichst Gasdichtigkeit zu erzielen. Auch belegt man das Gewölbe mit einer zolldicken Schicht feuerfesten Tones und befeuchtet sie mit schwacher Soda- oder Kochsalzlösung, um eine Glasur hervorzubringen. Durch Verdickung der Wandungen an der Feuereintrittsstelle wird Überhitzung vermieden. Der Calcinierherd (die Muffel) erhält bis 10 *m* Länge und 3 *m* Breite. Als Höhe wird gewöhnlich 0,25 *m* genommen. Die Platten haben meist eine Dicke bis zu 10 *cm*. Die Arbeitstüren t_2 t_3 sind auf die ganze Länge der Muffel verteilt, um jeden Teil des Herdes zu erreichen. Die Arbeit der Pfanne und der Muffel muß miteinander in Einklang gebracht werden; wird die Pfanne zu lange erhitzt, so läßt sich die Masse nicht mehr in die Muffel hinausschieben, andererseits muß sie aber genügend zähe Konsistenz annehmen. Oft werden 2 Pfannen mit einer Muffel verbunden und abwechselnd beschickt. Um die Pfanne nicht zu überanstrengen, muß sie nach jeder Leerung etwas abgekühlt werden oder noch besser nur vorgewärmte Materialien wie Kochsalz und Schwefelsäure erhalten. In keinem Falle darf aber die Abkühlung nur an einzelnen Stellen vor sich gehen; sonst treten leicht Sprünge ein.

Die Operation in der Pfanne dauert etwa 2^h, schwankt aber im übrigen entsprechend der Größe der Charge und der angewandten Temperatur. Gewöhnlich nimmt man einen Schwefelsäureüberschuß von $1-1^1/_2\%$, da sich stets etwas Schwefelsäure verflüchtigt, besonders in den Öfen mit direkter Feuerung. Legt man dagegen besonderen Wert auf säurefreies Sulfat, so nimmt man etwas weniger als die theoretische Menge Säure, behält dann allerdings im fertigen Sulfat noch einige Prozent Kochsalz.

Über die Leistung der Handöfen ist folgendes zu sagen: Bei den Muffelöfen rechnet man für je m^2 Fläche in 24^h 300–400 *kg* Sulfat, bei den Flammöfen, welche hauptsächlich in England verbreitet sind, das etwa $1^1/_2$fache. In die Leistung ist eine vorgeschaltete Gußeisenpfanne von gewöhnlich 3 *m* Durchmesser einbegriffen. Für diese werden oftmals 2 Pfannen von 2 *m* Durchmesser genommen.

Salzsäureöfen mit direkter Feuerung (Flammöfen) haben gegenüber den Öfen mit indirekter Feuerung (Muffelöfen) den Vorteil, daß sie weniger Kohle verbrauchen, kürzere Arbeitszeit erfordern und chlorfreies Sulfat ergeben, jedoch den Nachteil, daß die Salzsäuregase mit großen Mengen Feuergasen verdünnt und verunreinigt werden und somit eine schwächere und unreine Salzsäure erzeugen. Doch fallen diese Nachteile meist nicht ins Gewicht, wenn die Säure in eigenem Betrieb weiterverarbeitet wird.

Bei den Muffelöfen liegt die Gefahr nahe, daß durch Undichtigkeit der Mauerung entweder Salzsäuregase in die Feuerung oder Feuergase in die Salzsäuregase übertreten. Gegen die erste Gefahr schützt man sich, indem man in dem Heizraum der Muffel einen gewissen Überdruck aufrechthält. Dies läßt sich am einfachsten in der Weise erreichen, daß man die Feuerung möglichst tief unterhalb der Muffel anlegt. Infolgedessen ist der Auftrieb der Feuergase so groß, daß sie bei etwaiger Undichtigkeit der Muffel in diese eindringen und somit den Übertritt der Salzsäure in die Feuerung verhindern. Doch kann man auch den Verbrennungsraum der Kohle nach außen hin abschließen und die Verbrennungsluft unter besonderem Druck einführen. Die Überdrucköfen haben sich für die Salzsäuredarstellung besonders bewährt, da sie gleichzeitig mit Brennstoffersparnis verbunden sind. Selbstverständlich erreichen einen ähnlichen Effekt die Generatorgasfeuerungen, die bekanntlich in einfacher Weise die Stichflammenbildung, wie sie besonders für die Pfannen verderblich ist, verhindern und bequeme Temperaturregelung ermöglichen.

Das aus den Calcinierherden herausgezogene Sulfat verursacht eine große Belästigung im Arbeitsraum und der weiteren Umgebung. Allerdings kann diese durch Aufstreuen von kaltem Sulfat oder durch Bebrausen mit Wasser verringert werden; jedoch ist es vorzuziehen, das fertige Sulfat durch besondere Schieber in Kellerräume abzulassen, wo es sich allmählich abkühlt.

Die zur Zersetzung des Kochsalzes verwendete Schwefelsäure kann zum Teil oder vollständig durch Natriumbisulfat ersetzt werden, welches früher bei der Darstellung von Salpetersäure aus Chilesalpeter und Schwefelsäure in großen Mengen anfiel. Zu diesem Zweck wird etwa $^1/_{10}$, besser weniger, von Bisulfat zusammen mit dem Kochsalz in die Pfanne eingeführt, gewöhnlich in gemahlenem Zustande, und dementsprechend die Schwefelsäuremenge verringert. Soll dagegen Schwefelsäure überhaupt nicht in Anwendung kommen, so muß die gesamte Arbeit in den Calcinierherd verlegt werden. Bei dem MEYERschen Verfahren wird hierüber noch eingehender gesprochen werden.

Das aus dem Calcinierherd entnommene neutrale Sulfat darf keine Klumpen oder geschmolzenen Teile enthalten. Ersteres deutet auf ungleichmäßige Abröstung, letzteres auf Überschreitung der Temperatur. Das Sulfat wird in der Wärme citronengelb, doch geht diese Farbe bei gewöhnlicher Temperatur in fast reines Weiß über.

2. Mechanische Salzsäureöfen. Die lästige Arbeit der Handöfen hat schon früh zur Einführung von mechanischen Öfen gedrängt, also zu Öfen, bei denen die reagierenden Massen einer ständigen Rührung zur Vervollständigung der Reaktion unterworfen wurden.

Der erste mechanische Ofen rührt von PEASE, JONES und WALSH (*D. R. P.* 1125 und 11953) her. Er besteht aus einer etwa 5 *m* breiten Schale mit flachem Boden, welche durch einen Zahnradantrieb in Umdrehung versetzt wird. In die Schale wird die berechnete Menge Kochsalz und Schwefelsäure eingeführt und durch ein feststehendes Rührwerk in ständiger Bewegung erhalten. Die Erhitzung erfolgt direkt durch Feuergase, welche über die Schale hinüberschlagen. Die Abdichtung nach außen wird durch einen trockenen Verschluß, der gewöhnlich mit Salzen angefüllt ist, bewirkt. Es entsteht neutrales Sulfat, welches durch einen Schöpflöffel von Zeit zu Zeit abgeführt wird. Die Rührarme reichen nicht völlig auf den Boden der Schale herab und belassen daher eine gewisse Schutzschicht auf dem Boden. Der Betrieb ist später kontinuierlich gestaltet worden, indem die Speisung wie die Abführung durch geeignete Transportvorrichtungen besorgt wurde.

Der JONES-Ofen ist vielfach ausgeführt worden; er hat bei einem Koksverbrauch von 12,5 *kg* pro 100 *kg* Sulfat eine gute Ausbeute der Salzsäure und ein einwandfreies Sulfat ergeben. Jedoch sind die Reparaturen sehr beträchtlich gewesen. Die Salzsäure wird in geringer Stärke gewonnen, nach LUNGE nur 10,5° *Bé* stark. Ein Ofen liefert in 24 h etwa 7,5 *t* Sulfat. Mit einem Schalendurchmesser von 9,6 *m* ist sogar in 12 h die Zersetzung von 25 *t* Steinsalz durchgeführt worden, wobei sich eine etwa 16° *Bé* starke Salzsäure kondensiert hat.

Im MACTEAR-Ofen (*D. R. P.* 18627) wird die Schale ebenfalls durch unteren Antrieb in Umdrehung versetzt. Der Boden ist jedoch nicht wie beim JONES-Ofen glatt, sondern besteht aus mehreren Teilen. Die Mitte nimmt eine flache Schale ein, welcher das Gemisch von Salz und Schwefelsäure ständig zugeführt wird. Die Schale ist mit mehreren Ringen umgeben, welche durch Randerhöhungen voneinander getrennt sind. In den Ringen sind Rührer untergebracht, welche sich um ihre eigene Achse drehen. Die Erhitzung erfolgt wie beim JONES-Ofen durch überschlächtiges Feuer. Der Prozeß verläuft in der Weise, daß die Mittelschale das Gemisch von Salz und Schwefelsäure zu einem zähen Brei verarbeitet, welcher sich allmählich über die einzelnen Ringe ausbreitet und infolge der ständigen Bearbeitung durch die Rührer als neutrales Sulfat am Rande der Schale in einer Sammelbüchse abgeführt wird. Ein Ofen liefert etwa 1000 *kg* Sulfat pro 1 h mit unter 0,5% *NaCl* und 0,8% freier Säure (SO_3), bei einem Kohleverbrauch von 22,5 *kg* pro 100 *kg* Sulfat. Die Salzsäure wird stärker gewonnen als beim JONES-Ofen, die Reparaturen sind geringer; jedoch hat nach DUISBERG (*Chem.-Ztg.* **1913**, 344) der MACTEAR-Ofen mit 25 *t* Tagesproduktion sich gegenüber den später zu besprechenden mechanischen Öfen nicht halten können.

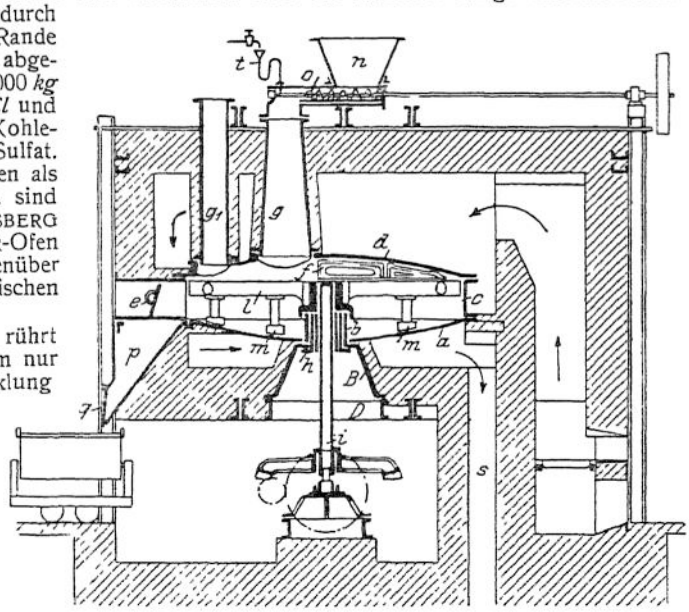


Abb. 35. Mannheimer Salzsäureofen des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim.

Von LARKIN (*E. P.* 4718/84) rührt ein mechanischer Ofen her, bei dem nur die zweite Phase der Salzsäureentwicklung also die Verarbeitung des in der ersten Phase erzeugten Gemisches von Bisulfat und Kochsalz, mechanisch betrieben wird. Hierzu dient eine geschlossene feststehende Schale mit Rührwerk, deren Erhitzung sowohl vom Boden wie von der Decke aus erfolgt. Man erhält infolgedessen starke Salzsäuregase (wässerige Salzsäure bis 18° *Bé*) und Sulfat von nur 0,4% *NaCl*. Die Reparaturen beziehen sich hauptsächlich auf die Schaber. Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, daß die erste Phase des Salzsäureprozesses in den gewöhnlichen Handöfen verläuft.

Der Mannheimer Salzsäureofen (*D. R. P.* 137 906, 325 314) ist in der Abb. 35 dargestellt. Er besteht aus einer ganz aus Gußeisen konstruierten Muffel *a* und einem mechanischen Rührwerk *l*, welche beiden Teile auf dem Gußstück *B* ruhen, das einerseits zur festen Verbindung der Muffel *a* mit dem eisernen Gerüst *D* und andererseits zur Führung der Rührwerkswelle durch die Stopfbüchse *h* dient. Der Antrieb des Rührwerks mit den Rührarmen *l* und den Kratzern *m* erfolgt durch

den Königsstock *i* von unten. Der Boden *a* und die Deckel *d* werden von den Feuergasen umspült, u. zw. zuerst die Decke, sodann der Boden. Der Stutzen *g* dient zur Aufnahme des Calciniergutes, der Stutzen g^1 zum Abzug des Gases; *e* sind Putzöffnungen im Mantel *c*, *f* ein Abstreifer. Das Calciniergut wird aus *n* durch eine Schnecke *o* ständig der Schale durch *g* zugeführt und das fertige Sulfat durch den Abfüllstutzen *p* mit Verschluß *q* abgeführt. Die Kratzer *m* sind so eingestellt, daß stets eine kleine Schutzschicht Sulfat auf dem Boden verbleibt. Eine weitere Sicherheit gegen den Angriff bildet die im *D. R. P.* 325 314 beschriebene Gasführung, bei der das entwickelte Salzsäuregas gezwungen wird, durch die Zuführungsschnecke des Calciniergutes hinwegzuströmen und hierdurch dieses vorzutrocknen; denn bekanntlich greifen hauptsächlich die feuchten Salzsäuregase das Eisenmaterial an. Infolge der festen Verbindung der Eisenteile miteinander treten die sonst für die mechanischen Öfen überaus lästigen Zerrungen und Reibungen, welche hauptsächlich von der verschiedenen Ausdehnung des Mauerwerks und der Eisenteile herrühren, nicht ein, und daher wird nicht nur die Apparatur geschont, sondern auch ihre Dichtigkeit gewährleistet. Man erhält daher bei verhältnismäßig niedriger Temperatur hoch *konz.* Salzsäuregas (*HCl* von 24° *Bé*) und ein gut ausgearbeitetes Sulfat. Das Bisulfat braucht nur auf Nußgröße zerkleinert und mit der entsprechenden Menge Steinsalz gemischt zu werden. Nach BÖHM (*Chem.-Ztg.* **1928**, 101) beträgt die Tagesleistung etwa 4,3 *t* Salzsäure von 20/21° *Bé* und 7 *t* Sulfat mit 0,5% Kochsalz und 1% freier Säure. Der Kraftverbrauch ist 5 *PS*, der Kohleverbrauch 10 *kg* auf 100 *kg* Sulfat. Die Temperatur ist 800–850°. Über 850° wird die Muffel angegriffen, manche Eisensorten bereits bei 600°. Das Rührwerk muß an der Auffallstelle durch keramische Auflagen geschützt werden. Die Kratzer werden am meisten nach dem Rande zu abgenutzt. Man armiert sie hier mit Schamotte. Normalerweise hält die Muffel 2000 *t* Sulfat aus. Nach 4500–5000 *t* soll sie ausgewechselt werden. Das Sulfat beim Ausfall hat 450–470°, die Salzsäuregase etwa 50% Konzentration. Die Feuergase haben 500° beim Ofenaustritt; sie werden zur Herstellung des Bisulfats oder zur Vorwärmung der Generatorluft benutzt. Soll das Salzsäuregas aus Schwefelsäure und Salz hergestellt werden, so muß das Gußeisen der Muffel durch Schamotteformsteine ersetzt werden. Säure und Salz werden am besten getrennt zugeführt, die Säure von unten oder oben, das Salz mit einer Transportschnecke. Vorherige Mischung führt leicht zum Ankrusten an der Rohrwand. Besonders stark wird die Auffallstelle angegriffen, falls sie nicht besonders geschützt wird, desgleichen die Rührarme. Ein Ofen gibt pro Tag 10 *t* *HCl* 20/21° *Bé* und 7 *t* Sulfat unter Verwendung von 92/94%iger Schwefelsäure; der Kohleverbrauch beträgt etwa 15 *kg* für 100 *kg* Sulfat. Die Gase haben etwa 80% Gehalt. Die eisernen Muffelteile und das Rührwerk halten bei *konz.* Schwefelsäure gut stand. Nach 12–14 Wochen muß der Betrieb angehalten und die Krusten entfernt werden. Die Beheizung ist wie beim Bisulfatofen, Temperaturen im Feuerraum sind aber höher. Die Abhitze dient zur Vorwärmung der Sekundärluft für die Generatorfeuerung (BÖHM, *Chem.-Ztg.* **1928**, 101).

Eine Abänderung des Mannheimer Sulfatmuffelofens schafft KALICHEMIE (*D. R. P.* 503 917) durch eine drehbare Decke, die das Rührwerk trägt, während ein Aufsatz in der Mitte für die Zuführung des Salzes und der Säure und für den Gasabzug dient, die durch Verschlüsse angeschlossen sind. Hierdurch ergibt sich eine sehr solide Konstruktion.

Die mechanischen Sulfatöfen haben im Laufe der Zeit große Ähnlichkeit mit den mechanischen Röstöfen erhalten, zumal man Wert darauf gelegt hat, in einem Ofen die komplette Umwandlung des Salzes in neutrales Sulfat durchzuführen, was höhere Temperatur erfordert.

ZAHN (*D. R. P.* 514 502) ordnet die gesamte Antriebswelle einschließlich der Befestigungsvorrichtungen der Rührarme in einem ungeheizten zentralen Raum an, der jederzeit zugänglich ist. Die Rührarme bewegen sich in einem Schlitz der Muffelwand und sind durch Schüttverschluß abgedichtet. Der Ofen leistet etwa 10 *t* Sulfat in 24h. Auch die Mannheimer Bauart ist von ZAHN verbessert worden durch ausschließliche Verwendung säurefester Steine für eine Tagesleistung von 8,5 bis 10 *t* Sulfat bei einem Kraftbedarf von 4,5 *PS*.

Der mehretagige Sulfatofen von VETTERLEIN-ZIEREN (*D. R. P.* 495 306) (Abb. 36) hat etwa 5,3 *m* Außendurchmesser und inklusive Fundament 10 *m* Höhe. Er besteht aus 5 Arbeitsetagen und einer darüberliegenden Beschickungsetage für Aufgabe und Verteilung des Kochsalzes. Der Ofen ist vollkommen aus Spezialmaterial engfugig aufgebaut und mit einer kräftigen schmiedeeisernen Verankerung versehen. Das Ofenfutter und die 6 Ofensohlen haben hochfeuer- und säurefeste Qualität. Auf der einen Seite der Aufgabesohle befindet sich das Salzsilo *a* aus Schmiedeisen mit Regulierschieber *b*, auf der anderen Seite das Verteilergefäß *c* für die Schwefelsäure *d*. In der Mitte der Aufgabesohle sitzt ein gußeiserner Aufgabering. In jeder der Etagen (1–5) befindet sich ein Rührwerk *e*. Sämtliche Rührarme sitzen auf einer gemeinsamen hohlen Mittelwelle *f* aus Spezialgußeisen, die, soweit sie im Reaktionsraum liegt, mit einer säurefesten Verkleidung versehen ist. Die Mittelwelle dreht sich in einem Fußlager mit Kugellagerung und wird am oberen Ende durch ein Augenlager auf der Ofendecke geführt. Auf den Rührarmen aus Stahlguß sitzen die Rühr-, Abstreif- und Transportzähne, kurz Kratzer genannt, aus spezial legiertem Gußeisen von besonderer Festigkeit. Die Kratzer werden durch Distanzstücke in ihrer Lage gehalten und mittels einer im Innern der hohlen Rührarme durchgehenden Zugstange mit Gewinde und Mutter gegeneinander gepreßt. Die Mittelwelle trägt in ihrem oberen Teile einen Salzverteilungsteller *g*, von dem durch Abstreicher mit Feineinstellung *h* das Salz auf die erste Arbeitssohle gelangt. Der Antrieb *i* erfolgt unterhalb des Ofens durch ein Kegelräderpaar von einem Elektromotor aus, dessen Kupplung elastisch gehalten ist. Am Umfang der beiden ersten Etagen befinden sich je 2 Gasbrenner *k* zum Beheizen des Ofens mittels Generatorgases, das bei *l* eintritt und zweckmäßig in einem Drehrostgenerator erzeugt wird. An die unterste Sohle ist das gußeiserne Sulfatsilo *m* mit Verschluß zur Entnahme des fertigen Sulfats angeschlossen. Der Gasabzugsstutzen *n* für das Salzsäuregas liegt über der ersten Arbeitssohle; er besteht aus Spezialschamotte. Arbeitsöffnungen in jeder Etage dienen zur

Überwachung des Umsetzungsprozesses sowie zum Auswechseln der Rührarme und Kratzer, was ohne Betriebsunterbrechung geschehen kann, da nur eine einzige Mutter zu lösen ist. Während das Salz von der Aufgabesohle zum Aufgabering *g* durch die Transportschaufeln *o* befördert wird, wird die Schwefelsäure über ein Meß- und Verteilungsgefäß *c* durch mehrere Bleileitungen auf die Sohle der ersten Arbeitssohle hindurchgeführt, so daß sie sich über die gesamte Fläche verteilt. Dort werden Säure und Salz zu einer dünnen, gleichmäßigen Schicht innig durchgemischt, ohne daß Klumpenbildung eintritt, und über die einzelnen Etagen befördert, während ihnen die Feuergase entgegenströmen. Das erzeugte Sulfat ist von hoher Reinheit, auch bei Verarbeitung von schwacher Schwefelsäure von 58–60° *Bé*. Die unterste Arbeitssohle besitzt 500–600°, die entweichenden Salzsäuregase 200–220°. Der Brennstoffaufwand beträgt 12–18 *kg* auf 100 *kg* Sulfat; die Gase enthalten 10–12% *HCl*. Der Ofen arbeitet 6–7 Monate ohne Ausbesserung und Auswechslung. Betriebsergebnisse zeigten in 24 h 12 *t* Sulfat mit 1,1% *NaCl* und 0,8% SO_3, wobei grobkörniges Steinsalz und Schwefelsäure von 60° *Bé* verwendet wurden. Der Rohstoffverbrauch auf 100 *kg* Sulfat betrug 82–83 *kg* Steinsalz und 93 *kg* Schwefelsäure von 60° *Bé*. Bedienung war 1 Mann pro Schicht und Ofen. Verbraucht wurden 18 *kg* Hüttenkoks pro 100 *kg* Sulfat; der Kraftbedarf betrug 3–4,5 *PS*, also etwa 0,8 *kW* auf 100 *kg* Sulfat.

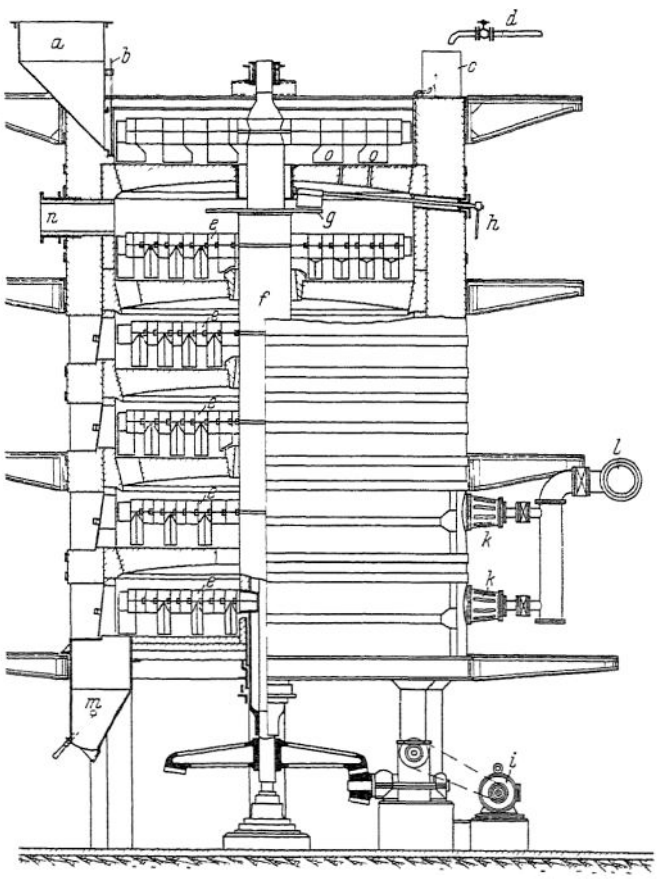


Abb. 36. Mechanischer Sulfatofen, System VETTERLEIN-ZIEREN von ZIEREN, Berlin.

Die Bedeutung des Rührwerks für die Durchführung des Umwandlungsprozesses leuchtet ein. Hängt doch von seiner Brauchbarkeit der gesamte Betrieb ab. Die METALLBANK A. G., Frankfurt a. M. (*D. R. P.* 446 337), bringt die Rührarme unabhängig voneinander in Taschen des Kopfes unter und hält sie durch Gegendruck fest. *M. L. B.* (*D. R. P.* 268 450) führen die Kratzer in säure- und feuerfestem keramischen Material aus, in leicht auswechselbarer Montage, BÖHM (*D. R. P* 511 463) befestigt die Kratzer am Rührwerk mit 2 Keilen mit seitlichem Druck, und ZAHN, wie oben angegeben, schafft für die Befestigung des Rührwerkes einen besonderen ungeheizten zentralen Raum. Unterstützt wird die Rührwirkung noch durch Rollkörper, Kugeln oder Stäbe, die die Krusten ständig zerkleinern und das Anbacken verhindern (FRISCHER, *D. R. P.* 421 319, und KIPPER, *A. P.* 1 697 390).

Die Zuführung der Säure und des Salzes zum mechanischen Ofen wurde von HOWARD (*D. R. P.* 295 073) nach vorheriger Mischung vorgenommen, aber hierbei bilden sich leicht Krusten und lästige Gase. Man sieht daher oft Transportschnecken vor behufs Mischung innerhalb der Muffel und führt beide Substanzen getrennt ein, das Salz meist im Gegenstrom zu den abziehenden Gasen (FRISCHER, *D. R. P.* 325 073), die eine gute Vortrocknung ergeben, oder wie bei VETTERLEIN-ZIEREN unmittelbar aus einem Silo, indem man durch das Rührwerk eine gute Verteilung hervorruft. Die Säure wird von ZIEREN (*D. R. P.* 489 917) von unten eingeführt, möglichst durch mehrere Einläufe, um die Verteilung zu begünstigen, oder von oben (RHENANIA, *D. R. P.* 457 426; *Bayer, D. R. P.* 331 238, 332 954; *M. L. B., D. R. P.* 414 971, 413 720; POMMERENSDORF, *D. R. P.* 393 625; ZAHN, *D. R. P.* 510 091), wobei die Rührarme besonderen Schutz erhalten, mitunter sogar schon für das Auffallen des Salzes. Durch Einschaltung besonderer Kontrollapparate (Bd. V, 412, Flüssigkeitskontrollapparate) in die Zugabeleitungen wird der Betrieb übersichtlicher gestaltet. ZAHN benutzt hierzu einen Meßförderer besonderer Art. Die abzumessende Flüssigkeit wird durch einen periodisch eintauchenden Becher aufgenommen, der aber beim Emportauchen durch einen Massivkolben so viel verliert, daß nur ein ganz bestimmtes Quantum übrig bleibt, welches dem Sulfatofen zugeführt wird. Durch Abänderung der Periodenzahl, der Becher- und der Kolbengröße hat man es in der Hand, die Menge zu variieren, und kann überdies auch vom Boden aus die Regelung beeinflussen.

Für Großbetriebe haben sich drehbare, schwach geneigte Trommeln gut bewährt, die im Innern Widerstände, Kugeln, Rollstäbe (FRISCHER, *D. R. P.* 421 319) enthalten, um die breiigen Massen durchzukneten und zu zerkleinern. Zum Teil dienen diese Trommeln zur Schlußumwandlung (SALZBERGWERK

NEUSTASSFURT, *D. R. P.* 459 809; RHENANIA, *D. R. P.* 415 470), aber auch zur Durchführung der Gesamtreaktion. SCHUCH (*D. R. P.* 457 897) benutzt eine Trommel mit 2 Durchmessern, die weitere dient zur Calcinierung der in dünner Schicht einfließenden Schmelze der ersten Reaktionsphase (Kochsalz und Schwefelsäure). Die Drehtrommeln werden entweder direkt oder indirekt beheizt. Der Brennmaterialverbrauch ist im ersten Falle günstiger, aber die Konzentration der erzeugten Salzsäuregase geringer. Die Ausführung der Drehtrommeln ist analog den zum Eindampfen und Calcinieren für chemische Substanzen verwendeten, muß aber natürlich den vorliegenden Reaktionsverhältnissen angepaßt werden.

Die mechanischen Sulfatöfen bringen den großen Fortschritt, daß durch die konstante und gleichmäßige Betätigung der maschinellen Rührung der Reaktionsprozeß beschleunigt und der Wert der erhaltenen Produkte erhöht wird. Es war daher die Folgerung nicht unberechtigt, daß die innige Berührung der reagierenden Substanzen auch durch Verfeinerung der Zerteilung zu erreichen ist.

3. Das MEYERsche Verfahren. TH. MEYER (*D. R. P.* 136 998) hat gefunden, daß ein höchst inniges Gemisch äquivalenter Mengen von feinst gemahlenem Kochsalz und Bisulfat schon bei Erwärmung auf 400° ohne irgend welche mechanische Bearbeitung seine gesamte Salzsäure binnen kürzester Zeit in Gasform entwickelt, wobei ein Sulfat von tadelloser Beschaffenheit zurückbleibt. Das Salzsäuregas ist frei von Eisen und Schwefelsäure und nahezu 100%ig, da die sonst bei der Verarbeitung des Gemisches eindringende Luft vollständig ferngehalten wird. TH. MEYER hat ferner gefunden (*D. R. P.* 186 398, 238 570, 265 045), daß die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz ohne mechanische Bearbeitung vor sich geht, wenn die beiden Substanzen einem auf 300° gehaltenen Bade von geschmolzenem Bisulfat ständig zugeführt werden.

Ursprünglich wurde für diesen Prozeß eine Schwefelsäure von mindestens 90% als erforderlich gehalten; jedoch kann man auch eine schwächere Schwefelsäure, bis 60° *Bé*, verwenden, wenn die Retorte bis unter den Bisulfatspiegel herab mit säurebeständiger Masse verkleidet und im unteren Teil so viel Heizfläche vorhanden ist, wie für die dem Prozeß nötige Temperatur erforderlich ist. Die Umsetzung zwischen Kochsalz und Schwefelsäure findet am besten auf der Oberfläche des flüssigen Bisulfats statt. Es sinken dann die spezifisch leichten und noch stark sauren Schichten langsam nach unten und wandeln sich hierbei in ausgearbeitetes Bisulfat um, welches durch einen Heber in gleichmäßigem Strahl abfließt und leicht weiterverarbeitet werden kann. Die Höhe der Bisulfatschicht darf nicht zu klein bemessen werden, sonst entweicht mit dem Bisulfat Salzsäuregas. Das Verfahren wird nach dem Tode MEYERS von ZAHN, Berlin, ausgeführt und hat von diesem die Bezeichnung Berliner Salzsäuresystem erhalten.

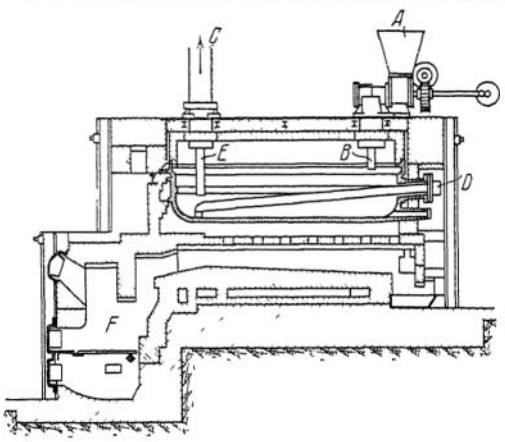


Abb. 37. Salzsäureretorte nach ZAHN. Berliner Salzsäuresystem.

An Stelle der ursprünglich verwendeten runden Retorte benutzt jetzt ZAHN eine langgestreckte Retorte nach *D. R. P.* 439 998 (GUADAGNI) gemäß Abb. 37. Sie besteht aus einem allseitig geschlossenen langgestreckten Kessel mit der Zuführung *A* für Kochsalz und *B* für Säure, mit der Gasableitung *C* und dem Abfluß *D* für das fertige Bisulfat; *E* ist ein Pyrometerrohr, *F* ist die Feuerung. Die Zuführung der Rohstoffe geschieht also auf der einen Seite, während das fertige Bisulfat erst auf der entgegengesetzten Seite, also in weiter Entfernung von der Einfallöffnung, austreten kann. Hierdurch wird die gegenseitige Einwirkungszeit von Salz und Säure verlängert und bei restloser Umsetzung eine erhöhte Leistung erzielt. Für die glatte Durchführung des Prozesses ist ein geringer Überschuß von Schwefelsäure erforderlich, welcher der weiteren Verarbeitung zu neutralem Sulfat zustatten kommt. Die Verwendung von starker Säure hat sich als günstiger erwiesen, da trotz des Wandschutzes durch Platten bei schwächeren Säuren der Angriff nicht vollständig vermieden werden kann. Der Kohlenverbrauch beträgt 9–12 *kg* Kohle für 100 *kg* Bisulfat, also 16–21 *kg* Kohle für 100 *kg* Salz. Das Salzsäuregas ist 80–90%ig, äußerst rein und trocken. Nach *D. R. P.* 261 411 (SACCHARINFABRIK) kann statt des Chlornatriums Chlorkalium verwendet werden. Das Kaliumbisulfat ist ein leicht erstarrendes, sprödes Salz, kaum hygroskopisch und läßt sich leicht mahlen. Auch die SOC. FABR. PROD. CHIM. DE THANN ET DE MULHOUSE (*D. R. P.* 342 342, 345 133, 347 372) hat sich mit der Verarbeitung von Kaliumchlorid beschäftigt. Nach Vortrocknung des feingemengten Gemisches von Kaliumchlorid mit Kaliumbisulfat geht die Reaktion ohne Rührung bis 300° vor sich; dann muß bis 700 oder 800° im Flammenofen calciniert werden. Das Gemisch bleibt pulverförmig. Die Reaktion zwischen Kochsalz und Bisulfat soll nach TEISLER (*D. R. P.* 300 723) bereits bei 150° beginnen, wenn entwässertes Sulfat feinstgemahlen zugefügt wird. Es entsteht hierbei eine blasige Masse unter *HCl*-Entwicklung, frei von Chlorid und freier Schwefelsäure.

Übrigens kann auch in den Sulfatöfen von VETTERLEIN-ZIEREN und ZAHN Kaliumsulfat direkt aus Kaliumchlorid und Schwefelsäure hergestellt werden. Im Gegensatz zu den Handöfen mit der unvermeidbaren Krustenbildung in der Schale und der höheren Reaktionstemperatur in der Muffel — also der Durchführung in 2 Phasen — wird die Reaktion bis zur Sulfatbildung vollzogen.

4. Weitere Verfahren. Erwähnt sollen noch werden die Beobachtungen des SALZWERKS HEILBRONN (*D. R. P.* 295 074), geschmolzenes Chlornatrium durch einen Schwefelsäurestrahl zu zerstäuben, wobei neben *konz.* Salzsäuregas sich neutrales Sulfat in Staubform bildet, ferner die Gewinnung von Sulfat aus einer Schmelze von Kochsalz und Bisulfat (*D. R. P.* 330 944) und endlich die Herstellung von reiner Salzsäure durch Lösen von Schwerspat in geschmolzenem Calciumchlorid und Behandlung der Schmelze mit Wasserdampf, wobei sich Calciumoxyd ausscheidet (*D. R. P.* 418 389). BERL und STAUDINGER (*Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 1006) ist es gelungen, durch Einwirkung von Wasserdampf auf 1250° erhitztes Chlornatrium bei Zusatz von Kohle und Kieselsaure bis zu 97% zu zersetzen und eine 7%ige Salzsaure zu erhalten, falls die ursprünglich 1–2% *HCl* enthaltenden Dämpfe bei 100° gekühlt werden. Der Prozeß kann mit Generatorgaserzeugung verbunden werden. Ob mit diesen Verfahren technische Herstellungsverfahren begründet werden können, bleibt abzuwarten.

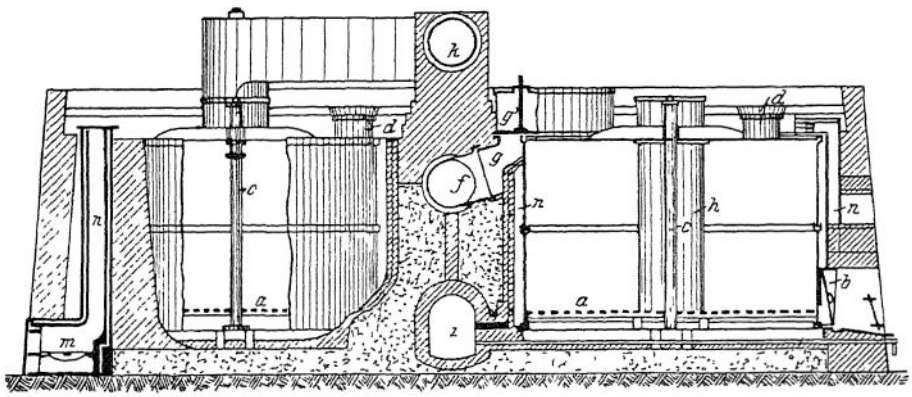


Abb. 38. Zylinderbatterie für das HARGREAVES-Verfahren zur Herstellung von Salzsäure.

B. Verfahren von HARGREAVES und ROBINSON (*D. R. P.* 1956, 17409).

Das Verfahren beruht darauf, daß besonders präpariertes Kochsalz bei einer Temperatur von etwa 500° der Einwirkung eines Gemisches von Röstgas und Wasserdampf ausgesetzt wird. Die Reaktion verläuft exotherm; jedoch macht der unvermeidliche Verlust an Wärme durch Ausstrahlung eine möglichst gute Isolierung der Apparatur erforderlich. Die Reaktion wird durch die Formel ausgedrückt: $2\,NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl$. Man erhält also neutrales Sulfat und Salzsäure, letztere jedoch zusammen mit dem Überschuß von Luft und Wasserdampf.

Die verwendeten Röstgase (s. Schwefeldioxyd) enthalten etwa 8% SO_2. Die Dampfmenge für 100 *kg* Sulfat beträgt etwa 20 *kg*. Das Kochsalz wird einer besonderen Vorbehandlung unterworfen, um ihm für die Aufnahme der Gase genügende Porosität zu verleihen. Hierzu wird es angefeuchtet und auf eisernen Platten, die eine endlose Kette bilden, in einen Ofen geführt, durch Abhitze langsam getrocknet und während der Trocknung durch Schneidmaschinen in Kuchen von 6×6×3 *cm* zerkleinert. Das Anhaften an der Unterlage wird durch feines Salz verhindert. Auf die Einzelheiten der Vorbehandlung kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Näheres darüber findet man in den Patenten 1259 und 17403 sowie bei LUNGE. Für die Umsetzung des Kochsalzes in Sulfat dienen eiserne Zylinder von etwa 5,5 *m* Durchmesser und 3,75 *m* Höhe, welche in Batterien von 10 Einheiten so angeordnet sind, daß jeder Zylinder ähnlich den Ringöfen den Anfang oder den Schluß des Gasstromes bilden kann. Jeder Zylinder ist nach außen hin gut isoliert und mit einer Hilfsfeuerung versehen. Doch genügt im allgemeinen die Wärme der Röstgase, um die nötige Reaktionstemperatur zu erzeugen. Eventuell kann auch durch besondere Koksöfen Heizgas in die Zylinder eingesogen werden. Der Zylinder enthält in der Mitte ein bis auf den Boden hin reichendes Rohr, um die Temperatur in den einzelnen Höhen festzustellen. Er ist am Boden mit einem Rost versehen, welcher das Kochsalz aufnimmt. Die Gase treten oben in den Zylinder ein, durchdringen die Masse auf dem Wege nach unten bis zu dem Rost und entweichen durch ein unterhalb des Rostes abgehendes, im Innern des Zylinders angebrachtes Rohr.

Abb. 38 zeigt den Durchschnitt sowie die Ansicht zweier Zylinderreihen. Die Zylinder enthalten den Rost *a*, das zentrale Thermometerrohr *c*, den Gaseintritt *f*, *g* und das Tellerventil *g'*, das Gasaustrittsrohr *h*, das Salzsammelrohr *k*, die Chargieröffnung *d*, die Abziehöffnung *b*, die Hilfsfeuerung *m* mit den Zügen *n*. Jeder Zylinder enthält etwa 100 *t* Salz und braucht 17–20 Tage zur

Umsetzung. Ein System von 10 Zylindern produziert im Jahre 8500 *t* Sulfat von 96–97% Na_2SO_4 mit etwa 9,8% *NaCl*, 0,08% *Fe* und 0,3% freier SO_3 (POLLITZ, *Chem.-Ztg.* **1919**, 517). Daneben werden etwa 13000 *t* Salzsäure von 19–20° *Bé* erhalten. Reparaturen kommen nur wenig vor; höchstens müssen die verbrauchten Teile der Becherwerke, Mühlen und Ventilatoren ersetzt werden. Diese dienen dazu, die Gase durch die Zylinder hindurchzuschicken, werden jedoch nur wenig angegriffen, da sie nur mit heißen Gasen in Berührung kommen. Viele HARGREAVES-Anlagen sind 26–30 Jahre ohne Unterbrechung Tag und Nacht in Betrieb. Bis 1914 rechnete man für eine Batterie einschließlich der Kiesöfen und der Salzsäurekondensation bei zweischichtiger Bedienung etwa 30 Mann. Der Kohlenverbrauch beträgt inklusive Kraft etwa 12–15% des Gewichts des Sulfats. Das Sulfat ist von vorzüglicher Beschaffenheit.

Das Verfahren arbeitet, wie bereits angegeben, kontinuierlich, setzt jedoch eine gut eingearbeitete Bedienung voraus, da in erster Reihe die Temperatur möglichst innegehalten werden muß. Sinkt sie nämlich unter 300°, so hört die Reaktion auf, und steigt sie über 610°, so kann das Salz zum Schmelzen kommen und hierdurch den Prozeß unterbrechen. Nach KEPPELER (*Chemische Ind.* **1905**, 173) ist anzunehmen, daß durch die schweflige Säure in erster Reihe Natriumsulfit gebildet wird, welches sich durch den Sauerstoff augenblicklich in Sulfat verwandelt. Dies wird durch die Untersuchungen von NEUMANN und KUNZ (*Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 1085) bestätigt, welche bei 500° zuerst Natriumsulfit festgestellt haben, das sich bei Gegenwart von Sauerstoff momentan in Sulfat verwandelt. Sie führen hierauf die relativ langsame Umsetzung zurück.

Der HARGREAVES-Prozeß ist hauptsächlich auf England, Frankreich und Amerika beschränkt geblieben. In Deutschland ist er nur an zwei Stellen (RHENANIA in Stolberg und Rheinau) eingeführt worden. Er eignet sich besonders für die Herstellung großer und gleichbleibender Mengen Sulfat, weniger dagegen für verkaufsfähige Salzsäure, da diese nicht so stark erhalten wird wie bei anderen Prozessen. Über die Frage der Wirtschaftlichkeit des HARGREAVES-Prozesses s. POLLITZ, *Chem.-Ztg.* **1919**, 517; ZAHN, POLLITZ, ebenda **1919**, 844; **1920**, 4; ZIEREN, POLLITZ, ebenda **1920**, 104.

Von den Verbesserungen, welche der HARGREAVES-Prozeß im Laufe der Zeit erfahren hat, mag das *D. R. P.* 73661 der RHENANIA erwähnt sein, wonach dem Salz fein zerteilte brennbare Stoffe, wie Kohle, Stroh, Torf, Sägespäne, beigemengt werden, das Salz also porös gemacht wird. Eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit bezweckt auch *D. R. P.* 515930 (KALICHEMIE) durch Zusatz von 1% französischem Bauxit und 0,5% Koksgrus, das Ganze fein gemahlen und mit Wasserzusatz zu Ziegeln gepreßt. Im Gegensatz hierzu schlägt UEBEL (*D. R. P.* 437371) vor, die Gase Sauerstoff und schweflige Säure zusammen mit Wasserdampf auf ein geschmolzenes Gemisch von Alkalichlorid und Sulfat im Gegenstrom einwirken zu lassen. Das Gemisch schmilzt niedriger als die einzelnen Komponenten. Auch CLEMM (*D. R. P.* 115250) erhitzt bis zum *Schmelzp.* der Chloride, deren Zusammenfließen er durch Zufügung schwer schmelzbarer Stoffe, wie Ton, Gips, Kieselgur u. dgl., verhindert. SIEMENS (*D. R. P.* 339818) glaubt, den HARGREAVES-Prozeß auch für die Verwertung der 0,15–0,5%igen (gegen sonst 8%igen) Gase benützen zu können, wobei die Zylinderbatterien nebeneinandergeschaltet werden sollen. Das mitgeführte Kohlenoxyd wird bei 400–500° in Kohlensäure übergeführt. Immerhin dürfte hierbei die Temperaturfrage Schwierigkeiten verursachen. Eine gute Hitzeausnutzung bezweckt KLENCKE (*D. R. P.* 413711) durch Verwendung der Eigenwärme der Schwefelverbrennung zur Außenbeheizung des Zersetzungsrohres, bevor das Gas mit dem Salz in Berührung tritt. Besonders soll das Verfahren für Drehöfen mit innerem Reaktionsrohr sich eignen, welches Schamottekugeln zur Zertrümmerung etwa durch zu hohe Temperatur entstandener Sulfatkrusten enthält. Natürlich hat man versucht, den Prozeß kontinuierlich zu gestalten, indem man (BRANDENBURG, *D. R. P.* 389072, 403924) das Salz mit kleinen Rollwagen durch die Reaktionszone den Gasen entgegenführt und hierbei noch den Reaktionsraum durch Scheidewände, die die Hälfte bis zwei Drittel des Kanalquerschnitts einnehmen, verengt. TH. GOLDSCHMIDT (*D. R. P.* 364439) will den Prozeß in einem Schachtofen vornehmen mit ständiger Ein- und Austragung.

C. Darstellung aus Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid.

Man hat viel Mühe und Fleiß darauf verwendet, das Chlor der angegebenen Chloride in Form von Salzsäure zu gewinnen. Besonders SOLVAY hat versucht, das bei der Ammoniaksodafabrikation in großen Mengen entstehende Calciumchlorid (Bd. **VIII**, 31) aufzuarbeiten, indem er es mit Ton oder Kieselsäure bei Rotglut unter Wasserdampfzuführung behandelte (*D. R. P.* 1185, 13528, 29846). Die Durchführung scheiterte aber an der hohen Temperatur. Etwas größeren Erfolg hatte die Verarbeitung von Magnesiumchlorid zu erzielen vermocht. Wie ESCHELLMANN (*Chemische Ind.* **1889**, 2ff.) ausführt, ist die Hauptschwierigkeit hierbei die Kohle- und Materialfrage. Zuerst muß das Chlormagnesium so weit eingedampft werden, bis es der Formel $MgCl_2 + 6\,H_2O$ (Sechsersalz) entspricht. Hierzu dienen eiserne Gefäße. Beim Erhitzen auf Rotglut erhält man hieraus 50% des Chlors als Salzsäure. Jedoch wird hierbei sämtliches Wasser ausgetrieben, und daher muß für weitere Wasserzufuhr gesorgt werden. Die Zuführung von erhitztem Wasserdampf über das von außen erhitzte Salz sowie die Zumischung von solchen Salzen, die erst bei hoher Temperatur ihr Wasser verlieren, z. B. Chlorcalcium, und endlich die Erhitzung mit direkter Flamme unter Zuführung von stark wasserhaltiger Kohle ist unvorteilhaft. Dagegen hat das WELDON-PECHINEY-Verfahren (s. Bd. **III**, 229) sich als rationeller erwiesen, da es guten Kontakt von Dampf und Magnesiumoxychlorid gewährt. Auf die Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Auch das SALZBERGWERK NEUSTASSFURT hat verschiedene Konstruktionen für Muffel-, Flamm- und Schachtöfen ausgearbeitet (*D. R. P.*

36673, 47043, 48552, 54830). Doch ist dieser Betrieb 1909 wegen ungenügender Rentabilität aufgegeben worden. Über die Versuche von HEPKE (*D. R. P.* 278106), der im Drehrohrofen arbeiten will, s. Bd. **VI**, 357. Das Zusammenschmelzen vermeidet BECK (*D. R. P.* 304342) durch Zufügung von etwa 2–5% Magnesiumsulfat in wässeriger Lösung zu festem Chlormagnesium oder Magnesiumoxychlorid. Es soll dann genügend Wasser für die Austreibung der Salzsäure bei erhöhter Temperatur vorhanden sein. Auch FRANK (*D. R. P.* 422322) schlägt einen Drehrohrofen vor, der auf 500–600° erhitzt und mit halbentwässertem Chlormagnesium beschickt wird. Die Zersetzung erfolgt zunächst durch äußere Wärme allein, auf dem weiteren Wege auch noch durch Dampf im Gegenstrom.

Die Darstellung von Salzsäure aus Magnesiumchlorid hat gegenüber der Darstellung aus Kochsalz den großen Vorteil, daß keine Schwefelsäure hierzu benötigt wird, deren Wiedergewinnung, wenn überhaupt möglich, nur mit großen Kosten verknüpft ist. Ferner fallen die verschiedenen Verunreinigungen der Schwefelsäure, namentlich Arsen und Eisen, fort. Außerdem ist das Magnesiumchlorid in sehr großen Mengen im Staßfurter Kalibezirk vorhanden und wird auch bei verschiedenen Prozessen als Abfallprodukt erhalten, so daß die Darstellung von Salzsäure hieraus erwünscht wäre. Einige Verfahren sind ähnlich den bei „Chlor" (Bd. **III**, 227) beschriebenen Verfahren, auf die hingewiesen wird.

Die Zersetzung von Chlorammonium in Salzsäure und Ammoniak ist ebenfalls an der angegebenen Stelle bereits besprochen. Hiermit haben sich namentlich MOND sowie die DEUTSCHEN SOLVAY-WERKE (*D. R. P.* 47514) beschäftigt. Die Verfahren haben keinen Eingang gefunden; auch das Verfahren von WITT (*D. R. P.* 34395), den Salmiak in einer Retorte zuerst mit sirupöser Phosphorsäure zur Austreibung der Salzsäure zu erhitzen und das gebildete Ammoniumphosphat durch weiteres Erhitzen in Ammoniak und Phosphorsäure zu verwandeln, ist nicht zur Durchführung gekommen. Es ist hauptsächlich an der Materialfrage gescheitert.

D. Synthetische Darstellung der Salzsäure.

Durch die Entwicklung der Chloralkalielektrolyse (Bd. **III**, 235) behufs Herstellung von Ätzalkalien ist an vielen Stellen eine Überproduktion von Chlor eingetreten, welche zur Ausarbeitung von Verfahren geführt hat, es mit dem gleichzeitig entstehenden Wasserstoff zu Salzsäure zu vereinigen. Es ist schon lange bekannt, daß sich Cl_2 und H_2 nach der Gleichung $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl + 44\ Kcal.$ vereinigen, wobei zur Verhinderung von Explosionen Katalysatoren, wie Holzkohle, Metallchloride u. s. w., vorgeschlagen wurden (vgl. hierüber NEUMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **1921**, 613). Technische Bedeutung haben diese Vorschläge nicht erlangt, sondern nur das bekannte Verfahren (NEUMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 529), nach dem H_2 gefahrlos in einer Cl_2-Gas-Atmosphäre verbrannt wird, wobei auf verschiedene Weise das Auftreten von Explosionen, die bekanntlich schon durch Sonnenlicht erfolgen, vermieden werden kann. Das Verfahren wird von der *I. G., Verein,* ausgeführt.

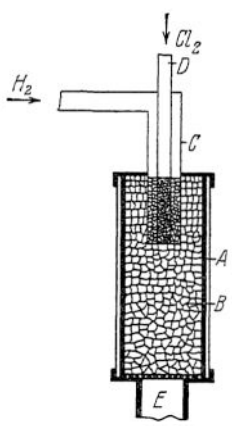


Abb. 39. Apparat zur Herstellung von Salzsäure des *Verein.*

So hat man (*Chemische Ind.* **1926**, 1006) die Wasserstoffzuleitungen durch Wasserverschlüsse und durch offene Verbindungen mit einem unter einem gewissen Überdruck stehenden Kohlensäurebehälter derart gesichert, daß beim Nachlassen des Wasserstoffdruckes sofort der Überdruck der Kohlensäure ausgelöst und das ganze System mit dieser gefüllt wird. An anderer Stelle wird das Chlor- und das Wasserstoffgas verschiedenen Gasometern entnommen, die durch ihre gleichmäßige Belastung ein Nachlassen des Gasdruckes verhindern und bei gefahrdrohendem Sinken der Gasometerglocke ein Klingelzeichen auslösen. Die *BASF* (*D. R. P.* 364516) bringt eine Zündflamme an, die, mit *Cl* oder *H* gespeist, in einem konzentrischen Quarzrohr brennt und somit der Vereinigungsflamme aushilft, falls diese versagen sollte. *Verein* (*D. R. P.* 428488) (Abb. 39) läßt in ein ganz mit feuerfestem Material *B* wie Schamotte gefülltes Quarzrohr *A* 2 zentrische Rohre von oben eintreten, von denen das innere *D* mit Chlor, das äußere *C* mit Wasserstoff gespeist wird. Das Quarzrohr wird von außen auf 600° erhitzt, bei welcher Temperatur die Vereinigung schnell stattfindet. Sodann wird die Außenheizung abgestellt und durch entsprechende Isolierung eine Temperatur von etwa 600–1000° aufrechterhalten. Das Füllmaterial bildet einen Wärmespeicher, der Explosionen verhütet. Der gebildete *HCl* tritt bei *E* aus.

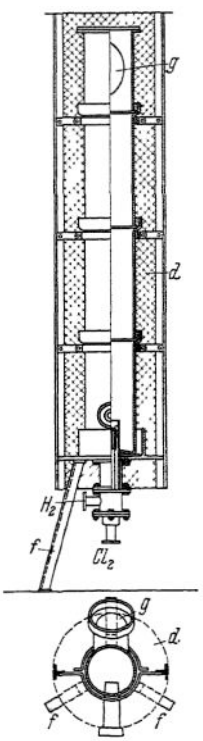


Abb. 40. Verbrennungskammer zur Herstellung von Salzsäure der *D. T. S.* und KREBS.

D. T. S. und KREBS verwenden eine Verbrennungskammer (Abb. 40) mit Drahtschutzgitter *d*, 3 Füßen *f*, Gasaustritt *g*, deren unteren Teil der eigentliche Brenner (Abb. 41) einnimmt. Dieser

besteht aus einem T-Stück mit axialem zentrischem Rohr, dessen Kopf mit schrägen Schlitzen versehen ist. Durch das innere Rohr strömt Chlor, durch das äußere Wasserstoff, die sich am Gitterkopf vereinigen. Samtliche Teile bestehen aus Quarzglas. Das Rohr der Verbrennungskammer hat 300 oder 375 *mm* lichte Weite. Bei zunehmender Leistung werden weitere Mittelteile eingeschaltet, also die Verbrennungskammer verlängert, sofern nicht etwa weitere Verbrennungskammern aufgestellt werden.

BOEHM & HAAS (*D. R. P.* 506 634) benutzen Metallkammern mit Außenkühlung, z. B. zylindrische Öfen mit Außenwasserkühlung, wobei Wasser und Verbrennungsgase mit 80% abziehen. Die Gase brennen ineinander. Bei Überschuß von Wasserstoff entsteht chlorfreie Salzsäure mit 100% Ausbeute; falls aber Sauerstoff in den Gasen enthalten ist, muß auch er verbrannt werden. Sonst wird die Salzsäure chlorhaltig (NEUMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 529). Knallgasexplosionen kommen nach NEUMANN (ebenda **1923**, 613) nur bei lokaler Überhitzung oder plötzlicher Druckänderung vor. Anstatt Wasserstoff werden auch Wasserstoff abgebende Substanzen benutzt, u. zw. organische, bei erhöhter Temperatur.

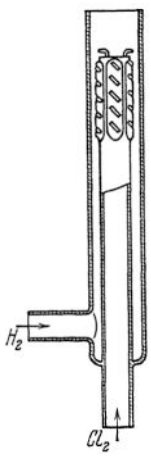


Abb. 41. Brenner für die Herstellung von Salzsäure der *D. T. S.* und KREBS.

Wie die BOSNISCHE ELEKTRIZITÄTS-A. G. (*D. R. P.* 158 080) gefunden hat, genügt bei Anwendung von organischen Substanzen, wie Cellulose, Papier, Torf, bei einer Temperatur von 150–350° bereits die Zufuhrung von Chlor, um Salzsäure zu bilden, u. zw. entstehen bei niedriger Temperatur außerdem verschiedene organische Produkte, wie Essigsaure, während sich bei hoher Temperatur Kohlendioxyd bildet. Dieses Verfahren ist von den CONSOLIDIERTEN ALKALIWERKEN (*D. R. P.* 313 875) weiter ausgebildet worden, indem sie das Chlor durch eine Schicht roher Braunkohle ohne irgend welche äußere Wärmezufuhr streichen lassen. Am besten bedient man sich hierzu des Gegenstroms, indem man frische Braunkohle in bestimmten Zeiträumen in einen Schacht aufgibt und die verbrauchte unten abzieht, während das Chlor von unten nach oben strömt (s. auch REINAU, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 557).

O. NAGEL (*Chem.-Ztg.* **1912**, 54) empfiehlt, die Mischung von Chlor und Dampf in einen Generatorschacht einzuführen, welcher mit glühendem Koks gefüllt ist, und abwechselnd ein Gemisch von Dampf und Chlor und von Luft durchzublasen. Das zeitweilige Durchblasen von Luft ist erforderlich, um die Temperatur wieder hoch zu bringen. Er schließt sich hierbei dem Vorschlag von LORENZ (*E. P.* 25073/04) an, Chlor zusammen mit Dampf durch Schamotteretorten durchzuleiten, welche mit Koks, Holzkohle oder Anthrazit angefüllt sind. Hierbei entstehen nach der Gleichung $C + H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + CO$ Salzsäure und Kohlenoxyd oder nach der Gleichung $C + 2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + CO_2$ Salzsäure und Kohlendioxyd.

Bayer (*D. R. P.* 337 098) gewinnt Salzsäure aus Chlor, Wassergas und Wasserdampf ohne Katalyse mit einem geringen Überschuß von Wassergas. Der Wasserdampf erhöht die Ausbeute; das Gemisch aus Wassergas und Dampf wird durch Durchleiten des Wassergases durch Wasser von 60–80° gebildet. Wird ein Gemisch von Chlor, Kohlenoxyd und Wasserdampf nach *D. R. P.* 346 760 unterhalb 300° über besonders poröse Kohle, ev. statt Kohlenoxyd ein Gemisch von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, Wasser- oder Generatorgas, geleitet, so braucht man keine Zündflamme.

Von technischer Bedeutung besonders im Auslande ist ferner das sog. Koksverfahren, das zuerst von der GREAT WESTERN ELECTROCHEMICAL CO., Pittsburg (*Chem.-Ztg.* **1925**, 922), später auch von der SOC. MATERIE COLORANTI BONELLI, Cesano, und der SOC. ITALIANA PROD. ESPLODENTI, Cengic, angewandt wurde. Koks wird in einem Reaktionsturm mit heißem Wind auf Rotglut erhitzt und dann Chlor und H_2O-Dampf eingeleitet (s. auch LORENZ oben), wobei der Turm durch die Reaktionswärme auf 900° gehalten wird und durch Nachfüllung von Koks monatelang in Betrieb gehalten werden kann. Die Reaktion: $2\,H_2O + 2\,Cl_2 + C = 4\,HCl + CO_2$ ist von NEUMANN (*D. R. P.* 427 539; *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 368) eingehend untersucht worden, welcher fand, daß Holzkohle bei 600°, A-Kohle bei 350° und Koks ab 450° wirksam sind, wobei der *Fe*-Gehalt des Koks katalytisch wirkt.

Nach MOLINARI, Ghi acidi inorganici, Mailand 1928, wird in Cengic ein System von 3 Türmen verwendet, wobei die beiden äußeren Koksfüllung von etwa 1 *m* Höhe enthalten, während der mittlere Turm leer ist. In ihn tritt oben der gebildete *HCl* ein und durch einen Kanal am Boden aus. Pro Turm werden in 24h 2000 *kg* Cl_2, das 70–80%ig ist, umgesetzt und 400 *kg* Koks verbraucht. Die Umsetzung findet bei 550° statt, die Säure enthielt 31,4% *HCl*, 0,08% H_2SO_4, 0,03% *Cl*, 0,02% *S* aus dem Koks, 0,13% *Fe* und *Al*, 0,4% Rückstand aus Flugstaub.

Die alte von DEACON aufgefundene Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure aus schwefliger Säure, Chlor und Wasser: $SO_2 + Cl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl$ wurde von NEUMANN und WILCZEWSKI (*Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 377) neu bearbeitet. Hierbei ergab sich eine quantitative Umsetzung, falls eine *konz.* Salzsäure an Stelle von H_2O benutzt wird. Bei einem *spez. Gew.* von 1,6 der Mischsäure geht Salzsäuregas ab und wird auf flüssige Salzsäure verarbeitet. Die Reaktion wird durch Temperaturerhöhung und feinste Zerstäubung des Wassers begünstigt. Aus der bis zu 66–88% stark gewonnenen Schwefelsäure lassen sich Chlor und schweflige Säure durch Luftdurchblasen glatt entfernen.

In großen Mengen bildet Salzsäure ein Abfallprodukt, insbesondere bei der Chlorierung organischer Verbindungen, bei der Darstellung von Chloral (Bd. **III**, 232), Monochloressigsäure (Bd. **IV**, 698), Chlorbenzol (Bd. **II**, 268), bei der

Chlorierung von Toluol. Die hierbei gewonnene Salzsäure ist frei von den gewöhnlichen Verunreinigungen, wie Arsen, Selen und Schwefelsäure, doch enthält sie hie und da etwas organische Substanz, die für viele Zwecke unerwünscht ist.

II. Kondensation der Salzsäure.

Das nach den verschiedenen Verfahren gewonnene Salzsäuregas ist in den seltensten Fällen 100%iger Chlorwasserstoff. Gewöhnlich ist es vermischt mit Luft, Wasserdampf, Schwefelsäure, Eisensalzen und entsteht bei so hoher Temperatur, daß in erster Reihe intensive Abkühlung erforderlich ist. Bei dem LEBLANC-Prozeß entstehen in der ersten Phase etwa $^2/_3$ der gesamten Gasmenge in Form eines durchschnittlich 25%igen Gases mit einer Temperatur von etwa 180°. Das letzte Drittel hat durchschnittlich nur 1—2% *HCl* und Rotglut. Zur selbsttätigen Prüfung des Salzsäuregehaltes der Gase bedient man sich der Apparate von ADOS, MONO, RANAREX u. s. w. (Bd. **V**, 328 ff.). Da die Salzsäure der Pfanne reiner ist als die des Calcinierherdes, so trennt man vorteilhaft auch die Kondensation der beiden Produkte. Soweit nicht bereits über Kondensationsapparate und Kühler in Bd. **VI**, 728 und 833, gesprochen ist, mag hier folgendes erwähnt werden:

Die Pfannengase passieren zuerst Sandsteintürme, d. s. aus mit Teer gekochten Sandsteinplatten gebildete vier- oder mehreckige hohe Räume, welche allein durch Luftkühlung wirken. Oft werden mehrere Türme hintereinander geschaltet und mehrere Salzsäureöfen mit gemeinsamer Kondensation verbunden, jedoch dann meist ihr Betrieb so geführt, daß bei stündlicher Beschickung die eine Pfanne etwa $^1/_2{}^h$ hinter der andern zurückbleibt und somit beinahe gleichmäßige Gasentwicklung entsteht. Bei mehreren Salzsäureöfen wird natürlich entsprechende Zeiteinteilung vorgenommen. Die Rohre bestehen entweder ebenfalls aus Sandstein oder aus mit Teer gekochter Schamotte.

Bei den Gasen des Calcinierherdes, also in der zweiten Phase, werden zuerst gußeiserne Rohre verwendet, bis sich die Gase auf die Kondensationstemperatur abkühlen, und erst dann Sandstein- und Schamotterohre. Die Schamotterohre haben entweder konische Gestalt oder Muffendichtung. Jedenfalls müssen sie mit solchem Gefälle gelegt sein, daß aus den Fugen kein flüssiges Kondensat nach außen dringen kann. Als Abdichtungsmittel nimmt man meist eine Mischung von Teer und Schamottemehl. Die Fugen müssen nach Bedarf nachgestemmt werden können. Die Schamotterohre dürfen nicht glasiert sein, da sie dann leichter springen.

Sehr gut haben sich Vitreosil-Rohre der *D. T. S.* (Bd. **VIII**, 582) bewährt, also Rohre aus geschmolzenem reinem Quarz, die bereits mit 500 *mm* l. Weite hergestellt werden. Sie werden durch Muffen abgedichtet, die mit gedrehter Kordelschnur von blauem Kapasbest gefüllt sind, für niedrigere Temperaturen ev. noch mit Kitt überstrichen. Sie können mit Wasser intensiv gekühlt werden, wenn sie in waagrechter oder schwach geneigter Lage mit Decken aus Jute oder Asbest bedeckt und diese in der Weise befeuchtet werden, daß das Wasser von den Abdichtungsstellen ferngehalten wird. Da sie nur geringe Wandstärke besitzen, erreicht man gute Kühlwirkung. Ihrer Gestalt nach werden sie S-Rohre genannt.

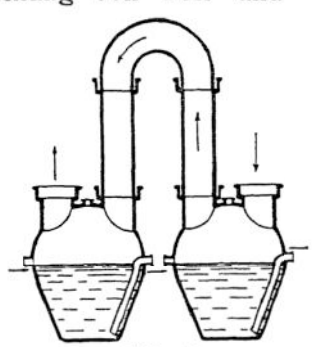


Abb. 42.
Tourills der *D. T. S.*

Durch die Sandsteintürme und Rohre wird die Temperatur der Gase auf 100—60° herabgedrückt. Man schließt nunmehr Steinzeugrohre an und die eigentlichen Absorptionsgefäße. Früher bediente man sich hierzu der Tourills (Abb. 42). Das sind zweihalsige Töpfe, deren benachbarte Stutzen durch Übergangsrohre miteinander verbunden sind und die infolge besonderer Anordnung der Flüssigkeitsstutzen in der Weise durchströmt werden, daß die schwerere Bodenflüssigkeit durch die leichtere Oberflächenflüssigkeit ständig verdrängt wird. In der gezeichneten Anordnung stehen die Töpfe auf der gleichen Fläche; jedoch können sie auch treppenförmig übereinander aufgebaut werden. In den Tourills finden die Gase ausgiebige Gelegenheit, an sich stets erneuernden Flüssigkeitsflächen vorüberzuströmen

und ihren Salzsäuregehalt im Gegenstrom abzugeben. Da jedoch die Absorption des *HCl* durch Wasser mit sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden ist, muß intensive Kühlung auch während der Absorption bewirkt werden. Bei Bildung einer Säure von 15—16% *HCl* wird bereits der Siedepunkt des Wassers erreicht, und da die Aufnahmefähigkeit mit steigender Temperatur herabgeht, ist es klar, daß besondere Vorkehrungen getroffen werden müssen. Die oben angegebenen Tourills geben allerdings die gebildete Wärme zum großen Teil an die Luft ab. Jedoch kann die Flüssigkeitsoberfläche und demgemäß die Anzahl der Tourills bedeutend verringert werden, wenn diese während der Absorption mit Wasser gekühlt werden. Diesem Bedürfnis kommen die CELLARIUS-Tourills (Bd. **III**, 118) nach, die ebenfalls nebeneinandergereiht benutzt werden. Auch die Friedrichsfelder Ringgefäße (Bd. **VI**, 840), die TH. MEYERschen Rohrabsorber (*Ztschr. angew. Chem.* **1913**, I, 97), die FRIEDRICHschen Absorptionsgefäße (*Chem.-Ztg.* **1913**, 815) dienen dem gleichen Zweck. Eine einfache Form für ungekühlte Tourills hat F. MEYER (*Chem.-Ztg.* **1926**, 8) vorgeschlagen, nämlich einen Kasten aus Prodorit (Bd. **VIII**, 538) mit quadratischer Grundfläche, in welchem die Gase und Flüssigkeiten im Gegenstrom einen möglichst langen Weg durchschreiten. Das Gas geht von der einen Ecke aus zunächst an der einen Wand entlang, sodann diagonal zur anderen Wand und auch an dieser entlang, die Flüssigkeit den entgegengesetzten Weg. Nach den Tourills durchstreichen die Gase einen Turm aus Steinzeug oder Sandstein, in dem sie die letzten Reste von *HCl* abgeben. Sind diese Türme aus Sandstein gebaut, so bestehen sie aus einzelnen Platten, welche in Dichtungsrillen eingelegte Gummischnüre enthalten, die mit Zugankern gegeneinander gepreßt sind. Doch können auch mit Teer getränkte Asbestschnüre verwendet werden. Die Türme enthalten Rostplatten am Boden und werden mit Füllkörpern (Bd. **V**, 437) angefüllt.

Da es sich hier um verhältnismäßig schwache Säure handelt und die Temperatur nicht wesentlich von der Lufttemperatur abweicht, genügen meist Steinzeugkörper; doch wird vielfach Koks genommen, weil er verhältnismäßig leicht ist und große Oberflächen gibt. Weniger Raum nehmen metallische Füllkörper ein, z. B. WENDELRING-Füllkörper aus Monelmetall (WEISSENBERGER und PIATTI, Chem. Fabrik **1928**, 703), ersparen also Turmraum.

Steinzeugturmteile werden gewöhnlich nicht über 1,5 *m* hoch hergestellt.

Dagegen ist man bei den neuen Materialien Haveg (Bd. **VI**, 131) und Prodorit in den Maßen nicht beschränkt. Die Türme bestehen aus einzelnen Schüssen, welche mit besonderen Rosten versehen sind, um den Seitendruck der Füllkörper zu vermeiden. Sie sind mit Flüssigkeitsverteilern ausgestattet (s. Säureverteiler), um mit möglichst wenig Flüssigkeit die gesamte Turmbreite gleichmäßig zu berieseln. Wird ein einziger Schlußturm angewendet, so läßt man die aus dem Turm ausfließende schwache Salzsäure (sie hat gewöhnlich nur einige Prozent) der Reihe nach durch die Absorptionstourills fließen. Man erhält also nur ein einziges Produkt. Sind jedoch mehrere Schlußtürme aufgestellt, so läßt man die Flüssigkeit des ersten Turmes mehrmals zirkulieren und gibt frisches Wasser zu, während die Ablaufflüssigkeit teilweise auf den nächsten Turm gegeben wird. Besondere Kontrollapparate (Bd. **V**, 412), Ablaufregler (Bd. **IV**, 19) (s. S. 59) und Meßförderer (s. o.) bilden eine wesentliche Betriebserleichterung für die Flüssigkeitszirkulation, da man die jeweilige Zugabe auch von unten her überwachen bzw. regeln kann.

Wie bereits erwähnt, ist es vorzuziehen, die Pfannengase getrennt von den Herdgasen zu kondensieren. Erstere können bei hochprozentigen Salzsäuregasen, also z. B. nach dem MEYERschen Verfahren, mit CELLARIUS-Tourills eine fast 40%ige Salzsäure ergeben; doch erhält man bei den Herdgasen, besonders wenn sie mit überschlächtigem Feuer erhitzt werden, mitunter kaum 15%ige Salzsäure.

Im Gegensatz zu den periodisch verlaufenden Handöfenprozessen, die allerdings durch Zusammenschaltung mehrerer Einheiten eine gewisse Ausgleichung erfahren können, ergeben die mechanischen Öfen Gase von gleichmäßiger Beschaffenheit und vereinfachen daher die Kondensation beträchtlich. Für die hoch-

konzentrierten Gase des Mannheimer, MEYER- und des synthetischen Verfahrens eignet sich die von *D. T. S.* hergestellte Kondensation nach Abb. 43.

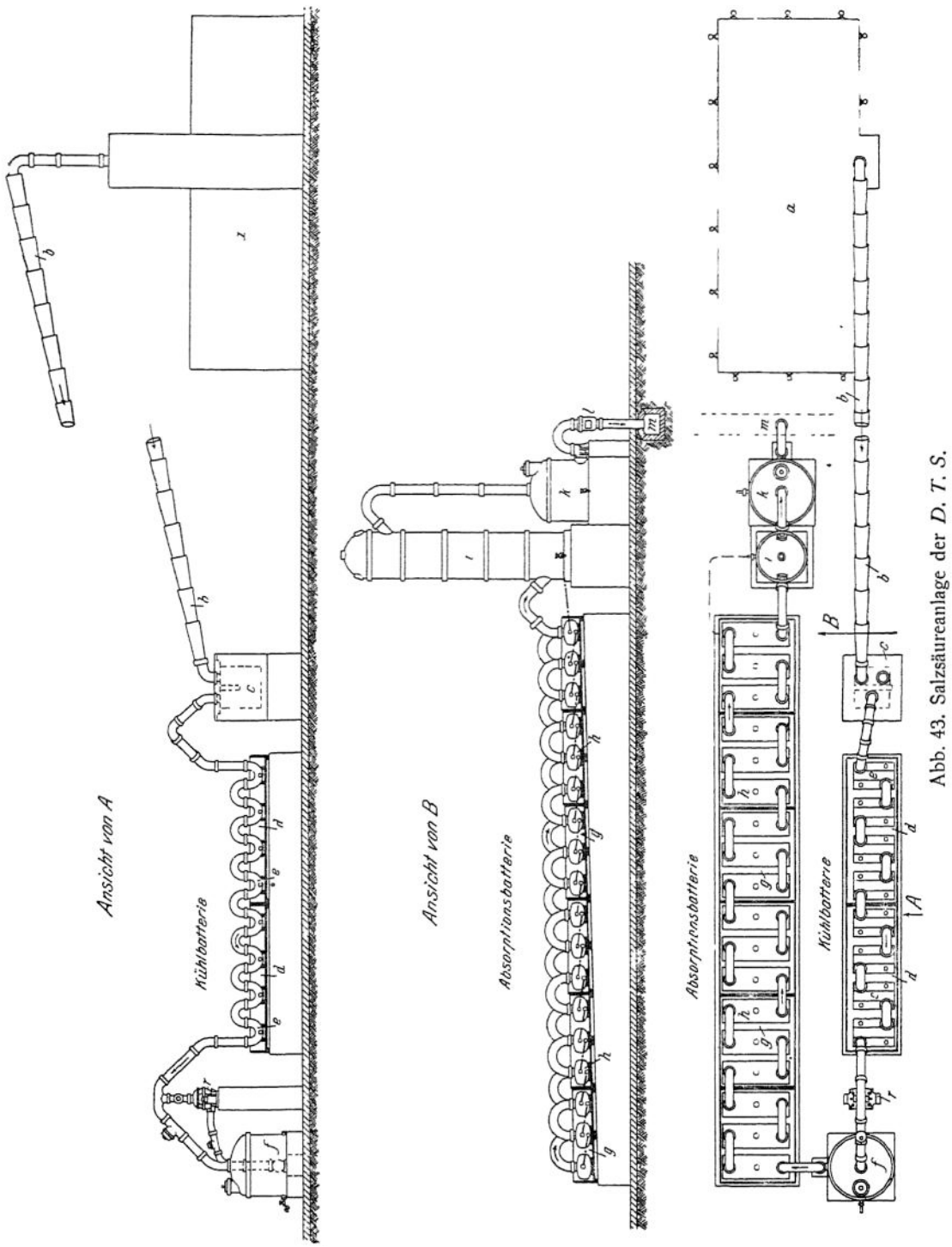


Abb. 43. Salzsäureanlage der *D. T. S.*

Die Gase treten aus dem Salzsäureofen *a* durch die Schamotteleitung *b* in einen Sandsteinkasten *c* und von dort in eine Kühlbatterie, bestehend aus flachen Kästen *d*, welche mit umgekehrten CELLARIUS-Tourills *e* angefüllt sind. Sie passieren einen Exhaustor *r*, ein Gasfilter *f* und gelangen dann in die Absorptionsbatterie, gebildet aus Kühlkästen *g*, in welchen MEYER-Absorber *h* aufgestellt sind. Hieran schließt sich ein Steinzeugturm *i*, welcher mit Röhrchen, Kugeln oder RASCHIG-Ringen

gefüllt ist, und ein Gasfilter *k* zur Zurückhaltung der letzten Reste der Salzsäure. Von hier aus entweichen die Gase durch die Laterne *l* in den Fuchs *m*. Das in dem Steinzeugturm *i* zirkulierende Wasser durchfließt die MEYER-Absorber *h* im Gegenstrom zu den Gasen und wird den letzten MEYER-Absorbern als fertige Säure entnommen. An Stelle des Gasfilters *k* wird oft ein Koksturm benutzt und der Exhaustor *r* vielfach an das Ende des Systems gestellt. Die etwa im Maßstab 1:150 gezeichnete Kondensationsanlage gibt in 24h 3000 *kg* Salzsäure bis 24° *Bé* stark.

Speziell für synthetische Salzsäure dient die in Abb. 44 dargestellte Anlage. Sie ist für die Gewinnung von 16—18 *t* chemisch reiner wasserklarer Säure von 20/21° *Bé*/24h bestimmt und besteht aus 4 Parallelsystemen im Hinblick auf hohe Betriebssicherheit und wechselnden Anfall von Chlor bzw. Wasserstoff. Sie besitzt eine geringe Bauhöhe und daher geringen Platzbedarf. Die aus den einzelnen Verbrennungskammern *a* kommenden heißen Gase werden in waagrecht liegenden S-Rohren, die mit Wasser gekühlt werden, einer Absorberanlage *d* zugeführt, die ebenfalls kühlbare Rohre enthält, u. zw. mit übergehängten Decken, die berieselt werden. Die ganze Anlage besteht aus Vitreosil.

Bei dünneren Gasen, wie sie z. B. in dem HARGREAVES-Prozeß, der Chlormagnesiumverarbeitung, dem Röstofen von VETTERLEIN-ZIEREN erhalten werden, kann man sich nach ZIEREN (*D. R. P.* 340213) eines Turmsystems laut Abb. 45 bedienen, wenn man durch wiederholte Berieselung mit dazwischengeschalteter Kühlung die Absorptionssäure anreichert. Die erzeugte Säure enthält unter 0,1 % SO_3, ist technisch arsen- und eisenfrei und fast wasserhell; sie wird bis zu 22° *Bé* stark und kann in einem System bis zu 20 bis 25 *t* in 24h gewonnen werden. Für noch größere Leistungen werden die Steinzeugtürme durch Prodorittürme ersetzt.

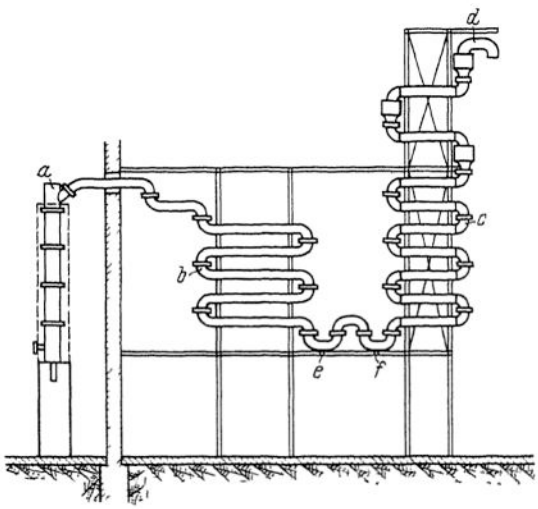


Abb. 44. Salzsäureanlage der *D. T. S.* für synthetische Säure.
a Verbrennungskammer, *b* Kühler, *c* Absorption, *d* Wassereinlauf, *e* Kondensat, *f* Säure.

Die vom Sulfatofen kommenden Gase treten bei *a* in den Kühlturm *A* und alsdann in die Filter B_1 oder B_2, wobei mit der Vorlaufsäure der Flugstaub, Schwefelsaure, Eisenverbindungen und die Hauptmenge des Arsens abgeführt werden. Alsdann werden die Gase vom Exhaustor *C* durch die 4 Kondensationstürme $D_1 - D_4$ gedrückt, indem die Berieselungspumpen $P_4 - P_1$ von den Vorlagegefäßen $E_4 - E_1$ die Berieselungsflüssigkeiten abführen. Die Menge der umlaufenden Flüssigkeiten und des in die letzte Vorlage E_1 einfließenden Frischwassers richtet sich nach der Menge der zu absorbierenden Gase. Die aus den Türmen ablaufende Säure wird mit den in den Vorlagen befindlichen Säurekühlern gekühlt und dann aus den Vorlagen wieder von den Pumpen entnommen. Aus der Vorlage E_4 fließt so viel fertige Säure ab, wie der Vorlage E_1 Frischwasser zugeführt wird. Die Kühlung der Säure geschieht also hier zwischen 2 Absorptionsphasen außerhalb der Türme. Man hat wohl verschiedene Versuche gemacht, Absorptionstürme mit innerer Kühlung zu verwenden, also besondere Kühlelemente einzubauen wie beim Kühlelement RABE (Bd. **VI**, 841); doch erfordert die Kühlwasserzufuhr besondere Aufmerksamkeit, um Spannungen des Steinzeugmaterials unschädlich zu machen. Die Stärke der Salzsäure hängt von der Temperatur der Gase und der Absorptionsflüssigkeit ab. Will man hochkonzentrierte Säure gewinnen mit wenig Wasser, so müssen die Abgase einer besonderen Behandlung unterworfen werden, z. B. nach SPIEGELMANUFAKTUR WALDHOF (*D. R. P.* 374289, 400477) mit Basen oder Tricalciumphosphat, aus denen die Säure wieder freigemacht werden kann. Für gewöhnliche Verhältnisse kommt dies aber zu kostspielig.

In der letzten Zeit wird das Bedürfnis rege, das Salzsäuregas ebenso wie Kohlensäure und Chlor zu komprimieren und in verflüssigter Form zum Verkauf zu bringen. Doch lohnen sich bis heute die Kosten nicht, wenn es auch verlockend erscheint, das Wasser beim Transport auszuschalten.

III. Reinigung.

A. Reinigung der Gase. Das durch Synthese aus Chlor und Wasserstoff erhaltene Salzsäuregas ist völlig rein. Auch das von MEYER durch Einwirkung von Kochsalz auf Schwefelsäure im Bisulfatbade gewonnene ist rein. Die mechanischen Öfen, soweit sie bei möglichst niedriger Temperatur

arbeiten, geben schon weniger reine Gase, und endlich enthalten die aus Handöfen, besonders den Muffelöfen, gewonnenen Salzsäuregase beträchtliche Mengen von Verunreinigungen, die den Gebrauchs- und Verkaufswert beeinträchtigen. Durch die mehr oder weniger hohe Temperatur der Entwicklungsapparate wird ein Teil der verwendeten Schwefelsäure verflüchtigt, entweder als solche oder in Form von schwefliger Säure. Nach Untersuchungen von MAYR und BLAM (*Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 589) rührt der Schwefelsäuregehalt der Salzsäure von einem Gehalt des Bisulfats an Pyrosulfat her, das sich bei 400° in neutrales Sulfat und SO_3 zersetzt. Bei Gegenwart von Kochsalz bildet sich hierbei Pyrosulfurylchlorid. Ferner geht das in der Schwefelsäure enthaltene Arsen mit über, und endlich werden Eisensalze mitgerissen, entweder als Chloride und Dampf oder als feste Teilchen, teils von der Schwefelsäure herrührend, teils erst bei der Salzsäureerzeugung gebildet. Eine gewisse Gasreinigung entsteht bereits durch die Art der Kondensation, indem die leichter kondensierbaren Teile, wie Schwefelsäure und feste Teilchen, die meist als Nebel auftreten, zuerst niedergeschlagen werden. Man führt daher die in dem ersten Teil der Kondensation sich niederschlagenden Flüssigkeiten für sich ab und sucht an vielen Stellen die noch nicht niedergeschlagenen Nebel in Filtertürmen zurückzuhalten. Die Gase treten in diese Türme gewöhnlich oben ein und unten aus und geben den Nebelbläschen an den zahlreichen Oberflächen, welche das Filterkorn (meist Koks) darbietet, reichlich Gelegenheit, sich in flüssige Form aufzulösen. Sind Verstopfungen durch feste Salze zu befürchten, so müssen die damit hauptsächlich bedeckten obersten Schichten häufig erneuert werden. Waschflüssigkeiten sind meist unnötig. Es lag nahe, die Niederschlagung der Nebel, also hauptsächlich der Schwefelsäure, auf elektrischem Wege zu versuchen. Die METALLBANK A. G. (*D. R. P.* 410 181) kühlt zu diesem Zwecke die Gase zunächst mit Schwefelsäureberieselung auf 120° und sodann mit Salzsäure auf 30° ab. Die in den Gasen vorhandene schweflige Säure geht bei der Absorption mit Wasser sofort in Schwefelsäure über. Doch kann man durch Zuführung von Chlor die schweflige Säure bereits vor der Absorption in Nebelform als Schwefelsäure ausscheiden, muß dann allerdings den Überschuß von Chlor nachträglich durch Luftdurchleiten oder durch aktive Kohle (*Verein, D. R. P.* 476 597) entfernen. Es braucht nicht weiter betont zu werden, daß die Gase der zweiten Phase beträchtlich größere Mengen Schwefelsäure mit sich führen als die der ersten. Gewisse Schwierigkeiten macht die Entfernung des Arsens. Die bereits oben angegebene Methode des Chlorzuführens verwandelt die arsenige Säure in Arsensäure, welche zusammen mit der Schwefelsäure abgeschieden wird; doch ist die Abscheidung nicht vollständig. Werden die Gase mit Jodiden oder Jodwasserstoffsäure behandelt, so geht nach FRISCHER (*D. R. P.* 326 618) das als Trichlorid vorhandene Arsen fast restlos in unlösliches Arsentrijodid über. Jodwasserstoffsäure kann gasförmig zugeführt werden. Man kann auch durch Reduktionsmittel das Arsen in metallischer Form abscheiden, u. zw. nach HARKORT (*D. R. P.* 109 488) mit Zinnchlorür und nach *M. L. B.* (*D. R. P.* 164 355) mit Vanadinoxydulverbindungen. Im letzteren Falle kann die Vanadinlösung elektrochemisch regeneriert werden. RHENANIA

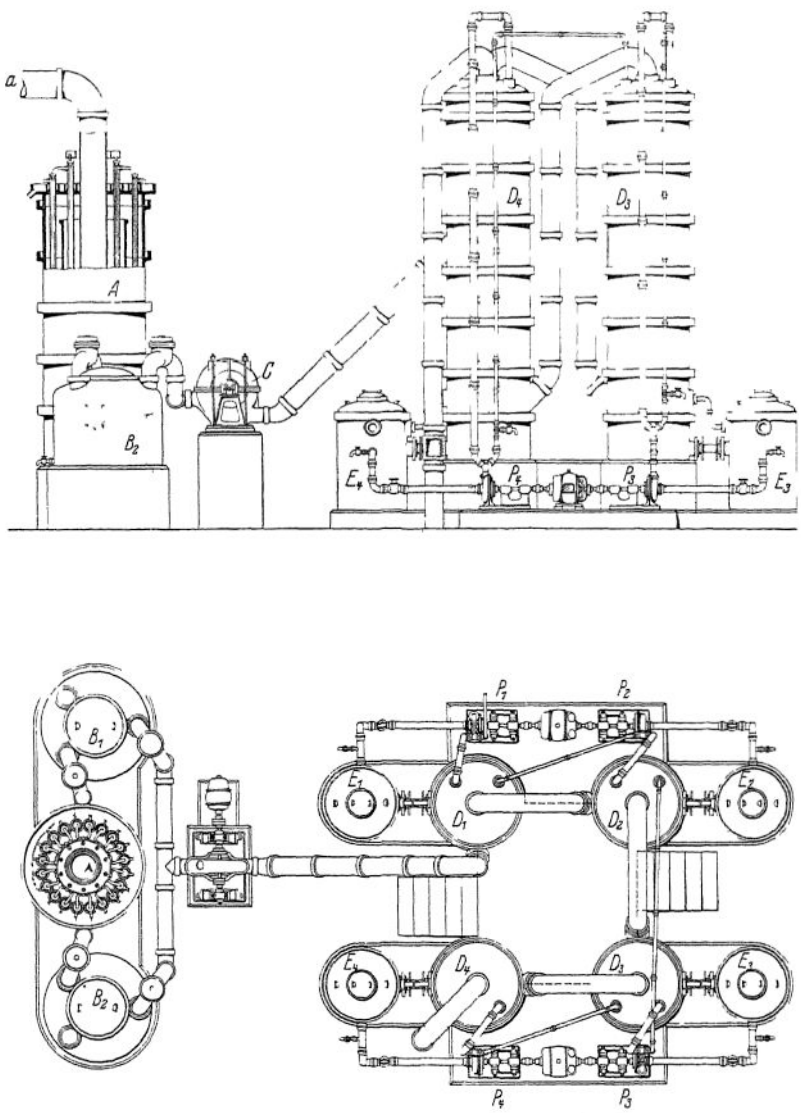


Abb. 45. Salzsäureanlage nach ZIEREN, Berlin.

(*D. R. P.* 408 944, 409 552) reinigen Salzsäuregas mit feinverteiltem Kupfer oder mit kupferimprägniertem Asbest, auch mit metallischem Antimon oder Antimonlegierungen. FRISCHER (*D. R. P.* 389 296) sucht den gleichen Effekt zu erzielen durch Hindurchsaugen der Salzsäuregase durch Salzsäure, die mit Blei oder Kupfer versetzt wird. Die Fortschritte der allgemeinen Gasreinigung (Bd. V, 572) sind natürlich nicht ohne Einfluß auf das vorliegende spezielle Gebiet geblieben. In den Patenten 477 100, 497 625, 498 597, 499 658 hat die KALICHEMIE die Reinigung der Salzsäure mit aktiven Körpern durchgeführt. Zunächst stellte sie fest, daß nach Überleiten über aktive Kohle *Se, As, Cl, SO_2* nur höchstens in Spuren nachzuweisen sind, daß aber die Gase für die völlige Entfernung zuvor mit *konz.* Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet werden müssen und daß die völlige Arsenbefreiung auch noch die Zurückhaltung der Schwefelsäuretröpfchen durch besondere Filter, der schwefligen Säure durch Chlor und des Eisenoxyds durch Filter bedingt. Kieselsäuregelzusatz begünstigt die Wirkung. Zusammen mit *As* wird auch das *Se* beseitigt. Im übrigen hat sich das Verfahren des MANNHEIMER VEREINS (*D. R. P.* 179 513, 179 514, 184 325, 195 437) gut bewährt, welches zur Arsenentfernung Öle benutzt, meist Mineralöle, welche das Arsen absorbieren und beim Waschen mit Wasser wieder abgeben. Die Gase müssen zu diesem Zweck möglichst abgekühlt werden, desgleichen die Öle, da hierdurch die Aufnahmefähigkeit bedeutend gesteigert wird. Die vom Arsen befreiten Gase ergeben bei der Absorption reine Salzsäure. An Stelle der Mineralöle schlägt *Griesheim* (*D. R. P.* 194 864, 195 578) o-Dichlorbenzol oder Tetrachlorkohlenstoff vor.

B. Reinigung der wässerigen Salzsäure. Die in der Salzsäure vorhandenen Verunreinigungen lassen sich durch besondere Behandlung entfernen. Die Schwefelsäure wird nach Verdünnung mit Wasser durch Chlorbarium gefällt. Dieses wird durch Dekantieren oder Filtrieren über Kornfilter oder Steinfilter (s. Filter, Bd. V, 369) geleitet. Das Arsen wird, wie bereits oben angegeben, durch Waschung mit Öl abgeschieden. Hierzu wird die Salzsäure in besonderen Schüttel- oder Rührvorrichtungen mit dem Öl in innige Berührung gebracht und sodann von dem Öl abgezogen. Auch die erwähnten Methoden von FRISCHER und RHENANIA eignen sich zur Behandlung flüssiger Salzsäure.

Eine besondere Art der Reinigung bildet die Erzeugung von reinem Salzsäuregas aus wässeriger Salzsäure. Sie spielt eine bedeutende Rolle beim DEACON-Prozeß (Bd. III, 220). Auf die Verfahren von SOLVAY (*D. R. P.* 54730) und RHENANIA (*D. R. P.* 48280) soll nur hingewiesen werden. Bei diesen wird die Salzsäure als trockenes Gas ausgetrieben. Dagegen bezwecken die Verfahren von DE HAËN (*D. R. P.* 128 886), SCHEUER (*D. R. P.* 123 861) und TENTELEW (*Chem.-Ztg.* **1919**, 410), aus schwefelsäurehaltiger Salzsäure eine schwefelsäurefreie durch Destillation zu gewinnen, indem die Säure in eine siedende Lösung von verdünnter Schwefelsäure bzw. Magnesiumchlorid bzw. Zinkchlorid eingetropft wird. GRASSELLI (*Chem.-Ztg.* **1928**, 681) hält es für vorteilhaft, aus einem zweiteiligen Granitblock mit entsprechenden Öffnungen für zu- und abfließende Salzsäure und Elektroden die Salzsäure elektrisch abzudestillieren und für die Abkühlung der Dämpfe einen Kühler aus Pyrexglas zu verwenden. 1 *kWh* soll ebensoviel chemisch reine Säure erzeugen wie 3,5 *kg* Steinkohle. Nach den *D. R. P.* 345 562, 350 574 der RHEIN. NASS. BERGWERKS- U. HÜTTEN A. G., Stolberg, kann man chemisch reine Säure aus gewöhnlicher erhalten, indem man nach Entfernung der beim *Kp* flüchtigen Verunreinigungen die Säure abdestilliert bis zum *spez. Gew.* 1,1.

IV. Apparaturmaterialien.

Die Apparaturmaterialien sind in der letzten Zeit eingehend studiert worden. Sie hängen in erster Reihe von den Temperaturen ab, denen die einzelnen Stadien des Prozesses unterworfen werden. Für die Pfannen dient ein besonders säure- und hitzefestes Gußeisen, an manchen Stellen auch Gußstahl, welche auch gegenüber den mit dem Prozeß zusammenhängenden, ziemlich schroffen Temperaturänderungen genügend widerstandsfähig sind. Die gleichen Anforderungen sind an das Schamottematerial des Calcinierherdes zu stellen. Kondensationsteile erfordern, soweit höhere Temperaturen in Frage kommen, säurefestes Gußeisen, für niedrigere Temperaturen poröse Schamotte, welche mit entwässertem Teer mehrere Tage gekocht wird, damit er möglichst tief in die Poren eindringt. Immer mehr führt sich für diesen Zweck Vitreosil (Bd. VIII, 582) ein, das noch den Vorteil hat, daß es direkt mit Wasser abgekühlt werden kann. Sandstein aus der Ruhrgegend hat sich besonders gut bewährt, doch sind auch bewährte Steinbrüche an der Weser bei Holzminden, in Schlesien bei Friedland sowie in Stadtoldendorf in Braunschweig gefunden worden. Während des Krieges sind Steinbrüche wie Granitlager der Sächsischen Schweiz und Lavagestein der Rheingegend ausgebeutet worden. Daneben wird von STELLAWERK ein Kunstgranit in beliebigen Formen hergestellt. In Frankreich wird meist Volviclava benutzt, in England „Blue bricks". Für gewöhnliche Temperatur dient Steinzeug, doch möglichst nicht vollkommen porenfrei, damit es gegenüber Temperaturwechsel widerstandsfähiger ist. Das eisenfreie Steinzeug der *D. T. S.* kommt namentlich dort zur Verwendung, wo Eisenaufnahme schädlich ist. Auch Zirkongefäße haben sich bewährt, kommen aber zu teuer. Glas wird meist angegriffen, falls nicht eine besondere, aber teurere Qualität genommen wird. Quarzglas (Vitreosil) ist dagegen einwandfrei. Für wässerige oder solche Säure abscheidenden Gase hat sich Monel-Metall in vielen Fällen bewährt (WEISSENBERGER und PIATTI, Chem. Fabrik **1928**, 703). Eine Übersicht über die verschiedenen Legierungen gibt WAESER (ebenda **1928**, 17). Gummi in Form von Hart- und Weichgummi hat sich sowohl als reines Material wie als Überzug für die verschiedenen Apparate gut bewährt, so für Behälter, Leitungen, Pumpen. Daneben werden aber auch Kunstharze mit oder ohne Füllmaterial und Versteifungsteile immer mehr angewendet. In erster Reihe mag hier genannt werden Haveg (Bd. VI, 131), auch in einer temperaturleitenden Graphit enthaltenden Qualität, die für Temperierzwecke wertvoll ist. Es ist bis 130° beständig gegenüber Salzsäure aller Konzentrationen, vollständig eisenfrei und kann beliebig geformt und nachbearbeitet bzw. ergänzt werden. Nicht nur Leitungen und Behälter werden daraus hergestellt, sondern auch Türme, Filter und Maschinen, wie Pumpen, Exhaustoren, Rührer. Ferner Prodorit (Bd. VIII, 538), das vollkommen widerstandsfähig gegenüber Salzsäure ist. Die Apparate werden durch Guß hergestellt und können beliebig

ergänzt werden. Die Druckfestigkeit ist um 50% höher als bei Portlandzementbeton; Prodorit soll jedoch nur bis 80° verwendet werden. Er ist besonders geeignet für Rohre, Behälter (bis 24 m^3), Türme, Kamine, Verkleidung. Erwähnt mögen noch werden Kerasolith (Hersteller KERAMCHEMIE, Gießen), eine säurebeständige Bitumenpaste, zum Verlegen von Platten und Hares-Material, ferner Spezialkunstharz mit Zellstoffbahnen (H. RÖMMLER A.-G., Spremberg).

Für den Transport innerhalb der Fabrik benutzt man meist Pumpen aus Steinzeug, u. zw. sowohl Plunger- wie Zentrifugalpumpen, auch Pulsometer (Bd. **VIII**, 542). Doch kommen in der letzten Zeit auch Apparate mit Überzug aus Hartgummi oder Haveg zur Geltung oder aus Monel-Metall, welche aus dünnerem Material angefertigt werden können. Natürlich können sie auch mit größerer Tourenzahl betrieben werden, auch für den Gastransport. Für heiße Gase kann Gußeisen verwendet werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Bahntransport, wo Steinzeug trotz aller Sicherungen eine stete Bruchgefahr bedeutet.

Die Aufspeicherung erfolgt in Steinzeuggefäßen, mit keramischen Platten ausgekleideten Behältern aus Blei, Holz, Eisen und in Behältern, die ohne äußere Bindung aus Zeta-Steinen der KERAMCHEMIE, Gießen, zusammengesetzt sind, bei kleineren Töpfen mittels Heberverbindung. Durch die neuen Materialien Haveg und Prodorit ist die Aufspeicherung erleichtert worden.

Analyse. Die Betriebsanalyse beschränkt sich meist auf Feststellung des Salzsäuregehalts der erzeugten Gase. Sie wird gewöhnlich mit dem REICHschen Apparat vorgenommen, indem als Indicator Methylorange, ev. mit Zusatz von indigoschwefelsaurem Natrium, ferner Metanilgelb genommen wird. Soll schweflige Säure bestimmt werden, so wird Jodlösung, chromsaures Kalium oder Permanganat verwendet. Sind die Gase feucht, so entstehen oft Fehler durch Kondensatabscheidung in der Zuleitung. Man muß daher diese Fehlerquelle berücksichtigen.

Die Untersuchung der wässerigen Salzsäure wird meist mit Hilfe des Aräometers nach der oben angegebenen Tabelle vorgenommen; doch ist zu beachten, daß diese sich nur auf chemisch reine Säure bezieht. Die Bestimmung der Salzsäure selbst geschieht in der gewöhnlichen Weise mit Silbernitrat oder nach dem bekannten titrimetrischen Verfahren. Die Schwefelsäure wird nach Verdünnung mit Bariumchlorid bestimmt – für Betriebszwecke genügt gewöhnlich die Messung des Niederschlags in einem graduierten Röhrchen –, das Eisen meist titrimetrisch, das Arsen, falls es sich um geringe Mengen handelt, nach der MARSHschen Methode.

Verwendung. Die Salzsäure findet in der chemischen Industrie ausgedehnte Verwendung. Sie dient zur Darstellung von Chlor (Bd. **III**, 205) sowie den Chloriden der verschiedenen Metalle, insbesondere von Barium-, Eisen-, Kupfer-, Nickel-, Quecksilber-, Zink- und Zinnchlorid, zur Gewinnung von Ammoniumchlorid, zur Fabrikation des Knochenleims (Bd. **V**, 585), zur Wiederbelebung der Knochenkohle (Bd. **VI**, 625), für Bleichereien (Bd. **II**, 478), Ätzung von Metallen (Bd. **VII**, 494) und zum Reinigen für metallische Überzüge (Bd. **VII**, 520), zur Herstellung von anderen Säuren, z. B. Kohlendioxyd, zur Reinigung von Sand und Ton, zur Fabrikation von Kunstwolle, von Präcipitat (Bd. **IV**, 56), Stärkezucker, Saturation in der Zuckerfabrikation, Zersetzung von Kalkseifen. Salzsäure und Eisen werden ferner bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen benutzt; große Mengen chemisch reiner Salzsäure dienen zur Herstellung von Anilinsalz (Bd. **I**, 469) und werden bei der Diazotierung aromatischer Basen behufs Herstellung von Azofarbstoffen benötigt.

Die oben genannten Verunreinigungen sind hierbei vielfach störend, z. B. darf die zur Knochenkohlewiederbelebung verwendete Salzsäure keine Schwefelsäure enthalten, weil diese die Poren mit Gips verstopft und dieser beim Glühen in Schwefelcalcium übergeht. Beim Salmiak und beim salzsauren Anilin wird die Krystallisationsfähigkeit durch Schwefelsäure beeinträchtigt. Bei der Fabrikation von Papier wird das Messingdrahtnetz zur Aufnahme des Papierbreies von der verdünnten Salzsäure, falls diese schweflige Säure enthält, in kurzer Zeit in sprödes Schwefelkupfer verwandelt. Schmiedeeiserne Platten, die vor dem Auswalzen zu dünnen Blechen mit Salzsäure gebeizt werden, ergeben bei Gegenwart von schwefliger Säure Schwefeleisen, welches sich in Blättern loslöst und daher die Oberfläche uneben macht. Ähnlich wirkt Arsen. Ist Salpeter oder salpetrige Säure zugegen, wie sie bei Verwendung von salpeterhaltigem Bisulfat entsteht, so bilden sich bei der Herstellung von salzsaurem Anilin rote Verbindungen, welche allmählich in schmutziges Grün übergehen. Ein ähnliches Produkt entsteht bei Anwendung von chlor- oder selenhaltiger Säure und Salmiak. Salmiak wird durch selenhaltige Säure rötlich. Enthält die Salzsäure Eisen oder organische Substanzen, so werden auch die mit ihr hergestellten Präparate verunreinigt. Über die Gefahren, die bei der Verwendung von arsenhaltiger Salzsäure zum Lösen von Metallen auftreten, vgl. *Chem.-Ztg.* **1903**, 530.

Wirtschaftliches[1]. Vor dem Kriege wurden in Deutschland jährlich rund 300 000 *t* Salzsäure hergestellt; davon 270 000 *t* von 20° *Bé* aus Steinsalz und etwa 30 000 *t* bei der Chlorierung organischer Stoffe. 1925 betrug die deutsche Salzsäureproduktion etwa 225 000 *t*; davon stammten rund 100 000 *t* aus der Chlorierung und der Synthese, der Rest aus Steinsalz. 1928 erreichte die deutsche Produktion 250 000 *t*. In den letzten Jahren wurden durchschnittlich 25 000 *t* ausgeführt.

Belgien hatte 1929 eine Salzsäureproduktion von rund 100 000 *t*, von der große Mengen in der dortigen Leim- und Gelatineindustrie verbraucht und 18 400 *t* ausgeführt wurden.

In Frankreich wurden vor dem Kriege jährlich etwa 140 000 *t* Salzsäure hergestellt. Die jetzige Produktion ist auf ungefähr 100 000 *t* gefallen, da inzwischen die Nachfrage nach Natriumsulfat von seiten der Glasfabriken zurückgegangen ist, die dieses mehr und mehr durch Soda ersetzen. Ausfuhr knapp 2000 *t*.

In Großbritannien wurde die Produktion von Salzsäure 1907 mit 198 000 *t* ermittelt. Die letzten Feststellungen wurden 1924 mit 207 200 *t* gemacht. Die Produktion wird fast ausschließlich im Inlande verbraucht; nur 2000–2500 *t* werden davon ausgeführt.

Italien hat eine Produktionskapazität von 78 000 *t* Salzsäure von 20–22° *Bé*. In den letzten Vorkriegsjahren wurden 18 000–19 000 *t* erzeugt; nach dem Kriege ist die Produktion mehr als verdoppelt worden; sie betrug 37 550 *t* 1925, 43 340 *t* 1927, 51 987 *t* 1928 und ging 1929 auf 40 777 *t* wieder zurück. Die Produktion synthetischer Salzsäure wurde in Italien 1918 aufgenommen.

In Spanien wird Salzsäure sowohl aus Kochsalz als auch synthetisch hergestellt. Die Jahresproduktion beträgt jetzt rund 10 000 *t*.

In der Tschechoslowakei werden jährlich etwa 50 000 *t* Salzsäure hergestellt, u. zw. in 4 Betrieben synthetisch und in 6 Betrieben aus Salz.

Die polnische Salzsäureproduktion betrug 1929 19 200 *t* und 1930 15 300 *t*.

Rußland stellte im Wirtschaftsjahr 1927/28 54 097 *t* und 1928/29 53 937 *t* Salzsäure von 18° *Bé* her. 1929/30 wurden 63 000 *t* erreicht.

Die schwedische Salzsäureproduktion, berechnet auf 20° *Bé*, wurde von 1684 *t* 1913 gesteigert auf 5223 *t* 1925, 4430 *t* 1927 und 5100 *t* 1929.

In den Vereinigten Staaten wurden 1915 168 000 *sh. t* Salzsäure hergestellt und davon etwa die Hälfte, 84 000 *sh. t*, von den Erzeugern abgegeben, der Rest wurde von ihnen selbst weiterverarbeitet. Nach dem Kriege hat sich die amerikanische Salzsäureproduktion wie folgt entwickelt:

	1923	1925	1927	1929
Zahl der Betriebe	30	37	40	.
Gesamtproduktion (*sh. t*)	218 521	227 800	224 596	254 986
Eigenverbrauch (*sh. t*)	62 707	72 781	62 154	61 479
Für den Verkauf (*sh. t*)	155 814	155 019	162 442	193 507
Verkaufserlös (1000 $)	3 102	2 976	3 016	3 109
Produktion nach Grädigkeit: 18° *Bé* (*sh. t*)	32 442	25 461	26 803	17 843
" " " 20° *Bé* (*sh. t*)	181 131	201 093	193 364	213 675
Andere Grädigkeiten (*sh. t.*)	4 948	1 240	4 429	23 468

Die japanische Salzsäureproduktion betrug 1928 62,2 Million. lbs.

Literatur: BERGE, Fabrikation von Chlormagnesium. 1912. *Bräuer-D'Ans*, Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie, Bd. **I–III**, 1921–1927. – CARO, Darstellung von Chlor und Salzsäure. 1893. – KOSMANN, Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium. **1891**. – LAURY, Hydrochloric Acid and Sodium Sulfate. – LUNGE, Handbuch der Sodaindustrie, 2. Bd., 1909. – LUNGE und BERL, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 1907. – MEYER, Sulfat- und Salzsaurefabrikation. 1907. – MEYER, Neue Salzsäureverfahren. *Chem.-Ztg.* **1906**, 1295. – MEYER, Salzsäurekondensation. *Ztschr. angew. Chem.* **1913**, 97. – REUSCH, Jahresberichte über die Industrie der Mineralsäure. *Chem.-Ztg.* **1903 1920**. STOLZENWALD, Industrie der Salzsäure. 1907. – WAESER, Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure. 1927. – WITT, Chemische Industrie auf der Weltausstellung Paris 1900. 1902. – WITT, Chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginn des 20. Jahrhunderts. 1902.

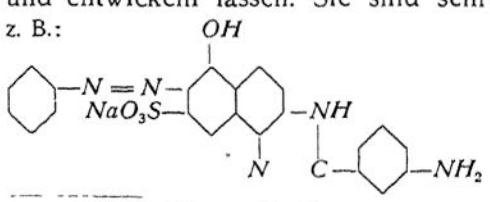
H. Rabe.

Samarium s. Bd. **IV**, 449.

S-A-M-Legierung ist die Abkürzung für Silicium-Aluminium-Mangan-Legierungen, die bei der Stahlherstellung zur Desoxydation dienen; ihr Hauptbestandteil ist Eisen, dem die anderen Metalle zugesetzt sind. Die Zusammensetzung schwankt; Beispiel (nach KAISER): 10 % *Si*, 13 % *Mn*, 6 % *Al*, Rest *Fe*. *E. H. Schulz.*

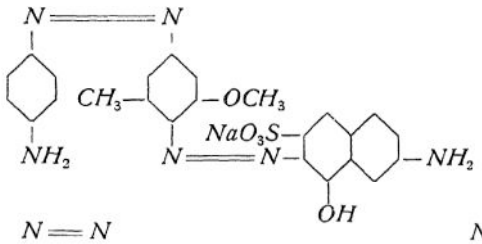
Sambesifarbstoffe (*I. G.*) sind substantive Azofarbstoffe, die sich diazotieren und entwickeln lassen. Sie sind sehr gut säure- und alkali- und gut waschecht.

z. B.:

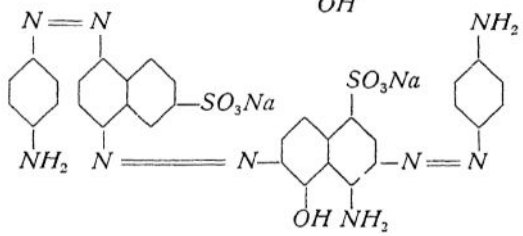


Sambesirot B, 4 B, 8 B, 1906, werden nach *D. R. P.* 193 350 (*Agfa*) und 172 319 (*Bayer*) dargestellt, indem Anilin diazotiert und mit m-Aminophenyl-1-2-naphthiminazol-5-oxy-7-sulfosäure alkalisch gekuppelt wird, mit β-Naphthol entwickelt.

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.



Sambesischwarz D, 1896, 2 G, V, 1902; Die D-Marke entsteht durch Diazotierung von p-Nitranilin, Kupplung mit Kresidin, abermalige Diazotierung und Kupplung mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure; schließlich wird mit Natriumsulfit reduziert (*Fierz* 163).



Die V-Marke entsteht durch Diazotierung von p-Nitranilin, Kupplung mit 1-Naphthylamin-7-sulfosäure (CLEVE), Reduktion der Nitrogruppe, abermalige Diazotierung am Naphthylrest und Kupplung mit dem Zwischenprodukt aus 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure und Diazo-p-nitranilin und nachfolgende Reduktion (*Fierz*, 164).

Sie lassen sich mit Toluylendiamin bzw. Nerogen. oder β-Naphthol entwickeln. OXS ist eine neuere Marke. *Ristenpart.*

Samtlederschwarz (*Geigy*) sind saure Azofarbstoffe für Samtleder.

Sanabil (DR. DEIGLMAYR A. G., München) ist ein raffiniertes Paraffinöl. Abführmittel.

Sanarthrit (LUITPOLDWERK, München) wird als Extrakt aus tierischem Knorpelgewebe hergestellt und bei Gicht, Muskel- und Gelenkentzündung injiziert. *Dohrn.*

Sanatogen s. Bd. **IV**, 366.

Sandoptal (SANDOZ A. G., Nürnberg), Isobutylallylbarbitursäure, erhalten durch Kondensation von Harnstoff und Isobutylallylmalonester mit Natriumalkoholat (*Schweiz. P.* 135 161 [1927]). Farblose Krystalle, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. *Schmelzp.* 138–139°. Anwendung als Schlafmittel. Tabletten zu 0,2 *g*. *Dohrn.*

Sandothrenfarbstoffe (*Sandoz*) sind Küpenfarbstoffe vom Charakter der Indanthren- und indigoiden Farbstoffe.

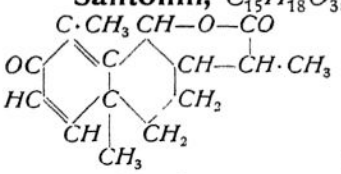
Im Handel sind: Sandothren-blau N2G; N3G Anthrachinonküpenfarbstoff; NGCDN ist gleich Indanthrenblau GCD; NGL ist gleich Indanthrenblau GC; NRSN ist gleich Indanthrenblau RS (Bd. **VI**, 227); -bordeaux NB; -braun G, ein Indigoid; 2 R, NR; -dunkelblau NBO, NMB ist gleich Indanthrendunkelblau (Bd. **VI**, 228); -gelb G ist gleich Cibagelb G (Bd. **III**, 436); N2G; NR ist gleich Cibanongelb R (Bd. **III**, 438); N2R; NGK und NGN ist gleich Indanthrengelb G (Bd. **VI**, 228); -goldorange NG ist gleich Indanthrengoldorange G (Bd. **VI**, 229), 2 G; -grün NG, NGC, Anthrachinonküpenfarbstoffe; -olive NB, NG, Anthrachinonküpenfarbstoffe; -orange NR ist gleich Cibanonorange R (Bd. **III**, 439); N2R, N3R, N6R; -rosa BG, ein Indigoid; -rot 3 B ist gleich Indanthrenrotviolett RH (Bd. **VI**, 230); NB, NG, N4B, R ist gleich Cibarot R (Bd. **III**, 437); -schwarz NBA, NEA Anthrachinonküpenfarbstoffe; N2B ist Indanthrenschwarz BB; N2G ist gleich Cibanonschwarz B; -violett NR und N2R ist gleich Indanthrenviolett R extra und 2 R extra; N4R (Bd. **VI**, 231). *Ristenpart.*

Sanguinal (KREWEL & Co., Köln a. Rh.) enthält Hämoglobin, Blutsalze, Muskelalbumin, etwas Mangan; gegen Anämie, Chlorose.

Sanocrysin (SIMONS-APOTHEKE, Berlin), Auronatriumthiosulfat, $Au(S_2O_3)_2Na_3$, leicht lösliche Nadeln. Intravenös 0,1–0,25 *g* bei Tuberkulose. Von MÖLLGAARD, Kopenhagen, eingeführt (vgl. Bd. **VI**, 57).

Sanokalzin (GOEDECKE & Co. A. G., Charlottenburg). Mischung molekularer Mengen von Calciumglycerophosphat und Calciumlactat. Amorphes, weißes Pulver, löslich in Wasser. Tabletten zu 0,25 *g*. Kalkpräparat. *Dohrn.*

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, ist das wirksame Prinzip der Wurmsamen, recte Zittwerblüten, semen cinae (Bd. **III**, 730). Die Stammpflanze ist Artemisia cina, beheimatet in Steppen von Persien, Turkestan und Buchara. Sie verschwindet allmählich durch Raubbau und Vordringen der Kultur. In den letzten Jahren ist die Akklimatisation in Thüringen geglückt. Dort sind z. Z. etwa 250 *ha* mit Artemisia cina angebaut.



Ketoform

Die Droge besteht aus den unaufgeblühten, noch geschlossenen, getrockneten Blütenkörbchen. Sie werden in der zweiten Julihälfte und im August unmittelbar vor dem Aufblühen gesammelt, weil sie dann den höchsten Santoningehalt haben. Grünliche Farbe ist das Zeichen für frische Ware; bleiche oder braune Ware ist zu verwerfen.

Die Droge enthält Santonin (1–3,5, durchschnittlich 2%), Artemisin (Oxysantonin), $C_{15}H_{18}O_4$, 2–3%, ätherisches Öl mit Cineol, $C_{10}H_{18}O$, als Hauptbestandteil, 0,5% Betain, 0,1% Cholin, einen harzartigen Bitterstoff, Zucker, Wachs, Fett, einen Kohlenwasserstoff, $C_{32}H_{66}$, 6,5–10% Asche, wovon 18% Kieselsäure, und 10% Feuchtigkeit.

Die Darstellung des Santonins geht auf CALLOUD zurück. Sie wird ausgeübt in Tschmikent in der Provinz Taschkent, in Orenburg (Südural) und in verschiedenen pharmazeutischen Fabriken Europas. 5 Tl. ölfreie Wurmsamen werden mit 1 Tl. Kalkhydrat zusammengemahlen und die Mischung in einer Batterie zylinderförmiger Extraktionsapparate systematisch mit heißem Wasser ausgelaugt. Die Lösung, welche nunmehr santoninsaures Calcium enthält, wird im Vakuum zu einem dünnen Sirup eingedampft und das Santonin mit Salzsäure ausgefällt. Durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak befreit man das Rohsantonin von harzigen Bestandteilen und krystallisiert es schließlich unter Zusatz von Tierkohle im Dunkeln aus Alkohol um (CALLOUD, *Jahrber. Chem.* **1849**, 487; A. BUSCH, *Journ. prakt. Chem.* [2] **35**, 324 [1887]). Über die Santoninindustrie s. auch *Chemische Ind.* **21**, 444 [1898].

Eigenschaften. Farb- und geruchlose, glänzende, bitter schmeckende Blättchen, *Schmelzp.* 170°, sublimierbar, $[\alpha]_D^{20}$ −171,6° für *c* 2 in 90grädigem Alkohol, D_{21} 1,247. 1 Tl. Santonin löst sich in 5000 Tl. kaltem, in 250 Tl. siedendem Wasser, 280 Tl. 50grädigem Alkohol bei 17°, 10 Tl. siedend, in 44 Tl. 90grädigem Alkohol bei 17°, 3 Tl. siedend, in 125 Tl. Äther bei 17°, 72 Tl. siedend, in 4,3 Tl. Chloroform bei 17°.

Santonin ist das Lacton der Santoninsäure, die beide auch in Enolformen reagieren können (WEDEKIND, *B.* **41**, 359 [1908]; *A.* **397**, 240 [1913]; *B.* **47**, 2483 [1914]; **48**, 891 [1915]; G. R. CLEMO, R. D. HAWORTH, E. WALTON, *Journ. chem. Soc. London* **1930**, 1110, die obenstehende Santonin-Formel vorschlagen). Santonin gibt mit alkoholischer Kalilauge, eisenhaltiger Schwefelsäure und alkoholischer Furfurollösung Farbreaktionen, vgl. K. THAETER, *Arch. Pharmaz.* **235**, 410 [1897].

Anwendung. Gegen Spulwürmer (Ascariden), Dosis für Erwachsene 0,1 *g*, Tagesdosis 0,3 *g*, für kleine Kinder 0,025 *g*, größere 0,05 *g* 1–2mal täglich, am besten in Ricinusöl gereicht. Anwendungsformen: Pulver, Pastillen und Zeltchen.

Statistik. Genaue Zahlen über den Jahresverbrauch sind nicht erhältlich; er wird auf maximal 50 000 *kg* geschätzt. Die Preise sind sehr schwankend, z. B. 1931 über 1000 M je 1 *kg*.

Literatur: E. WEDEKIND, Die Santoningruppe. Stuttgart 1903. – L. FRANCESCONI, Santonina e suoi derivati. Rom 1904. – H. HAGER, Handbuch der pharmazeutischen Praxis. Berlin 1925, Bd. I, 1010–1016; II, 1358. – J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. – F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **54**, 335. *Herm. Emde.*

Santoperonin (ORBIS-WERKE A. G., Braunschweig) enthält 37–38% *Cu*. Daneben wurde Fluoran und Phthalsäure gefunden. Anwendung bei Würmern. Tabletten, Pastillen, Kapseln.

Santyl (*Knoll*), Salicylsäureester des Santalols. Darstellung nach *D. R. P.* 173 240 und 201 369 durch Kondensation der Komponenten. Hellgelbe, ölige, geschmacklose Flüssigkeit. Kp_{20} 250°. Anwendung bei Gonorrhöe. Gelatinekapseln. *Dohrn.*

Sapamine (*Ciba*) sind basische Fettsäureamide und deren Säurehydrate bzw. die durch Anlagerung von Halogenalkylen erhaltenen quaternären Ammoniumverbindungen. Die Marke CH ist das Chlorhydrat des Diäthylaminoäthyl-oleyl-amids $C_{17}H_{33}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ und hat in saurer und neutraler Lösung Seifen-

eigenschaften, zum Unterschied von den gewöhnlichen Seifen, welche nur im alkalischen Bereich wirksam sind. Die Ammoniumverbindungen stellen sowohl säure- als auch alkalibeständige Seifen dar. Die Sapamine finden Anwendung in der Textilindustrie als Netzmittel, in der Färberei, bei der Carbonisation der Wolle, zur Herstellung von dispersen Systemen und Schädlingsbekämpfungsmitteln, zu kosmetischen Zwecken (HARTMANN und KÄGI, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 127 [1928]; *D. R. P.* 430 090, 464 142, 535 061). *Ullmann.*

Saponine sind kompliziert gebaute, in Pflanzen weit verbreitete Naturstoffe, die in Wasser, ähnlich wie Seife (sapo), Schaum bilden. Sie scheinen glucosidartig und alicyclisch konstituiert zu sein und mehrere Ringsysteme zu besitzen, aber nicht einmal die Bruttoformeln sind mit Sicherheit bekannt. Sie schmecken kratzend, reizen in Pulverform zum Niesen und sind mit wenigen Ausnahmen Blutgifte, weil sie auf die Cholesterin-Lecithin-Membran der roten Blutkörperchen wirken (Hämolyse). Mit Lecithinen und Sterinen liefern sie Produkte, die keine hämolytischen Eigenschaften mehr besitzen.

Nach KOBERT finden sich Saponine in 60 Familien und mehr als 400 Arten der Mono- und Dikotyledonen sowie in einigen Kryptogamen. Bekanntere Saponinpflanzen sind Saponaria officinalis L., von der die rote Seifenwurzel stammt, und Sapindus saponaria L., der die Seifennüsse liefert, sowie besonders Quillaja saponaria, die Stammpflanze der Panamaspäne (Quillajarinde).

Darstellung. Das Saponin des Handels wird meist aus Quillajarinde gewonnen, die etwa 8 % davon enthält. Man kocht Quillajarinde mehrmals mit Wasser aus, bringt die Auszüge zur Trockne und kocht den Rückstand wiederholt mit 80 %igem Alkohol aus. Die alkoholischen Lösungen scheiden beim Erkalten Rohsaponin aus. Dieses wird so oft aus siedendem Alkohol von 90 % umgelöst, bis es rein weiß ist. Über Reinigung von Rohsaponin vgl. auch *D. R. P.* 144 760, 156 954, 304 706 und 311 139. Über die Herstellung aus Roßkastanien s. VADAS, *Chem.-Ztg.* **1927**, 895 und *D. R. P.* 396 029.

Eigenschaften. Handels-Saponin aus Quillajarinde ist ein weißes amorphes Pulver, das heftig zum Niesen reizt und süßlich, hinterher etwas kratzend schmeckt. In Wasser ist es leicht löslich; doch handelt es sich um keine echten, sondern um kolloidale Lösungen; die wässerige Lösung schäumt noch bei einem Gehalte von 0,1 % sehr stark und hat peptisierende und emulgierende Eigenschaften. In kaltem Weingeist ist Saponin sehr schwer löslich, leichter in heißem; in Äther ist es fast unlöslich, aber in Methylalkohol leicht löslich. In *konz.* Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe, die Lösung wird allmählich rot. Verreibt man etwas Saponin mit 2 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure, so tritt eine hellrote Färbung ein; das chemisch verwendete Cholesterin sowie gewisse Harze geben ähnliche Färbungen. Adsorptionskohle nimmt Saponin aus der wässerigen Lösung auf, gibt es aber an siedenden Alkohol wieder ab.

Anwendung. Saponin wird zum Waschen sehr empfindlicher Gewebe benutzt, ferner als Schaumerzeugungsmittel für Waschmittel, flüssige Seifen, kosmetische Zubereitungen, wie Haarwässer, Shampoon, Zahnpasten, und für Getränke, wie Limonaden, Bier u. ä. Die Ansichten über die Gesundheitsschädlichkeit des Saponins sind geteilt; in Deutschland wird es als gesundheitsschädlich angesehen. Außer den hämolytischen hat es auch diuretische Eigenschaften.

Literatur: L. KOFLER, Die Saponine. Berlin 1927. – KOBERT, *Chemische Ind.* **1916**, 120. – M. BOTTLER, *Kunststoffe* **1917**, 73. *Herm. Emde.*

Saprol (DR. NOERDLINGER, Flörsheim a. M.) s. Bd. **III**, 584.

Sarhysol (DR. A. BERNARD NACHF., Berlin), Doppelsalz von monomethylarsinsaurem Natrium und Succinimidquecksilber, Darstellung nach *D. R. P.* 302 156 durch Einwirkung molekularer Mengen der Komponenten aufeinander in wässeriger Lösung. Gehalt an *Hg* 50,3 %, an *As* 25,6 % nach Angabe. Ampullen zu 2 cm^3. Anwendung bei Syphilis. *Dohrn.*

Satinweiß ist die Bezeichnung für eine Kalkfarbe, die durch Einwirkung von Kalkmilch auf basisches Aluminiumsulfat entsteht und aus Gips und Aluminiumhydroxyd besteht. Ausführliche Angaben über die Herstellung s. A. COBENZL, *Chem.-Ztg.* **44**, 661 [1920]. Es dient zur Herstellung von Glacépapieren, d. s. weißgefärbte Buntpapiere (Bd. **VIII**, 278), und zur Gewinnung von Farblacken (Bd. **V**, 79). *Ullmann.*

Satyrin (HORMONA A. G., Düsseldorf-Grafenberg) enthält Yohimbinchlorhydrat, Testespulver, Lecithin, Spermin und Eisensalze. Aphrodisiacum. *Dohrn.*

Sauerstoff. Ordnungszahl 8; Atomgewicht O 16,000, die Grundlage der Atomgewichtsbestimmung. Auf Grund von bandenspektroskopischen Messungen ist auf die Existenz der in sehr geringer Konzentration vorhandenen Isotopen O 17 und O 18 geschlossen worden. — 2 Atome O vereinigen sich zu dem *Mol.* O_2, aus dem der gasförmige Sauerstoff aufgebaut ist. Die Wärmetönung der Reaktion $2\,O$ O_2 errechnet sich aus spektroskopischen Messungen zu etwa 117 400 *cal.* pro 1 Mol. Diesem hohen Wert entsprechend ist die Bindung der Atome aneinander sehr fest, so daß eine Dissoziation erst bei extrem hohen Temperaturen zu erwarten ist.

Gasförmiger Sauerstoff ist geschmack- und geruchlos sowie farblos.

Dichte. Die Abweichung vom idealen Gaszustand beträgt unter Normalbedingungen bei Sauerstoff nur 0,093%. Das scheinbare *Mol.-Gew.* (Gewicht von 22,414 *l* bei 0°, 760 *mm*) ist also 32,030; 1 *l* O_2 wiegt unter den technischen Normalbedingungen (15°, 1 *at*[1] 735,5 *mm Hg*) 1,311 *g*, bei 0° und 760 *mm Hg* unter 45° Breite und in Meereshöhe 1,42893 *g*. Die Dichte, bezogen auf Luft 1, ist 1,1053. Die Abweichung vom idealen Gasgesetz nimmt mit steigenden Drucken bei Zimmertemperatur stark zu, wie folgende Tabelle zeigt:

Wert des Produkts pv aus Druck p und *Vol.* v von Sauerstoff bei 15°:

p (*kg/cm²*) .	1	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
pv	1	0,985	0,973	0,964	0,957	0,951	0,945	0,943	0,941	0,940	0,9405

Diese Zahlen sind praktisch von Bedeutung, weil es im Sauerstoffhandel üblich ist, die Menge des in Stahlflaschen komprimierten Sauerstoffs durch Multiplikation des Flaschenvolumens mit dem Fülldruck zu ermitteln. Eine der in Deutschland üblichen Stahlflaschen von 40 *l* Rauminhalt enthält unter einem Fülldruck von 150 *atü* bei 15° nach dieser Berechnungsweise $150 \cdot 0{,}040$ 6,0 m^3 O_2, in Wirklichkeit jedoch nach obiger Tabelle $6{,}0 : 0{,}942$ 6,38 m^3, d. i. 6% mehr, als sich nach dem idealen Gasgesetz errechnet. Mißt man das *Vol.* des Sauerstoffs vor der Kompression oder nach der Entspannung in einem Gasbehälter, so ist natürlich außer der Temperatur der Barometerstand sowie der Wasserdampfgehalt des Gases zu berücksichtigen.

Spezifische Wärme. Bei Zimmertemperatur und 1 *at* beträgt die Molwärme C_v 5,03, C_p 7,025 und das Verhältnis k C_p/C_v 1,396. Bezogen auf 1 Normal-m^3 (15°, 1 *at*) beträgt die spezifische Wärme c_p 0,2862. Mit steigender Temperatur nimmt die Molwärme langsam zu. Der Temperaturkoeffizient beträgt rund 10^{-3} *cal.*/Grad.

Löslichkeit und Adsorption. Sauerstoff ist in Wasser etwas stärker löslich als die übrigen Gase mit ähnlichen Siedepunkten; auf Grund dieser Eigenschaft ist wiederholt versucht worden, Sauerstoff aus der Luft durch Auflösen in Wasser zu gewinnen, bisher jedoch ohne praktischen Erfolg. Die Löslichkeit von O_2 in Wasser, ausgedrückt durch den BUNSENschen Absorptionskoeffizienten α (*Vol.* O_2 gelöst in 1 *Vol.* Wasser bei 760 *mm* Partialdruck, reduziert auf 0°) und den OSTWALDschen Absorptionskoeffizienten α' (*Vol.* O_2 gelöst in 1 *Vol.* Wasser, gemessen bei der

[1] Mit *at* wird im folgenden die „technische Atmosphäre" (1 *kg/cm²* = 735,5 *mm Hg*) bezeichnet; zur besonderen Kennzeichnung von absolutem Druck und Überdruck werden die Bezeichnungen *ata* und *atü* verwendet.

Temperatur t und dem gleichen Druck, unter dem die Sättigung erfolgt), beträgt nach L. W. WINKLER u. a. (Mittelwerte; Einzelmessungen s. LANDOLT-BÖRNSTEIN-SCHEEL-ROTH, Phys. chem. Tabellen):

t	0	10	15	20	30	40	60	100°
α =	0,0490	0,0382	0,0343	0,0312	0,0263	0,0231	0,0195	0,0170
α' =	0,0490	0,0396	0,0362	0,0335	0,0292	0,0265	0,0238	0,0232

In einigen organischen Flüssigkeiten ist O_2 ziemlich stark löslich, wie folgende Tabelle zeigt:

	Temp.	α	α'
Methanol	20°	0,237	0,255
Äthylalkohol	20°	0,143	0,154
Äthyläther	20°	0,415	0,446
Aceton	20°	0,216	0,232
Tetrachlorkohlenstoff	18°	0,230	0,245

1 g Cocosnußkohle adsorbiert unter 760 mm O_2-Druck bei 0° 18 cm^3, bei −185° 230 cm^3 (reduziert auf 0°). Die Adsorptionswärme ist bei −185° mit etwa 4000 *cal.*/Mol ungefähr 2,5mal so groß wie die Verdampfungswärme des Sauerstoffs; bei hohen Temperaturen wird sie erheblich größer (Übergang zu chemischer Bindung!). — Platin und Palladium adsorbieren in feiner Verteilung (Palladium-Mohr) Sauerstoff in erheblichem Maß, der dabei so fest gebunden wird, daß er im Vakuum nicht ausgetrieben werden kann und in der Wärme erst bei Rotglut wieder abgegeben wird.

Dem Wesen nach vollständig verschieden von der Adsorption des Sauerstoffs an den Oberflächen von fein verteiltem *Pt* und *Pd* ist die Löslichkeit, die O_2 in einigen Metallen, insbesondere Silber, bei höheren Temperaturen aufweist. Auffallend ist dabei die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit; diese ist im festen *Ag* recht erheblich, durchläuft mit steigender Temperatur ein Minimum bei etwa 400° und steigt in der Nähe des *Ag-Schmelzp.* (960°) rapid um fast zwei Zehnerpotenzen.

t (Grad)	cm^3 O_2 in 1 cm^3 *Ag* bei 0° und 760 *mm*	*g* O_2 in 100 *g Ag* bei 760 *mm*
200	0,138	0,00180
400	0,085	0,00116
600	0,129	0,00175
800	0,346	0,00470
973	22,4	0,305
1125	19,4	0,264

Bei konstanter Temperatur steigt die gelöste Sauerstoffmenge angenähert proportional der Wurzel aus dem Partialdruck. Beim Abkühlen wird der bei hoher Temperatur gelöste Sauerstoff wieder abgegeben („Spratzen").

Die Zähigkeit von gasförmigem Sauerstoff beträgt bei Zimmertemperatur $2 \cdot 10^{-4}$ abs. Einheiten ($cm^{-1} \cdot g \cdot sec.^{-1}$), die Wärmeleitfähigkeit $5{,}77 \cdot 10^{-5} \frac{cal.}{cm \cdot sec \cdot Grad}$

Für den Brechungskoeffizienten n gilt für verschiedene Wellenlängen λ bei 0° und 760 *mm*

λ =	4360	5890	6560 AE
$(n-1) \cdot 10^6$ =	276,0	271,2	269,9

Die magnetische Suszeptibilität von gasförmigem Sauerstoff ist bei 20°

$$\chi = 104 \cdot 10^{-6} \quad (\text{Wasser} = -0{,}720 \cdot 10^{-6}).$$

Flüssiger Sauerstoff. Der *Kp* des Sauerstoffs ist einer der Hauptfixpunkte in der Thermometrie tiefer Temperaturen; er liegt nach den neuesten Messungen der PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT unter 760 *mm Hg* bei −182,962° = = 90,238° abs., übereinstimmend mit den Beobachtungen im Leidener Kältelaboratorium 1929 (−182,977°); unter 1 *at* (1 kg/cm^2 = 735,5 *mm Hg*) liegt der *Kp* bei −183,276° = 89,924 abs. — Die Dampfdrucke p sowie die Verdampfungswärmen L bei verschiedenen Temperaturen sind folgender Tabelle zu entnehmen.

T (abs.)	60	70	80	90	100	110	120	130	140°
t (° C)	−213	−203	−193	−183	−173	−163	−153	−143	−133°
p (*at*)	–	0,06	0,32	1	2,7	5	11	18	29
L (*cal./g*)	57	55	54	51	49	46	43	38	31

Auf 1 Mol bezogen, beträgt die Verdampfungswärme bei 90,2° 1630 *cal.*, bezogen auf 1 m^3 (15°, 1 *at*) 66,7 *cal.*

Der kritische Punkt liegt bei 154,40° abs. = −118,8° und 51,4 *kg/cm²*; die kritische Dichte = 0,430 *kg/l*.

Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs beträgt beim Normalsiedepunkt 1,146; 1 *l* flüssiger Sauerstoff nimmt also nach Verdampfung bei 15° und 1 *at* 874 *l* ein.

Die spezifische Wärme des flüssigen Sauerstoffs beträgt 0,406 *cal./g* (Atomwärme = 6,5) beim *Kp*; sie ändert sich wenig mit der Temperatur.

Die Oberflächenspannung des flüssigen Sauerstoffs ist wie die der anderen tiefsiedenden Stoffe sehr klein; beim Normal-Siedepunkt ist sie gleich 13,2 Dyn/*cm* (gegenüber 75,5 von Wasser bei 0°). Aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung ergibt sich, daß im flüssigen Sauerstoff vorwiegend Moleküle O_2 vorhanden sind.

Die Zähigkeit beträgt $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ [$cm^{-1} \cdot g \cdot sec.^{-1}$] (gegenüber $10 \cdot 10^{-3}$ bei Wasser von 20°).

Optische, elektrische und magnetische Eigenschaften von flüssigem Sauerstoff: Brechungskoeffizient $n = 1{,}222$ für $\lambda = 5890$ Å. E. Flüssiger Sauerstoff zeigt eine ausgesprochen blaue Farbe, die auch in Verdünnung mit dem farblosen Stickstoff in flüssiger Luft sichtbar ist; den Gehalt von solchen Gemischen an Sauerstoff könnte man im Prinzip colorimetrisch bestimmen. — Flüssiger Sauerstoff ist ein vorzüglicher elektrischer Isolator. Die Dielektrizitätskonstante ist D 1,463 für lange Wellen bei −183°. Auch im flüssigen Zustande ist Sauerstoff paramagnetisch. Suszeptibilität $\chi = 241 \cdot 10^{-6}$ bei −183°.

Fester Sauerstoff: Flüssiger Sauerstoff erstarrt erst bei Abkühlung auf 54,2° abs. = −219° zu hexagonalen, blaugefärbten Krystallen; der Erstarrungspunkt liegt also bei verhältnismäßig sehr tiefer Temperatur; der Tripelpunktsdruck beträgt nur 2 *mm Hg*. Schmelzwärme 3,33 *cal./g* 106,5 *cal.*/Mol O_2. Kühlt man Sauerstoff noch tiefer ab, so tritt bei T = 43,6° abs. = −229,6° eine Umwandlung in eine zweite Krystallform ein, begleitet von einer Wärmetönung von 176 *cal.*/Mol; eine weitere Umwandlung wurde bei 23,7° abs. = −249,5° beobachtet mit einer Umwandlungswärme von 22 *cal.*/Mol. Die Dichte der zweiten Krystallform wurde aus Röntgeninterferenzen bei 21,2° abs. = −252° zu 1,46 bestimmt.

Die magnetische Suszeptibilität des festen Sauerstoffs beträgt beim *Schmelzp.* nur etwa $^1/_3$ der des flüssigen und sinkt mit abnehmender Temperatur.

Chemische Eigenschaften. Dem Aufbau seines Atoms aus einem Kern mit 2 K- und 2 + 4 L-Elektronen entsprechend, besitzt Sauerstoff eine starke Neigung zur Aufnahme von 2 Elektronen und ist seinem chemischen Verhalten nach stark elektronegativ mit der Wertigkeit 2. Das durch Aufnahme von 2 Elektronen entstehende O''-Ion, das mit 8 L-Elektronen edelgasähnlich ist, bildet einen Bestandteil vieler krystallisierter Oxyde.

Sauerstoff verbindet sich mit allen Elementen zu Oxyden verschiedener Wertigkeitsstufen. Die Affinität zum Sauerstoff durchläuft dabei alle Abstufungen, von den schwer oxydierbaren Edelmetallen bis zu den äußerst leicht oxydablen Alkalimetallen oder Metalloiden, wie Phosphor. Die Reaktionen verlaufen mit reinem Sauerstoff wesentlich heftiger als mit Luft, wofür die bekannten Vorlesungsversuche der Verbrennung von Schwefel oder Eisendraht in Sauerstoff Beispiele bilden. Die Oxydation organischer Stoffe mit gasförmigem Sauerstoff zeigt häufig einen ähnlichen Verlauf wie eine Autokatalyse, indem zunächst eine langsame Oxydation eintritt, die hierbei entwickelte Wärme aber eine allmähliche Steigerung der Temperatur und damit einen raschen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Bringt man komprimierten Sauerstoff mit mineralischen oder pflanzlichen Ölen, mit Vaseline, Wolle, Watte oder anderen brennbaren Stoffen in Berührung, so findet (mitunter erst nach einer gewissen Induktionszeit) eine Reaktion statt, die häufig

explosiv verlauft Solche Explosionen treten fast stets ein, wenn der Sauerstoff unter Druck steht, wenn also z. B. die Rohrleitungen oder die Manometer, die an das Ventil einer Sauerstoffflasche angeschlossen werden, Öl enthalten. Die geringe Erwarmung, die beim Offnen des Ventils durch die Kompression des in die Leitung einstromenden Sauerstoffs eintritt, leitet die Explosion ein Die Kompression von Sauerstoff und die Handhabung von komprimiertem wie auch von flüssigem Sauerstoff erfordert wegen der vorbeschriebenen Erscheinungen eine gewisse Vorsicht Grundsatzlich soll ein Zusammentreffen von Sauerstoff mit brennbaren Stoffen vermieden werden. Sauerstoffkompressoren durfen nicht mit Öl geschmiert werden; die Manometer mussen olfrei sein, d h. fur ihre Eichung muß Wasser oder wässeriges Glycerin an Stelle von Öl verwendet werden u. s. w. — Hartgummi ist gegen Sauerstoff ziemlich bestandig, weshalb in den Ventilen der Sauerstoffflaschen Kegel aus Hartgummi Verwendung finden

In flüssigem Sauerstoff verlaufen trotz seiner tiefen Temperatur entsprechend der um 3 Zehnerpotenzen großeren Dichte viele Oxydationsreaktionen, wenn sie durch eine ortliche Erhitzung eingeleitet sind, explosionsartig Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung von flussigem Sauerstoff in Mischung mit Ruß, Holzmehl, mit Aluminium oder mit flüssigen Kohlenwasserstoffen, die auf Kieselgur verteilt sind, als Sprengstoff (Bd **IV**, 790). Ein solcher Sprengstoff liegt auch vor, wenn man flussigen Sauerstoff bei tiefer Temperatur von Kohle absorbieren laßt Auch beim Zusammenbringen von flussigem Sauerstoff mit organischen Flussigkeiten, wie Ather, Benzin u. s w, konnen unter Umstanden Explosionen auftreten, worauf bei der Herstellung von Kühlbadern im Laboratorium Rucksicht zu nehmen ist. Gemische von festem Acetylen mit flussigem Sauerstoff sind außerst brisante Sprengstoffe Die Anwesenheit von C_2H_2 in der fur die Herstellung von Sauerstoff zu verflussigenden Luft kann daher zu gefahrlichen Explosionen Anlaß geben (*Ztschr. angew. Chem.* **36**, 262 [1923]).

Geschichtliches Eine bis auf PLATO zuruckgehende Anschauung faßte STAHL (1660–1734) in seiner „Phlogistontheorie“ zusammen, darnach sollten alle Korper beim Verbrennen einen Stoff, das Phlogiston, abgeben und in dephlogistierte Korper (die sog Metallkalke, die heutigen Oxyde) ubergehen Durch Erhitzen mit phlogistonreichen Stoffen, wie z B Wasserstoff, Kohle, sollten die Metallkalke wieder Phlogiston aufnehmen und so die Metalle wieder zuruckbilden Als man spater derartige Oxydationsprozesse wagend verfolgte und dabei fand, daß das Endprodukt trotz des Entweichens von Phlogiston schwerer war als das Ausgangsmaterial, versuchte man diesen Widerspruch dadurch zu losen, daß man dem Phlogiston ein negatives Gewicht zuschrieb

Diese Phlogistontheorie wurde durch die Entdeckung von SCHEELE, PRIESTLEY und RUTHERFORD und durch die Arbeiten von LAVOISIER widerlegt SCHEELE und PRIESTLEY entdeckten 1771 unabhangig voneinander den Sauerstoff Sie zerlegten die bis dahin als einen einheitlichen Stoff angesehene Luft in zwei verschiedene Gasarten, von denen nur die eine die Verbrennung brennbarer Stoffe bewirken kann, sie stellten diese Gasart, den Sauerstoff, auch rein dar, zunachst durch Erhitzung von Quecksilberoxyd und dann auf verschiedene andere Weisen, und fanden, daß alle Verbrennungserscheinungen in reinem Sauerstoff unter viel starkerer Licht- und Warmeentwicklung vor sich gehen als in gewohnlicher Luft Sie erkannten auch, daß die Luft nur infolge ihres Sauerstoffgehalts die Verbrennung brennbarer Stoffe und den Atmungsprozeß der Menschen und Tiere ermoglicht. RUTHERFORD ergänzte 1772 diese Beobachtungen durch den Nachweis, daß die Luft durch den Atmungsvorgang sich verschlechtert und in eine nicht mehr atembare und die Verbrennung nicht unterhaltende Luftart verwandelt; er kann also als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden LAVOISIER wandte sich ebenfalls gegen die STAHLsche Phlogistontheorie, er prufte die Versuche von SCHEELE und PRIESTLEY quantitativ nach und zog hieraus den nächstliegenden und richtigen Schluß, daß ein brennender Korper einen Stoff aus der Luft in sich aufnimmt und daß die Verbrennung in einer chemischen Verbindung des brennenden Korpers mit diesem Teil der Luft besteht („antiphlogistische Verbrennungstheorie“) Durch die zuerst von LAVOISIER angestellten quantitativen Versuche ist bewiesen daß das Endprodukt einer Verbrennung genau soviel wiegt, wie der verbrannte Korper und der verbrauchte Sauerstoff zusammen

Sauerstoff wurde bis zum Jahre 1877 fur ein „permanentes“ Gas gehalten, weil man ihn durch keine Druckerhohung und Temperaturerniedrigung zu verflussigen vermochte Im Jahre 1877 gelang es L CAILLETET sowie auch RAOUL PICTET, Sauerstoff zu verflussigen, ersterem durch Abkuhlung des auf 300 *Atm.* komprimierten Gases mit flussigem Schwefeldioxyd auf -29^0 und plötzliche Aufhebung des Druckes.

Vorkommen. Sauerstoff ist das auf der Erde am meisten verbreitete und mengenmaßig am starksten vertretene Element. Die Atmosphäre enthalt 23 *Gew.-%* Sauerstoff, die Hydrosphare 89 *Gew.-%*. Die äußere Silicathülle der Erde, die Litho-

sphäre, besteht zu 45 *Gew.-%* aus Sauerstoff, dessen Anteil an dem von Atomen erfüllten Raum mehr als 90% ausmacht; die Lithosphäre ist also im wesentlichen eine „Packung von negativ geladenen *O*-Partikeln, zusammengehalten durch das Silicium und die meist relativ kleinen positiv geladenen Ionen der metallischen Elemente" (V. M. GOLDSCHMIDT, *Naturwiss.* **18**, 1000 [1930]). Ähnlich liegen die Verhältnisse in der aus zusammengepreßten Silicaten bestehenden Eklogitschale. Auch die nach dem Erdinnern zu folgende Sulfid-Oxydschale enthält noch Sauerstoff, und nur der aus Nickel und Eisen gebildete Erdkern ist sauerstofffrei. Nach Analyse von Meteoriten, in denen Sauerstoff neben Eisen als Hauptbestandteil gefunden wurde, sowie nach spektroskopischen Beobachtungen ist Sauerstoff auch außerhalb der Erde stark verbreitet. Für die technische Gewinnung kommt neben Wasser ausschließlich die Luft in Betracht (Hauptbestandteile: 20,9 *Vol.-%* O_2, 78,1% N_2, 0,93% *Ar*, 0,03% CO_2).

Darstellung. Sauerstoff wird heute in großem Maßstabe industriell durch Zerlegung flüssiger Luft gewonnen und gelangt in allen Kulturländern in Stahlflaschen komprimiert in den Handel. Da die Reinheit dieses Sauerstoffs (s. S. 101) ziemlich hoch, der Preis niedrig ist, findet er in weitaus den meisten Bedarfsfällen Verwendung. Eine Herstellung von Sauerstoff auf chemischem Wege kommt nur dann in Frage, wenn ein von Argon und Stickstoff möglichst freies Gas gewonnen werden soll. Hierfür dienen unter anderm folgende Methoden:

Darstellung von reinem Sauerstoff im Laboratorium.

1. Erhitzen von Kaliumchlorat ohne oder mit Zusatz eines Katalysators. Die Reaktion verläuft in 2 Phasen, zunächst bei etwa 400° nach der Gleichung: $2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$ und bei weiterer Erhitzung über 450 - 500° nach der Gleichung: $KClO_4 = KCl + 2\,O_2$. Wird Kaliumchlorat zu schnell oder in Gegenwart brennbarer Substanzen erhitzt, so können durch zu plötzlichen Zerfall des Moleküls Explosionen eintreten; umgekehrt bei sehr langsamem Erhitzen reinen Chlorats ohne eine als Katalysator wirkende Beimengung verläuft die erste Phase anfangs fast ohne Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung: $4\,KClO_3 = 3\,KClO_4 + KCl$. Aus 1 *kg* $KClO_3$ erhält man bei vollständigem Zerfall etwa 275 *l* Sauerstoff (0°). Der Zerfall geht unter Wärmeentwicklung vor sich: $2\,KClO_3 = KCl + 3\,O_2 + 19\,600$ *Cal.* Er wird erleichtert durch Zusatz von Katalysatoren, die gleichzeitig die Reaktionstemperatur erniedrigen; als solche kommen in erster Linie in Betracht: Braunstein und Eisenoxyd, ferner Bleisuperoxyd, Kobaltioxyd u. a. Auch Zusatz von *NaCl* wird zur Erzielung gleichmäßiger Gasentwicklung empfohlen; Mischung z. B. 12 Tl. Kaliumchlorat, 6 Tl. Kochsalz und 1 Tl. Braunstein.

Zur Vermeidung von Explosionen muß darauf geachtet werden, daß nur vollkommen trockenes, am besten feinkrystallinisches oder gepulvertes Chlorat verwendet wird, daß der Braunstein (bzw. die anderen Katalysatoren und Zusätze) keine brennbaren Verunreinigungen enthält. Verunreinigungen: Cl_2, ClO_2, HCl, CO_2, N_2, ev. O_3.

2. Aus Kaliumpermanganat. Durch mäßiges Erhitzen von krystall. $KMnO_4$ erhält man sehr reinen Sauerstoff. Auch durch Zutropfenlassen von verdünnter H_2SO_4 (1 : 4) zu $KMnO_4$ unter Erwärmen wird O_2 entwickelt. Ferner entsteht O_2, wenn man zu einer stark mit Schwefelsäure angesäuerten 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung *konz.* Kaliumpermanganatlösung zufließen läßt (LINDNER, *Chem.-Ztg.* **9**, 976 [1885]).

3. Aus Kaliumbichromat (3 Tl.) mit 4 Tl. *konz.* Schwefelsäure erhält man beim Erwärmen einen gleichmäßigen Strom von Sauerstoff, ebenso aus $K_2Cr_2O_7$ und angesäuerter Wasserstoffsuperoxydlösung (150 cm^3 H_2SO_4 auf 1 *l* 3% H_2O_2).

4. Aus Mangansuperoxyd (gefällt und gekörnt) und angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd (s. o.) kann man O_2 im KIPPschen Apparat entwickeln.

5. Glühen von Quecksilberoxyd. Bei Erhitzung auf 400–600° zerfällt Quecksilberoxyd in reinen Sauerstoff und Quecksilberdampf, der sich bei Abkühlung kondensiert.

6. Aus Chlorkalk. Eine klare *konz.* Chlorkalklösung, mit einer geringen Menge Kobaltsulfatlösung auf 70 - 80° erhitzt, gibt eine regelmäßige Entwicklung von Sauerstoff, der aber chlorhaltig ist.

7. Durch Elektrolyse. Man verwendet als Elektrolyt meist Kalilauge zwischen Nickelblechelektroden oder auch verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) bei Verwendung von Platinelektroden. Nach NOYES (Hdb. Anorg. Arbeitsmethoden, Bd. IV, **1**, 36) wird sehr reiner Sauerstoff hergestellt durch Elektrolyse von 8%igem carbonatfreiem Barytwasser in einem gläsernen U-Rohr-Apparat, mit dem der Reinigungsapparat direkt verblasen werden kann. Der Sauerstoff ist durch Wasserstoff verunreinigt, der durch Überleiten über erhitzten Palladiumasbest entfernt werden kann.

Technische Darstellung von Sauerstoff.

Die industrielle Gewinnung von Sauerstoff erfolgt heute fast ausschließlich durch Rektifikation verflüssigter Luft. Nur ein ganz geringer Bruchteil wird durch elektrolytische Zersetzung von Wasser (bzw. Kalilauge) hergestellt, zu-

meist als Nebenprodukt der Wasserstoffgewinnung (s. Wasserstoff). Da die Elektrolyse den außerordentlich hohen Energieaufwand von 10—12 kWh/m^3 O_2 (gegenüber 0,5—1,5 bei der Luftzerlegung) erfordert, kommt das Verfahren nur in Sonderfällen in Betracht, in denen Energie äußerst billig zur Verfügung steht.

Die chemischen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff sind seit etwa 2 Jahrzehnten vollständig verlassen worden. Die nachfolgend angeführten Methoden können nur historisches Interesse beanspruchen.

1. Das Verfahren von THESSIÉ DU MOTAY beruhte auf der Zersetzung von Natriummanganat bei etwa 450° mit überhitztem Wasserdampf: $2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O = 2\,MnO_2 + 4\,NaOH + O_2$. Mit Luft erhitzt, wird das entstandene Gemisch von Ätznatron und Braunstein wieder in Natriummanganat verwandelt.

2. KASSNER (*Chem.-Ztg.* **17**, 1242 [1893]; **22**, 225 [1898]; **24**, 561 [1900]; *Ztschr. kompr. Gase* **2**, 54 [1898]) zersetzte Calciumplumbat durch feuchtes Kohlendioxyd bei 700° unter Sauerstoffentwicklung; das zurückbleibende Gemenge von Calciumcarbonat und Bleioxyd wurde zur Wiedergewinnung des Kohlendioxyds erhitzt und sodann aus dem Calciumoxyd und Bleioxyd wieder mit Luft und Wasserdampf das Calciumplumbat zurückgebildet (*D. R. P.* 52459, 55604):

$$2\,Ca_2PbO_4 + 4\,CO_2 \rightleftharpoons O_2 + 2\,(2\,CaCO_3 + PbO).$$

KASSNER hat später das Verfahren mit dem von THESSIÉ DU MOTAY kombiniert, indem er statt Calciumorthoplumbat eine Mischung von metableisaurem Alkali mit mangansaurem Alkali von der Zusammensetzung $Na_2PbO_3 \cdot Na_2MnO_4$, „Plumboxan" genannt, verwendete (*Ztschr. kompr. Gase* **17**, 155 [1914]; *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 405):

$$2\,Na_2PbO_3 \cdot Na_2MnO_4 = 2\,Na_4PbO_4 + 2\,MnO_2 + O_2.$$

3. Das BRINsche Bariumsuperoxydverfahren war vor Ausbildung des Luftverflüssigungsverfahrens jahrelang als einzige technisch brauchbare Methode in Gebrauch. Es beruhte auf der von BOUSSINGAULT gefundenen Tatsache, daß Bariumoxyd beim Glühen an der Luft bei etwa 500—600° unter Sauerstoffaufnahme in Bariumsuperoxyd übergeht, das durch stärkeres Glühen auf Hellrotglut (etwa 800°) oder durch bei dunkler Rotglut übergeleiteten Wasserdampf wieder in Bariumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Bei der technischen Durchführung dieses Verfahrens zeigte sich aber, daß das Bariumoxyd bald durch Aufnahme von Kohlendioxyd und Wasserdampf seine Wirksamkeit verlor unter Bildung von Bariumcarbonat bzw. Ätzbaryt. Die Luft mußte deshalb durch Behandlung mit Natronlauge und Kalk sorgfältig gereinigt werden. Die BaO_2-Bildung erfolgte bei 550—600° unter Überdruck in stehenden eisernen Retorten, die O_2-Abgabe bei etwa 700° unter $^1/_4$ *Atm.* Vakuum in Intervallen von 10—15'. Der starke Verschleiß der Retorten wurde bei dem Verfahren von ELKAN verringert, der die Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffs bei gleicher Temperatur, aber größeren Druckunterschieden durchführte (vgl. *Ztschr. kompr. Gase* **2**, 5 [1898]).

4. Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, daß hauptsächlich für Atmungsgeräte (s. Schutzmasken) Präparate zur Gewinnung von Sauerstoff auf chemischem Wege in den Handel gelangen. Natriumsuperoxydpräparate, als deren Vertreter das „Proxylen" der *Scheideanstalt* zu nennen ist, werden durch CO_2 unter O_2-Entwicklung zersetzt. Ein anderes Sauerstoffpräparat, „Naszogen" der INHABAD G. M. B. H., Berlin, besteht aus Chloraten mit Zusatz von Katalysatoren sowie von reaktionsdämpfenden Stoffen in Stabform und entwickelt nach Schlagzündung einen gleichmäßigen Strom von Sauerstoff, der bis zu 2^h anhält.

Sauerstoff aus flüssiger Luft.

Zur Gewinnung von Sauerstoff dient fast ausschließlich das Verfahren der Rektifikation verflüssigter Luft. Den Weg zur Durchführung dieses Verfahrens hat C. v. LINDE durch 2 grundlegende Erfindungen gewiesen. Im Jahre 1895 gelang es ihm, zum ersten Male mit einfachen technischen Mitteln Luft in beliebigen Mengen zu verflüssigen, wobei von vornherein die Gewinnung von billigem Sauerstoff und seine technische Verwendung ins Auge gefaßt wurde. Im Jahre 1902 fand er die prinzipielle Lösung des Problems der vollständigen Zerlegung der verflüssigten Luft (*D. R. P.* 173 620), die im folgenden Jahr durch das *D. R. P.* 180 014 ergänzt wurde. Die Lösung bestand in der Umbildung des aus der Spiritusindustrie bekannten Rektifikationsverfahrens in der Weise, daß es auf tiefe Temperaturen übertragen werden konnte. Die erste technische Gewinnung von reinem Sauerstoff aus flüssiger Luft nach dem heute üblichen Verfahren erfolgte im Jahre 1902. An der Weiterentwicklung der heute zu großer Bedeutung gelangten Technik der Luftverflüssigung und Luftzerlegung haben neben LINDE besonders G. CLAUDE sowie die von beiden ins Leben gerufenen Gesellschaften, GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN A.-G., Höllriegelskreuth, und L'AIR LIQUIDE S. A., Paris, Anteil genommen. CLAUDE

hat unter anderem ein zweites Verfahren der Luftverflüssigung entwickelt (vgl. Luft, flüssige, Bd. **VII**, 395) und die Vorzerlegung der Luft durch fraktionierte Kondensation eingeführt. Letztere ist später durch das verbesserte Verfahren der Rektifikation unter Druck ersetzt worden. Unter den Erfindern, die sich weiterhin auf dem Gebiet betätigt haben, sind unter anderen P. HEYLANDT (vgl. S. 89, 93, 98) und M. FRÄNKL (vgl. S. 89) zu nennen.

Die Durchführung der Luftzerlegung umfaßt 2 Aufgaben, erstens die kältetechnische der Überführung der Luft in den flüssigen Zustand unter Wiedergewinnung der Abkühlungs- und Verflüssigungskälte und zweitens die der eigentlichen Zerlegung durch Rektifikation. Die Verfahren zur Lösung der ersten Aufgabe sind im Abschnitt „Luft, flüssige" (Bd. **VII**, 386) behandelt worden. Es ist daher im wesentlichen das Rektifikationsverfahren zu behandeln. Da die Aufgabe, Sauerstoff aus der Luft in hoher Ausbeute zu gewinnen, im wesentlichen identisch ist mit der, reinen Stickstoff herzustellen, gelten die folgenden Ausführungen in gleicher Weise wie für Sauerstoff auch für Stickstoff.

Die Rektifikation.

Physikalische Grundlagen. Die Zerlegung der Luft beruht auf der physikalischen Erscheinung, daß bei der Verdampfung eines flüssigen Gemisches aus Sauerstoff und Stickstoff von beliebiger Zusammensetzung der aufsteigende Dampf stets sauerstoffärmer ist als die Flüssigkeit. Verdampft z. B. ein 50%iges Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff (wie stets im folgenden *Vol.-%*, gemessen im gasförmigen Zustande bei Umgebungstemperatur und unter Atmosphärendruck) unter Atmosphärendruck, so enthält der aufsteigende Dampf nur 22% Sauerstoff. Man kann sich dies dadurch erklären, daß reiner flüssiger Stickstoff bei einer gegebenen Temperatur einen etwa viermal so hohen Dampfdruck als flüssiger Sauerstoff hat und daß daher auch in dem Flüssigkeitsgemisch das Verdampfungsbestreben des Stickstoffs größer ist als das des Sauerstoffs. Jeder Zusammensetzung der Flüssigkeit entspricht daher im Gleichgewicht eine bestimmte andere Zusammensetzung des Dampfes. Die Siedetemperatur des Gemisches, das eine Lösung von Sauerstoff und Stickstoff darstellt, nimmt mit wachsendem Sauerstoffgehalt zu.

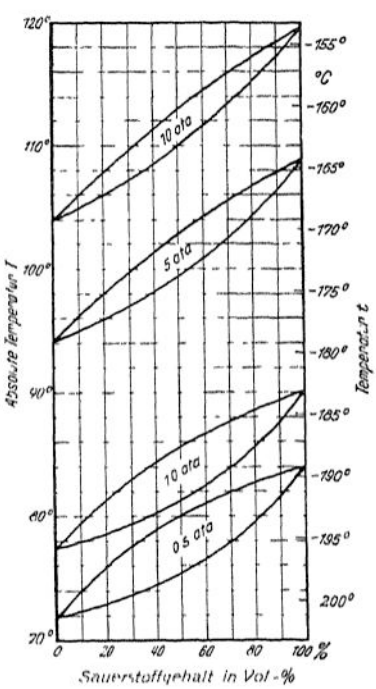


Abb. 46.
Siedepunktskurven von O_2- und N_2-Gemischen nach DODGE und DUNBAR.

In Abb. 46 ist in senkrechter Richtung die Siedetemperatur, in waagrechter Richtung sind die zugehörigen Gleichgewichtszusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf nach Messungen von DODGE und DUNBAR für verschiedene Drucke von $^1/_2$–10 *ata* aufgetragen. Für jeden Druck gibt die untere Kurve die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die obere die des Dampfes an; beide Kurven treffen in den *Kp* von reinem Stickstoff (links unten) und von reinem Sauerstoff (rechts oben) zusammen. Die zusammengehörigen Gleichgewichtswerte von Flüssigkeit und Dampf lassen sich aus den beiden Kurven sofort ablesen, da Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht gleiche Temperatur haben und daher die entsprechenden Punkte auf derselben Waagrechten liegen. Der Unterschied der Gleichgewichtswerte ist bei mittleren Zusammensetzungen am größten und verschwindet nur bei reinem Sauerstoff und reinem Stickstoff. Ferner geht aus Abb. 46 hervor, daß die Gleichgewichtsdifferenzen mit zunehmendem Druck kleiner werden.

Die Kurven für Atmosphärendruck (1 *ata*) zeigen, daß bei der Verdampfung eines flüssigen Gemisches von Luftzusammensetzung, d. h. mit 20,9% Sauerstoff, zunächst ein Dampf mit nur etwa 6% Sauerstoff aufsteigt. Bei der weiteren Verdampfung reichert sich infolge der rascheren Verdampfung des Stickstoffs die Flüssigkeit immer mehr an Sauerstoff an. Auch muß der aufsteigende Dampf in einem späteren Stadium der Verdampfung nach Abb. 46 sauerstoffreicher sein als im Anfang. Der Sauerstoffgehalt von Flüssigkeit und Dampf ist abhängig von dem bereits verdampften Bruchteil der anfänglichen Flüssigkeitsmenge; setzt man hierbei voraus, daß der entstehende Dampf in jedem Augenblick sofort entweicht (vgl. Bd. **VII**, 402, Abb. 207), so kann man durch Verdampfung jede beliebige Sauerstoffanreicherung in der Flüssigkeit erzielen; der letzte Rest enthält reinen Sauerstoff. Die Gewinnung sauerstoffreicher Gemische nach diesem Prinzip der fraktionierten Verdampfung, das von LINDE (*D. R. P.* 88824) und später von PICTET (*D. R. P.* 169564 und 164382) vor Einführung der Rektifikation angewendet worden ist, hat jedoch den Nachteil, daß entweder die Sauerstoffanreicherung nur unvollkommen ist oder nur ein sehr geringer Bruchteil des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs einigermaßen rein gewonnen werden kann. Die Erzeugung reinen Sauerstoffs in hoher Ausbeute gelingt nur durch Rektifikation.

Bei der Rektifikation werden siedende Flüssigkeits- und Dampfgemische in entgegengesetzter Strömungsrichtung unter möglichst inniger Berührung aneinander vorbeigeführt, damit sich durch gegenseitigen Stoffaustausch ihre Zusammensetzung ändert. Die Flüssigkeit fließt in einer Hohlsäule, die mit Einbauten von großer Oberfläche, z. B. mit vielen durchbrochenen Zwischenböden, versehen oder mit stückigem Material, z. B. RASCHIG-Ringen, gefüllt ist, dem gleichzeitig aufsteigenden Dampfgemisch entgegen. Hierbei trifft die Flüssigkeit im allgemeinen mit einem Dampf zusammen, der nicht dieselbe Temperatur und nicht die Gleichgewichtszusammensetzung hat. Der Dampf ist stets wärmer als die Flüssigkeit und sauerstoffreicher, als dem Gleichgewicht entspricht. An jeder Berührungsstelle suchen daher Flüssigkeit und Dampf nicht nur ihre Temperaturen auszugleichen, sondern durch Verflüssigung von Sauerstoff und Verdampfung der kalorisch gleichen Menge von Stickstoff nähern sich auch ihre Zusammensetzungen dem Gleichgewichtszustande. Da der Stickstoff eine etwas kleinere Verdampfungswärme hat als der Sauerstoff, verdampft an jeder Berührungsstelle etwas mehr Stickstoff, als Sauerstoff kondensiert. Dadurch nimmt die stündlich herabfließende Flüssigkeitsmenge v nach unten hin in geringem Maße ab, die Dampfmenge V nach oben hin in geringem Maße zu. Da aber diese Mengenänderungen die Rektifikationswirkung nicht merklich beeinflussen, kann man V und v praktisch als unveränderlich betrachten. Im folgenden seien V und v stets in m^3/Stunde gemessen, bezogen auf denselben gasförmigen Normalzustand, 15° und 735,5 *mm Hg*.

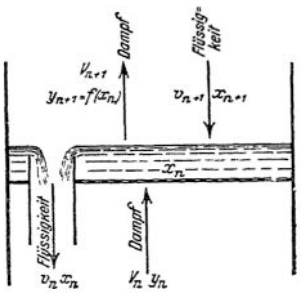


Abb. 47.
Schema für die Vorgänge an einem gelochten Rektifikationsboden.

Der Vorgang an einer Berührungsstelle werde an Hand der Abb. 47, die als Beispiel einen gelochten Rektifikationsboden darstellt, näher erläutert.

Auf dem Boden sei Flüssigkeit mit x_n% O_2 angesammelt, deren Zusammensetzung in erster Annäherung an allen Stellen des Bodens gleich angenommen werden kann; sie fließe auch mit dieser Zusammensetzung durch das Ablaufrohr nach dem nächsttieferen Boden. Von oben ströme eine ebenso große Flüssigkeitsmenge v mit $x_n + 1$% Sauerstoff nach. Ferner trete von unten die Dampfmenge V mit y_n% Sauerstoff ein und nehme bei vollkommenem Austausch mit der Flüssigkeit die Gleichgewichtszusammensetzung y_{n+1} an. Hierbei gibt der Dampf die Sauerstoffmenge $V(y_n - y_{n+1})$ ab und die Flüssigkeit nimmt die Sauerstoffmenge $v \cdot (x_n - x_{n+1})$ auf. Da beide Sauerstoffmengen im Beharrungszustand einander gleich sein müssen, erhalten wir für den Sauerstoffgehalt der von oben kommenden Flüssigkeit

$$x_{n+1} = x_n - \frac{V}{v}(y_n - y_{n+1}) \qquad (1)$$

Da x_{n+1} auch die Zusammensetzung der Flüssigkeit auf dem nächsthoheren Boden angibt, kann man mit Gleichung (1) und den aus Abb. 46 abzugreifenden Gleichgewichtswerten, von Boden zu Boden nach oben fortschreitend, die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf an allen Stellen der Rektifikationssäule berechnen. Da jedoch bei wirklichen Rektifikationsboden der Ausgleich unvollkommen ist, betragt die beobachtete Zusammensetzungsanderung auf einen Boden nur einen bestimmten Bruchteil der aus Gleichung (1) errechneten. Dieser Bruchteil kann als Wirkungsgrad des Rektifikationsbodens bezeichnet werden und hängt bei normaler Belastung von dessen Konstruktion ab. (Graphische Methoden zur Ermittlung des Rektifikationsverlaufes nach THIELE, MCCABE u. a. s. THORMANN, Destillieren und Rektifizieren. Leipzig 1928).

Die Rektifikation bewirkt also eine von Boden zu Boden nach unten fortschreitende Sauerstoffanreicherung der Flüssigkeit und gleichzeitig eine nach oben fortschreitende Stickstoffanreicherung des Dampfes, so daß die Flüssigkeit, die oben sehr sauerstoffarm eintritt, am unteren Säulenende als nahezu reiner Sauerstoff ankommt und umgekehrt Dämpfe, die unten aus nahezu reinem Sauerstoff bestehen, oben als Stickstoff mit nur wenig Sauerstoff austreten.

Im nachfolgenden werden zunächst die wichtigsten Verfahren zur Durchführung der Rektifikation erörtert, ihre Verbindung mit den verschiedenen Luftverflüssigungsverfahren wird weiter unten behandelt. Wir setzen daher voraus, daß die Luft vor Eintritt in die Rektifikationseinrichtung bereits bis nahe an die Verflüssigungstemperatur abgekühlt ist.

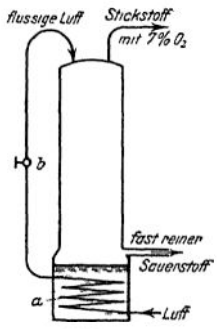


Abb. 48
Schema eines Einsäulenapparates.

Rektifikation in einer Druckstufe (Einsäulenapparat). Die einfachste Anordnung zur Rektifikation zeigt Abb. 48. Die auf wenigstens etwa 3 *atü* (praktisch meist wesentlich höher) verdichtete Luft tritt in die Rohrschlange *a* ein, die unter der Säule in verdampfender sauerstoffreicher Flüssigkeit liegt. Hier wird die Luft verflüssigt und nach Entspannung im Ventil *b* am oberen Säulenende dem in der Regel unter nur geringem Überdruck verlaufenden Rektifikationsprozeß zugeführt. Unter fortschreitender Sauerstoffanreicherung fließt sie durch die Säule nach unten und wird dann unter der Säule wieder verdampft, wobei sie die Verflüssigungswärme der in *a* kondensierenden Frischluft aufnimmt. Von den entstehenden sauerstoffreichen Dämpfen wird bis zu etwa $^1/_7$ als Endprodukt entnommen; der Rest steigt in die Säule auf, um mit der herabrieselnden Flüssigkeit in Rektifikationswirkung zu treten. Die Reinheit des oben austretenden dampfförmigen Stickstoffs hängt außer von der Anzahl und dem Wirkungsgrad der Rektifikationsböden von der Zusammensetzung der oben eintretenden Flüssigkeit ab. Denn der oben austretende Dampf kann nicht weniger Sauerstoff enthalten, als dem Gleichgewicht mit dieser Flüssigkeit entspricht. Wird, wie im vorliegenden Fall, flüssige Luft mit 20,9% O_2 am oberen Säulenende aufgegeben, so muß, falls unter Atmosphärendruck rektifiziert wird, der austretende Dampf nach Abb. 46 mindestens 6% (praktisch etwa 7—8%) Sauerstoff enthalten. Die Reinheit des Sauerstoffs am unteren Säulenende kann man dagegen mit der Anordnung in Abb. 48 beliebig hochtreiben (bis zu etwa 99,8%). Man gewinnt jedoch beim Einsäulenapparat nur etwa $^2/_3$ des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs, da $^1/_3$ im Stickstoff verbleibt.

Man kann den Sauerstoff auch unmittelbar unter höherem Druck (z. B. 6 *atü*) gewinnen, wenn man die Rektifikation in der Säule unter diesem Druck durchführt. Die Ersparnis an Energie für die Kompression des Sauerstoffs auf diesen Druck wird günstigstenfalls dadurch aufgewogen, daß infolge der Gleichgewichtsverschiebung mit wachsendem Druck (vgl. Abb. 46) der Sauerstoffgehalt des abziehenden Stickstoffs zunimmt und dementsprechend eine größere Luftmenge zu verarbeiten ist.

Reinen Stickstoff und hohe Sauerstoffausbeute kann man nur erzielen, wenn man am oberen Ende der Säule reinen flüssigen Stickstoff aufgibt. Zwei Wege hierzu wurden in dem *D. R. P.* 180014 von LINDE gezeigt. Der eine besteht darin, daß man den unten entnommenen flüssigen Sauerstoff in einem oberhalb der Rektifikationssäule angeordneten Rückflußkondensator unter niedrigerem Druck verdampfen läßt und dadurch die für die Verflüssigung von reinem Stickstoff erforderliche

Temperatur erzeugt. Nach dem anderen in dieser Patentschrift beschriebenen Verfahren (Abb. 49) wird ein Teil des bei *g* aus der Säule unter Atmosphärendruck austretenden Stickstoffs auf wenigstens 3 *atü* verdichtet, unter der Säule in der Rohrschlange *e* verflüssigt und nach Entspannung im Ventil *d* am obersten Ende der Säule eingeführt (Verfahren mit Stickstoffkreislauf). Die Säule selbst ist um das Stück *h* gegenüber der Säule in Abb. 48 erhöht. Die in *a* verflüssigte und in *b* entspannte Frischluft tritt in gleicher Höhe wie bisher unterhalb dieses Verlängerungsstückes in die Säule ein. Der reine Sauerstoff tritt bei *f* aus.

Entsprechend einer Bezeichnungsweise, die sich bei der Rektifikation von Alkohol-Wasser-Gemischen herausgebildet hat, wird der untere Teil der in Abb. 49 dargestellten Säule auch „Abtriebssäule", der obere Teil *h* „Verstärkungssäule" genannt, weil im unteren Teil der leichter siedende Bestandteil (Alkohol, hier Stickstoff) aus dem flüssigen Gemisch (hier Luft) abgetrieben, im oberen Teil seine Konzentration „verstärkt" wird. Der obere Teil heißt auch „Dephlegmator", da hier der leichter siedende Bestandteil vom „Phlegma" (dem „Trägen"), d. h. dem schwerer siedenden Bestandteil, befreit wird.

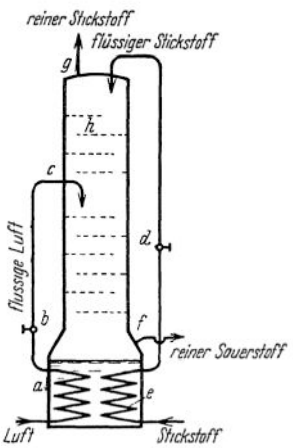


Abb. 49. Schema einer Luftzerlegungssäule mit Stickstoffkreislauf.

Das in Abb. 49 beschriebene Verfahren ist viele Jahre mit Erfolg zur Gewinnung von reinem Stickstoff benutzt, später jedoch durch die nachstehend beschriebene 2stufige Rektifikation verdrängt worden.

Vor einigen Jahren ist – ohne wirtschaftlichen Erfolg – versucht worden, durch 1stufige Rektifikation unter höherem Druck mit Stickstoffkreislauf reinen Sauerstoff zu gewinnen (MEWES und FENO, *D. R. P.* 317 889, 354 217, 387 704 und viele Zusatzpatente).

Rektifikation in 2 Druckstufen (Zweisäulenapparat). Der Zweisäulenapparat (*D. R. P.* 203 814 der GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN A.-G.) besteht aus 2 hintereinandergeschalteten Rektifikationssäulen, von denen die erste, unter etwa 4 *atü* stehende, nur eine Vorzerlegung der Luft in flüssigen Stickstoff und in eine Flüssigkeit mit etwa 35–40 % Sauerstoff bewirkt. Die endgültige Zerlegung in die reinen Bestandteile erfolgt in der 2. Säule, die unter geringem Überdruck steht und über der Vorzerlegungssäule angeordnet ist. Durch den Druckunterschied zwischen den beiden Säulen wird die Verflüssigungstemperatur des in der Vorzerlegungssäule zunächst gasförmig entstehenden Stickstoffs so weit erhöht, daß dieser Stickstoff durch den aus der 2. Säule herabfließenden flüssigen Sauerstoff kondensiert werden kann.

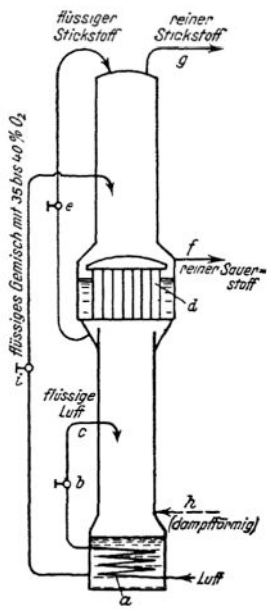


Abb. 50. Schema eines Zweisäulenapparates.

In einem solchen Zweisäulenapparat (Abb. 50) spielen sich folgende Vorgänge ab. Die im Gegenstromwärmeaustauscher auf ihre Sättigungstemperatur abgekühlte verdichtete Luft wird unter der Drucksäule in der Rohrschlange *a* verflüssigt und nach Entspannung im Ventil *b* bei *c* in die Mitte der Drucksäule eingeführt. Sie fließt zunächst über die Rektifikationsböden im unteren Teil dieser Säule herab und wird dann zum größten Teil in dem darunter angeordneten Verdampfungsgefäß durch die in *a* kondensierende Luft verdampft. (Statt dessen kann die Luft auch unmittelbar bei *h* dampfförmig in die Säule eingeführt werden.) Beim Wiederaufsteigen in die Säule geben diese Dämpfe ihren Sauerstoff an die herabrieselnde Flüssigkeit ab und werden dadurch stickstoffreicher als die bei *c* eintretende flüssige Luft. Nach weiterer Sauerstoffabgabe im oberen Teil der Drucksäule werden sie als fast reiner Stickstoff in dem oberhalb der Drucksäule angeordneten Kondensator *d* verflüssigt. Etwa die Hälfte der so gewonnenen Flüssigkeit läuft in die Drucksäule zurück, um die aufsteigenden Dämpfe möglichst weitgehend vom Sauerstoff zu befreien; die andere Hälfte des flüssigen Stickstoffs wird unter Entspannung im Ventil *e* auf den Kopf der oberen Säule aufgegeben. Eine ungefähr gleich große Menge Flüssigkeit wird aus dem unteren Verdampfungsgefäß mit 35–40 % Sauerstoff in die Mitte der oberen Säule eingeführt. Schließlich sammelt sich unter der oberen Säule in einem den Kondensator *d* umschließenden Behälter eine aus fast reinem Sauerstoff bestehende Flüssigkeit an, die durch die Kondensation des Stickstoffs im Innern des Kondensators wieder verdampft wird. Nahezu $^1/_5$ dieser Dämpfe wird bei *f* als fertiges Endprodukt entnommen, der größere Teil steigt wieder in die Säule auf und entweicht am oberen Ende bei *g* als praktisch

reiner Stickstoff. Die im austretenden Sauerstoff und Stickstoff enthaltene Kälte wird im Gegenstromwärmeaustauscher auf die frisch zuströmende verdichtete Luft übertragen.

Aus der Drucksäule werden die beiden Fraktionen in flüssiger Form entnommen; in dem darüber befindlichen Kondensator findet also praktisch vollständige Verflüssigung statt. Unverflüssigt bleibt dabei ein kleiner Gasrest, der die in der Luft in geringer Menge vorhandenen Bestandteile mit tiefer liegendem *Kp* als Stickstoff – Neon, Helium und Wasserstoff – enthält. Ihre Menge beträgt in 1000 m^3 Luft 15 *l Ne*, 5 *l He* und im Mittel etwa 0,5 *l* H_2. Diese Stoffe sammeln sich im oberen Teil des Kondensators an und müssen, da sie die Kondensation von N_2 behindern, durch ein am höchsten Punkt des Kondensators angeschlossenes Ablaßrohr mittels eines Ventils entfernt werden. Die Gase enthalten noch etwa 80% N_2 und können als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Neon und Helium dienen. Da die Menge des edelgashaltigen Gemisches nur etwa $^1/_{100}$% der verarbeiteten Luft ausmacht, muß der Kondensator mit seinen Verbindungen besonders dicht sein, um die Gewinnung der Edelgase zu ermöglichen. – Die Entfernung der Hauptmengen Stickstoff aus dem Gemisch erfolgt zweckmäßig durch Kondensation bei tieferer Temperatur (unter -200^0), ev. unter höherem Druck; die Restmengen N_2 können durch Adsorption an A-Kohle zurückgehalten, der H_2 chemisch (z. B. mit erhitztem *CuO*) entfernt werden.

Die Praxis verlangt meistens nur eines der Zerlegungsprodukte, z. B. Sauerstoff, in höchster Reinheit, während das andere als Abfallprodukt nur so rein sein soll, daß die Ausbeute an dem gewünschten Bestandteil genügend hoch ist. Die Praxis unterscheidet daher zwischen Sauerstoff- und Stickstoffapparaten, obwohl der einzige Unterschied in der Rektifikationsanordnung darin besteht, daß die mit Sauerstoff angereicherte Flüssigkeit aus der Drucksäule bei Sauerstoffapparaten in der Regel an einer etwas höheren Stelle in die obere Säule eingeführt wird als bei Stickstoffapparaten. Im übrigen ist die Steigerung der Reinheit eines Bestandteiles bei einer ausreichenden Zahl von Rektifikationsböden nur eine Frage der Mengenregulierung. Drosselt man z. B. durch ein Ventil den austretenden Sauerstoff, so wird er unter Verringerung seiner Menge reiner, während gleichzeitig der Stickstoff unreiner wird. Umgekehrt kann man die Reinheit des Stickstoffs auf Kosten derjenigen des Sauerstoffs erhöhen. Bei guter Ausführung des Apparates kann man Sauerstoff in einer Reinheit von 99,8% (handelsüblich ist 99 – 99,5%) erhalten oder Stickstoff mit weniger als 0,1% Sauerstoff.

Die Schwierigkeit, gleichzeitig Sauerstoff und Stickstoff in höchster Reinheit zu gewinnen, liegt darin, daß eine kleine Regulierschwankung auch bei bester Rektifikationswirkung sofort die Reinheit eines der beiden Bestandteile stört. Durch sorgfältige Regulierung gelingt es, 99%igen Sauerstoff und Stickstoff mit 1% Sauerstoff gleichzeitig herzustellen.

Eine weitere Erschwerung der gleichzeitigen Gewinnung von reinem Sauerstoff und Stickstoff bildet auch der Gehalt der Luft an Argon (0,93%). Das *Ar*, dessen *Kp* zwischen denen von Sauerstoff und Stickstoff liegt, muß mit den beiden Zerlegungsprodukten der Luft abziehen; wenn der Sauerstoff argonfrei sein soll, müßte der Stickstoff bei 100% Ausbeute 1,2% *Ar* enthalten; umgekehrt mußten bei *Ar*-freiem Stickstoff 4,3% *Ar* im Sauerstoff verbleiben. Soll das *Ar* gewonnen werden, so stellt man den Zweisäulenapparat auf ziemlich reinen Stickstoff und auf Sauerstoff von 90 – 96% Reinheit ein; den unreinen Sauerstoff, der fast das ganze *Ar* der Luft enthält, zerlegt man sodann in einer weiteren Rektifikationssäule in reinen Sauerstoff und ein Gemisch, das etwa 50% *Ar*, als Rest Sauerstoff und Stickstoff enthält (*D. R. P.* 301 940). Um diese starke Anreicherung zu erzielen, muß in der Argon-Rektifikationssäule eine Dampf- und Flüssigkeitsmenge umgesetzt werden, die ein Vielfaches der *Ar*-Menge beträgt. Hierzu wird unter anderm ein Kreislauf von Stickstoff angewendet. – Aus dem 50%igen Gemisch wird durch weitere Rektifikationsprozesse oder durch chemische Behandlung (Absorption des Sauerstoffes) Argon der erforderlichen Reinheit hergestellt.

Die genannte Schwierigkeit der gleichzeitigen Gewinnung von reinem Sauerstoff und Stickstoff kann man (siehe besonders *D. R. P.* 332 548 von LACHMANN) umgehen, indem man aus der oberen Säule etwa in der Mitte oder etwas tiefer eine kleine Dampfmenge (etwa 5 – 10% der Luftmenge) unzerlegt herausführt. Dadurch läßt sich die Reinheit der beiden Zerlegungsprodukte gleichzeitig bis auf das sonst nur für einen Bestandteil allein erzielbare Höchstmaß steigern.

Umgekehrt kann man dann, wenn die Ansprüche an die Reinheit und Ausbeute geringer sind, nach einem von LACHMANN 1902 angegebenen Verfahren (*D. R. P.* 167 931) einen Teil der zu zerlegenden Luft (theoretisch bis zu 40%) unter geringem Überdruck dampfförmig in den mittleren Teil der oberen Säule einführen. Dadurch erschwert man zwar die Rektifikation, erspart aber einen Teil der Verdichtungsarbeit (vgl. auch S. 98).

Vorzerlegung durch fraktionierte Kondensation nach CLAUDE. Schon vor der Ausbildung des Zweisäulenapparates hat CLAUDE eine einfache, wenn auch nicht ganz so wirksame Vorzerlegung der Luft durch fraktionierte Kondensation angewendet. Er hat zu diesem Zwecke in dem Sauerstoffverdampfungsgefäß unter der Säule, in der die endgültige Zerlegung durchgeführt wird, einen aus 2 konzentrischen Rohrbündeln bestehenden Kondensator angeordnet (Abb. 51).

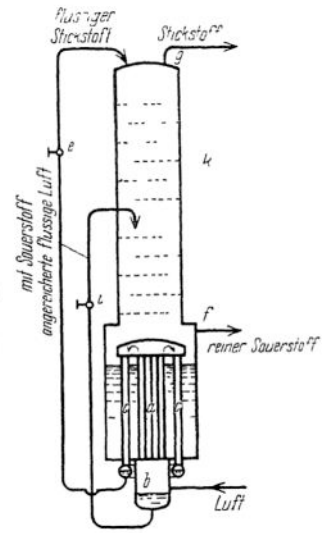


Abb. 51. Schema einer Zerlegungssäule nach CLAUDE.

Die bis auf Sättigungstemperatur abgekühlte verdichtete Luft steigt zunächst im inneren Rohrbündel *a* (Rücklaufkondensator) nach oben. Hierbei verflüssigt sich etwa die Hälfte der Luft und fließt wieder entgegen der neu nachströmenden Luft nach unten zurück („Liquéfaction avec retour en arrière"). Da an jeder Stelle die sich bildende Flüssigkeit angenähert im Gleichgewicht mit dem Dampf stehen muß, d. h. nach Abb. 46 prozentual mehr Sauerstoff enthalten muß als der Dampf, so sammelt sich schließlich am Boden des Gefäßes *b* eine verhältnismäßig sauerstoffreiche Flüssigkeit an, die bis zu 38% Sauerstoff enthalten kann. Der am oberen Ende des Rohrbündels *a* noch dampfförmig gebliebene stickstoffreiche Teil der Luft wird im äußeren absteigenden Rohrbündel *c* vollständig verflüssigt und nach Entspannung als Rieselflüssigkeit auf den Kopf der Rektifikationssäule *k* aufgegeben. Die sauerstoffreichere Flüssigkeit des Gefäßes *b* wird in die Mitte der Säule eingeführt.

Die Vorzerlegung im Rohrbündel *a* beruht neben der Sauerstoffanreicherung bei der Kondensation zum Teil auch auf Rektifikation, da die an der Rohrwandung herabrieselnde Flüssigkeit dem entgegenströmenden Dampf eine gewisse Berührungsfläche darbietet. Da jedoch diese Berührung geringer und im oberen Teile des Rohrbündels die herabfließende Flüssigkeitsmenge kleiner ist als in einer Rektifikationssäule, so kann auch nicht dieselbe Rektifikationswirkung erzielt werden. Aus diesem Grunde wendet neuerdings auch die nach dem CLAUDE-Verfahren arbeitende SOCIÉTÉ L'AIR LIQUIDE bei Anlagen, die die Zerlegungsprodukte in hoher Reinheit und Ausbeute liefern sollen, an Stelle des „Retour en arrière" eine Druckrektifikationssäule an.

Der Kältebedarf bei der Luftzerlegung und seine Deckung.

In den meisten Fällen sollen die Zerlegungsprodukte gasförmig und mit Umgebungstemperatur gewonnen werden. Dann ist im Beharrungszustand für die Zerlegung selbst keine Kälte zu erzeugen, sondern es wird lediglich Kälte zur Deckung der unvermeidlichen Kälteverluste verbraucht. Diese Kälteverluste entstehen dadurch, daß Wärme von außen in den Gaszerlegungsapparat einströmt und daß die Zerlegungsprodukte Kälte aus dem Apparat mit fortnehmen. Die Kälteverluste durch Wärmezufuhr aus der Umgebung sucht man möglichst zu verringern, indem man den Apparat mit einem weiten Mantel aus Holz oder Eisenblech umgibt und den verbleibenden Zwischenraum mit einem geeigneten Isolationsmaterial, meist Schlackenwolle, ausfüllt. Die Kälte der aus der Rektifikationssäule mit -183^0 bis -196^0 austretenden Zerlegungsprodukte läßt sich zu etwa 98—99% dadurch wieder nutzbar machen, daß man sie in Gegenstromwärmeaustauschern (im folgenden kurz als Gegenströmer bezeichnet) an die frisch zuströmende verdichtete Luft überträgt. Beide Arten der Kälteverluste lassen sich jedoch nicht vollständig vermeiden. Bei großen Zerlegungsapparaten betragen die Kälteverluste im günstigsten Falle nahezu 2 *kcal./m³* zerlegter Luft, während sie bei kleinen Apparaten bis zu etwa 5 *kcal./m³*, bei schlechter Ausführung noch erheblich höher ansteigen können.

Die erforderliche Kälte wird nach den im Beitrag: Luft, flüssige (Bd. **VII**, 386) näher beschriebenen Luftverflüssigungsverfahren durch die zu zerlegende Luft selbst erzeugt. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Luft bei Umgebungstemperatur auf einen höheren Druck verdichtet und nach Abkühlung in Gegenströmern wieder entspannt wird, wobei die Temperatur noch weiter sinkt. Bei dem

Verfahren von LINDE wird die Luft durch Abdrosselung in einem Ventil entspannt (Kälteleistung durch den THOMSON-JOULE-Effekt unter Leistung vorwiegend innerer Arbeit); bei CLAUDE, HEYLANDT u. a. wird nur ein kleiner Teil der Luft in einem Ventil, die größere Menge hingegen in einer Kolbenexpansionsmaschine entspannt (Kälteleistung unter Arbeitsabgabe nach außen). Die Abkühlung ist bei gleicher Drucksenkung in einem Drosselventil geringer als bei Entspannung in einer Expansionsmaschine, doch läßt sich beim LINDE-Verfahren die Kälteleistung ohne Druckerhöhung auf nahezu das Doppelte steigern, wenn man die Luft vor Eintritt in den Gegenströmer durch eine Ammoniakkältemaschine auf etwa -40^0 vorkühlt. Außerdem sind die Kälteverluste beim LINDE-Verfahren im allgemeinen geringer, so daß das Endergebnis nicht sehr von dem der anderen Verfahren verschieden ist.

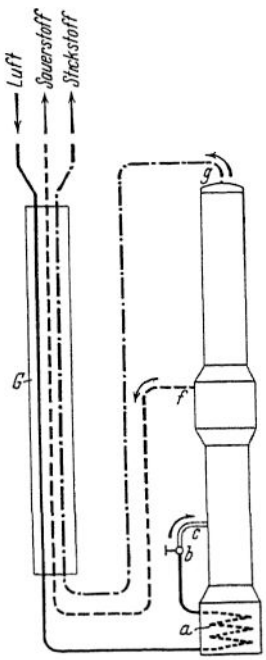


Abb. 52.

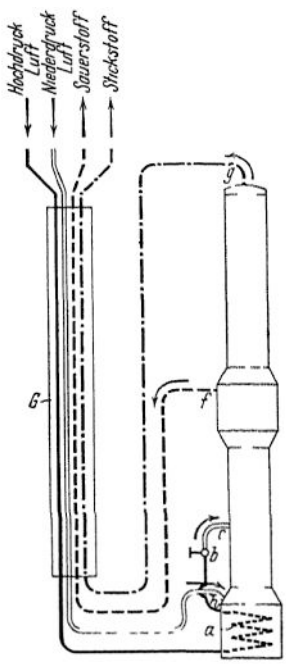


Abb. 53.

Kälteerzeugung in Verbindung mit Rektifikation nach LINDE.

Die Abb. 52—56 zeigen die verschiedenen Arten der Kälteerzeugung in Verbindung mit der Rektifikationseinrichtung. In den Abbildungen ist als Beispiel ein Zweisäulenapparat eingezeichnet, an dessen Stelle auch ein Einsäulenapparat oder eine Säule mit dem CLAUDEschen „Retour en arrière" treten kann. Abb. 52 und 53 stellen das Verfahren von LINDE für die beiden verschiedenen Fälle dar, daß entweder die gesamte Luftmenge auf hohen Druck, z. B. 50 *at*, verdichtet wird („Anlagen mit Hochdruckluft allein", Abb. 52) oder nur $^1/_6$—$^1/_3$ der Luftmenge auf sehr hohen Druck (100 – 200 *at*), der größere Teil hingegen nur auf den in der Vorzerlegungssäule herrschenden Druck von etwa 3—5 *atü* („Anlagen mit Hoch- und Niederdruckluft", Abb. 53). Bei letzterem Verfahren, das bei den meisten großen Anlagen nach dem System LINDE angewendet wird, ist die Verdichtungsarbeit um etwa $^1/_4$ kleiner als bei Hochdruck allein.

In Abb. 52 und 53 bedeutet *G* den Gegenströmer, in welchem die Luft oben mit der Temperatur des Kuhlwassers bzw. der Vorkühlung (-40^0) eintritt und durch die Kälte des aus der Säule austretenden Sauerstoffs und Stickstoffs angenahert bis auf die Verflüssigungstemperatur abgekühlt wird. Die Entspannung der Hochdruckluft auf den Druck der Vorzerlegungssäule erfolgt nach Abb. 52 im Drosselventil *b*, nachdem sie vorher in der Rohrschlange *a* verflüssigt worden ist (vgl. auch Abb. 50). Vielfach wird die Rohrschlange *a* fortgelassen und die Hochdruckluft schon unmittelbar nach Austritt aus dem Gegenströmer entspannt und unten in die Säule eingeführt. In diesem Falle verflüssigt sich bei der Entspannung ein kleiner Teil der Luft, der zur Deckung der Kälteverluste dient. Auch die Entspannung der in der Drucksäule gebildeten Flüssigkeiten in den Ventilen *e* und *i*, Abb. 50, auf den Druck der oberen Saule trägt ebenso wie bei allen folgenden Anordnungen ein wenig zur Kälteleistung bei. (In den Abb. 52—56 sind diese Ventile und die zugehörigen Rohrleitungen der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.) Die Niederdruckluft tritt bei *h* in Abb. 52 und 53 unverflüssigt und ohne vorherige Entspannung in die Drucksäule ein. An Stelle des für Hochdruckluft und Niederdruckluft gemeinsamen Gegenströmers *G* in Abb. 53 werden bei größeren Anlagen 2 getrennte Gegenströmer fur Hochdruckluft gegen Sauerstoff und Niederdruckluft gegen Stickstoff ausgeführt.

Abb. 54 zeigt die Anordnung einer CLAUDE-Anlage mit Expansionsmaschine.

G_1 und G_2 bedeuten die Gegenströmer, *E* die Expansionsmaschine. Die gesamte, auf 13 bis 40 *Atm.* verdichtete Luft wird zunächst im Gegenströmer G_1 von Kühlwassertemperatur auf etwa -100^0 abgekühlt und teilt sich hier. Der größere Teil wird in der Expansionsmaschine, der kleinere Teil nach weiterer Abkühlung im Gegenströmer G_2 im Drosselventil *b* auf den Druck der Vorzerlegungssäule entspannt und bei *h* gasförmig in die Drucksäule eingeführt. Sauerstoff und Stickstoff geben ihre Kälte in den Gegenströmern G_1 und G_2 an die frisch zuströmende Luft ab.

Eine neue, von FRÄNKL vorgeschlagene und erstmalig von der LINDE-GES. in ihrem Sauerstoffwerk Hannover ausgeführte Anordnung mit Expansionsmaschine, die für die Gewinnung von reinem Sauerstoff, nicht aber von reinem Stickstoff, geeignet ist und besonders wenig Energie verbraucht, zeigt Abb. 55 in etwas vereinfachter Gestalt.

Die auf nur 4 bis 5 *atü* verdichtete Luft wird zum größeren Teil in den umschaltbaren Regeneratoren R_1 und R_2 (vgl. S. 93) durch den Stickstoff und zum kleineren Teil im Gegenströmer G durch den Sauerstoff auf ihre Verflüssigungstemperatur abgekühlt. Hierauf wird sie bei h unverflüssigt in die Drucksäule eingeführt. Etwa die Hälfte des in der Drucksäule erzeugten Stickstoffs wird am oberen Ende des Kondensators d dampfförmig und unter Druck entnommen und in der Expansionsmaschine E auf Atmosphärendruck entspannt. Um jedoch eine Verflüssigung in der Expansionsmaschine zu vermeiden, wird der Stickstoff vorher durch eine sehr kleine, auf 10–20 *at* verdichtete, durch Sauerstoff in einem (nicht

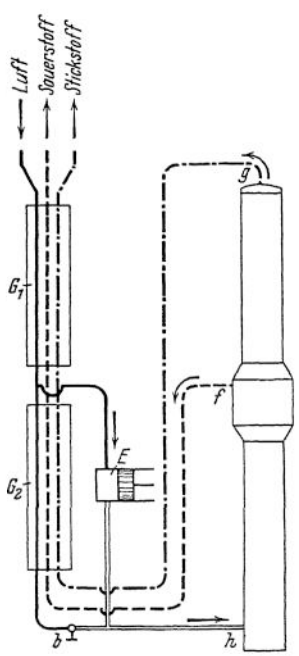


Abb. 54. CLAUDE-Anlage mit Expansionsmaschine.

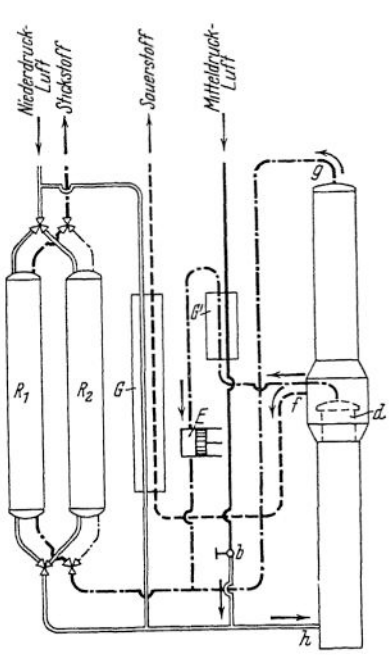


Abb. 55. Kälteerzeugung und Rektifikation mit Expansionsmaschine nach FRÄNKL.

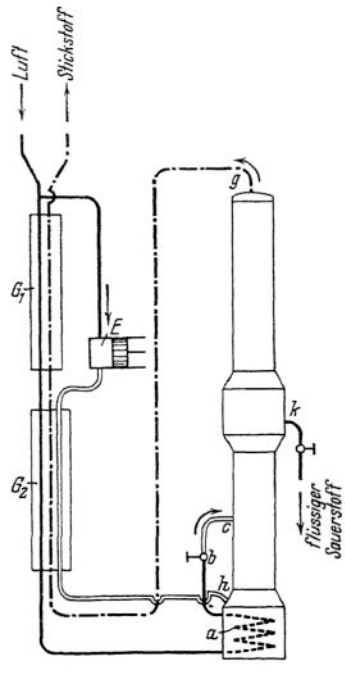


Abb. 56. Kälteerzeugung und Rektifikation nach HEYLANDT.

gezeichneten) Gegenströmer auf etwa −100° abgekühlte Luftmenge (höchstens 5% der Gesamtluftmenge) um etwa 20° erwärmt. Die genannte kleine Luftmenge wird hierdurch verflüssigt und darnach in die Drucksäule geleitet. Der in der Expansionsmaschine entspannte Stickstoff tritt gemeinsam mit dem aus der oberen Säule austretenden Stickstoff in die Regeneratoren R_1 bzw. R_2 ein. Infolge des ausgezeichneten Wärmeaustausches der Regeneratoren reicht die Kälteleistung bei der Expansion von etwa 5 auf 1 *ata* zur Deckung der gesamten Kälteverluste aus. An Stelle von Stickstoff kann auch auf die tiefe Temperatur abgekühlte Luft von 4 *atü* in der Expansionsmaschine entspannt und gasförmig in die obere Säule eingeführt werden.

Wenn der Sauerstoff nicht gasförmig, sondern flüssig gewonnen werden soll, ist nicht nur die Kälte, welche zur Deckung der Kälteverluste dient, zu erzeugen, sondern auch die erheblich größere Kältemenge, welche im flüssigen Sauerstoff verbleibt. Man kann mit den bisher beschriebenen Verfahren ohne weiteres einen großen Teil des Sauerstoffs flüssig erhalten, wenn man die Apparate mit entsprechend höherem Druck betreibt. Besonders geeignet für die Erzeugung flüssigen Sauerstoffs ist die Arbeitsweise von HEYLANDT, die die gesamte in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge flüssig zu gewinnen gestattet (Abb. 56).

Von der auf etwa 200 *at* verdichteten Luft tritt reichlich die Hälfte unmittelbar mit Zimmertemperatur in die Expansionsmaschine E ein und wird hier auf 4 *atü* entspannt, wobei sie sich auf etwa −140° abkühlt. Nach weiterer Abkühlung im Gegenströmer G_2 wird sie bei h gasförmig in die Drucksäule eingeführt. Der andere Teil der Luft wird unter 200 *at* in den Gegenströmern G_1 und G_2 durch den abziehenden Stickstoff weitgehend abgekühlt, hierauf in der Rohrschlange a vollständig verflüssigt und durch das Drosselventil b auf den Vorzerlegungsdruck entspannt. Der erzeugte flüssige Sauerstoff wird aus dem den Kondensator umschließenden Gefäß bei k entnommen.

Allgemeiner Aufbau der Luftzerlegungsanlagen.

Der allgemeine Aufbau einer Luftzerlegungsanlage, der bei allen Anlagen ähnlich ist, werde an Hand der Abb. 57 erläutert, die die einfachste Anordnung einer LINDE-Anlage mit Einsäulenapparat darstellt. Die im Luftfilter 1 von Staub befreite Luft wird in einem mehrstufigen Kompressor 2 von Atmosphärendruck auf den erforderlichen hohen Druck, z. B. 50 *at*, verdichtet. Die dabei auftretende Kompressionswärme wird in Kühlern, die nach jeder Verdichtungsstufe angeordnet sind, an Kühlwasser abgeführt. Bei der Verdichtung ausgeschiedenes Wasser und mitgerissenes Öl werden in den Abscheidern 3 von der Luft getrennt. In dem mit Natronlauge gefüllten Behälter 4 wird die Luft von Kohlensäure und in den Trockenflaschen 5, die meist Chlorcalcium enthalten, von Wasserdampf befreit. Hierdurch wird verhindert, daß Eis oder feste Kohlensäure bei den tiefen Temperaturen die Rohre der Gegenströmer verlegen. Bei größeren Anlagen nach dem LINDE-Verfahren wird die Luft meistens noch durch eine Kältemaschine in besonderen Ammoniakvorkühlern auf etwa -30 bis -45^0 vorgekühlt. Hierdurch wird die Luft zugleich getrocknet, so daß sich die Anwendung von Trockenflaschen mit chemischen Trockenmitteln erübrigt.

Nach dieser Vorbehandlung tritt die Luft in den Zerlegungsapparat 6 (vgl. auch Abb. 52) ein, der innerhalb eines Isolationsmantels sowohl die Rektifikationseinrichtung als auch die Gegenströmer und Entspannungsventile enthält. Eine etwa benutzte Expansionsmaschine wird neben dem Zerlegungsapparat angeordnet.

Konstruktive Gestaltung.

Die konstruktiven Einzelheiten des Zerlegungsapparates und der Einrichtungen zur Vorbehandlung der Luft werden im nachstehenden besprochen.

1. Konstruktion der Zerlegungsapparate. *a)* Die verwendeten Werkstoffe. Die sehr tiefen Temperaturen und die teilweise hohen Drucke, denen die Zerlegungsapparate ausgesetzt werden, bedingen eine besonders sorgfältige Wahl der Werkstoffe. Da Eisen und die meisten anderen Metalle bei der Siedetemperatur der Luft außerordentlich spröde sind, werden fast alle Apparateteile aus Kupfer, Bronze und anderen Kupferlegierungen hergestellt, die auch bei den tiefsten auftretenden Temperaturen noch ziemlich zähe bleiben. Ähnliche Eigenschaften hat auch das Aluminium, das sich jedoch schwerer löten läßt und daher nur gelegentlich für einzelne Teile verwendet wird. Die wichtigsten Konstruktionselemente bilden daher Bleche aus Kupfer und Messing, Kupferrohre und Gußstücke aus Bronze, Deltametall u. dgl., die soweit als möglich durch Löten mit Weich- oder Hartlot (auch Silberlot) fest miteinander verbunden werden. Als lösbare Rohrverbindungen dienen Flanschen mit Dichtungen aus Vulkanfiber oder Klingerit, bei dünnen Rohren auch Verschraubungen.

Für den Kälteschutz des Apparates kommt nur ein unbrennbares Isolationsmaterial, wie Schlackenwolle, Magnesiumcarbonat, Kieselgur u. dgl., in Frage, da sonst bei einem etwaigen Austritt von flüssigem Sauerstoff durch eine undichte Stelle des Apparates in die Isolationsschicht ein unter Umständen explosives Gemisch entstehen könnte. Die früher verwendeten Seiden- und Wolleabfälle sind daher durch die unverbrennbaren Isolierstoffe ersetzt worden.

b) Konstruktion der Rektifikationssäulen. Die einfachste Ausführung einer Rektifikationssäule besteht darin, daß man ein senkrechtes Rohr mit stückigem Material füllt. C. v. LINDE verwendete bei seiner ersten Ausführung Glasperlen; neuerdings benutzt man RASCHIG-Ringe (Bd. V, 439, Abb. 237) von 6 – 10 *mm* Durchmesser, die Flüssigkeit und Dampf eine größere Berührungsfläche als die Glasperlen bieten.

Eine noch wirksamere Rektifikation ergeben besonders konstruierte Rektifikationsböden, die den Zweck haben, den Ablauf der Flüssigkeit nach unten zu

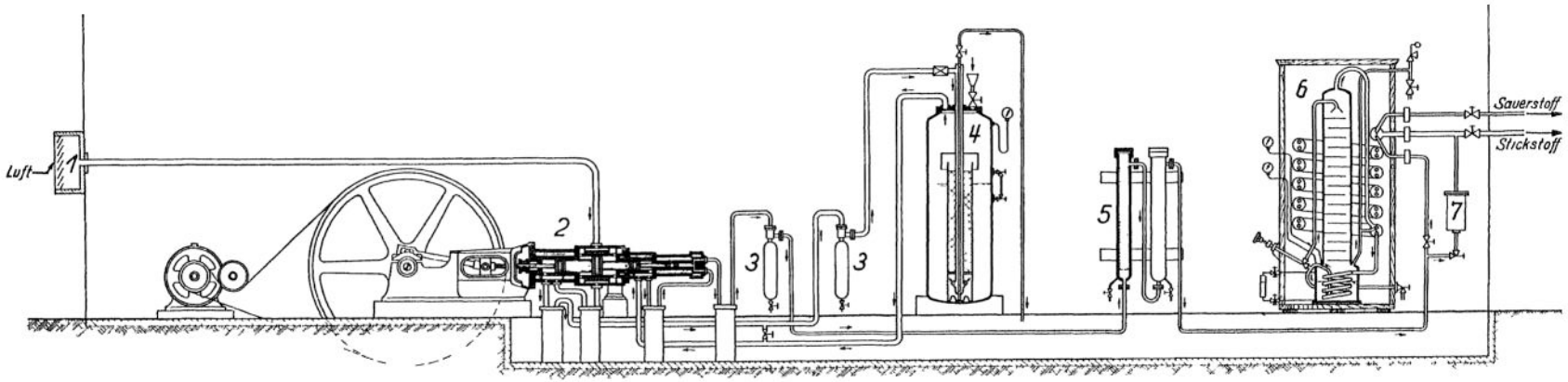


Abb 57 Luftzerlegungsanlage mit Einsaulenapparat nach LINDE

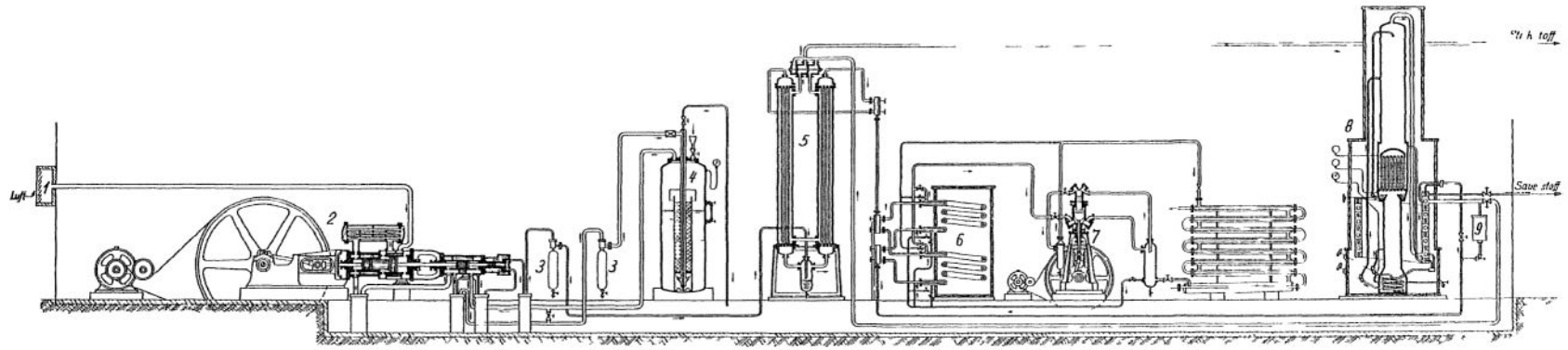


Abb 58 Luftzerlegungsanlage mit Vorkuhlung und Zweisäulenapparat nach LINDE.
1 Luftfilter; *2* Luftkompressor; *3* Olabscheider; *4* Laugebehälter; *5* Gegenstromkuhler; *6* Vorkuhler; *7* Kaltemaschine; *8* Trennungsapparat, *9* Anwarmer

verlangsamen und die Berührungszeit mit dem Dampf zu verlängern, der gezwungen wird, in möglichst feiner Verteilung durch die Flüssigkeit hindurchzutreten. Eine durch Einfachheit und geringes Gewicht ausgezeichnete Konstruktion, die seit 1903 vielfach von der GES. LINDE angewendet wurde, zeigt Abb. 59.

Eine große Zahl von Böden aus gelochtem Messingblech sind in kurzen Abständen übereinander angeordnet und linsenförmg abwechselnd nach oben und unten durchgebogen. Durch die Form dieser Böden wird die Flüssigkeit abwechselnd auf einem Boden von der Mitte nach außen und auf dem nächsten Boden von außen nach innen abgelenkt. Der von unten aufsteigende Dampf kommt beim Hindurchtreten durch die Löcher in innige Berührung mit der Flüssigkeit.

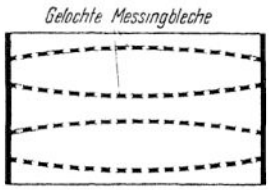


Abb. 59. Schematische Darstellung eines gewölbten Siebbodens.

Bei einer anderen, am meisten angewendeten Gruppe von Rektifikationsböden, die vollständig waagrecht und eben gebaut sind, wird die Flüssigkeit in einer 1—2 *cm* hohen Schicht aufgestaut und durch besondere Ablaufrohre auf den nächst tiefer liegenden Boden geleitet. Der Dampf durchdringt diese Flüssigkeitsschicht von unten.

Die verschiedenen Ausführungsformen dieser Böden unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art, in welcher die erstrebte sehr innige Berührung zwischen Dampf und Flüssigkeit herbeigeführt wird. Sehr verbreitet sind die Glocken- oder Hütchenböden, bei denen ein flacher Boden wie in Abb. 188*b*, Bd. **III**, 614, mit einer großen Zahl von kurzen, senkrechten Rohrstücken besetzt ist, die durch geeignet geformte Hauben überdeckt sind. Der durch die genannten Rohrstücke aufsteigende Dampf wird durch die am unteren Rande meist gezackten Hauben innerhalb der Flüssigkeit zur Umkehr und somit zu einer ausgiebigen Durchmischung mit der Flüssigkeit gezwungen. Eine Ausführung, die sich durch geringes Gewicht auszeichnet, besteht aus waagrechten gelochten Messingblechen, wie schon in Abb. 47 angedeutet. Die große Zahl der sehr engen Löcher ist so gewählt, daß der von unten aufsteigende Dampf die Flüssigkeit in sehr feiner Verteilung durchdringt und gleichzeitig die Flüssigkeit trägt, so daß diese nur durch die vorgesehenen Ablaufrohre nach unten fließen kann. Durch Anordnung eines zweiten gröber gelochten Bleches in geringem Abstande über dem ersten gelang es, diese von der GES. LINDE benutzten Böden sehr wirksam zu gestalten. Nach KÜHNI (*D. R. P.* 381 444) erzielt man eine sehr ausgiebige Rektifikation, indem man abwechselnd glatte und gewellte Blechstreifen derartig spiralig aufwickelt, daß ein flacher Boden entsteht. Der Dampf ist gezwungen, die sehr kleinen Zwischenräume zwischen den Blechstreifen, die sich infolge Capillarwirkung mit Flüssigkeit vollsaugen sollen, zu durchdringen. Diese Konstruktion wird unter anderm von der SOC. L'AIR LIQUIDE und der BRITISH OXYGEN CO. benutzt.

Der Wirkungsgrad der beschriebenen Rektifikationsböden beträgt etwa 30—80%. In einer Rektifikationssäule werden dementsprechend bei den üblichen Anforderungen an Reinheit und Ausbeute etwa 20—50 Böden benötigt. Bei zweistufiger Rektifikation werden in der Drucksäule stets weniger Böden angeordnet als in der oberen Säule.

Der bei zweistufiger Rektifikation zwischen der oberen und unteren Säule angeordnete Kondensator besteht aus einer großen Zahl senkrechter, enger Kupferrohre, die oben und unten in gelochte Sammelböden aus Bronze oder Messing eingelötet sind. Ähnlich ist der „Retour en arrière" nach CLAUDE gebaut, jedoch ist der dem aufsteigenden Dampf gebotene Rohrquerschnitt erheblich größer gewählt, damit die kondensierte Flüssigkeit entgegen dem Dampfstrom ungehindert nach unten ablaufen kann.

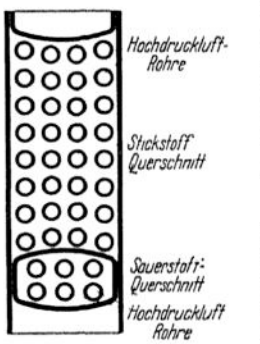


Abb. 60. Querschnitt eines Gegenströmers.

c) Gegenstrom-Wärmeaustauscher. Die Gegenströmer, in denen die Kälte der Zerlegungsprodukte an die frisch zuströmende verdichtete Luft übertragen wird, bestehen aus einer großen Zahl enger Kupferrohre, die von einem gemeinsamen Außenrohr umschlossen sind. Die GES. LINDE verwendete früher fast ausschließlich schraubenförmig gewundene Gegenströmer, um auf diese Weise die großen Rohrlängen bequem unterbringen zu können. Abb. 60 zeigt den Querschnitt eines solchen Gegenströmers, bei dem die im Beharrungszustand auf etwa 25—30 *at* verdichtete Luft durch das Innere der Rohre strömt, während Sauerstoff und Stickstoff in den beiden äußeren Querschnitten geleitet werden. Wie aus Abb. 57 und 58 ersichtlich, wird der gewundene Gegenströmer konzentrisch um die Rektifikations-

säule angeordnet. Nach dem Vorgang von CLAUDE werden heute vielfach gerade Rohrbündel mit einer noch größeren Zahl von Rohren, die entsprechend kürzer sind, verwendet. Diese geraden Gegenströmeräste werden mitunter in einem besonderen, neben dem Trennungsapparat stehenden Isoliermantel angeordnet.

Die im Abschnitt: Luft, flüssige (Bd. **VII**, 400, Abb. 203) beschriebene Gegenströmerkonstruktion von HAMPSON, bei der die Kälte des entspannten Gases im Kreuzstrom auf die Hochdruckrohre übertragen wird, wird von der HEYLANDT-GES. und der Firma MESSER auch als Gegenstrom-Wärmeaustauscher für Luftzerlegungsapparate benutzt. Erstgenannte Firma ordnet hierbei den Gegenströmer so über der Zerlegungssäule an (Abb. 61), daß der aus der Säule abziehende Stickstoff unmittelbar in den nach oben sich konisch erweiternden Außenraum des Gegenströmers eintritt.

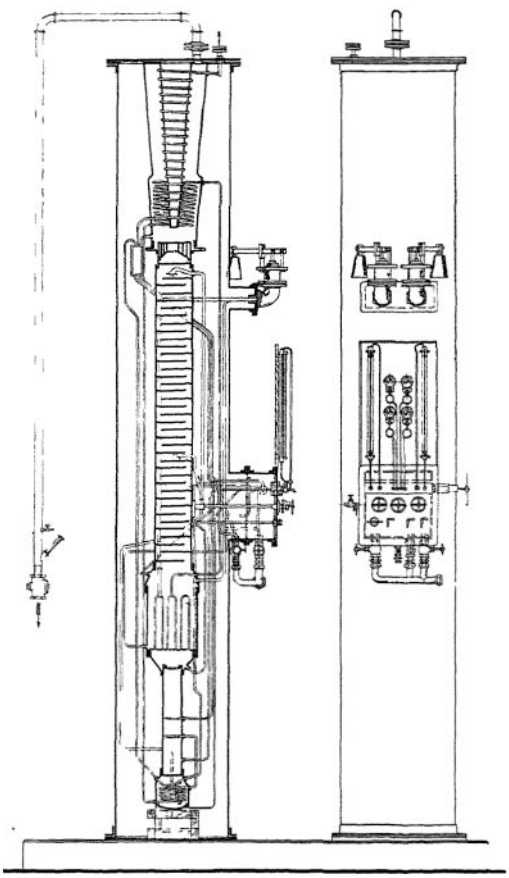


Abb. 61. Luftzerlegungsapparat mit Gegenströmer von HEYLANDT.

Neuerdings hat FRÄNKL, wie schon S. 89 erwähnt, die kontinuierlich arbeitenden Gegenströmer durch Regeneratoren ersetzt (R_1 und R_2 in Abb. 55), die etwa alle 1—2′ umgeschaltet werden (*D. R. P.* 490 878). Eine Speichermasse, bestehend aus dünnen gewellten Blechstreifen, die zu waagrechten Tellern spiralig zusammengerollt sind, wird von den beiden in Austausch zu bringenden Gasen, z. B. Luft und Stickstoff, abwechselnd in entgegengesetzter Richtung durchströmt. Die hierbei vom kälteren Gase an die Speichermasse übertragene Kälte wird nach dem Umschalten vom wärmeren Gase aufgenommen. Der ununterbrochene Betrieb erfordert wenigstens 2 Regeneratoren, damit gleichzeitig das warme Gas in einem Regenerator abgekühlt und das kalte Gas in dem anderen erwärmt werden kann. Diese Regeneratoren sind bei niedrigen Drücken den Gegenströmern der bisher üblichen Konstruktion überlegen, da man in einfacher Weise große Wärmeübertragungsflächen anordnen und auch bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten einen ausgezeichneten Wärmeaustausch erzielen kann. Außerdem haben die Regeneratoren den Vorteil, daß der Wasserdampf und die Kohlensäure der Luft, die sich an der Speichermasse fest ablagern, unter bestimmten Bedingungen von den zurückströmenden kalten Gasen wieder aufgenommen werden, so daß sich unter Umständen besondere Einrichtungen zur Befreiung der Luft von Wasserdampf und Kohlensäure erübrigen. Die geringe, durch das Umschalten bewirkte Verunreinigung der Gase schließt jedoch die Verwendung der Regeneratoren für sehr reine Gase praktisch aus. Aus diesem Grunde ist bei der S. 89, Abb. 55, beschriebenen Anlage für den reinen Sauerstoff ein kontinuierlich arbeitender Gegenströmer vorgesehen.

d) Entspannungs- und Regelvorrichtungen. Die aus Bronze hergestellten Entspannungsventile sind zur feineren Regelung der durchgehenden Menge mit flachkonischer Spitze und langer Spindel aus nichtrostendem Stahl versehen. Letztere wird aus dem Mantel nach außen geführt. Die Stopfbüchsen und Handräder sind an einer vor dem Apparat befindlichen Schalttafel untergebracht. Auf dieser sind ferner die Manometer sowie Flüssigkeitshöhenanzeiger für die Verdampfungs-

gefäße u. s. w. angebracht, die den Druckunterschied zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und dem Boden des Gefäßes anzeigen. Hierbei wird der Flüssigkeitsdruck am Boden des Gefäßes durch Dampf, der durch Verdampfen von Flüssigkeit in wärmeren Teilen des waagrechten unteren Verbindungsrohres entsteht, auf ein einschenkeliges Wassermanometer übertragen. Rohre mit Hähnen zur Entnahme von Flüssigkeits- oder Gasproben und Sicherheitsventile vervollständigen die Ausstattung der Apparate. Die Expansionsmaschinen, die mit tiefer Eintrittstemperatur arbeiten (CLAUDE), werden meist in stehender Anordnung mit Stulpabdichtung der Kolben und Anordnung der gesteuerten Ein- und Auslaßventile im Zylinderdeckel ausgeführt. Sie arbeiten im allgemeinen ohne Schmierung. Die liegend ausgeführten Expansionsmaschinen von HEYLANDT, in die die Luft mit Zimmertemperatur eintritt, arbeiten mit Kolbenringen und Ölschmierung. In jedem Fall wird die Expansionsmaschine in möglichster Nähe des Apparates aufgestellt, damit durch das Hinüber- und Herüberleiten der Luft keine zu großen Kälteverluste entstehen (vgl. Abb. 62). Die ziemlich geringfügige von der Expansionsmaschine geleistete Arbeit wird bei kleineren Anlagen vielfach von einer Bremsdynamo, bei größeren Anlagen von einem Luftkompressor aufgenommen.

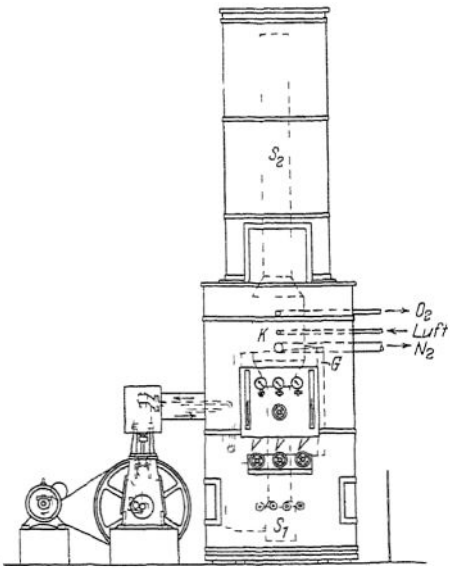


Abb. 62. Luftzerlegungsapparat mit Expansionsmaschine.

2. Maschinen und Apparate zur Vorbehandlung der Luft vor Eintritt in den Zerlegungsapparat. *a)* Kompressoren. Die Luft wird in der Regel in mehrstufigen Kompressoren mit Differentialkolben verdichtet, wobei die Kompressionswärme in geeigneten Kühlern nach jeder Stufe an Kühlwasser abgeführt wird. Für Enddrucke von maximal 60 *at* dienen 3stufige, für 150—200 *at* 4- oder 5stufige Kompressoren, zur Verdichtung der Niederdruckluft auf etwa 5 *at* Überdruck 2stufige Kompressoren. Vielfach wendet man bei Anlagen mit Hoch- und Niederdruckluft kombinierte Kompressoren in 2kurbeliger Anordnung an, deren eine Seite die Gesamtluftmenge in 2 Stufen auf den Druck der Niederdruckluft komprimiert, während auf der anderen Seite 3 Stufen angeordnet sind, die einen Teil der Luft auf den Höchstdruck verdichten. Bei großen Anlagen verwendet man zur Verdichtung der Niederdruckluft neuerdings auch Turbokompressoren. Die nach jeder Kompressionsstufe vorgesehenen Kühler bestehen bei hohen Drücken aus gewundenen Rohrschlangen, die vom Kühlwasser umspült werden und durch deren Inneres die Luft strömt. Die Kühler für niedrige Drucke werden vielfach aus vielen parallelen vom Wasser durchflossenen Rohren hergestellt, an deren Außenseite die Luft in einem weiteren Rohr vorbeigeführt wird.

b) Reinigung und Trocknung der Luft. Um die Luft von Staub oder anderen mechanischen Verunreinigungen zu befreien, wird in der Ansaugeleitung des Kompressors ein Filter (1 in Abb. 57 und 58) eingebaut, das meist aus einer Schicht ölbenetzter kleiner RASCHIG-Ringe besteht. Die Trocknung der Luft erfolgt zum Teil schon durch die Kompression, da eine bestimmte Luftmenge bei gegebener Temperatur im verdichteten Zustande weniger Wasserdampf enthalten muß als bei Atmosphärendruck. Die so abgeschiedene Feuchtigkeit wird nach jeder Kompressionsstufe in einem Abscheider zurückgehalten (3 in Abb. 57 und 58), in dem gleichzeitig auch das aus dem Zylinder mitgenommene Schmieröl abgeschieden wird. Der nach der Kompression noch in der Luft enthaltene Wasser-

dampf wird bei kleineren Anlagen meist in Trockenflaschen (s. Bd. VII, 402, Abb. 206) durch wasserfreies granuliertes Chlorcalcium oder durch stückiges Ätzkali absorbiert. Letzteres nimmt außer dem Wasserdampf gleichzeitig auch die Kohlensäure auf. Wenn, wie meist bei größeren Anlagen, eine Vorkühlung mit Kältemaschine vorgesehen ist, wird der Wasserdampf, wie unten näher beschrieben, in der Vorkühlungseinrichtung abgeschieden.

Die in der Luft enthaltene Kohlensäure wird durch Natronlauge, die durch Waschtürme herabfließt, ausgewaschen. Diese Waschtürme wurden früher in der Ansaugleitung angeordnet; neuerdings werden sie zumeist als hohe, druckfeste Behälter ausgeführt, durch die die Luft nach der 2. oder 3. Kompressionsstufe hindurchströmt. Eine kleine Zentrifugalpumpe hält die Lauge in Zirkulation. Im Innern des Waschturmes steigt die Luft durch eine Füllung von RASCHIG-Ringen in die Höhe und wird hierdurch innerhalb der herabrieselnden Lauge fein verteilt. Statt der Waschtürme mit maschineller Laugezirkulation werden auch Absorptionsbehälter (4 in Abb. 57 und 58) mit einer abgeschlossenen Laugefüllung benutzt, bei denen die Luft einen mit RASCHIG-Ringen gefüllten Einsatz innerhalb der Lauge von unten nach oben durchströmt und hierdurch zugleich die Lauge in Umlauf erhält. Diese Absorptionsbehälter werden ebenfalls nach der 2. oder 3. Kompressionsstufe angeordnet.

Die zu verarbeitende Luft soll auch frei von anderen Verunreinigungen sein, die gelegentlich in der Nähe von chemischen Fabriken, Kokereien u. a. auftreten. Insbesondere ist auf die Abwesenheit von Acetylen zu achten (vgl. S. 79). Gegebenenfalls muß die Luftansaugleitung bis zu Stellen geführt werden, wo die Luft genügend rein ist.

c) Vorkühlung. Zur Vorkühlung der Luft auf -30 bis -45^0 dienen in der Regel 2stufige Kompressionskältemaschinen mit Ammoniak als Kältemittel. Die Vorkühler, in denen das verdampfende Ammoniak seine Kälte an die Luft abgibt, werden doppelt ausgeführt, damit der Betrieb trotz des allmählichen Verlegens der Vorkühler mit dem aus der Luft sich abscheidenden Eis nicht unterbrochen werden muß. Die Ammoniakvorkühler für die Hochdruckluft bestehen in der Regel aus wenigen schraubenförmig gewundenen Stahlrohren in einem gemeinsamen Außenrohr. Die Luft strömt meist im Innern der Rohre, während das Ammoniak im Außenraum verdampft; doch wird bei Drucken unter etwa 60 *at* vielfach die umgekehrte Betriebsweise gewählt. Die Ammoniakvorkühler für Niederdruckluft werden bei großen Anlagen als stehende gerade Röhrenbündel ausgeführt, die sich in einem zylindrischen oder nach unten erweiterten Mantelrohr befinden. Die Luft strömt im Außenraum von unten nach oben, wobei sich der als Eis niederschlagende Wasserdampf in dem unteren Teil des Außenraumes festsetzt. Das Ammoniak verdampft hier im Innern der Rohre. Sobald die Verlegung des Außenraumes mit Eis sich durch eine Erhöhung des Druckabfalles bemerkbar macht, muß der 2. Ammoniakvorkühler eingeschaltet und der bisher benutzte aufgetaut werden. Die Betriebsdauer eines Ammoniakkühlers beträgt etwa $8-24^h$.

Um auch die Kälte, die noch in den Zerlegungsprodukten beim Austritt aus dem Zerlegungsapparat enthalten ist, zur Vorkühlung auszunutzen, wird die Luft vor Eintritt in die Ammoniakkühler durch Gegenstromkühler geleitet, in denen der kalte Sauerstoff und Stickstoff ihre Kälte an die Luft abgeben. Diese Gegenstromkühler werden als stehende, gerade Röhrenbündel mit weitem Außenquerschnitt ausgeführt. Die Luft durchströmt den Außenraum, in dem sich bereits ein großer Teil des Wasserdampfes als Wasser oder Eis abscheidet. Sauerstoff und Stickstoff durchströmen die inneren Rohre. Vielfach werden diese 2ästig ausgeführten Gegenstromkühler so betrieben, daß die Luft in dem einen Ast zunächst bis nahe auf 0^0 abgekühlt, dann in einem Abscheider vom verflüssigten Wasser befreit und in dem anderen Ast weiter abgekühlt wird. Sobald der zweite Ast mit Eis verlegt ist, wird umgeschaltet, so daß nun dieser 2. Ast zur Abkühlung bis 0^0 dient und dabei das vorher ausgeschiedene Eis abgeschmolzen wird. Aus den Gegenstromkühlern tritt

die Luft meist mit etwa −15 bis −20° in den Ammoniakvorkühler über, so daß hierdurch die Kältemaschine erheblich entlastet wird. Da der Wasserdampfgehalt der gesättigten Luft bei −45° nur mehr 0,07 g/m^3 beträgt, wird die Luft durch die Eisabscheidung in den Gegenstromkühlern und Ammoniakvorkühlern so vollständig getrocknet, daß die Trennungsapparate wochen- und monatelang betrieben werden können, ohne verstopft zu werden.

Vgl. auch Stickstoff.

3. Zahlenangaben über Betriebsergebnisse (Vergleich der Anlagentypen, Energieverbrauch, Kosten). Die gebräuchlichen Typen der Sauerstoffgewinnungsanlagen unterscheiden sich durch folgende Merkmale:

a) Die Methode der Kälteerzeugung (Abdrosselung oder arbeitleistende Expansion, Höhe der Drucke und Mengenverteilung),

b) die Vorbehandlung der Luft (mit oder ohne Vorkühlung) und

c) das Rektifikationsverfahren (einfache oder 2stufige Rektifikation).

In nachstehender Tabelle sind für einige gangbare Anlagengrößen der wichtigsten Typen (durch die Buchstaben der zweiten Querspalte gekennzeichnet) die Zahlen für Energie- und Kühlwasserverbrauch zusammengestellt. Die angegebenen Betriebszahlen können als ziemlich reichlich angesehen werden. Die Typen E, D, DV, MD und ND umfassen Anlagen mit Abdrosselung der Luft; die ersten beiden arbeiten ohne Vorkühlung mit Kompression der gesamten zu zerlegenden Luft auf einen Druck von 35–80 *Atm.* im Beharrungszustand und von maximal 200 *Atm.* für das Abkühlen des Zerlegungsapparates und Auffüllen desselben mit verflüssigter Luft. Typ E besitzt eine einfache Rektifikationssäule, D ist für zweistufige (Doppel-)Rektifikation eingerichtet, ergibt also eine höhere Sauerstoffausbeute.

Sauerstoffanlagen.

Leistung m^3 O_2/h	10	50			100				500			1000
Typ	E	E	D	DV	MD	ND	Cl	H	MD	ND	Cl	ND
Energiebedarf in *PS* an Kompressorwellen												
a) zum Abkühlen	31	136	93	96	157	100	110	–	-	400	500	750
b) im Beharrungszustand	23	104	72	70	122	108	100	180[1]	570	450	440	860
c) desgl. je m^3 O_2	2,3	2,1	1,46	1,4	1,2	1,1	1,0	1,8[1]	1,14	0,9	0,9	0,86
Kühlwasserverbrauch m^3/h	1,5	5,5	4	4,5	7,5	6,5	5,5	9,1	30,5	30	22	55

[1] Für flüssigen Sauerstoff (1 $m^3 = 1{,}31$ *kg*).

Der nachstfolgende Typ DV unterscheidet sich von D durch den Fortfall der chemischen Trocknung und die Anwendung einer Ammoniakvorkühlung, durch welche der Arbeitsdruck im Beharrungszustand auf 30–50 *at* gesenkt wird.

Durch die Anwendung eines noch wirksameren Gegenstromaustauschers kann man den Kältebedarf solcher Anlagen so weit erniedrigen, daß man bei großen Einheiten im Beharrungszustand mit einem Druck von weniger als 20 *at* auskommt. Das Abkühlen des Trennungsapparates läßt sich mit einem Druck der Luft von 60 *at* in einer genugend kurzen Zeit (etwa 10 h) ausführen. Diese in neuerer Zeit besonders von der Ges. Linde vielfach ausgeführten Anlagen – in der Zusammenstellung mit MD bezeichnet – besitzen einen 3stufigen Kompressor für 20–30 *at* Betriebsdruck und 60 *at* Maximaldruck sowie eine reichlich bemessene Vorkuhlungseinrichtung, die bis auf −45° zu kühlen gestattet.

Unter ND sind Anlagen mit Hoch- und Niederdruckluft aufgeführt, vgl. S. 88, bei denen also 15–30% der Luft bis auf 200, der Rest auf etwa 5 *atü* komprimiert wird und die stets mit Ammoniakvorkühlung ausgestattet werden.

Von den genannten Typen werden die erstgenannten vorwiegend für kleinere Leistungen verwendet; Einsäulenapparate werden wegen ihres mit der schlechteren Ausbeute verbundenen höheren spezifischen Energieverbrauches außer bei den kleinsten Typen nur dann verwendet, wenn eine Anlage mit viel Unterbrechung, z. B. nur im Tagbetriebe, gefahren wird, wobei die kurze Abkühlzeit des leichteren Einsaulenapparates den höheren Energieverbrauch ausgleicht. Die Anlagen „MD“ mit Kompression auf 30/60 *at* werden fur mittlere Leistung bevorzugt. Für große Anlagen und in allen Fällen, in denen die Energie relativ teuer ist, wählt man Anlagen mit Hoch- und Niederdruckluft, die den geringsten Energieverbrauch pro m^3 Sauerstoff aufweisen.

Anlagen mit Expansionsmaschinen nach Claude sind unter Cl aufgeführt. Sie stellen sich bezüglich des Energieverbrauchs ungefähr gleich den Anlagen mit Hoch- und Niederdruckluft. Der Vorteil einer etwas einfacheren Anordnung dieser Anlagen gegenüber denen mit Hoch- und Niederdruckluft dürfte im allgemeinen aufgewogen werden durch die noch größere Betriebssicherheit der letzteren.

Die Tabelle enthält ferner unter H eine Anlage für flüssigen Sauerstoff mit Expansion nach Heylandt (vgl. S. 89).

Alle angegebenen Energiezahlen sind an den Wellen der Arbeitsmaschinen gemessen Mißt man bei elektrischem Antrieb den effektiven Energieverbrauch am Schaltbrett, so sind die elektrischen Verluste der Motoren sowie ev Übertragungsverluste für Riemenantrieb zu berücksichtigen

Den Berechnungen ist eine Reinheit des Sauerstoffs von 99,5% zugrunde gelegt Wie sich der Sauerstoffgehalt des als Nebenprodukt abziehenden Stickstoffs und die Sauerstoffausbeute ändert, wenn die Sauerstoffreinheit vergrößert oder verringert wird, zeigt folgende Tabelle

Reinheit (in Vol-% O_2)	von O_2	99,7	99 5	99,00	98,5	98,00	97,00%
	N_2	4,0	3 0	2,5	2,0	1,5	0,6 „
m^3 O_2 aus 100 m^3 Luft		17,67	18,55	19,07	19,59	20,11	21 06 „
Ausbeute an O_2		84,3	88,3	90,3	92 4	94,3	97,7

Eine Übersicht über die Betriebskosten für einige Anlagetypen enthält folgende Tabelle

Stundliche Betriebskosten von Sauerstoffanlagen

Typ			E	D	DV	DM	ND
Leistung		cm^3/h	10	50		500	
Tägliche Betriebszeit in Stunden			8	24		24	
Energie (einschl Abkühlen und Auftauen)		1 *PS* Std = 0 10 RM	2,67	7,62	6,91	–	–
		1 *PS*-Std = 0,02 RM	–	–	–	12,12	9,24
Chemikalien	Ätznatron	100 *kg* = 30 RM	0,05	0,13	0,13	1,35	1,35
	Chlorcalcium	100 *kg* = 23 RM	0,02	0,05	–	–	–
Schmierol	Kompressorol	100 *kg* = 105 RM	0 01	0,02	0,02	0,10	0,12
	Maschinenol	100 *kg* = 52 RM	0,01	0,01	0,01	0 08	0,08
	Eismaschinenol	100 *kg* = 40 RM	–	–	0,002	0 02	0,02
Wasser, Putzwolle, Dichtungsmaterial, Reparaturen u dgl			0,20	0,40	0,40	1,00	1,00
Bedienung (einschl Abkühlen und Auftauen)	1 Maschinist	Stundenlohn eines Maschinisten = 1,10 RM	1,24		–	–	–
	1 Maschinist und 1 Helfer	eines Helfers = 0 80 RM	–	1,96	1,94	2,03	2,01
Stündliche Betriebskosten		RM	4 20	10,19	9,41	16 70	13,82
Betriebskosten für 1 m^3 Sauerstoff (unverdichtet, ohne Abschreibung und Verzinsung)		Pfg	42 0	20,4	18,8	3,3	2,8

Den Hauptanteil der Kosten macht der Energieverbrauch aus, für den Energiepreis sind in der Tabelle verschiedene Werte zugrunde gelegt worden Den nachstwichtigen Anteil bildet der Betrag für Abschreibung und Verzinsung der Anlage, der in der Tabelle nicht enthalten ist und der naturgemäß stark ansteigt, wenn die Anlage nicht ohne Unterbrechung in Betrieb ist Deshalb ist die Herstellung von Sauerstoff in kleineren Anlagen bei nicht voll gesichertem Absatz vielfach teurer als der Bezug des Sauerstoffs in Stahlflaschen bzw Tanks aus großen und rationell arbeitenden Werken Zu den Betriebskosten, die im Beharrungszustande einer Anlage anfallen, sind noch die Kosten für die nicht produktive Betriebszeit, insbesondere das Abkühlen des Apparates, hinzuzurechnen Die Zeit welche erforderlich ist, um einen Apparat von Zimmertemperatur aus bis zum Beginn der Sauerstoffproduktion abzukühlen, liegt je nach Größe und Anlagetyp zwischen 3 und 12h Die Betriebszeiten, innerhalb deren ein Apparat ohne Unterbrechung Sauerstoff erzeugen kann, betragen bei mittleren Anlagen 1–2 Monate und können bei großen Anlagen, bei denen Teile der Gegenstromer doppelt und umschaltbar ausgeführt werden, auf mehrere Monate ausgedehnt werden Demgegenüber spielt die Abkühlzeit eine verschwindende Rolle Dagegen erhöht sie die Kosten der Sauerstofferzeugung bei wenig ausgenutzten Anlagen, die mit häufigen Unterbrechungen betrieben werden – Für das Anwärmen eines außer Betrieb gesetzten Trennungsapparates zwecks Entfernung von Eis und fester Kohlensäure rechnet man 4–20h Bei Anlagen, von denen eine kontinuierliche Erzeugung von Sauerstoff ohne jede Unterbrechung verlangt wird, muß man mindestens 2 vollständige Einheiten aufstellen, so daß für jeden Teil eine Reserve vorhanden ist Bei großen Leistungen sieht man eine Reserveeinheit auf 3–4 Betriebseinheiten vor

Wenn es sich um die Erzeugung sehr großer Mengen Sauerstoff handelt und dabei die Ansprüche an Reinheit niedriger sind, kann der in der Zusammenstellung angegebene Gestehungspreis von 2,8 Pfg/m^3 noch weiter erniedrigt werden, da mit abnehmender Sauerstoffreinheit die Ausbeute steigt Eine nicht unwesentliche Senkung der Kosten ist auch durch die Anwendung der S 89, 98 angegebenen Verfahren von FRANKL zu erzielen Bei einem Energiepreis von 2 Pfg für 1 *KWh* kann man heute mit einem Preis von etwa 1,5 Pfg für 1 m^3 95%igen Sauerstoff einschließlich Abschreibung und Verzinsung rechnen

4. Sauerstoffreiche Gemische. Für verschiedene Anwendungszwecke, insbesondere auf metallurgischem Gebiet, wird nicht reiner Sauerstoff, sondern eine an Sauerstoff angereicherte Luft, die 30—50% O_2 enthält, gebraucht. Solche Gemische sind in den ersten Jahren nach Schaffung des technischen Luftverflüssigungsverfahrens, als die Herstellung von reinem Sauerstoff noch auf Schwierigkeiten stieß, Gegenstand lebhaften Interesses gewesen, und man bezeichnete als „Lindeluft" ein etwa hälftiges Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch. Bei der Vervollkommnung der Rektifikationstechnik ist es jetzt nur mehr eine Frage der Wirtschaftlichkeit, ob man ein Gemisch von beispielsweise 40% O_2 aus Luft unmittelbar gewinnt oder besser Sauerstoff von 95—99% Reinheit herstellt und diesen durch Zumischen von Luft auf den gewünschten Gehalt von 40% O_2 verdünnt. Das Endergebnis ist, daß man aus der Luft eine bestimmte Menge Stickstoff ausscheidet, die in beiden Fällen genau gleich groß ist. Im zweiten Fall ist eine sehr viel kleinere Luftmenge dem Zerlegungsprozeß zu unterwerfen; die Apparatur für die Zerlegung wird also kleiner, und ebenso diejenigen Betriebskosten, die der angewandten Luftmenge proportional sind, wie die Kosten für CO_2-Absorption und die für die Deckung der Kälteverluste durch unvollkommenen Austausch. Im ersten Fall kann man sich mit einer weniger vollständigen Zerlegung begnügen. Was vorteilhafter ist, hängt davon ab, wie die Zerlegungskosten mit abnehmender Sauerstoffreinheit sich verringern.

Bei den bisherigen Verfahren war diese Verringerung nur unbedeutend, und es ergab sich deshalb als das Günstigste, Sauerstoff mit 85—90% Reinheit herzustellen und mit Luft zu vermischen (vgl. POLLITZER, Berichte der Fachausschüsse des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, Maschinenausschuß, Nr. 26 vom 24. Februar 1925). Die Einführung von Regeneratoren an Stelle der Gegenströmer für die Kühlung der Luft hat eine Verschiebung der Verhältnisse nach sich gezogen. Als die wichtigsten Vorteile der Regeneratoren sind bereits S. 93 angeführt worden der geringe Druckabfall, die Möglichkeit, mit relativ geringen Kosten große Kühlflächen anzuordnen, und der Fortfall einer Ansammlung von Eis und festem CO_2, die beim jedesmaligen Umschalten heraussublimieren. Diese Vorteile lassen die Verwendung der Regeneratoren für beliebig niedrige Drucke besonders geeignet erscheinen. Man kann daher unter Verwendung der Regeneratoren von dem von LACHMANN angegebenen Mittel des Einblasens eines Teiles der Luft unter Atmosphärendruck in die Rektifikationssäule Gebrauch machen (vgl. S. 86).

Läßt man in einer Rektifikationssäule oben flüssige Luft eintreten und bläst vom unteren Ende her auf Kondensationstemperatur vorgekühlte Luft gasförmig ein, so kann sich die herabfließende Flüssigkeit bis über 45% an Sauerstoff anreichern, während die Dämpfe am oberen Ende der Säule mit theoretisch mindestens 6%, praktisch 7—9% Sauerstoff abziehen. Dabei braucht lediglich der zu verflüssigende Teil der Luft (etwa $^1/_3$) auf den Kondensationsdruck von etwa 1,5 *atü* komprimiert zu werden, der Rest nur auf 0,1 bis 0,2 *atü*.

Nach diesem von M. FRÄNKL ausgearbeiteten System ist in Rosenberg i. d. Oberpfalz eine Anlage errichtet worden, bei der aus 15 000 m^3 Luft stündlich 5000 m^3 45%iges O_2-Gemisch gewonnen werden sollen. Hierbei werden die Kälteverluste durch Zugabe von flüssiger Luft ausgeglichen, die in einer getrennten Verflüssigungsanlage gewonnen wird. Die Arbeitsweise ist in Abb. 63 schematisch dargestellt.

Ein Regeneratorpaar (R_1, R_2) dient für den Kalteaustausch von Stickstoff mit Einblasluft (0,15 *atü*), das andere (R_3, R_4) für Sauerstoff mit der auf 1,5 *atü* komprimierten Luft. Der Wechsel der Regeneratoren wird durch eine mit Druckluft betriebene Schaltmaschine in regelmäßigen Zwischenräumen von 1—2′ bewirkt, u. zw. werden Vierweghähne bzw. Ventile (a) am oberen warmen Ende umgestellt, während der Abschluß am unteren Ende durch Rückschlagklappen b erfolgt.

Der gesamte Energieverbrauch für die Zerlegung der Luft einschließlich der Erzeugung der erforderlichen flüssigen Luft kann bei diesem Verfahren mit rund 0,1 kWh/m^3 45%igen Sauerstoff (am Schaltbrett gemessen) angegeben werden. Dem entspricht ein Energieverbrauch von 0,09 kWh für 1 m^3 ausgeschiedenen Stickstoff oder 0,22 kWh je 1 m^3 reinen Sauerstoff im Gemisch. Eine Trocknung

der Luft sowie die chemische Adsorption der Kohlensäure ist bei diesem Verfahren entbehrlich (s. S. 93). Da auch der Preis der Anlagen niedriger ist als derjenigen für reinen Sauerstoff, so stellen sich die Kosten des nach diesem Verfahren gewonnenen Sauerstoffs ziemlich niedrig. Bei einem Energiepreis von 2 Pf. für 1 *kWh* kann 1 m^3 45%iger Sauerstoff einschließlich Abschreibung und Verzinsung für etwa 0,5 Pf. gewonnen werden; das entspricht 0,45 Pf. je 1 m^3 ausgeschiedenen Stickstoff oder rund 1 Pf. je 1 m^3 reinen Sauerstoff im Gemisch. Zu ähnlichen, nur wenig ungünstigeren Ergebnissen kann man mit einem Verfahren gelangen, das sich an das S. 89 beschriebene (Abb. 55) anlehnt, jedoch nur mit einer einzigen unter etwa 1,5 bis 2 *atü* stehenden Drucksäule arbeitet, wobei der Sauerstoffgehalt des Stickstoffs auf 2 bis 3% erniedrigt werden kann. Eine ebenso gute Sauerstoffausbeute läßt sich auch mit dem vorher beschriebenen Verfahren erzielen, wenn man eine zweite Rektifikationssäule unter Druck zur Vorzerlegung der Luft anwendet und den 45%igen Sauerstoff unter Vakuum verdampfen läßt.

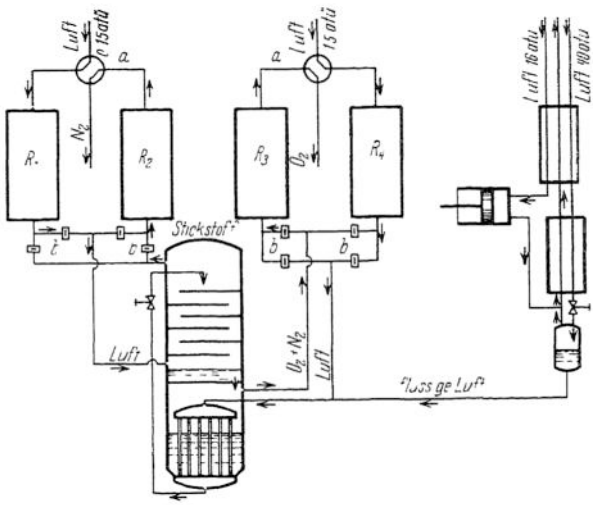


Abb. 63. Schema einer Anlage für 45%igen O_2 nach FRÄNKL.

5. Abfüllen gasförmigen Sauerstoffs in Stahlflaschen. Gasförmiger Sauerstoff kommt in Stahlflaschen unter 125–150 *at* Druck in den Handel. Um den Sauerstoff, der nach Verlassen des Luftzerlegungsapparates zunächst meistens in einem Gasometer aufgespeichert wird, auf den genannten Druck zu verdichten, werden 3stufige Sauerstoffkompressoren verwendet, bei deren Bau- und Betriebsweise besondere Rücksicht auf die S. 78 angeführte starke Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs mit fast allen brennbaren Stoffen genommen werden muß, um Explosionen zu vermeiden. Die aus Bronze oder V2A-Stahl hergestellten Kompressorzylinder werden daher mit Wasser (zuweilen mit Zusatz geringer Mengen von Glycerin) geschmiert. Die Kompressorkolben werden in der Regel durch Lederstulpen, seltener durch Vulkanfiberstulpen, gedichtet. Um auch das Triebwerksschmieröl von den Zylindern fernzuhalten, werden die Sauerstoffkompressoren stehend gebaut und vielfach das Triebwerk eingekapselt mit Durchführung der Kolbenstangen durch Stopfbüchsen zum Abstreifen des Triebwerköls. Um den verdichteten Sauerstoff von Wasser zu befreien, ist nach der letzten Verdichtungsstufe ein Wasserabscheider und vielfach eine Einrichtung zur chemischen Trocknung vorgesehen. Von hier gelangt der Sauerstoff durch eine Verbindungsleitung zur Abfüllstelle, an der eine große Zahl von Stahlflaschen gleichzeitig an eine weitverzweigte Rohrleitung angeschlossen werden. Da sich der Sauerstoff bei der Drucksteigerung in den Stahlflaschen erwärmt, muß der Enddruck bei der Füllung etwas höher gewählt werden als der Druck, der bei Umgebungstemperatur nötig wäre, um die geforderte Sauerstoffmenge in den Flaschen unterzubringen. Nach der Füllung geht der Druck durch Temperaturausgleich mit der Umgebung von selbst auf den gewünschten Betrag zurück. Eine Stahlflasche der üblichen Bauart mit 40 *l* Rauminhalt nimmt etwa 6 m^3 Sauerstoff auf, wenn der Fülldruck nach Temperaturausgleich 150 *at* beträgt (vgl. S. 76). Größere Abfüllstationen sind in der Regel mit Eisenbahngleis und Kraftwagenrampen zum direkten Abtransport der Flaschen ausgestattet.

6. Transport und Aufbewahrung flüssigen Sauerstoffs. Da die üblichen Stahlflaschen nahezu 10mal so schwer sind wie die Sauerstoffmenge, die sie aufnehmen können, so sind die Verlade- und Transportkosten für den Versand des Sauerstoffs unverhältnismäßig hoch. Um diese zu verringern, ist man in den letzten Jahren an einzelnen Stellen dazu übergegangen, einen Teil des Sauerstoffs flüssig zu versenden und am Verbrauchsort wieder in den gasförmigen Zustand überzu-

führen, ein Verfahren, für das sich besonders HEYLANDT eingesetzt hat (vgl. z. B. M. LASCHIN, Der flüssige Sauerstoff. Halle 1929).

Die Aufbewahrung von Sauerstoff im flüssigen Zustande, die bei kleinen Mengen die Anwendung von Vakuummantelgefäßen (DEWARsche Gefäße, Bd. **III**, 625) erfordert, gestaltet sich bei großen Mengen wesentlich einfacher, da bei Anwendung von kugelförmigen Gefäßen die Oberflächenverluste mit wachsendem Fassungsvermögen kleiner werden. Man kommt daher mit den in der Technik üblichen Wärmeschutzstoffen aus, wie dies schon bei den ersten Versuchen, flüssige sauerstoffreiche Luft von Stolberg nach Aachen in Blechgefäßen von je 80 *l* Inhalt zu versenden, im Juli 1898 erprobt wurde. Eine weitere Verringerung der Verluste erzielt man dadurch, daß man die Kälte des durch die Verluste verdampften Sauerstoffs der Isolation zuführt.

Bei einer Anlage, die für die Gewinnung des Sauerstoffs in flüssiger Form eingerichtet ist (vgl. S. 89), gelangt der flüssige Sauerstoff zunächst zur Aufspeicherung in einen Standtank und wird von diesem nach Bedarf einem auf einem Kraftwagen montierten Transporttank zugeführt. Die Standtanks werden bis zu einem Fassungsvermögen von 12 000 *l*, die Transporttanks bis zu 3000 *l* als kugelförmige Gefäße mit einer Isolierung aus Schlackenwolle oder pulverigem Magnesiumcarbonat gebaut. Ein vollgefüllter Transporttank enthält mindestens das Dreifache seines Eigengewichtes an flüssigem Sauerstoff, so daß man auf einem Tankauto etwa 8mal soviel Sauerstoff befördern kann als auf einem mit Flaschen beladenen Auto gleicher Tragfähigkeit.

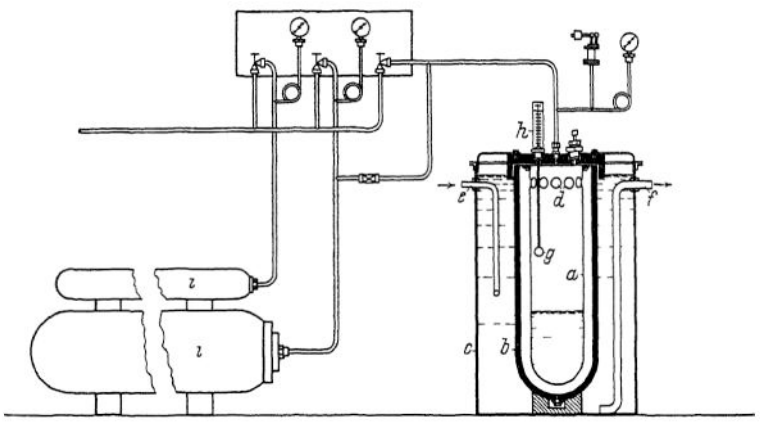


Abb. 64. Schema eines Warmvergasers für flüssigen Sauerstoff. *a* Einsatz; *b* starkwandiger Außenmantel; *c* Wasserbad; *d* Öffnungen in *a* zum Druckausgleich; *e* Wassereintritt; *f* Wasseraustritt; *g* Schwimmer; *h* Schwimmerskala; *i* Druckbehälter.

Zur raschen Vergasung des flüssigen Sauerstoffs an der Verbrauchsstelle (d. h. Verdampfung und Erwärmung auf Umgebungstemperatur unter Drucksteigerung) dient der Warmvergaser (Abb. 64).

Die gewünschte Menge flüssigen Sauerstoffs wird aus dem Transporttank mit einem biegsamen, isolierten Metallschlauch in den sehr dünnwandigen, aus 0,1 *mm* starkem Neusilberblech gefertigten Einsatz (*a*) eingefüllt, der den Zweck hat, die hierbei auftretenden Verdampfungsverluste möglichst klein zu halten. Infolge seiner geringen Wärmekapazität kühlt sich der Einsatz durch Verdampfen einer unbedeutenden Sauerstoffmenge sehr rasch ab, während bei unmittelbarer Berührung der Flüssigkeit mit dem druckfesten, starkwandigen Außenmantel (*b*) ein großer Teil des Sauerstoffs schon während des Einfüllens verdampfen würde. Nach Verschließen des gefüllten Warmvergasers wird der Sauerstoff durch Wärmezufuhr aus dem Wasserbad (*c*) in etwa $^1/_2$ h vergast, wobei er durch die Öffnungen *d* des Einsatzes in den Außenraum tritt, und unter dem bis auf etwa 150 *at* steigenden Druck Druckbehältern (*i*) zugeleitet, aus denen er nach Bedarf entnommen wird.

Bei größerem Sauerstoffverbrauch ist es, soferne man keinen sehr hohen Druck benötigt, zweckmäßiger, den Sauerstoff in einem Kaltvergaser solange als möglich flüssig aufzubewahren und die benötigten Sauerstoffmengen erst bei Bedarf zu verdampfen.

Der für einen Betriebsdruck bis zu 20 *at* und bis zu 2000 *l* Inhalt gebaute Kaltvergaser (Abb. 65) besteht aus einem isolierten, kugelförmigen Gefäß *A* mit einem dünnwandigen Einsatz *B*, der durch das Steigrohr *C* mit dem Ventil *D* gefüllt wird. Die benötigte Sauerstoffmenge wird dem Einsatz *B* durch das Rohr *E* flüssig entnommen und im Wasserbad *F* in einer Rohrschlange vergast. Hierauf wird der vergaste Sauerstoff noch durch das in *B* angeordnete Heizrohr *G* geleitet, um durch Verdampfung einer kleinen, mit dem Verbrauch von selbst steigenden Flüssigkeitsmenge den

Druck in *B* konstant zu halten. Hierdurch wird erreicht, daß der Verbrauchsleitung auch bei stark wechselndem Bedarf automatisch die gerade benötigte Sauerstoffmenge zuströmt. Die geringen Sauerstoffmengen, die in den Ruhepausen durch Kalteverluste verdampfen, werden durch das in der Isolationsschicht spiralig verlaufende Rohr *I* nach außen geführt und für späteren Bedarf in Druckbehältern *K* aufgespeichert. Hierbei überträgt das Rohr *I* einen großen Teil der in diesen Dampfen enthaltenen Kälte an die Isolationsschicht, deren Isolierwirkung hierdurch erhöht wird.

Analytisches. Reinheit: Sauerstoff kommt in den meisten Ländern mit über 99% O_2 in den Handel; der Rest besteht zu $^1/_3$ aus Stickstoff und zu $^2/_3$ aus Argon neben geringen Mengen Wasserdampf und nur Spuren anderer Verunreinigungen. Elektrolytisch gewonnener Sauerstoff enthält Wasserstoff (behördlich zugelassene Maximalgrenze 4%).

Bestimmungsmethoden: Die Reinheit von Sauerstoff wird praktisch ausschließlich volumetrisch durch Absorption des Sauerstoffs gemessen. Von den Restgasen bestimmt man Wasserstoff durch Messung der Volumenkonzentration beim Überleiten des Gases über Palladiumasbest bei 100 bis 150°. Argon und Stickstoff werden zweckmäßig aus der Dichte des nach der Absorption des Sauerstoffs und Entfernung des Wasserstoffs verbleibenden Gasrestes bestimmt. Folgende Absorptionsmittel für Sauerstoff werden verwendet:

1. Kupfer mit ammoniakalischer Lösung. An Stelle der von HEMPEL angegebenen Ammoncarbonatlösung verwendet man (HAHNEL und MUGDAN, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 35 [1920]) zweckmäßig eine kalt gesättigte Ammonchloridlösung, die mit dem gleichen Volumen Ammoniakwasser vermischt ist. Wesentlich ist das Vorhandensein von Kupfer in großer Oberfläche, zu welchem Zweck die Pipette mit geraden parallelen Bündeln von dünnem Kupferdraht (0,7 *mm*) oder kleinen

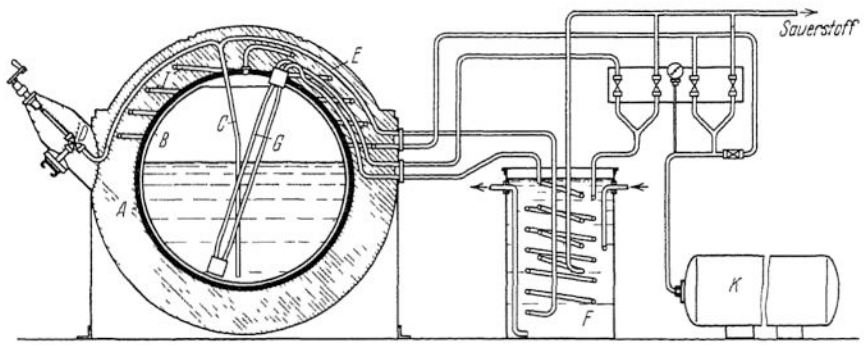


Abb. 65. Schema eines Kaltvergasers für flüssigen Sauerstoff.

Spiralen aus diesem Draht dicht gefüllt ist. Wenn die Lösung etwas Kupfer aufgenommen hat, kann die Absorption des Sauerstoffs in weniger als 1′ beendet sein. Die Ammoniaktension des Gasrestes kann durch Anwendung einer sauren Bürettensperrflüssigkeit beseitigt werden. Absorptionswert etwa 35. Zu beachten ist, daß die Lösung auch CO_2, CO, Olefine und C_2H_2 aufnimmt.

2. Pyrogallol. 40 *g* Pyrogallol, in 90 *g* Wasser gelöst, werden mit 70 *g* Kalilauge ($d = 1{,}55$) unmittelbar vor Verwendung gemischt. Die Sauerstoffabsorption erfolgt nicht so rasch wie mit Kupfer, und die Handhabung der stark alkalischen Losung ist nicht angenehm.

3. Natriumhydrosulfitlösung. Nach FRANZEN (*B.* **39**, 2069 [1906]) werden 50 *g* Natriumhydrosulfit in 250 cm^3 Wasser gelöst und mit 40 cm^3 40%iger Kalilauge gemischt.

4. Weißer Phosphor eignet sich besonders für die Bestimmung kleiner Sauerstoffkonzentrationen bis wenig über 20 *Vol.-%* O_2. Die Absorption erfolgt unter Nebelbildung bei Temperaturen oberhalb 18° schnell und vollständig. Das gebildete P_2O_5 wird von dem Sperrwasser der Phosphorpipette gelöst. Den Phosphor wendet man in Stangen von 3–4 *mm* Durchmesser an, mit dem die Pipette ausgefüllt wird. Bei höherer Konzentration des Sauerstoffs tritt zunächst keine Reaktion und keine Nebelbildung ein. Diese setzt jedoch häufig nach einiger Zeit mit großer Heftigkeit unter Feuererscheinung ein. — Verwendet man ein kleines Stück von gelbem Phosphor, das in einer kleinen Eisenschale über den *Schmelzp.* erhitzt wird, so kann man schnell und gefahrlos Sauerstoff beliebig hoher Konzentration absorbieren. – Die untere Grenze der volumetrischen Sauerstoffbestimmung mit Phosphor liegt bei 0,1%. Kleinere Sauerstoffkonzentrationen bis unter $^1/_{100}$% lassen sich qualitativ durch das Auftreten von Nebeln und auch quantitativ durch Messen der Dichtigkeit der Nebel bestimmen.

5. Zur Bestimmung sehr kleiner Sauerstoffkonzentrationen sowie zum qualitativen Nachweis eignen sich die colorimetrischen Methoden mit Pyrogallollösung, mit Indigocarmin oder mit einer farblosen ammoniakalischen Cuprolösung; ferner sei auf die titrimetrische Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption mit Manganchlorür und Jodkalium und Titration des frei gewordenen Jods mit Thiosulfatlösung nach LUBBERGER hingewiesen.

6. An weiteren Bestimmungsmethoden seien erwähnt das Überleiten des mit überschüssigem Wasserstoff versetzten, trockenen Gases über erhitzten Palladiumasbest und Bestimmung des dabei gebildeten Wassers, bei kleineren Konzentrationen durch Wägung, bei größeren durch die Volumkontraktion, ferner die Absorption von Sauerstoff mit Chromchlorür und mit Ferrotartrat. (Vgl. auch SCHUFTAN, Gasanalyse in der Technik, Leipzig 1931.)

Anwendungen. Das ausgebreitetste Anwendungsgebiet des Sauerstoffs ist die autogene Metallbearbeitung (Bd. **II**, 4), wobei mit Acetylen Flammentemperaturen von 3100° erzielt werden. Von weiteren Anwendungen des Sauerstoffs, die auf Erhöhung der Verbrennungstemperaturen beruhen, sind zu nennen: die Herstellung synthetischer Edelsteine (Bd. **IV**, 127), Schmelzen von Glas, Quarz und Platinmetallen (Bd. **VIII**, 494), ferner Kalklichtbrenner für Blinklicht und Scheinwerfer. Über Versuche mit Sauerstoffzusatz im SIEMENS-MARTIN-Ofen vgl. BRÜNINGHAUS, *Stahl u. Eisen* **45**, 743 [1925].

Die Fälle, in welchen ein Zusatz von Sauerstoff zur Verbrennungsluft Anwendung findet, bilden nur einen verschwindenden Bruchteil der Verbrennungsvorgänge. Die Einführung von Sauerstoff bzw. an Sauerstoff angereicherter Luft in die Prozesse der Vergasung von Brennstoffen (kontinuierliche Herstellung von Wassergas oder hochwertigem Kraftgas aus Koks oder Braunkohle) steckt noch in den ersten Anfängen. (Über die Verfeuerung von minderwertigen Brennstoffen unter Sauerstoffanreicherung s. W. GUMZ, Feuerungstechnik **1928**, 73.) Das gleiche gilt für die Anwendung des Sauerstoffs in der Metallurgie, obgleich diese Frage seit dem Beginn einer industriellen Herstellung von Sauerstoff aus flüssiger Luft vielfach erörtert worden ist. Das Hauptanwendungsgebiet bildet hier die Anreicherung des Hochofenwindes an Sauerstoff bei der Gewinnung von Roheisen. Bisher erschienen die Herstellungskosten von Sauerstoff zu hoch, um einen wirtschaftlichen Erfolg zu gewährleisten. Die Einführung der von FRÄNKL vorgeschlagenen Neuerung bei der Herstellung von sauerstoffreichen Gemischen (vgl. S. 98) gestattet, die Gestehungskosten des Sauerstoffs so weit zu erniedrigen, daß seine Anwendung für eine Reihe der erwähnten Prozesse aussichtsreich wird. Es ist daher mit einer viel weiter gehenden Anwendung von Sauerstoff für die nächste Zukunft zu rechnen. Dabei werden zweifellos auch manche metallurgische Arbeitsverfahren durch die Anwendung von Sauerstoff eine grundsätzliche Umgestaltung erfahren. Praktische Anwendung findet heute bereits die Anreicherung der Luft an Sauerstoff zum Windfrischen im THOMAS-Konverter, wofür bei der MAXHÜTTE in Rosenberg eine Anlage zur stündlichen Erzeugung von 5000 m^3 45%igem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch nach System FRÄNKL errichtet worden ist (vgl. S. 98).

Chemische Anwendungen. Zur Gewinnung von technisch reinem Kohlenoxyd wird Sauerstoff von 98—99% Reinheit in einen mit Koks gefüllten Generator eingeblasen. Bei der hohen Temperatur wird dabei die Bildung von Kohlensäure weitgehend zurückgedrängt, so daß unmittelbar hochprozentiges Kohlenoxyd erhalten wird (Bd. **I**, 338). In erheblich größerem Umfange wird hochprozentiger Sauerstoff für die Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure (Bd. **IV**, 650) verwendet. In Deutschland werden 3 Sauerstoffgewinnungsanlagen von zusammen über 1500 m^3 Stundenkapazität für diesen Zweck betrieben. Bei der Oxydation von Stickstoff zu Stickoxyd in der Hochspannungsflamme gelangt man durch Anreicherung der Luft an Sauerstoff zu höheren Stickoxydausbeuten und erzielt insbesondere eine glattere Weiteroxydation des *NO*. Hiervon wird bei dem Verfahren von SIEBERT Gebrauch gemacht (s. Salpetersäure, Bd. **IX**, 31). Auch für die Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyd ist die Anwendung von reinem Sauerstoff vorgeschlagen worden. In manchen Werken wird Sauerstoff, welcher bei der Gewinnung von reinem Stickstoff als Nebenprodukt anfällt, der für die Oxydation des Ammoniaks verwendeten Luft zugesetzt (Bd. **IX**, 18). Von anderen chemischen Anwendungen des Sauerstoffs ist zu erwähnen die unmittelbare Gewinnung von hochprozentigem Schwefeldioxyd durch Verbrennung von Schwefel in technisch reinem Sauerstoff (*D. R. P.* 437910), die Herstellung von Ozon (Bd. **VIII**, 241). Bezüglich der Anwendung von flüssigem Sauerstoff in Gemischen mit brennbaren Stoffen als Sprengstoff s. Bd. **IV**, 750.

Physiologische Anwendungen. Das Gleichgewicht Sauerstoff + Hämoglobin = Oxyhämoglobin ist abhängig von der Konzentration des Sauerstoffs; deshalb wird durch Einatmen von reinem Sauerstoff an Stelle von Luft eine belebende Wirkung auf den Organismus ausgeübt und eine raschere Wiederherstellung des normalen Blutzustandes bei Vergiftungen erreicht. Das Atmen mit reinem Sauerstoff wird daher angewendet für die Wiederbelebung von Bewußtlosen und Scheintoten sowie zur Bekämpfung von Vergiftungen, insbesondere durch *CO* und andere Atmungsgifte. Schädliche Wirkungen auch anderer Giftstoffe lassen sich teilweise durch Sauerstoffatmung beseitigen. Bei der Narkose wird das Narkoticum, mit reinem Sauerstoff gemischt, dem Organismus zugeführt. Für das Arbeiten in sauerstoffarmer oder schädlicher Atmosphäre werden Atemgeräte mit Sauerstoffzufuhr verwendet (s. Schutzmasken). Die hierfür früher übliche Entwicklung des Sauerstoffs durch chemische Präparate (meist auf Na_2O_2-Basis) ist heute zum Teil verdrängt worden durch die Anwendung von Sauerstoff in kleinen tragbaren Stahl- oder Leichtmetallflaschen. Auch flüssiger Sauerstoff ist für Atmungsgeräte verwendet worden. Zu erwähnen ist noch, daß für die medizinische Anwendung von Sauerstoff ein Zusatz von einigen Prozent CO_2 vorgeschlagen worden ist, während bei der Sauerstoffatmung für Taucher eine künstliche Atmosphäre aus Sauerstoff und Helium Vorteile bieten soll.

Wirtschaftliches. Über den Umfang der industriellen Anwendung von Sauerstoff geben folgende Zahlen Aufschluß. Der Verbrauch an Sauerstoff im Jahre 1928 hat nach den beim 10. internationalen Acetylen-Kongreß veröffentlichten Angaben in Million. m^3 betragen: in Deutschland 39, Frankreich 30, England 17, Italien 9, Holland 3,5, Belgien 3,5, Spanien 2,9, Polen 2,0, Schweiz 1,7, Österreich 1,25, Schweden 1,2, Tschechoslowakei 1,2, ferner in den Vereinigten Staaten von Amerika 40, Canada 3,25, Japan 4,3, zusammen einschließlich kleinerer Länder etwa 160 Million. m^3. Die Produktionszahlen sind im Jahre 1929 angestiegen, im Jahre 1930 aber, zum mindesten in Deutschland und einigen anderen Ländern merklich zurückgegangen. Diese Zahlen umfassen offenbar außer dem in Stahlflaschen in den Handel gebrachten Sauerstoff auch den in eigenen Werksanlagen der Verbraucher erzeugten. Die gesamte Leistungsfähigkeit der von den führenden Firmen bisher gelieferten Sauerstoffanlagen ist natürlich erheblich größer. Es haben geliefert:

Ges. für Linde's Eismaschinen A. G., Höllriegelskreuth . .	450	Anlagen	mit	insgesamt	24 000 m^3/h
Messer & Co., Frankfurt a. M.	572	„	„	„	18 500 „
Heylandt Ges. f. Apparatebau, m. b. H. Berlin	324	„	„	„	14 200 „

einschließlich der Anlagen für flüssigen Sauerstoff, deren Leistung in m^3 umgerechnet wurde. Dazu kommen noch ausländische Firmen, von denen die in Amerika und England im wesentlichen Anlagen für eigenen Bedarf bauen; im ganzen kann man eine Stundenkapazität von etwa 90 000 – 100 000 m^3 O_2 schätzen. Sehr erheblich sind ferner die Mengen Sauerstoff, die in geringerer Reinheit als Nebenprodukt der Stickstoffgewinnung anfallen (s. d.).

Literatur: G. Claude, Air Liquide, Oxygène, Azote. Paris 1926. – M. Laschin, Der Sauerstoff. Halle 1924; Der flüssige Sauerstoff, Aufbewahrung, Transport und Erzeugung. Halle 1929. – Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik III, 2, 11. Aufl. 1926.

Patentliteratur: *Bräuer d'Ans*, Fortschr. in der anorg.-chem. Industrie I. – III. Bd., 1920 – 1928. – O. Kausch, Flüssige Luft. 5. Aufl., Weimar 1919. *H. Hausen, F. Pollitzer.*

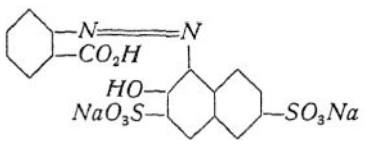
Saugapparate, Aspiratoren, sind Vorrichtungen, die geeignet sind, Luft, Gase, Dämpfe anzusaugen und weiter zu befördern. Die hierfür in Betracht kommenden Apparate sind unter Exhaustoren, Bd. **IV**, 704, und Luftpumpen, Bd. **VIII**, 558, beschrieben. *Ullmann.*

Sauggas s. Bd. **VI**, 798.

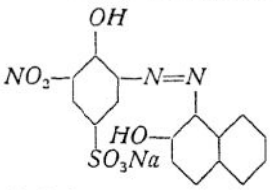
Säurealizarinfarbstoffe (*I. G.*) dienen in der Wollechtfärberei und lassen sich nachchromen. Im Handel sind:

Säurealizarinbraun BB und CR (Bd. **II**, 34); Säurealizarinflavin R, 1914, dient auch auf Chromsud und im Autochromverfahren, ist für Apparatefärberei sowie für direkten und Ätzdruck auf Wolle geeignet, sehr licht-, walk-, carbonisier- und alkali-, auch schwefelecht. G ist eine neuere Marke.

Säurealizaringrau G, 1901, auch auf Vorsud zu gebrauchen.



Säurealizarinrot B ist der Azofarbstoff aus Anthranilsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfosäure, die Marke G aus Aminokresolsulfosäure und Pyrazolon. Beide können auch auf Chromsud gefärbt werden, lassen Baumwolleffekte weiß und sind licht-, walk- und säureecht. Die B-Marke entspricht, wenn nach *D. R. P.* 141 257 als Lack niedergeschlagen, Pigmentscharlach 3B (Bd. **VIII**, 473).



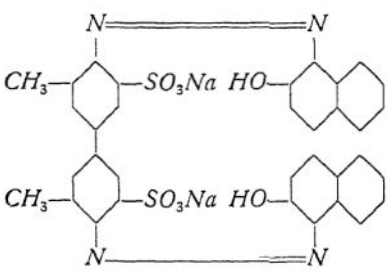
Säurealizarinschwarz R – auch von *Ciba* und *Sandoz* – ist der 1901 von ERNST und SCHIRMACHER erfundene, nach *D. R. P.* 143 892 dargestellte Azofarbstoff aus 6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfosäure und β-Naphthol. Die direkte Färbung gibt beim Nachchromen ein reib-, licht-, dekatur-, carbonisier-, schwefel- und waschechtes tiefes Schwarz. SNT, für Tiefschwarz eingestellt, ist eine Mischung von Säurealizarinschwarz SN (Palatinchromschwarz S) mit Säurealizaringelb RC (Anthracengelb C); weitere Marken ETG und RG.

Säurealizarinviolett N ist gleich Anthracenchromviolett (Bd. **I**, 485).

Ristenpart.

Säureanthracenfarbstoffe (*I. G.*) dienen in der Wollechtfärberei und lassen sich nachchromen. Im Handel sind:

Säureanthracenbraun R, 1899, W, PG, T, V, 1900, RH extra, 1906, und KE. Die Marke R ist ein Azofarbstoff aus Pikraminsäure und substituierten Phenylendiaminsulfosäuren.



Säureanthracenrot 3B ist der saure Disazofarbstoff (1904) aus o-Tolidindisulfosäure und 2 *Mol.* β-Naphthol (SCHULTZ-HEUMANN **4**, 2430). Carminrotes Pulver, in Wasser trüb karmoisinrot, in Alkohol feurig rot löslich. Färbt auch chromgebeizte Wolle feurig rot. Die Färbung egalisiert schlecht und ist mäßig licht-, aber sehr reib-, dekatur-, carbonisier-, schwefel- und walkecht. Sie dient auch im Druck von Kammzug und ist mit Hydrosulfit ätzbar. Lichtechter sind die ausnahmsweise mit Chromfluorid nachbehandelten Marken 3 BL, 1913, und 5 Bl, 1908, die auch gegen weiße Baumwolle walkecht sind. Auch die G-Marke ist mit Chromfluorid nachzubehandeln.

Ristenpart.

Säurebeständige Legierungen s. Legierungen, säurefeste, Bd. **VII**, 303.

Säurebeständige Steine s. Tonwaren.

Säurechromfarbstoffe (*Geigy, I. G.*) sind Chromentwicklungsfarbstoffe für die Wollechtfärberei und den Vigoureuxdruck. Im Handel sind:

Von *Geigy*: Säurechromblau, Azofarbstoffe der Chromotrop-Klasse.

Von der *I. G.*: Säurechromblau 3 G, 1909, FFB und FFR, 1910, 2 R, 1907, 5 R, 1911, BG, E, Säurechromgelb GL, 1913, 3 GL und RL extra, 1921, und -rot B, 1913, Säurechromgrün G, 1910, Säurechromschwarz RH, 1906, Säurechromviolett B, 1909.

Ristenpart.

Säurefarbstoffe dienen zum Färben von Wolle und Seide im sauren Bade und in mittlerer Echtheit.

Säureblau RBF (*Ciba*), 1914, ist ein saurer Triphenylmethanfarbstoff, gibt ein sehr klares Blau, gut waschecht, auch für Seide und Halbwolle geeignet, mit Hydrosulfit weiß ätzbar.

Säureblauschwarz (*Geigy*) werden aus schwach saurem Bade gefärbt, sind gut lichtecht und ätzbar.

Säurebordeaux B (*Sandoz*) ist gleich Bordeaux B (Bd. **II**, 568).

Säurebraun BB (*I. G.*) ist gleich Acidolbraun G (Bd. **I**, 166). Die Marke RN (*Geigy*) wird auch auf vegetabil- und chromgegerbte Leder angewandt.

Säurebrillantschwarz B (*Geigy*) wird aus schwach saurem Bade auf Seide gefärbt und ist lichtecht und ätzbar.

Säurecyanin BD, BF, 1908 (*I. G.*), sind saure Azinfarbstoffe und werden nach *D. R. P.* 186597, 186598 und 193472 durch Oxydation von p-Nitro-p-aminodiphenylaminsulfosäure mit sekundären und tertiären Aminen oder deren Sulfosäuren, Anoxydieren eines primären Amins und Reduktion der Nitrogruppe hergestellt. Sie färben gut gleich und eignen sich für die Stückfärberei vom lebhaften Mittelblau bis zum gedeckten Marineblau. Ihre gute Waschechtheit befähigt sie auch zum Färben von Strickgarnen.

Säureechtfuchsin ARR, BL (*Ciba*) sind saure Pyroninfarbstoffe, ähnlich dem Echtsäureviolett A2R, Bd. **IV**, 103.

Säurefuchsin (*Ciba, Geigy*), O (*I. G.*) ist gleich Fuchsin S (Bd. **V**, 437).

Säuregelb KOND (*I. G.*) ist ein Gemisch saurer gelber Farbstoffe und dient für Genußmittel.

Säuregrün (*Geigy*) *konz.* F extra stark (*I. G.*) ist gleich Lichtgrün SF gelblich (Bd. **VII**, 353). Die Marken GB extra und GU *konz.* (*I. G.*) sind mit Benzyl-methylstatt mit Benzyl-äthyl-anilin hergestellt. Eine neuere Marke ist *konz.* S. Verschiedene Marken der *Ciba* sind gleich Guineagrün B (Bd. **VI**, 91).

Säuregrundierbraun II/87106, Säurelederbraun EG, EGB, ER, NA und Säuremarineblau GL, RL, 1911 (*I. G.*) sind Gemische saurer Azofarbstoffe, die gut gleich färben.

Säureorange A (*Geigy*) ist gleich Goldorange (Bd. **VI**, 52). 2 G (*Geigy*) ist gleich Echtlichtorange (Bd. **IV**, 101).

Säurepatentschwarz S (*I. G.*), 1908, ist sehr ergiebig, gut löslich, licht-, wasch- und dekaturecht und läßt Baumwolleffekte weiß.

Säurephosphin CL (*Ciba*), IO (*I. G.*), dienen hauptsächlich für Leder, seltener für Seide.

Säureponceau (*Sandoz*) E (*Geigy*) ist gleich Echtsäureponceau (Bd. **IV**, 102).

Säurereinblau BR, G, R, RBF (*Geigy*) sind saure Triphenylmethanfarbstoffe, von gutem Gleichfärbevermögen und reinem Ton.

Säurerhodamin R, 2 R, 3 R (*Ciba*) sind sulfurierte Rhodamine, gut waschechte Rosa, auch für Woll- und Seidendruck geeignet.

Säurerot XB (*Geigy*) ist ein gut gleich färbender Xanthenfarbstoff von rhodaminähnlichem Ton.

Säureschwarz AZ *konz.* (*Ciba*) ist gleich Azosäureschwarz (Bd. **II**, 48). Die Marke 3 B ist besonders licht-, säure- und alkaliecht und dient hauptsächlich in der Stückfärberei; 4 BNN, N4B werden am meisten gebraucht, wenn nicht besondere Echtheit verlangt wird, und ziehen auch neutral in der Halbwollfärberei. D ist leicht löslich, sehr säure-, alkali- und dekaturecht und läßt Baumwolleffekte nahezu weiß. G färbt ein Russischgrün, schweiß- und carbonisierecht; eignet sich auch zum Neutralfärben und für Wolldruck; HA (*Ciba*), H (*Sandoz*) ist gleich Agalmaschwarz (Bd. **I**, 181); HAS (*Ciba*) ist ähnlich, reserviert aber Baumwolle, Kunstseiden und Seide besser. NN (*Ciba*) ist gleich Naphthylaminschwarz D (Bd. **VII**, 858). Weitere Marken sind: MS, MSD (*Ciba*); A, 4 BA (*Geigy*), gut gleichfärbende und lichtechte Azofarbstoffe, lassen Baumwolleffekte weiß; 4 B und 6 B (*Geigy*) gut lichtechte und ätzbare Azofarbstoffe; 4 BL, 1902 (*I. G.*); SR (*Ciba*), besonders für Wollseidenstück, reserviert die Seide im sauren Bade. ZH (*Ciba*), am meisten gebraucht in der Wollstückfärberei, reserviert baumwollene und kunstseidene Leisten.

Säureviolett ACS, 4 BNS (*Sandoz*), 6 B (*Geigy, Durand*), 4 B extra, 4 BSJ (*I. G.*) ist gleich Formylviolett (Bd. V, 430); 4 BN (*Ciba*) ist der 1883 zuerst von SCHMALZIGANG nach *D. R. P.* 27789 durch Sulfurierung des aus Tetramethyldiaminobenzophenonchlorid und Benzylmethylanilin erhaltenen Pentamethylbenzyl-p-rosanilins und von HASSENKAMP nach *D. R. P.* 31509 durch Oxydation der Pentamethylbenzyl-p-leukanilinsulfosäure dargestellte Triphenylmethanfarbstoff. Ähnlich ist die Marke 3 BN (*Ciba*). 6 BN (*Ciba, Geigy, I. G., Sandoz*), 10 BN (*Sandoz*) ist der 1891 von MÜLLER erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 62539 durch Sulfurierung des Kondensationsprodukts aus Tetramethyldiaminobenzophenon und p-Tolyl-m-äthoxyphenylamin dargestellt. Er färbt besser gleich als die vorige Marke, ist etwas lichtechter, zeigt bessere Abendfarbe, ist aber etwas weniger waschecht. 7 BN (*I. G.*) ist der 1885 von FUCHS und HÖRMANN erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 34463 durch Kondensation von Dimethyl-p-aminobenzoylchlorid mit Methyldiphenylaminsulfosäure dargestellt. 7 B (*Ciba*) ist der 1884 von MÜLLER erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 34463 durch Sulfurierung des Kondensationsprodukts von Diäthyl-p-aminobenzoylchlorid mit Methyldiphenylamin dargestellt. Ähnlich ist die Marke 4 B (*Ciba*).

Neuere Marken sind: Säureviolett 5 B und RN (*Geigy*), 1910, auch neutral ziehend und zum Abtönen von Chromungsfarben geeignet, im übrigen der 6-B-Marke ähnlich. BB, BW, 1912; 3 BNO, 4 BL, 5 BF, CBB, PW, R extra, 3 R, 4 RA (*I. G.*) und 4 R (*Ciba*), ein sulfurierter Rhodaminfarbstoff für Wolle, Halbwolle und Seide, licht-, wasch- und dekaturecht. *Ristenpart.*

Säurefeste Anstriche sind Lacke (s. Bd. **VII**, 254), die neben harten Harzen (Bernstein, Schellack) Wachs, Paraffin, Kautschuk, in erster Linie Teer und Asphalt enthalten. Die letzteren Substanzen sind absolut säurebeständig, aber tief dunkel gefärbt. Die helleren Anstrichfarben, zu denen auch Siderosthen und Preolit zu zählen ist, enthalten Zusätze von säurebeständigen Erdfarben, wie Schwerspat, Ocker, Kobaltblau, und entsprechend weniger Asphalt. *Ullmann.*

Säureheber (Heber) sind Vorrichtungen zum Leeren von Gefäßen unter Einschaltung eines Umweges, in dem die Flüssigkeit angehoben wird. Sie bestehen aus 2 miteinander verbundenen Schenkeln, von denen der eine in die Flüssigkeit eintaucht und der andere den Abfluß bildet. Die Abflußmenge hängt von dem Niveauunterschied zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Austrittsende ab. Die zweischenkligen Heber besitzen die Eigenschaft, die Flüssigkeit über die Wandung emporzuheben, und machen daher deren Anbohrung unnötig. Sie können leicht in die Behälter eingetaucht oder aus ihnen herausgenommen werden. Im Gegensatz hierzu sind die einschenkligen (zentrischen) Heber (Abb. 66) im Boden oder in der Seitenwand befestigt. Sie bestehen aus einem eingesetzten Rohr, welches mit einer oben geschlossenen Hülse bedeckt ist. Die Flüssigkeit steigt zwischen dem Rohr und der Hülse nach oben und fällt innerhalb des Rohres zum Austrittsende zu. Vor der direkten Abführung der Flüssigkeit aus den Behältern

zeichnet sich der Heber dadurch aus, daß er kein besonderes Absperrorgan erordert; denn die Flüssigkeit fließt nur, solange beide Schenkel angefüllt sind, hört dagegen sofort auf, wenn die Flüssigkeiten beider Schenkeln durch Luft getrennt werden. Hieraus ergibt sich, daß der Heber mit Flüssigkeit vollständig gefüllt werden muß, wenn er in Tätigkeit gesetzt werden soll. Diese einfach erscheinende Operation stößt jedoch auf verschiedene Schwierigkeiten. Man hat sie in der Weise überwunden, daß man den Heber angießt, ansaugt, andrückt oder den Flüssigkeitsstand vorübergehend erhöht.

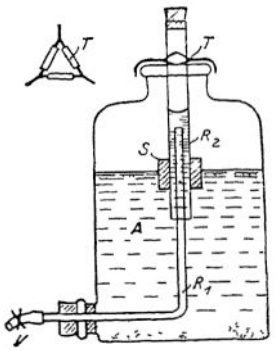


Abb. 66. Zentrischer Heber mit Schwimmer. R_1 Heberrohr; R_2 Hülse; S Schwimmer; T Halter für Hülse; V Quetschhahn.

I. Das Angießen des zweischenkligen Hebers kann in der Weise bewirkt werden, daß der Heber aus der Flüssigkeit herausgenommen und umgekehrt aufgestellt wird. Man gießt soviel Flüssigkeit hinein, bis der kürzere Schenkel gefüllt ist, und verschließt ihn durch einen Stopfen, Kappe od. dgl.; sodann gießt man den längeren Schenkel voll, schließt das offene Ende ebenfalls mit einem Stopfen oder Hahn ab und stellt den Heber mit den Rohrenden in den Behälter. Zuerst entfernt man den Verschluß des kürzeren Schenkels, dann den des längeren, und sofort tritt der Heber in Tätigkeit, indem die längere Flüssigkeitssäule die kürzere nachzieht und etwaige Luftblasen mitreißt. Da diese Methode des Angießens die Herausnahme des Hebers bedingt, die namentlich bei ätzenden Flüssigkeiten, bei zerbrechlichem Material und längeren Leitungen erschwert ist, so hat man einfachere Methoden ersonnen. Sind beide Rohrenden mit Verschlüssen versehen, die bequem zu entfernen sind, z. B. der in die Flüssigkeit eintauchende kürzere Schenkel mit einem Konus, der durch eine Stange bedient werden kann, und der freie längere Schenkel mit einem Hahn, so kann durch ein verschließbares, oberhalb des Hahnes mündendes und bis über die Heberkuppe sich erstreckendes Trichterrohr der längere Schenkel mit der Flüssigkeit gefüllt werden, bis diese zum kürzeren überläuft. Ist der Höhenunterschied zwischen dem Flüssigkeitsniveau und der höchsten Erhebung des Hebers, der Kuppe, nicht zu groß, so beginnt der Heber zu laufen, sowie der Abflußhahn geöffnet wird. Günstiger ist es, den Füllstutzen in die Kuppe des Hebers zu verlegen, weil dann die abgeschlossene Luft durch ihn entweichen kann. Doch bleibt die Luft im kürzeren Schenkel eingeschlossen, falls dieser nicht am unteren Ende vorübergehend abgeschlossen wird. Zum Eingießen bedient man sich eines Trichters, dessen Verbindung nach dem Anfüllen unterbrochen wird, oder besser einer mit dem Stutzen fest verbundenen, umgekehrt aufgesetzten gefüllten Flasche. Diese entleert sich in die beiden Heberschenkel, während, falls der Füllstutzen genügend weit ist, gleichzeitig die Luft im oberen Teil der Flasche sich ansammelt. Diese in Fabriken viel benutzte Vorrichtung hat den Vorzug, daß durch den Flüssigkeitsstand der Flasche eine Kontrolle für das tadellose Funktionieren des Hebers gegeben ist; solange nämlich Flüssigkeit in der Flasche sichtbar ist, ist der Heber gefüllt. Selbstverständlich kann durch Einschaltung eines Hahnes zwischen Flasche und Heber und durch einen besonderen absperrbaren Füllstutzen der Flasche eine Nachfüllung stattfinden. Sehr wirksam ist die Einschaltung eines Gefäßes in den oberen Teil des Ablaufschenkels, welches mit der betreffenden Flüssigkeit angefüllt wird. Diese saugt beim Ablassen die Flüssigkeit des Eintauchschenkels nach und bringt so den Heber in Tätigkeit. Auf dem gleichen Prinzip beruht der Kippheber von KREMER, Köln-Merheim (STIEL, *D. R. P.* 497 977). Er besitzt ein nicht vollständig gefülltes Kippgefäß, welches beim Einsetzen des Hebers die Flüssigkeit in den Ablaufschenkel eintreten und dadurch den Eintauchschenkel ansaugen läßt. Die Regelung hängt von der Neigung des Ablaufschenkels ab. Unterbrechung erfolgt durch Herausnahme und Umkippen des Hebers.

Das freie Ende des Hebers muß beim Angießen geschlossen sein. Gewöhnlich ist es mit einem Hahn versehen, welcher auch zur Regelung der Abflußmenge dient. Soll der Heber nur zeitweilig gebraucht werden, ohne daß er entleert wird, so biegt man die beiden Schenkelenden gleich hoch nach oben, damit keine Luft eintreten kann, und hebt ihn mit einer Rolle oder sonstigen Vorrichtung aus der Flüssigkeit heraus. Er beginnt sofort wieder zu fließen, wenn er in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Die Umbiegung ersetzt man zweckmäßig durch Schuhe, d. s. kleine oben offene Schalen (s. Schwefelsäure), welche mit den Heberenden verbunden sind. Diese halten eine etwas größere Flüssigkeitsmenge und erschweren daher den Luftzutritt. Den Ablaufschuh kann man mit besonderem Überlaufstutzen versehen. Die Füllung dieser Niveauheber erfolgt durch Einlegen und mehrmaliges Wenden in dem Flüssigkeitsbehälter, um die eingeschlossene Luft zu entfernen.

II. Die Ansaugung des Hebers läßt sich, falls Wasser in Frage kommt, durch Verbindung des Austrittsschenkels mit einem Vakuum bewirken, welches natürlich abgesperrt werden muß, sowie die Flüssigkeit an das Austrittsende gelangt. Mündet das Austrittsende in einen verschließbaren Behälter, so kann dieser mit dem Vakuum verbunden werden. Die Verbindung wird unterbrochen, wenn der Behälter gefüllt ist. Durch Anschaltung einer Sicherheitskugel mit Ventilschwimmer oberhalb des verschlossenen Heberaustritts wird das Ansaugen erleichtert und auch für gesundheitsschädliche Flüssigkeiten ermöglicht, da die Kugel die übertretende Flüssigkeit aufnimmt und durch den Ventilschwimmer von der Saugleitung absperrt. Am Austrittsende die Flüssigkeit anzusaugen, führt jedoch nur dann zur Heberung, wenn die Flüssigkeit den gesamten Querschnitt des Hebers anfüllt, u. zw. nicht nur an der Übergangsstelle vom aufsteigenden Schenkel zum absteigenden, sondern vor allen Dingen diesen selbst. Hierzu gehört ein kräftiges Vakuum. Dagegen kann man bereits mit einem schwächeren auskommen, wenn man die Ansaugung im höchsten Punkt des Hebers vornimmt, während das Austrittsende abgeschlossen ist. Die Flüssigkeit steigt auf der Gefäßseite an, läuft dann über den höchsten Punkt hinweg in den andern Schenkel über und füllt auch diesen an, bis sie in den Saugstutzen tritt. Diesen versieht man meist mit einer bzw. mehreren Kugeln oder einem größeren Gefäß, an dessen Flüssigkeitsstand man wie bei der früher angegebenen Füllflasche eine Kontrolle für die Heberung besitzt. Der Saugstutzen wird durch einen Hahn, Gummiklemmvorrichtung od. dgl. abgesperrt, damit die Ansaugung fortgesetzt werden kann, falls in den Heber Luft eintritt oder sich Gase bilden, welche die Heberung beeinträchtigen. Bei allen Hebern empfiehlt es sich, im oberen Teile ein nicht zu enges Glasrohr oder ein Glasgefäß anzubringen, besonders wenn mit Entwicklung von Gasen oder mit Undichtigkeiten der Flanschverbindungen u. dgl. zu rechnen ist. Das gleiche Prinzip besitzt der Culminex-Heber von PETERS (*D. R. P.* 461 441, 468 982), der das leicht zerbrechliche Ansaugegefäß in Eisen einschließt und durch einen Zweiweghahn die Nachsaugung beim Gas- oder Lufteintritt ermöglicht. Die Ansaugung kann durch Verbindung mit einem luftverdünnten Raum, durch Wasserstrahlpumpen, Dampfexhaustoren oder durch Saugflaschen erfolgen. Abb. 67 *a* zeigt einen Heber mit Ansaugerohr. Bei Abb. 67 *b* ist das Ausflußrohr als Injektor ausgebildet, in den bei *a* so lange Luft eingeblasen wird, bis der Heber anspricht.

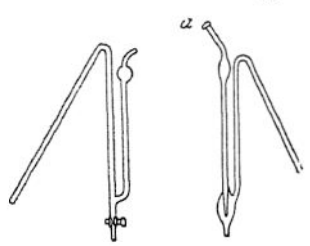


Abb. 67 *a*. Abb. 67 *b*.
Säureheber.

Agfa (*D. R. P.* 258 341) benutzt einen Doppelaspirator, welcher durch einfache Umkehrung eine ständig saugende Wirkung ausübt. Die Druckluftleitungen in den Fabriken können ebenfalls zur Erzeugung eines Vakuums benutzt werden, wenn man die Druckluft einem hierfür geeigneten Exhaustor zuführt. Für viele Zwecke empfiehlt sich ein Gummisaugball, dessen Elastizität durch Stahlfedern erhöht wird, oder eine besondere Pumpvorrichtung mit Kolben.

In die Flüssigkeitssäule hinein verlegt ist die Ansaugung bei dem Monopol-Heber von OSCAR PETERS, Chemnitz, indem ein kräftiger Gummiball so in den Ablaufschenkel eingesetzt ist, daß dieser nach dem Zusammendrücken die Flüssigkeit aus dem Behälter in den Heber nachsaugt und somit den Heber anfüllt. Jedoch kommt die Flüssigkeit mit dem Ball nicht in Berührung, da ein Luftkissen als Sicherheit dient (F. E. DOLLFUS, *Chem.-Ztg.* **1926**, 775).

III. Beim Andrücken des Hebers muß das Gefäß, in dem die Flüssigkeit enthalten ist, unter so großen Druck gesetzt werden, daß der volle Querschnitt beider Heberschenkel durch die aufsteigende Flüssigkeit eingenommen wird. Der Heber läuft dann weiter, auch wenn der Druck aufhört, und reißt etwaige Luftreste mit fort. Selbstverständlich wird die Heberleistung durch Fortdauer des Druckes vergrößert. Auch kann der Heberaustritt über das Flüssigkeitsniveau hinaus gehoben werden wie bei der Laboratoriums-Spritzflasche. Man nennt diese Heber Druckheber (s. Druckfässer, Bd. **IV**, 1; Pulsometer, Bd. **VIII**, 542). Bei dünnwandigen Glasgefäßen darf aber der Druck nicht zu stark werden.

Eine Kombination von Ansaugen und Andrücken stellt der Heber der AKKUMULATORENFABRIK BERLIN, *D. R. P.* 479596, dar. Er enthält ein U-förmiges Saugrohr, welches unten eine im spitzen Winkel verlaufende verhältnismäßig enge Öffnung oder einen solchen Stutzen enthält, daß der auf das freie Ende aufgesetzte Gummiball die angesaugte Flüssigkeit nur zu einem geringen Teil entleert, den größeren Teil aber in den Heberablauf befördert und hierdurch den Heber in Tätigkeit setzt. Der scharfe Knick kommt also hauptsächlich zur Geltung beim Andrücken, nicht aber bei der eigentlichen Hebertätigkeit.

Die in erster Reihe für zweischenklige Heber angegebenen Vorrichtungen gelten auch für zentrische Heber. Sie können ebenfalls angegossen, angesaugt und mit Druck betrieben werden. Im ersten Fall wird der Füll- oder Saugstutzen auf die Hülse aufgesetzt, welche, falls sie nicht in der Decke oder an den Seitenwänden des Gefäßes gehalten wird, auf dem Gefäßboden aufruht und daselbst Durchtrittsöffnungen besitzt. Der zentrische Heber hat gegenüber dem zweischenkligen den Vorzug, daß die Hülse leicht gehoben und gesenkt werden kann und daher die jeweilig ihren oberen und unteren Rand berührende Flüssigkeitsschicht ansaugt. Soll die Abheberung unmittelbar unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche erfolgen, so kann die Hülse mit einer Schwimmvorrichtung ausgestattet werden, wie sie z. B. von STRELL (*Chem. Apparatur* **1916**, 110) beschrieben ist (Abb. 66). Will man den gleichen Effekt mit einem zweischenkligen Heber erreichen, so muß das Eintauchrohr durch ein Gelenk oder Schlauchstück beweglich gemacht, ev. mit einem Schwimmer versehen werden, um die Flüssigkeit nahe der Oberfläche zu entnehmen. Diese Heber werden besonders für Flüssigkeiten verwendet, welche von Niederschlägen abgezogen werden sollen. Bei zweischenkligen Hebern kann man auch die ganze Hebervorrichtung mit einem Schwimmer in der Weise verbinden, daß sie sich entsprechend dem Flüssigkeitsstande hebt oder senkt. Man erhält hierdurch einen vom Flüssigkeitsstande unabhängigen Niveauunterschied zwischen diesem und dem Austritt und daher gleichbleibende Ausflußmengen. Solche Heberspeisungen finden besondere Verwendung für Berieselungszwecke.

IV. Die Heberung durch Ansteigen des Flüssigkeitsstandes vollzieht sich in der gleichen Weise, als wenn der Heber an der Eintrittsseite angedrückt wird, d. h. die Flüssigkeit erhebt sich im Eintauchschenkel bis zum höchsten Punkte des Hebers und fließt dann in den anderen Schenkel über. Doch ist ein wesentlicher Unterschied dadurch gegeben, daß das Ansteigen der Flüssigkeitssäule meist zu langsam erfolgt, als daß der Heberquerschnitt vollständig ausgefüllt wird. Die Flüssigkeit fließt dann nur in dem Maße aus dem Heberrohr ab, wie der Flüssigkeitsstand in dem Gefäß zunimmt, wirkt also nur wie ein einfacher Überlauf. Man wendet verschiedene Hilfsmittel an, um die Heberung in Gang zu bringen. Da die Füllung umso schwerer vor sich geht, je größer der Querschnitt des Hebers ist, andererseits aber von dem Querschnitt die Heberungs-

geschwindigkeit abhängt, sucht man bei zweischenkligen Hebern die lichte Höhe der Übergangsstelle vom Einflußschenkel zum Abflußschenkel zu verringern, indem man den Kreisquerschnitt in den elliptischen allmählich überleitet. *D. R. P.* 465 653 (ADOS, HENSEN) gibt dem Heber an seinem Scheitel einen scharfen Knick, so daß der Heber etwa die Gestalt eines gothischen Bogens annimmt, die lichte Weite aber vom kreisrunden Querschnitt in den flachen übergeht. Einen ähnlichen Effekt erlangt man durch Hilfsheber, d. s. engere, die beiden Heberschenkel unterhalb der Kuppe verbindende Rohre, welche bereits vor dem Erreichen des höchsten Niveaus in Wirksamkeit treten und so eingebaut sind, daß sie die Luft aus dem Heberraum mitreißen. Hierdurch wird eine Luftverdünnung geschaffen und somit allmählich der gesamte Heberquerschnitt mit Flüssigkeit gefüllt. Bei größeren Querschnitten kann der Hilfsheber durch einen noch engeren ergänzt werden und somit eine Reihe von ineinander arbeitenden Hilfshebern zur raschen Füllung selbst größerer Heberräume Verwendung finden. Hilfsheber werden aber auch noch in anderer Weise verwendet, nämlich in Verbindung mit Zwischengefäßen zum Speisen der eigentlichen Hebergefäße. Infolge ihrer geringen lichten Weite springen sie leichter an und erhöhen das Niveau des Heberbehälters mit solcher Geschwindigkeit, daß auch größere Heber leicht in Wirkung treten. Eventuell können mehrere Hilfshebergefäße stufenartig angeordnet werden, von denen jedes das darunter stehende speist. Bei den einschenkligen Hebern erreicht man den gleichen Effekt durch Verringerung des Abstandes des Hülsendeckels von dem oberen Rande des Heberschenkels und durch allmähliche Vergrößerung des lichten Querschnitts des Abflußteiles. Es kann also das zentrale Rohr zylindrisch und die Hülse konisch mit Verbreiterung nach unten verlaufen oder das zentrale Rohr sich im oberen Teil konisch verbreitern und die Hülse zylindrisch gestaltet sein. Doch genügt diese Maßnahme meist nicht, um den Heber zu entlüften, namentlich wenn ein größerer Querschnitt in Frage kommt. Hierzu ist es erforderlich, dem Flüssigkeitsstrom eine saugende Wirkung zu geben, am einfachsten, indem man Wirbelungen erzeugt, welche eine Emulsion von Flüssigkeit und Luft herbeiführen. Hierzu dienen Stoßplatten und sonstige Widerstände, welche jedoch den Flüssigkeitsstrom nicht wesentlich beeinflussen dürfen. Eventuell werden sie gelenkartig an der Heberwand in der Weise befestigt, daß sie zur Seite gedrückt werden, sowie der Flüssigkeitsstrom eine bestimmte Geschwindigkeit annimmt. Man kann auch durch rein mechanische Mittel den Anstieg der Flüssigkeit beschleunigen, entweder durch einen Tauchkörper, der bei Erreichung eines gewissen Niveaus die Flüssigkeit hochtreibt, oder durch momentane Senkung der Heberkuppe. Bei den zentrischen Hebern läßt sich die Hebertätigkeit durch Anheben der Hülse oder Glocke einleiten. Hierdurch wird die Flüssigkeit über den Rohrrand gehoben und ergießt sich mit starkem Strahl, indem sie die darüberstehende Luft mitreißt (Glockenheber). Mitunter lagert man das Hebergefäß nach der Art der Kippe und versieht es mit einem Gegengewicht, welches bei Erreichung eines gewissen Niveaus die Heberseite momentan senkt. Solche Apparate werden besonders für Berieselungs- und Meßapparate verwendet, wo die Kastenfüllung das Einheitsmaß bildet.

Das Baumaterial hängt von der Natur der Flüssigkeiten ab. Für chemische Zwecke wird besonders Eisen, V2A-Stahl, Blei, Kupfer, Messing, Bronze, Steinzeug, Glas, Gummi (Weich- und Hartgummi) benutzt, oft eine Kombination mehrerer Materialien.

Die Heber finden in der chemischen Industrie vielseitige Verwendung, sowohl für zeitweilige wie für ständige Flüssigkeitsentnahme. Sie sind leicht zu montieren, da sie die Wandungen der Gefäße intakt lassen, was namentlich für Säurebehälter und Zisternen wesentlich ist. Sie können daher bequem ein- und ausgebaut werden, falls die Reaktionsbedingungen der Prozesse eine Änderung erfahren, und erhöhen ferner die Betriebssicherheit außerordentlich, da sie durch einfaches Anheben des

Austritts ab- oder angestellt werden können, also ohne Zuhilfenahme von Drosselungsorganen, wie Ventilen, Hähnen u. s. w., die häufig versagen und wieder besondere Absperrungen erfordern, wenn sie repariert werden müssen. Man benutzt Heber zum Füllen und Leeren von großen Behältern und kann je nach der Eintauchtiefe klare oder trübe Flüssigkeit entnehmen. Bei Behältern, Fässern, Ballons, Flaschen sind die Heber sehr geeignet zum Abfüllen in kleinere Gefäße sowie zum Überfüllen auch in eine größere Anzahl gleicher Behälter, die durch die Heber in gleichem Niveau gehalten werden. Hierfür genügt es, die Heberkuppen mit einer gemeinsamen Leitung zu verbinden und mit Glaskugeln zur Kontrolle der Dichtigkeit zu versehen. Die Verbindungsleitung führt zu einem Niveaugefäß mit Ablaufhahn.

Kostspielige, ätzende und gesundheitsschädliche Flüssigkeiten werden durch Heber gefahrlos umgefüllt und, falls der Heber abgestellt ist, z. B. durch Einlassen von Luft in den oberen Stutzen, gegen Verluste gesichert. Ein besonderes Verwendungsgebiet bilden die Speicher-, Verteiler- und Meßvorrichtungen (s. d.; s. auch Essig, Bd. **IV**, 628).

Literatur: K. ARNDT, Handbuch der physikalischen Technik. 1923. – KAUSCH, *Chem. Apparatur* **1920**, 105ff. – WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. 1930. *H. Rabe.*

Säurekongo R (*Ciba*) ist gleich Brillantkongo R, Bd. **II**, 665.

Säurelichtgrün AEJ (*Durand*) dient zum Färben und Drucken von Wolle. Licht- und walkechtes, lebhaftes Grün. *Ristenpart.*

Säuren. Säuren sind Verbindungen, welche in Lösung das Wasserstoffion $H^{\cdot}$ abspalten. Sie bilden mit Basen (Bd. **II**, 124) Salze. Die Lösung einer Säure ist umso stärker sauer, je größer die Konzentration der Wasserstoffionen ist. Ein gewisses Maß für die Stärke einer Säure bietet die Affinitätskonstante (Bd. **I**, 180), ein genaueres der Aktivitätskoeffizient (Bd. **I**, 192). *K. Arndt.*

Säureverteiler sind Vorrichtungen zur gleichmäßigen Berieselung von Säuretürmen oder -kästen. Sie zerlegen die zugeführte Flüssigkeit in möglichst viele gleichmäßige Teile, welche sie der zu berieselnden Fläche zuführen. Man unterscheidet Säureverteiler mit festen Teilen und Säureverteiler mit beweglichen Teilen.

A. Säureverteiler mit festen Teilen wirken entweder durch Adhäsion, Überlauf, Durchlauf oder durch Stoßkraft.

I. Bei der Adhäsionsverteilung wird der über eine Fläche fließende Strahl ausgebreitet unter gleichzeitiger Verringerung seiner Geschwindigkeit. Die Verbreiterung des Strahles hängt von der Größe der Fläche ab, welche der Berieselung dargeboten wird, sowie von der Entfernung vom Auflaufpunkt zur Abtropffläche. Besonders günstig ist die Zuführung des Flüssigkeitsstrahles zur Kuppe einer Konus- oder Kugelfläche. Erfolgt das Auftreffen axial, so kann man eine sehr gleichmäßige Verteilung nach dem Ablaufrand erhalten. Ist dieser gezackt, so gewinnt man so viel Teilströme, wie Zacken vorhanden sind. Die Teilströme können wieder über konische oder runde Verteilungsflächen geleitet werden, und so entsteht eine beliebige große Unterteilung, welche den ursprünglich vollen Strahl in einzelne Tropfen zerlegt, die eine regenförmige Berieselung schaffen. Allerdings setzt diese sehr einfache Verteilung voraus, daß die Flächen ständig glatt bleiben und vor allen Dingen frei von Absätzen, da sonst die Flüssigkeit gezwungen wird, sich auf Kosten der gleichmäßigen Verteilung bequemere Wege zu suchen. Ferner ist eine gewisse Höhe erforderlich, um die Flüssigkeit zu den einzelnen Flächenverteilern überzuleiten. Endlich muß die dauernde Zuführung zu den einzelnen Kuppen gewährleistet sein. Im anderen Falle entstehen Unregelmäßigkeiten.

Mit dieser leicht übersichtlichen Verteilung ist im Prinzip identisch die Verteilung durch aufgeschichtete Körper, wie Steine von regelmäßiger und unregelmäßiger Form, Granit, Feuerstein, Quarz, oder von porösen Materialien, wie Koks, Lava, Schamotte, Kieselgur, Asbestfaser oder Gewebe u. s. w.

Je größer der Abstand des Flüssigkeitsauflaufs von der Abtropfstelle ist, umso gleichmäßigere Verteilung wird erhalten. Sie kann ev. bis zur Zerteilung des vollen Flüssigkeitsstrahls in feine Tröpfchen gehen, welche selbst weit ausgedehnte Flächen gleichmäßig benetzen. Allerdings ist auch hier Hauptbedingung, daß die Flüssigkeiten frei von Absätzen sind, damit die Berieselungsflächen ihre ursprüngliche Verteilungsfähigkeit beibehalten. Die Menge der Flüssigkeit spielt hierbei eine geringere Rolle, wenn durch Stoßabfangevorrichtungen, wie Platten oder Drosselungen, das Voraneilen von Teilen verhindert wird. *Bayer* (*D. R. P.* 241 767) schlägt Platten, welche mit porösem Material bedeckt sind oder aus porösem Material bestehen und besondere Abtropfstutzen besitzen, für die gleichmäßige Verteilung beliebig gestalteter Berieselungsflächen vor. Vielfach ist es üblich, die Füllkörper (Bd. V, 437) mit einer Schicht aus Koks oder anderem oberflächenreichen, nicht zu grobkörnigem Material zu bedecken, um hierdurch feinere, eingehendere Verteilung zu erwirken. Die Füllkörper an sich tragen ebenfalls zur Verteilung bei; jedoch ist eine gewisse Höhe zur Verteilung erforderlich, welche natürlich für die allgemeine Reaktion zwischen Flüssigkeiten und Gasen zum größten Teil verlorengeht.

II. Überlaufverteilung beruht auf dem bekannten physikalischen Gesetz, daß die Abflußmenge vom Niveauunterschied abhängig ist. Abb. 68 zeigt die für Säuretürme gebräuchliche zentrische Überlaufsverteilung im senkrechten Schnitt und in der Ansicht mit teilweise ausgebrochenen Wänden.

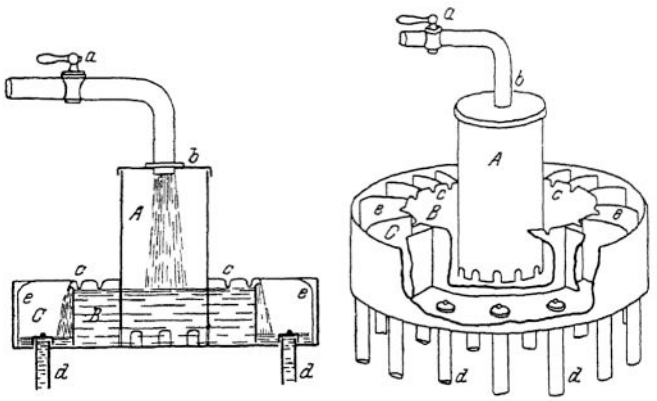


Abb. 68. Zentrischer Überlaufverteiler.

Der Flüssigkeitsstrahl, durch den Hahn *a* geregelt, tritt durch die Platte *b* in einen Zylinder *A* ein, von dort durch Auskerbungen in das zylindrische Gefäß *B*, welches am Rand Überlaufschnauzen *c* besitzt, die in einen Außenring münden, der durch radiale Scheidewände *e* in Einzelbehälter *C* zerfällt. Von dort treten die Flüssigkeitsteile über Verschlußklappen in die Ableitungen *d* über, die mit den im Turm gleichmäßig verteilten Ablaufstellen in Verbindung stehen. Da die Überlaufschnauzen *c* im gleichen Niveau stehen, wird der Flüssigkeitsstrahl, welcher innerhalb des Zylinders *A* sich beruhigt, in so viele Teile geteilt, wie Überläufe vorhanden sind.

Der Verteiler ist leicht zugänglich und daher in seiner Wirkung ständig zu kontrollieren; die Überläufe *c* müssen genau gleiche Form besitzen, damit die Verteilung unabhängig von der Einlaufmenge ist. Liegen die Ableitungen *d* oberhalb der Turmdecke, so können ihre Eintrittsstellen erhaben oder vertieft mit ihr direkt verbunden oder die Leitungen durch entsprechende Biegung als Flüssigkeitsverschlüsse ausgebildet werden. Im allgemeinen ist die abgebildete Ausführung vorzuziehen, falls die Ableitungen mit Fall gelegt sind, da Verstopfungen durch nicht ganz reine Flüssigkeiten leichter zu beheben sind und im Falle des Versagens der einen Ableitung die Nachbarteile bedacht werden, vorausgesetzt, daß die Scheidewände niedriger sind als der Außenrand.

Da bei größeren Turmflächen die Ableitungen *d* größere Längen erhalten, hat man vielfach an Stelle des kreisförmigen Verteilers Verteilerrinnen (s. Schwefelsäure) auf den Turmdecken aufgestellt, welche an ihren Längsseiten mit Ablaufschnauzen ausgerüstet sind. Doch leidet hierunter die Gleichmäßigkeit der Verteilung, da die Flüssigkeit natürlich an der Einlaufstelle höher steht als an der entgegengesetzten Seite. Allerdings kann man durch entsprechende Einstellung der Schnauzen eine gewisse Gleichmäßigkeit hervorbringen, jedoch ist diese in hohem Grade von der Flüssigkeitsmenge abhängig, also nur für konstanten Zufluß einigermaßen befriedigend zu erhalten. Die Verteilerrinnen werden meist mit zentrischen Verteilern oder noch weiteren Überlaufrinnen kombiniert, um die Verteilung gleichmäßiger durchzuführen. Werden diese Apparate aus Weichblei angefertigt, wie es in der Schwefelsäureindustrie üblich ist, so kann man durch nachträgliche Behand-

lung der Überlaufschnauzen etwa sich mit der Zeit ergebenden Unregelmäßigkeiten nachhelfen.

Für Steinzeug dagegen, wie es bei der Salpeter- und Salzsäurefabrikation gebraucht wird, muß man das Niveau durch Heben oder Senken der ungleichförmig wirkenden Teile beeinflussen oder die zu tiefen Überläufe durch unangreifbares Material, wie Teer, Lehm od. dgl., korrigieren.

III. Die Durchlaufverteiler beruhen auf dem Prinzip der Brause. Sie enthalten also eine Bodenfläche mit Löchern bzw. Ablaufstutzen. Ist die Bodenfläche mit einem Rande versehen, bildet sie einen Kasten, so steht die Flüssigkeit, falls der Strahl durch Stauung beruhigt wird, an allen Stellen im gleichen Niveau, und sämtliche Ausflüsse werden daher gleichmäßig bedient, wenn sie gleich tief unter dem Niveau liegen und gleiche Reibungsverhältnisse besitzen. Die Abläufe können entweder direkt in die Türme eingeführt werden oder in offene Trichter, welche sie zu den Abtropfstellen hinleiten. Im ersteren Fall müssen die Verteilerrohre gleich lang und möglichst gleichmäßig gelegt werden. Falls die Flüssigkeiten genügend rein sind, ist es vorzuziehen, die Ableitungen bei direkter Zuführung zum Turm mit Flüssigkeitsverschlüssen durch entsprechende Biegung zu versehen. Sind die Durchflußöffnungen sehr klein, so verstopfen sie sich leicht bzw. verändern die Durchtritte. Die Durchlaufmenge hängt von dem Flüssigkeitsniveau ab, kann also in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Vielfach wird vorgezogen, größere Flüssigkeitsmengen zu nehmen, als für die Reaktion erforderlich ist, und einen Teil der vom Turm bzw. den Kästen abfließenden Flüssigkeit wiederholt aufzupumpen. Man erhält hierdurch die Gewißheit, daß innerhalb des Turmes die Benetzungsflächen das Maximum erreichen. Wird die Bodenfläche aus durchlässigem Material angefertigt, z. B. Lava, Sandstein, porösem Ton, Schamotte od. dgl., oder der gelochte Boden mit möglichst feinem Material bedeckt, so fallen besondere Leitungen fort. Sie kann in diesem Fall zugleich als Turmdecke dienen. Der Verteilungsgrad hängt dann von der Zahl und der Stellung der Tropfstellen ab. Wird also die untere Fläche in 2 zueinander senkrechten Richtungen gerieft, so erhält man eine sehr eingehende Verteilung, welche einem Regen vergleichbar ist.

Brausen kommen für Säureverteiler nur in Frage, wenn die Flüssigkeit vollständig rein oder die Menge so groß ist, daß Verstopfungen nicht zu befürchten sind wie beim Verteiler von PETERSEN (*D. R. P.* 307 312) und KALTENBACH (Chem. Fabrik **1929**, 460).

IV. Stoßkraftverteiler. Die bisher beschriebenen Verteiler ergeben eine gleichförmige Flüssigkeitszuführung, was die Gesamtmenge anbetrifft, jedoch nicht immer hinsichtlich der Gleichmäßigkeit; denn diese wird in hohem Grade durch die Reinheit und die Durchlässigkeit der Verteilerflächen und Öffnungen beeinflußt. Man ist daher vielfach dazu übergegangen, die kontinuierliche Speisung durch eine periodische zu ersetzen, indem man einen Heber oder eine Kippvorrichtung einschaltet. Der Heber ermöglicht die stoßweise Weiterleitung eines kontinuierlichen Strahles. Je nach der Größe des Zwischengefäßes und der Leistungsfähigkeit des Hebers kann man den Flüssigkeitsstrom auf das Doppelte, 3fache u. s. w. steigern, während natürlich entsprechende Unterbrechungen auftreten. Durch die Zusammendrängung der Flüssigkeit auf einen kleinen Zeitraum wird die Geschwindigkeit so weit erhöht, daß sie selbst größere Hindernisse, z. B. Ansätze bei unreinen Flüssigkeiten, überwindet, zumeist sogar die Abscheidung verhindert. Man muß allerdings durch Auflagerung einer flächenreichen Schicht auf die Füllkörper einen Ausgleich des periodischen Zulaufs zu erreichen suchen.

Die Einschaltung eines Hebers kann übrigens als Zulaufkontrolle dienen, wenn man die Zahl der Heberungen feststellt. Die Heberung ist besonders angebracht bei der zu Anfang beschriebenen Oberflächenverteilung, namentlich, wenn die Verteilungsapparate mehr ebene als steile Flächen besitzen.

Bei Kippvorrichtungen wird eine um eine Achse drehbare, durch eine senkrechte Wand in der Mitte geteilte, flache Schale benutzt, welche durch Stifte in solcher Lage gehalten wird, daß der Flüssigkeitsstrahl die eine Hälfte anfüllt, bis sie das Übergewicht erhält, dann den Inhalt auf eine Fläche ergießt und die andere

Hälfte nunmehr dem Strahl darbietet. Das Spiel wiederholt sich bei jeder Füllung. Die sich plötzlich leerende Hälfte ergießt sich auf die mit Flüssigkeitsverschlüssen versehene Turmdecke und verteilt sich einigermaßen gleichmäßig auf die einzelnen Abläufe. Somit wird abwechselnd die eine und die andere Deckenhälfte beschickt.

Auch die Kippvorrichtungen können mit zur Kontrolle dienen und werden vielfach mit Zählapparaten ausgestattet.

Eine ähnliche Wirkung hat die Stoßwirkung, wenn der Strahl auf eine ebene oder gekrümmte Fläche innerhalb der Turmdecke fällt. Der Strahl wird durch die Stoßfläche in einen zusammenhängenden Schleier oder in einzelne Tröpfchen zerlegt, die sich entweder nach oben oder nach der Seite oder nach unten verteilen. Wenn die Verteilung auch hauptsächlich ringförmig ist, so kann sie doch in kreisflächenförmige übergeführt werden, wenn mehrere Stoßflächen verwendet werden, deren Verteilungsringe sich gegenseitig überdecken. Ein anderer Weg, die ringförmige Verteilung in eine kreisflächenförmige überzuführen, besteht darin, daß man dem Ring einen wechselnden Durchmesser gibt, indem man die Flüssigkeitsmenge periodisch ändert. Das einfachste Mittel hierfür ist die Einschaltung eines Hebers, dessen Ablaufmenge bekanntlich der Wurzel der Flüssigkeitshöhe entspricht. Man kann also bei entsprechender Gestalt des Ablaufrandes den äußersten Rand der Turmfläche berieseln und in dem Maße, wie der Flüssigkeitsstand im Hebertopf abnimmt, den Berieselungsring verkleinern und somit die gesamte Turmfläche gleichmäßig benetzen. Da der beim Auftreffen des Strahles auf die Prallplatte entstehende Schleier sich in Tröpfchen auflöst, erhält man eine regenförmige Verteilung. RABE (*D. R. P.* 284 857, Gebr. Muster 1 120 003/4) führt in dieser Weise eine vollkommen gleichmäßige, regenförmige Benetzung von Turmflächen selbst bei trüben Flüssigkeiten durch und benutzt einen eigenartig geformten Prallteller hierfür, welcher für die Schleierbildung besonders günstig ist. Da der Verteilungsapparat unterhalb der Turmdecke montiert ist, so ist die Flüssigkeitszuführung durch die Turmdecke sehr einfach zu bewerkstelligen. An Stelle eines Verteilungstellers können natürlich auch mehrere, ev. von einem einzigen Heber abhängende verwendet werden. Auch können, falls mehrere Heber angewendet werden, diese zeitlich gegeneinander abgestuft werden, um die Unterbrechungen der Berieselung möglichst abzukürzen. Zweckmäßiger erhält der Hebertopf einen dem korrespondierenden Berieselungsring entsprechenden Durchmesser, so daß dem doppelten Ringdurchmesser auch die doppelte Hebertopffläche entspricht. Die Spritzwirkung wird vermehrt, wenn nach STILL (*D. R. P.* 329 118) dem Flüssigkeitsstrahl vor dem Auftreffen auf die Prallplatte Luft- oder Turmgas zugeführt wird oder (*D. R. P.* 499 855) der Spritzteller einen aufgebogenen Rand mit Aussparungen und verschiedenen Neigungswinkeln erhält, um die über den Rand geschleuderte Flüssigkeit in getrennte Wurfstrahlen aufzulösen.

V. Druckverteiler. Steht die zu verteilende Flüssigkeit unter höherem Druck, so kann die Flüssigkeit nach BERVENTULO (*D. R. P.* 513 411) durch eine Düse auf eine Spindel mit Horizontalrand gepreßt werden, welche einen Schleier erzeugt, der sich in Tröpfchen auflöst, oder nach OTT (*D. R. P.* 404 767) auf mehrere untereinanderstehende Teller gespritzt werden, deren abnehmende kreisförmige Unterbrechungen die Zerstäubung auf den gesamten Turmquerschnitt verteilen. Auch können Vorrichtungen angewendet werden, bei denen nach Art der Zentrifugalzerstäuber von LECHLER oder KOERTING (Bd. **IV**, 93) die Flüssigkeit durch tangentiale Einführung oder durch einen Spiraleinsatz in Rotation versetzt wird. Handelt es sich um verhältnismäßig geringe Mengen reiner Flüssigkeiten, so können die daselbst angegebenen Düsen ohne weiteres benutzt werden. Doch ist zu beachten, daß die Düse nur eine Ring-, aber keine Kreisfläche benetzt. Daher muß zur Erzielung größerer Gleichmäßigkeit die Zentrifugalbewegung durch eine zentrische unterstützt werden, was bei den KOERTINGschen Düsen durch eine zweite zentrische Bohrung erreicht wird.

Bedeutend gleichmäßigere Wirkung erhält man aber nach *D. R. P.* 332 438 (*BASF*) (Abb. 69, welche das Mundstück der Düse darstellt). Der Flüssigkeitsstrahl durchströmt den Boden *c* durch die zentrische Öffnung *e* und durch die schrägen Kanäle *d*. Durch letztere erhält er eine tangentiale Bewegung, welche einen Teil des durch die Mitte *e* austretenden Strahles ergreift. Diese eigenartige Rotation führt beim Durchtritt durch die Öffnung *b* der vorgeschalteten Kappe *a* zu einer sich über den ganzen Querschnitt hin gleichmäßig erstreckenden Verteilung, doch hängt diese von der Entfernung des Bodens *c* von der Kappe *a* ab. Die Entfernung ist daher einstellbar und richtet sich nach den jeweiligen Verhältnissen. Der Verteiler eignet sich für kleine Leistungen und für Mengen bis 100 m^3/Stunde, entspricht daher allen Anforderungen der Technik, noch dazu, da er keinerlei bewegliche Teile enthält. Infolge der verhältnismäßig großen Öffnungen kommt man mit dem Druck aus, den die Säurepumpen ergeben, benötigt also keine weiteren Vorratsgefäße.

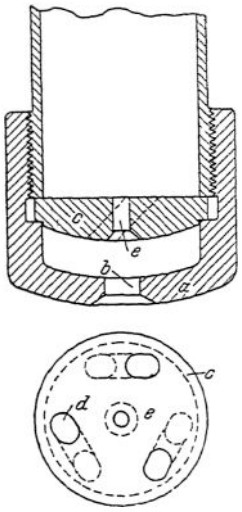


Abb. 69. Flüssigkeitsverteiler nach *D. R. P.* 332 438 der *BASF*.

Werden die Düsen mit einem Bewegungsmechanismus verbunden, z. B. einer Exzenterwelle, so können beliebig große Berieselungsflächen, auch solche quadratischer oder rechteckiger Beschaffenheit, bedient werden. Bei den anderen bisher aufgeführten Verteilern muß man, soweit sie sich nur für ringförmige Flächen eignen, die Ecken der Türme u. s. w. abdecken, bis ein kreisförmiger Durchschnitt entsteht. Die Flüssigkeit verteilt sich dann auf dem weiteren Wege nach unten entsprechend dem Querschnitt der Türme.

B. Säureverteiler mit beweglichen Teilen. Sie werden durch die Flüssigkeit oder durch eine besondere Kraft angetrieben. Im ersten Falle wird der Gegenstoß, den ein Flüssigkeitsstrahl in tangentialer Richtung ausübt, zur Drehung eines leichtbeweglichen Rotationskörpers benutzt, also nach dem Prinzip der Reaktionsturbine, deren einfachste Ausführung das SEGNER-Rädchen ist. Im zweiten Falle dient ein besonderer Motor oder Antrieb dazu, die Verteilervorrichtung in Umdrehung zu versetzen.

I. Das SEGNER-Rädchen (Abb. 70) besteht aus einem unten geschlossenen senkrechten Rohr, welches unten 2 waagrechte Arme trägt, die mit in der gleichen Drehrichtung abgebogenen Stutzen versehen sind.

Wird die untere Spitze auf eine Glasplatte gestellt und das obere Rohrende durch ein inneres Rohr gehalten, so beginnt, sowie die durch dieses Rohr eingeführte Flüssigkeit aus den Seitenarmen ausfließt, das Rädchen sich in der dem Ausflußstrahl entgegengesetzten Richtung zu drehen. Ergießen sich die beiden Flüssigkeitsstrahlen in eine ringförmige Rinne, welche durch radiale Scheidewände in einzelne Teile zerlegt ist, so wird die Flüssigkeit in gleicher Weise geteilt und kann durch besondere Ableitungen der Turmfläche zugeführt werden. Ist das SEGNER-Rädchen unmittelbar auf der Turmdecke aufgestellt, so können die einzelnen Sektoren abwechselnd näher oder entfernter von der Mitte Abflußöffnungen erhalten und daher auch eine für die Turmfläche möglichst gleichmäßige Verteilung bewirken. Da der Drehpunkt des SEGNER-Rädchens sich verhältnismäßig schnell abschleift und außerdem große Reibung verursacht, ist es vorzuziehen, unten eine geschlossene Schwimmerkugel mit Spitze anzusetzen, welche in einem Rohrstück geführt wird. Ein kleiner Behälter dient zur Aufnahme der Schwimmerflüssigkeit, die meistens die gleiche ist wie die zu verteilende Flüssigkeit. Bei größeren Turmflächen ist es richtiger, die einzelnen Sektoren durch ringförmige Scheidewände in mehrere zu zerlegen und die Rädchenarme mit einer entsprechenden Zahl von Austrittsstutzen zu versehen. Natürlich müssen diese eine für die Sektoren passende Öffnung erhalten, damit jeder Sektorfläche möglichst die gleiche Flüssigkeitsmenge zugeteilt wird. Das SEGNER-Rädchen funktioniert nur innerhalb gewisser Grenzen. Wird die Flüssigkeitsmenge zu groß, so läuft es über, und der Überlauf gelangt nicht zur Verteilung. Wird die Menge zu gering, bleibt das Rädchen stehen. Man hat deshalb vorgeschlagen, nur einen kleinen Teil der Flüssigkeit für die Drehung zu benutzen, indem man besondere Auslaufstutzen hierfür benutzt, dagegen den Rest durch möglichst weite Stutzen zu leiten. Mitunter ist es vorteilhaft, ein Hebergefäß in den Zufluß einzuschalten, um größere Ablauföffnungen zu verwenden. Doch entstehen dann Unterbrechungen in der Berieselung, die nur durch genügend feines Füllkörpermaterial ausgeglichen werden können. Eine Kontrolle des Flüssigkeitszulaufs mittels der Umdrehungszahl ist kaum möglich, da sich die Ablaufstutzen nicht nur öfters verstopfen, sondern auch die Ausflußmenge beeinträchtigen und außerdem die Umdrehungszahl in hohem Grade von der Temperatur abhängt. Die SEGNER-Rädchen werden oberhalb der Turmdecke aufgestellt und die einzelnen Sektoren mit besonderen Verschlußdeckeln versehen, damit der Gasraum abgeschlossen bleibt. Vielfach wird jedoch über den Sektordeckel, auch Fächerdeckel genannt, ein zweiter Deckel

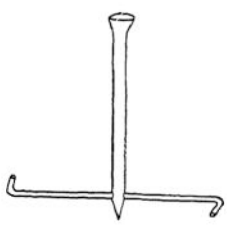


Abb. 70. SEGNER-Rädchen.

gelegt, der nach außen hin abschließt und höchstens durch eine Glaswand die Drehung des Radchens beobachten laßt. In diesem Falle sind besondere Verschlüsse der Sektorablaufe unnötig.

Die Rädchen werden aus Glas oder anderem leichtem Material hergestellt und müssen, wie bereits angegeben, mit möglichst wenig Reibung laufen, jedoch ist die Kontrolle in verdeckten Räumen erschwert. Daher hat man vielfach zum mechanischen Antrieb gegriffen.

II. Die mechanischen Säureverteiler. Man benutzt hierzu kleine liegende oder stehende Elektromotoren, möglichst mit direkter Kupplung der Antriebsachse unter Zwischenschaltung eines Schneckengetriebes, das gegen die Außenluft abgeschlossen ist. Auch können Transmissionen verwendet werden, besonders wenn die Türme reihenweise nebeneinanderstehen. Selbstverständlich ist es bei mechanischem Antrieb nicht erforderlich, die Rädchen mit einer Schwimmerkugel zu versehen. Es genügt meist ein gekrümmtes Glasrohr, in dessen senkrechten Teil die Flüssigkeit einläuft, während der Arm als Ausfluß dient. Da sich der Rohrteil mit Flüssigkeitsverschluß versehen läßt und auch durch Stopfbüchse od. dgl. leicht im Deckel

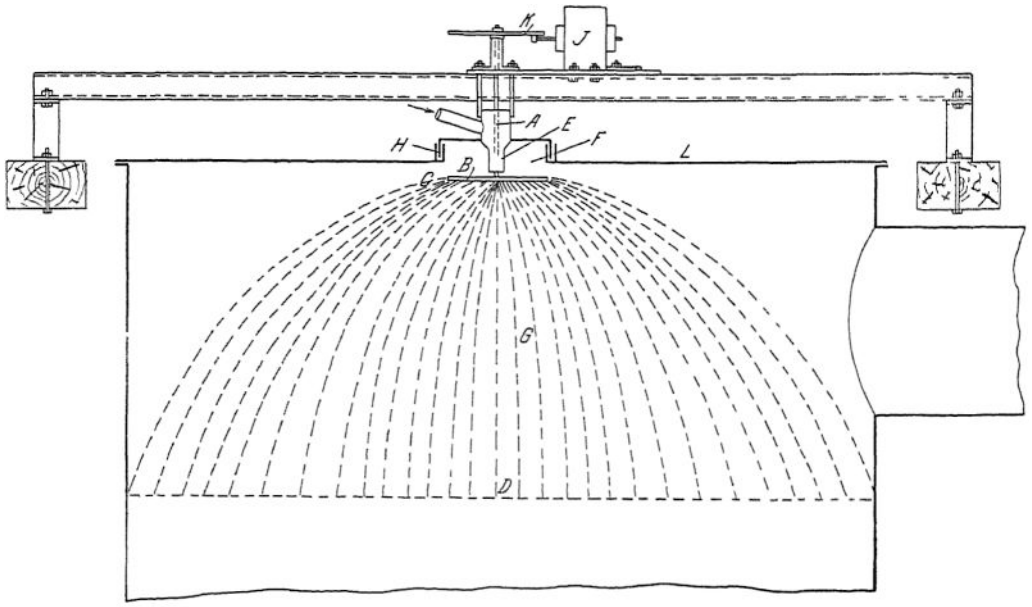


Abb. 71. Säureverteiler nach RABE (*D. R. P.* 188 276).

abgedichtet werden kann, ist die Kontrolle des Funktionierens sehr bequem und die Wirkungsweise von der Zuflußmenge vollkommen unabhängig. Man kann also beliebig große oder kleine Mengen verwenden, soweit das Rohr die Flüssigkeitsmenge faßt. Auch kann das Glas so kräftig in der Wandung gehalten werden, daß mechanische Verletzung ausgeschlossen ist. Immerhin setzt auch diese Verteilung noch eine Sektor- oder Fächerplatte voraus bzw. komplizierte Ableitungen mit einzelnen Abtropfstellen.

RABE (*D. R. P.* 140 998) macht die Sektorplatte auf dem Turm überflüssig, indem er eine Verteilerrinne vorsieht und deren Abläufe mit einer in der Mitte befindlichen Sektorscheibe verbindet, deren Sektoren entsprechend der Entfernung der Abläufe vom Mittelpunkt geteilt sind.

Nach *D. R. P.* 188 276 (RABE) werden die Ablaufe der Sektorenscheibe so weit verkürzt, daß sie über den Scheibenrand nicht vorragen, doch stehen die Ablaufstellen auch hier in konstantem Verhältnis zu dem damit verbundenen Sektor. Die Verteilung der Flüssigkeit kommt zustande, indem die Scheibe 200–300 Umdrehungen pro 1′ macht. Die Flüssigkeit wird von den Ablaufstellen fortgeschleudert, entsprechend der Größe der Benetzungsringe. Infolge des Schleuderns löst sich die Flüssigkeit in einzelne Tröpfchen auf, welche eine gleichmäßige regenartige Verteilung bewirken. Die Verteilerscheibe ist wegen ihres geringen Durchmessers durch die Decke hindurch sehr leicht zu montieren. Ihr Antrieb von Motor oder der Transmission vereinfacht infolge der höheren Tourenzahl die Übersetzung.

In Abb. 71 bedeutet *G* den Turm, dessen Oberfläche *D* berieselt werden soll von den Abläufen *C* der Sektorscheibe *B*, die von den Stutzen *E* die Flüssigkeit erhält. Die Sektorscheibe *B* steht durch die Achse *A* mit der Scheibe *K* in Verbindung. Diese wird von dem Motor *J* in Rotation

versetzt. Der Turm ist mit der Decke *L* versehen, diese hat in der Mitte eine zum Einbringen der Sektorscheibe genügend große Öffnung. Der Gasverschluß wird durch die Kappe *H*, die mit dem Einflußstutzen *E* in Verbindung steht, bewirkt. Der Säureverteiler ist auf einem T-Rohr montiert, welches auf dem Turmgerüst aufruht.

Eine ähnliche Verteilerscheibe hat PETERSEN (*D. R. P.* 222 192) konstruiert, die er durch die zu verteilende Säure antreibt. Er umgeht damit die Schwierigkeit, in der oftmals sauren Atmosphäre einen Elektromotor oder Riemenantrieb zu verwenden, und spart auch natürlich an Kraft, wenn er auch die Säure etwas höher pumpen muß.

Der Säureverteiler (s. Abb. 72) besitzt die senkrechte Welle *a* mit dem Lager *b* und der Turbinenscheibe *c*, deren Schaufeln *d* von 3 Düsenleitungen *e* in Drehung versetzt werden. Die zum Antrieb nicht benötigte Säure gelangt durch die Umgehungsleitung *f* direkt nach unten. Der Turbinenteil ist durch die kompakte Wandung *g* eingeschlossen, die gleichzeitig zur Auflagerung dient. Die abfließende Säure fängt sich im Überlaufrohr *h* und fließt über den Verschluß *i*, die Kappe *k* und die Manschette *l* auf die Verteilerscheibe *m*, von der sie sich regenförmig über die Turmfläche ausbreitet. Je nach dem Turmdurchmesser *n* erhält die Scheibe 100–200 Umdrehungen pro 1'. Die stündliche Säuremenge kann bis 20 m^3 betragen, der Turmdurchmesser bis 7 *m*.

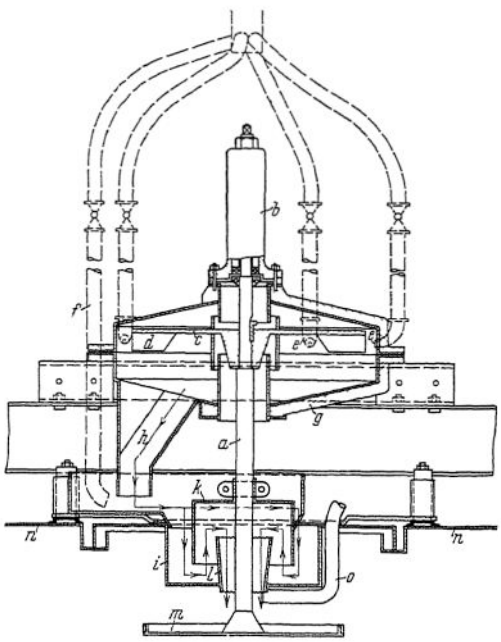


Abb. 72. Verteilerscheibe von PETERSEN.

In Fortbildung dieses Verteilungsprinzips hat RABE (*D. R. P.* 241 009) die Verteilerscheibe in konzentrische Rohre aufgelöst, welche abgestufte Rohrenden im Turminnern besitzen, derart, daß das kleinste Rohr am weitesten nach unten vorragt. Wird in diese schnell rotierenden Rohre Flüssigkeit im Verhältnis zu ihren Durchmessern eingeführt, so bilden sich Schleuderkreise von verschiedenem Durchmesser, welche sich zu einer gleichmäßigen Berieselungsfläche ergänzen. Es genügt also eine sehr geringe Durchtrittsöffnung in der Turmdecke zur Aufnahme des Rohrverteilers. In ähnlicher Weise ist der Apparat von MÖDER (*D. R. P.* 428 929) ausgeführt. Er besteht aus mehreren übereinandergeschobenen, mit schraubenförmig verlaufenden Gängen versehenen, ungleich hohen Körpern, die in einen Behälter eintauchen und bei ihrer Drehung die Flüssigkeit ansaugen und regenförmig über die Fläche verteilen. Für reine Flüssigkeiten, wie Wasser, verwendet STEINBART (*D. R. P.* 240 354) ein um eine senkrechte Achse bewegtes Rohr mit Längsschlitz. Durch diesen tritt die Flüssigkeit schleierartig aus und ergießt sich auf einen Rost, der durch senkrecht zueinander verlaufende Streifen gebildet wird. Infolgedessen löst sich der Schleier in einzelne Tröpfchen auf, welche einen gleichförmigen Regen erzeugen.

Von den Berieselungsvorrichtungen zu unterscheiden sind die Zerstäubungsapparate, die wie die Düsen (Bd. **IV**, 91) wirken. Einfache Scheibenverteiler werden vielfach bei Destillations-, Absorptions-, Befeuchtungs-, Trocken-, Wasch- und Reaktionsprozessen verwendet (s. auch Trockenapparate nach KRAUSE, Bd. **VII**, 228/229). Man verwendet hierzu schnell rotierende Scheiben mit oder ohne Rand, welche die auflaufende Flüssigkeit schleierförmig über den Raum verbreiten oder in besondere Ringschalen oder Flächen schleudern, von denen sie ev. weiteren Tellern zufließen, welche auf derselben Achse montiert sind. Infolgedessen ist die Flüssigkeit gezwungen, sich auf dem Wege von oben nach unten wiederholt in Schleier zu verwandeln und somit den aufsteigenden Gasen eine stets neue Oberfläche darzubieten.

Besonders für Schwefelsäurezerstäubung in Kammern hat LÜTJENS (*D. R. P.* 507 886, 508 794) einen Verteilungsteller angegeben, in welchen behufs Gasabschlusses ein feststehender Ring eintaucht, der selbst wieder einen Verschluß durch eine mit der Welle verbundene Kappe bildet. Hierdurch wird erreicht, daß bei der verhältnismäßig hohen Tourenzahl die Abdichtung gewahrt bleibt. Den einfachen glatten Teller ergänzt MARTIN (*D. R. P.* 455 075) durch mehrere konzentrische Ringe auf der Unterseite, die umso tiefer enden, je weiter sie vom Zentrum entfernt sind. Hierdurch wird die auf die Tellermitte auffließende Flüssigkeit durch radiale Düsen zunächst gegen die inneren und sodann gegen die äußeren Ringe abgeschleudert und somit restlos zu einem äußerst feinen Nebel zerstäubt.

Dagegen kommt die METALLGESELLSCHAFT (*D. R. P.* 489 988) mit einem Zerstäubungsrand aus, indem sie den Teller mit einer Vertiefung versieht, die eine senkrechte oder unterschnittene Wand besitzt. Hierdurch wird die Flüssigkeit so lange zurückgehalten, bis sie in Gestalt eines dünnen Films

über den Rand nach außen weitergeleitet und in feinster Verteilung abgeschleudert wird. Die METALLGESELLSCHAFT benutzt auch rotierende Siebtrichter (*D. R. P.* 378610, 505776) zur feinen Verteilung der Säure unterhalb der Decke, damit die Gase unabhängig von Füllkörpern mit der Flüssigkeit in Reaktion treten können.

Eigenartig ist der Sprühkreisel der ERZRÖSTGESELLSCHAFT, Köln (*D. R. P.* 466435). Wie die Abb. 73 zeigt (s. d.), besteht er aus einem etwa 1 *m* hohen Bleiblechkonus *a* von unten 30 und oben 60 *cm* Durchmesser, der durch Transmission in Drehung von etwa 500 Touren pro 1′ versetzt wird und durch die unten eingebaute Schnecke *b* Flüssigkeit aufsaugt und durch die Löcher der Wandung nach außen schleudert. Diese beginnen erst in etwa 40 *cm* Höhe und lassen daher die untere Hälfte frei. Es entsteht eine gute Zerstäubung, so daß die hindurchziehenden Gase günstige Reaktionsbedingungen finden.

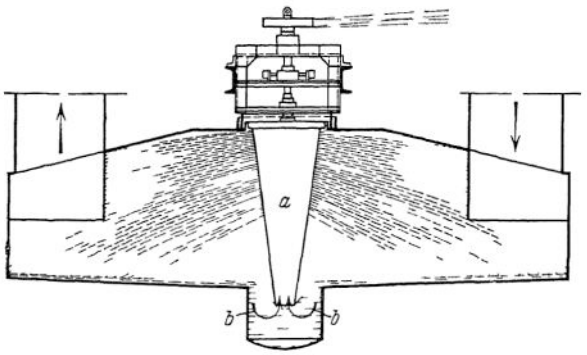


Abb. 73. Sprühkreisel der ERZROSTGESELLSCHAFT A. G., Köln.

Eine besonders feine Zerstäubung wird durch den Turbo-Disperseur von GAILLARD (Hersteller MAGUIN, Charmes/Aisne) hervorgebracht (s. Abb. 74). Der Apparat enthält in seinem oberen Teile einen Elektromotor von etwa $^1/_2$ *PS* von 1500 Touren/Min. Daran setzt sich die Verteilerwelle an, die unten die eigentliche Verteilungsvorrichtung trägt. Sie verwandelt die aufgegebene Säure in einen so feinen Nebel, daß die Reaktionstürme entweder ganz ohne Füllkörper auskommen oder nur in ihrem untersten Raum damit angefüllt werden. Die Apparate eignen sich nicht nur für GLOVER- und GAY-LUSSAC-Türme, sondern auch für die Kammern selbst, die sie ev. vollständig ersetzen sollen.

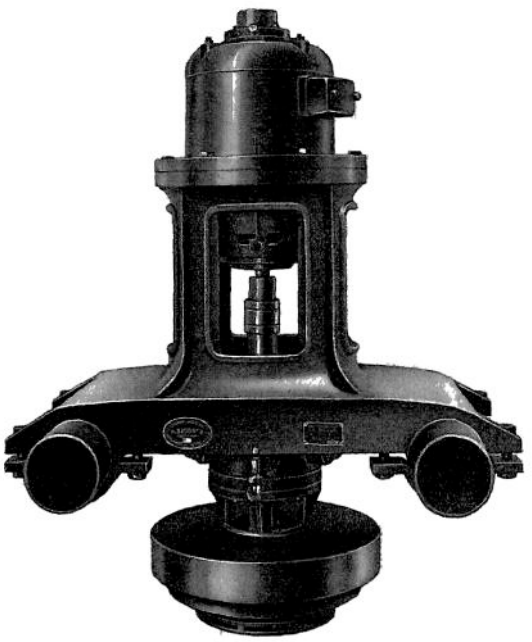


Abb. 74. Turbo-Disperseur von E. A. GAILLARD

In seiner Wirkung ähnlich ist der Amag-Turbo-Zerstäuber der AMAG-HILPERT-PEGNITZHÜTTE, Nürnberg.

Die Säureverteiler finden bei den Säuretürmen, also den GAY-LUSSAC-, GLOVER-, Absorptions-, Kühl-, Trocken-, Waschtürmen u. s. w., vielseitige Verwendung. Sie werden aber auch für Kästen, welche leer oder mit Reaktionskorpern gefüllt Gasen dargeboten werden, gebraucht. Sie dienen ferner zur gleichmäßigen Befeuchtung von Erzen, Salzen und anderen Substanzen, welche der Luft oder Gasen ausgesetzt werden. Welche der beschriebenen Vorrichtungen in dem einen oder anderen Falle verwendet werden, hängt von dem Baumaterial und den in Reaktion tretenden Gasen und Flüssigkeiten ab. Auch kommen die Höhen- und Druckverhältnisse der Flüssigkeiten und der Türme in Frage. Steht kein besonderer Druck zur Verfügung,

so behilft man sich meistens mit der Adhäsionsverteilung, soweit die Beschaffenheit der Flüssigkeit dies zuläßt. Außer in der Schwefelsäureindustrie werden Säureverteiler angewendet in der Fabrikation von Salzsäure, Salpetersäure, Essig (Bd. **IV**, 628), Ammoniak und die meist auf dem gleichen Prinzip beruhenden Flüssigkeitsverteiler bei Kühlanlagen, Gasreinigungsapparaten, Gradierwerken, in der Teerdestillation u. s. w.

Literatur: WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1930. *H. Rabe.*

Säurewalkfarbstoffe C (*Geigy*) sind schwach saure Azofarbstoffe für Wolle und Seide.

Im Handel sind: Säurewalk-gelb G, licht-, wasch- und schwefelecht; -orange G, ebenso; -rot G und R, schwefel- und waschecht; die R-Marke ist gleich Säureanthracenrot; scharlach G, wasch-, walk- und schwefelecht; -schwarz B, BB, VL und andere Marken werden nach *D. R. P.* 118655 aus 1-Naphthylamin-5-sulfosäure → 1-Naphthylamin → Phenyl-1,8-naphthylaminsulfosäure oder entsprechenden Verbindungen hergestellt. *Ristenpart.*

Scaben (TEMMLER-WERKE, Berlin-Johannisthal) enthält wirksame Bestandteile von Perubalsam mit Benzoesäure- und Salicylsäureestern. Farb- und geruchlos, als Antiscabiosum. *Dohrn.*

Scandium s. Erden, seltene, Bd. **IV**, 451.

Schädlingsbekämpfung bezweckt die Bekämpfung der an Kulturpflanzen als Pflanzenschädlinge, an Vorräten in Haus, Hof und Speichern als Vorrats- oder Speicherschädlinge und in Wohnungen, Kellern und Stallungen und an Menschen und Weidevieh als Ungeziefer auftretenden Schädlinge.

Art der Schädlinge unter Berücksichtigung der Bekämpfung.

I. Schädlinge an Kulturpflanzen. Für Art und Anwendung der Bekämpfungsmittel ist Art und Lebensweise der Schädlinge grundlegend; eine unter dem Gesichtspunkt der Bekämpfung gegebene Zusammenfassung der Schädlinge ist daher notwendig. Die an unsern Kultur- und Nutzpflanzen auftretenden Schädlinge sind pflanzlicher oder tierischer Art. Von den pflanzlichen Schädlingen sind Bakterien, Pilze und einige höhere Pflanzen wichtig. Die Bakterien sind Entoparasiten; sie rufen die als „Bakteriosen" bezeichneten Pflanzenkrankheiten hervor, die als Naß- oder Trockenfäulen, als Gallbildungen oder sonstige Veränderungen an zahlreichen Pflanzen sich vorfinden. – Die wichtigsten Pflanzenkrankheiten werden durch Pilze hervorgerufen, sie werden als „Mykosen" bezeichnet. Es lassen sich je nach der Lebensweise mehrere Gruppen solcher den Kulturpflanzen schädlicher Pilze unterscheiden. Die erste Gruppe bilden die insbesondere an Rose, Apfel, Rebe, Gurke und vielen Zier- und Gemüsepflanzen oft sehr schädlich auftretenden Mehltaupilze, welche als dichtes, weißliches, oft mehlartig aussehendes Mycel den Blättern und sonstigen Pflanzenteilen oberflächlich aufliegen und nur besondere Saugorgane in die Epidermiszellen der Pflanze senden. Zur 2. Gruppe gehören allgemeine Pilzkrankheiten, wie Schorf (Fusicladium) an Apfel, Birne und Kirsche, Peronospora (Plasmopara oder „falscher Mehltau") an Rebe, Phytophthora (Krautfäule) der Kartoffel, Blattfleckenkrankheit (Cercospora) an Rübe, Blattfallkrankheit der Stachel- und Johannisbeeren, falscher Mehltau an Gemüse- und Zierpflanzen und viele andere. Diese Pilze leben im Gegensatz zu den Mehltaupilzen entoparasitisch, d. h. sie dringen nach Keimen ihrer Pilzsporen auf den Blättern durch Spaltöffnungen oder durch Epidermiszellen in das Innere der Bätter ein, wuchern in den Intercellularräumen weiter und senden nur Haustorien als Saugorgane zur Nährstoffentnahme in die einzelnen Zellen. Die 3. Gruppe der pilzlichen Pflanzenschädlinge lebt intracellular, d. h. sie befallen die Zellen der Wirtspflanzen, kommen in den Zellen zu starker Vermehrung und rufen oft starke, krebsartige Wucherungen der befallenen Pflanzenteile hervor, die nach Zerfall

große Mengen Sporen freigeben und so, z. B. wie beim Kartoffelkrebs und bei der Kohlhernie, zur Bodenverseuchung und zur Verseuchung ganzer Felder führen. Als 4. Gruppe kann man die durch Saatgut übertragbaren pilzlichen Schädlinge bezeichnen, die als Sporen dem Saatgut außen anhaften (Weizensteinbrand, Gerstenhartbrand, Roggenstengelbrand) oder in den Spelzen und in der Fruchtwand liegen (Haferflugbrand und Streifenkrankheit der Gerste) oder die äußeren Zellschichten der Fruchtwand des Samenkorns durchwuchern (Schneeschimmel oder Fusarium des Roggens und Weizens) oder endlich schon in das innere Gewebe des Samens eingedrungen sind (Weizen- und Gerstenflugbrand). Mit Ausnahme des Weizen- und Gerstenflugbrandes lassen sich alle diese Krankheiten ebenso wie auch die durch Hirsesaat (Hirsebrand), durch Saatgut von Rüben und verschiedenen Gemüsen übertragbaren pilzlichen Schädlinge mit chemischen Mitteln (Beizmittel) bekämpfen. Als letzte Gruppe seien die mit chemischen Mitteln nur schwer zu bekämpfenden Rostpilze genannt, die wegen Bildung „biologischer Rassen", ihrer großen Spezialisierung auf bestimmte Wirtspflanzen und ihres durch Generationswechsel bedingten Wirtswechsels für die Bekämpfung (Immunitätszüchtung, Zwischenwirtbekämpfung) von besonderem Interesse sind. — Von den höheren Pflanzen sind Mistel und Kleeseide als echte Schmarotzer und die als Unkräuter bezeichneten Wildpflanzen (insbesondere Hederich, Ackersenf) für den Pflanzenbau von Bedeutung.

Unter Berücksichtigung der Bekämpfung mit chemischen Mitteln lassen sich die pflanzlichen Schädlinge unserer Kulturpflanzen also kurz zu folgenden Gruppen, die auch im Mittelverzeichnis berücksichtigt sind, zusammenstellen:

Mehltaupilze: Bekämpfung mit meist schwefelhaltigen Spritz- und Stäubemitteln.

Allgemeine Pilzkrankheiten (Peronospora, Schorf u. s. w.): Bekampfung mit meist kupferhaltigen, oft auch schwefelhaltigen Spritz- und Stäubemitteln.

Pilzliche Schädlinge an Saatgut: Bekämpfung mit meist kupfer-, quecksilber- oder arsenhaltigen Beizmitteln.

Im Boden befindliche Pilzschädlinge (Kartoffelkrebs, Kohlherme, Vermehrungspilze u. s. w.): Bekämpfung mit Bodendesinfektionsmitteln

Unkräuter: Bekampfung mit bestimmten, oft Natriumchlorat, schwefelsaure Salze, Arsen- oder Kupfersalze enthaltenden Unkrautbekämpfungsmitteln.

Auch die an unseren Kultur- und Nutzpflanzen auftretenden tierischen Schädlinge sind wegen ihrer großen Mannigfaltigkeit und ihrer Bedeutung für die Volkswirtschaft von größtem Interesse. Von den niederen Tieren kommen aus der Gruppe der Mollusken die Schnecken (Ackerschnecke), von den Würmern die an Getreide und Klee (Stockkrankheit), an Weizen (Radekrankheit oder Gicht), an Kartoffeln (Älchenkrankheit oder Wurmfäule), an Rüben (Rübenfäule, Rübenmüdigkeit) und an vielen Zierpflanzen und sonstigen Gewächsen (Älchenkrankheiten) oft sehr schädlich auftretenden Nematoden in Betracht. Von den Spinnentieren sind die Spinnmilben („rote Spinne") und die Gallmilben wichtig. Ein Heer unzähliger Pflanzenfeinde stellen die Insekten. Soweit sie mit beißenden Mundwerkzeugen ausgestattet sind (Käfer, Raupen, Blattwespenlarven oder Afterraupen, Heuschrecken u. s. w.), schädigen sie durch Fraß an Wurzeln, Blättern und Trieben und durch Zerstörung dieser lebenswichtigen Pflanzenteile; soweit sie saugende Mundwerkzeuge besitzen, wie Blattläuse, Blutlaus, Schildläuse, Aleurodiden (Mottenschildläuse oder „weiße Fliege"), Thrips (Blasenfüße oder „schwarze Fliege"), bewirken sie durch ihr Saugen Kräfteentzug, Blattkräuselungen, Wucherungen, Welken und Absterben der befallenen Pflanzenteile und ganzer Pflanzen. Die Art der Nahrungsaufnahme ist für die Auswahl der Bekämpfungsmittel ausschlaggebend. Die meisten Insekten sind Ektoparasiten, doch spielen für die Technik der Bekämpfung auch einige als Miniermaden, Minierraupen oder Bohrkäfer auftretende Schädlinge eine besondere Rolle. Von den Vögeln sind die Pflanzen- und Samenfresser für die Kulturpflanzen wichtig, da sie gerne Knospen, junge Triebe und Früchte fressen oder nach der Aussaatzeit die bestellten Beete aufwühlen und Saatgut und Keimlinge vernichten.

Von den Säugetieren rechnen die Ratten und Mäuse mit zu den wichtigsten, Hasen und Kaninchen zu häufigen und Hochwild zu gelegentlichen Schädlingen.

Auch die tierischen Schädlinge lassen sich unter Berücksichtigung der Bekämpfung zu folgenden Gruppen zusammenfassen:

Bodenschädlinge (Nematoden, Reblaus, Drahtwürmer, Engerlinge u. s. w.): Bekämpfung mit Bodendesinfektionsmitteln (Schwefelkohlenstoff u. s. w.).

Spinnmilben: Bekämpfung mit meist schwefelhaltigen Spritzmitteln.

Beißende Insekten: Bekämpfung mit Fraßgifte enthaltenden Spritz- und Stäubemitteln (meist Arsenpräparaten).

Saugende Insekten: Bekämpfung mit Haut- oder Atemgifte (Nicotin, Seife, Öle u. s. w.) enthaltenden Spritz- oder Stäubemitteln.

Tierische Schädlinge in Gewächshäusern: Bekämpfung mit Nicotin, Blausäure oder Naphthalin enthaltenden Vergasungs- oder Räuchermitteln.

Nagetiere in ihren Bauen: Bekämpfung durch Ausräucherung mit Räucherpatronen.

Nagetiere in Haus, Hof und Feld: Bekämpfung mit Phosphor, Meerzwiebel, Bakterienkulturen enthaltenden Ködern.

Wildschaden: Verhütung mit meist fett- oder teerölhaltigen Wildverbißmitteln.

An Obstbäumen überwinternde Schädlinge (Blattlaus- und Blattfloheier, Blutlaus, Schildläuse, Moose und Flechten): Bekämpfung durch Winterbehandlung der ruhenden Bäume mit meist Erdöle, Teeröle oder Polysulfide enthaltenden Spritzmitteln.

II. Schädlinge an Vorräten. Die wichtigsten in Haushaltungen, Kellern, Speichern, Lagerhäusern u. s. w. auftretenden Vorrats- und Speicherschädlinge lassen sich in folgenden Gruppen charakterisieren:

Schädlinge an lagerndem Getreide: Korn-, Reis-, Getreideplatt-, Khapra- und Reismehlkäfer, Korn- und Getreidemotte u. s. w.

Schädlinge an Mehl, Grieß, Graupen u. s. w.: Mehlkäfer, Mehlmotte, Mehlmilbe u. s. w.

Schädlinge an Teig- und Backwaren: Brotkäfer u. s. w.

Schädlinge an lagernden Hülsenfrüchten: Samenkäfer.

Schädlinge an sonstigen Vorräten: Speck- und Messingkäfer, Dörrobstschabe, Käsefliege, Essigfliege u. s. w.

Schädlinge an Kleidern, Pelzen u. s. w.: Kleider-, Pelz-, Tapetenmotte, Pelzkäfer u. s. w.

Schädlinge in Holz und Holzbauten: Bohrkäfer, Termiten u. s. w.

Zur Bekämpfung der Vorratschädlinge sind von den chemischen Bekämpfungsmitteln neben Anstrich- und Imprägnierungsmitteln (gegen Holzschädlinge) besonders Vergasungsmittel wichtig.

III. Schädlinge in Haus und Hof. Das in Haus, Hof und Stallungen und am Weidevieh auftretende Ungeziefer läßt sich unter Berücksichtigung der wichtigsten Bekämpfungsmittel zu folgenden Gruppen zusammenfassen:

Ratten und Mäuse (in Kellern, Speichern, Schiffen u. s. w.): Bekämpfung mit Fallen, Giftködern oder giftigen Gasen.

Fliegen und Stechmücken: Bekämpfung mit fein zu versprühenden Spritzmitteln oder Stäubemitteln (Erd- oder Teerölderivate, Pyrethrum u. s. w.).

Fliegenbrut (im Stalldung): Bekämpfung mit Desinfektionsmitteln.

Stechmückenbrut: Bekämpfung durch Überschichten der verseuchten Gewässer mit ölhaltigen Spritzmitteln.

Küchenschaben, Hausgrillen u. s. w.: Bekämpfung mit Giftköder oder Pyrethrum enthaltenden Stäube- oder Streumitteln.

Ameisen: Bekämpfung mit flüssigen Ködermitteln.

Bettwanzen, Flöhe: Bekämpfung mit Aufwaschmitteln, Pinselmitteln, (pyrethrumhaltigen) Stäubemitteln oder Blausäure bzw. schweflige Säure enthaltenden Vergasungsmitteln.

Kopf-, Filz- und Kleiderlaus: Bekämpfung mit Einreibemitteln (an den befallenen Stellen) oder Vergasungsmitteln (bei verseuchten Räumen).

Ungeziefer an Haustieren: Bekämpfung mit Einreibe-, Streu- oder Waschmitteln.

Wirtschaftliche Bedeutung der Schädlinge.

Die wirtschaftliche Bedeutung der Schädlinge und die Notwendigkeit einer möglichst planmäßig durchgeführten Schädlings- und Ungezieferbekämpfung ergibt sich aus folgenden Zahlen:

Schädlinge an Kulturpflanzen: Für das Deutsche Reich werden von H. MORSTATT (Die jährlichen Ernteverluste durch Pflanzenkrankheiten und Schädlinge, Berichte über Landwirtschaft, N. F. **9**, Hett 4) die durchschnittlichen jährlichen Ertragsschädigungen bei unseren Hauptkulturpflanzen, wie umstehende Tabelle zeigt, geschätzt:

	Geschätzte durchschnittliche Schaden durch			
	Krankheiten		Schädlinge	
	%	Million. RM	%	Million. RM
Getreide	10	394	10	394
Kartoffeln	25	365	5	73
Zuckerrüben	5	12	10	25
Gemüse	10	35	10	35
Obst	10	40	20	80
Wein	20	16	20	16
Gesamtschaden in Million. RM.		862		623
In Durchschnittsprozenten der möglichen Ernten	10,8		7,8	

Unter Zugrundelegung des Wertes der gesamten deutschen pflanzlichen Erzeugung im Acker-, Gemüse-, Forst- und Obstbau von rund 13 Milliarden RM. beträgt schon beim Einsetzen eines durchschnittlichen durch tierische und pilzliche Schädlinge verursachten Verlustes von nur 15% der der deutschen Wirtschaft durch diese Schädlinge erwachsende jährliche Schaden rund 2 Milliarden RM.

Auch im Auslande stellen sich die durch Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschädlinge verursachten Verluste durchschnittlich auf 10–40%, in Einzelfällen sogar auf 80–100% der Ernten. Für Rußland wurden allein die der Landwirtschaft durch tierische und pilzliche Schädlinge entstehenden Ernteverluste auf durchschnittlich 1,5 Milliarden Rubel, für die Vereinigten Staaten die nur durch Insekten bewirkten Schäden auf 2 Milliarden $ geschätzt. Das schädlichste Insekt, der Baumwollkapselkäfer, kostet nach MORSTATT jährlich nicht weniger als 1 Milliarde $.

Vorratschädlinge: Für Deutschland betrugen die durch Mehlmotte und Kornkäfer im Jahre 1916 an gespeichertem Getreide verursachten Ausfälle nach O. APPEL 1,1 Million. *t*. Durch Fraß und Spinntätigkeit vernichten die Mehlmottenraupen in Deutschland jährlich 30 000 *t* Mehl. Die durch Vorratschädlinge in den Vereinigten Staaten bewirkten Schäden werden auf 200 Million. $ berechnet. Von Ratten durch Vernichten von Lebensmitteln und Material verursachte Schäden werden für Dänemark auf 7 Million. Kronen, für England auf 15 Million. £ und für die Vereinigten Staaten auf 100 Million. $ berechnet; in den Vereinigten Staaten müssen nach einer amtlichen Berechnung 200 000 Menschen das erarbeiten, was die Ratten schädigen und vertilgen. Neben diesen wirtschaftlichen Schäden sind die von Ratten durch Übertragung von Pest, Typhus, Paratyphus, Cholera, Ruhr, Tuberkulose und Viehseuchen bewirkten gesundheitlichen Schäden von nicht abschätzbarem Wert.

Ungeziefer: In der Ungezieferbekämpfung sind die in Haus und Hof auftretenden schädlichen Insekten in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung schwer faßbar, doch liegen zuverlässige Zahlen vor über die Bedeutung des an Vieh vorkommenden Ungeziefers (Fliegen, Mücken, Zecken u. s. w.), dem besonders bei den großen Viehherden Amerikas, Südafrikas und Australiens durch direkte Schädigung der Tiere (Milch- und Fleischminderung), durch Entwertung der Felle und durch indirekte Schädigung durch Übertragung von Viehseuchen größte Beachtung zukommt. So werden in Queensland die jährlichen Verluste auf 5% des Schafbestandes oder 80 Million. RM. und bei Rindern auf 140 Million. RM., der durch Insekten verursachte direkte oder indirekte Schaden an Rindvieh für die Vereinigten Staaten auf jährlich 100–160 Million. $, für Indien auf jährlich 50 Million. RM. geschätzt. Auch für Deutschland verursachen z. B. die Dasselfliegen am Rindvieh durch Fellentwertung jährlich Schäden in der Höhe von 6–7 Million. RM., während der durch diese Fliegen verursachte Mindertrag an Milch und Fleisch nach MARTINI noch ein Vielfaches dieser Summe ausmacht.

Der wirtschaftlichen Bedeutung der durch die Schädlinge verursachten Verluste entspricht auch der Verbrauch an Schädlingsbekämpfungsmitteln. Zur Heu- und Sauerwurmbekämpfung in der Pfalz wurden 1925 nach STELLWAAG 300 000 *kg* Arsenstäubemittel verbraucht, 1926 waren es auf der etwa 9000 *ha* zusammenhängenden Fläche insgesamt 600 *t* Arsenstäubemittel, 35 *t* Arsenspritzmittel und 36 *t* Tabakextrakt. In den Vereinigten Staaten betrug im Jahre 1928 die Ausfuhr von Schädlingsbekämpfungsmitteln 6,3 Million. $, die Einfuhr von Europa 1,7 Million. $; der jährliche Verbrauch von Arsenik beträgt 16 000 *t*, von denen 80–85% zur Schädlingsbekämpfung verwandt wird. In den letzten 10 Jahren betrug daselbst der durchschnittliche Verbrauch an Schweinfurtergrün 5 Million. lbs., an Bleiarseniat 20–27 Million. lbs., an Calciumarseniat im Jahre 1927 30 Million. lbs., die Einfuhr von Pyrethrumblüten 1927 10,5 Million. lbs., der Verbrauch an Kupfercarbonat zur Getreidebeizung 5 Million. lbs., der Umsatz an Hausungeziefer-Bekämpfungsmitteln 65 Million. $.

Bekämpfung der Schädlinge

Man kann 3 Perioden unterscheiden, in denen der Mensch seiner Kulturstufe, seinen Wirtschaftsbedürfnissen und seinen Kenntnissen entsprechend sich verschieden zu den seine Gesundheit, seine Haustiere, seine Kulturpflanzen und seine Vorräte bedrohenden Schädlingen einstellte. In der 1. Periode wurden die Schädlinge und die durch sie bewirkten Schäden oft als unabwendbare Tatsachen hingenommen, oder es wurden Mittel angewendet, deren Wirkung fraglich oder unvollkommen war, oder deren Kenntnis man oft einem glücklichen Zufall verdankte. In der 2. Periode begann auf Grund der Erfahrungen und der erarbeiteten Ergebnisse über Art und Lebensweise der Schädlinge die systematische Ausarbeitung

der Bekämpfungsmethoden und Bekämpfungsmittel; man erstrebte eine völlige Vernichtung der Schädlinge um jeden Preis (therapeutische Bekämpfung). In der 3. Periode sah man die Schwierigkeit und häufig auch die Unmöglichkeit einer restlosen Vernichtung der Schädlinge ein, man erkannte bald neben den therapeutischen Mitteln die prophylaktisch wirkenden Maßnahmen als nützlich an und ist heute oft genug geneigt, für viele Fälle diesen vorbeugenden Maßnahmen eine größere Bedeutung zuzuerkennen als der Anwendung chemischer Bekämpfungsmittel.

A. Vorbeugende Bekämpfung.

Die vorbeugenden Bekämpfungsmaßnahmen gegen Pflanzenschädlinge gehen von der Erkenntnis aus, daß gesunde, kräftige Pflanzen den Schädlingen und Krankheitserregern weniger ausgesetzt sind als schwach entwickelte und unterernährte. Die im Pflanzenschutz als vorbeugende Bekämpfungsmaßnahmen empfohlenen Kulturmaßnahmen bezwecken daher, durch günstige Standortwahl, richtige Bodenbearbeitung und Düngung, sachgemäßen Anbau (Pflanzenauslese, Pflanzzeit, Pflanzweite, Fruchtwechsel u. s. w.) und sachgemäße Pflege (z. B. Obstbaumschnitt) kräftige Pflanzen zu erhalten. Die verschiedene Anfälligkeit mancher Sorten unserer Kulturpflanzen wird durch die Veredelungszüchtung (Pfropfung, besonders an Reben und Obst) und durch die Immunitätszüchtung (an Reben, Obst, Kartoffeln, Getreide u. s. w.) ausgewertet, um gegen Schädlinge mehr oder weniger immune Kulturbestände zu erlangen. Die vorbeugenden Maßnahmen gegen Vorratsschädlinge und Ungeziefer erstreben, durch allgemeine Reinlichkeit (Fortschaffen von Müll und jeglichen Abfällen; Sicherung der Speicher- und Futtermittel; Körperpflege; Reinhaltung und Pflege der Haustiere u. s. w.) den Schädlingen keine Anlockungs-, Aufenthalts- oder sonstige Lebensmöglichkeiten zu bieten.

B. Biologische Bekämpfung.

Die „biologische Bekämpfung" benutzt die Verwendung anderer Lebewesen zur Bekämpfung von Schädlingen. Allgemein bekannt ist das Halten von Hunden und Katzen zur Ratten- und Mäusebekämpfung; doch werden gelegentlich auch Wiesel, Iltis und Eulen in Scheunen und Speichern zur Mäusebekämpfung gehalten. Durch planmäßigen Vogelschutz sucht man nicht nur aus Gründen des Naturschutzes die immer seltener werdenden Singvögel zu erhalten, sondern sich auch ihre tatkräftige Mithilfe bei der Vertilgung von Schädlingen im Obst-, Garten- und Feldbau zu sichern. Die Erkenntnis der Verwendungsmöglichkeit nützlicher Insekten, insbesondere der Schlupfwespen, zur Schädlingsbekämpfung hat Veranlassung gegeben, daß vor allem in Amerika Nützlinge in staatlichen Versuchsstationen in großen Zuchten vermehrt, dann an die Obstzüchter abgegeben und in den bedrohten Kulturen ausgesetzt werden, um den Kampf gegen die Schädlinge aufzunehmen. Gegen Ratten und Mäuse haben sich Bakterienkulturen als wirksam und verwendungsfähig erwiesen, die meist als „Ratten-" oder „Mäusetyphusbacillen" bezeichnet werden, in Kulturen auf festen Agar-Nährböden oder in Nährflüssigkeiten in den Handel kommen. Von den Agarböden werden die Bakterien mit lauwarmem Wasser abgeschwemmt, die so erhaltenen Bakterienaufschwemmungen oder die bakterienhaltigen Nährlösungen werden verdünnt und zum Tränken der Köder (Brotstückchen, Kartoffelbrei, Hafer) benutzt. Die Brotstückchen werden einzeln, die bakterienhaltigen Haferkörner zu je 5, der bakterienhaltige Kartoffelbrei mit Hilfe von je 15 *cm* langen Strohhalmen in die Mäuselöcher u. s. w. ausgelegt. Die gunstigste Zeit für die Bekämpfung der Feldmäuse ist das zeitige Frühjahr, da die Tiere zu dieser Zeit am anfälligsten sind und die Köder infolge allgemeiner Nahrungsknappheit gern genommen werden. Dem Bakterienverfahren haften verschiedene Mängel an, da die Kulturen nur gegen bestimmte Nagetiere wirksam sind, auch bei an sich zu bekämpfenden Nagetieren oft zur Immunität einzelner Tiere führen, geringe Haltbarkeit und Lagerfähigkeit besitzen und auch die größte Vorsicht bezüglich des Menschen und der Haustiere erfordern, da die zur Paratyphusgruppe gehörenden Bakterien bereits zahlreiche Erkrankungs- und Todesfälle beim Menschen verursacht haben. In Deutschland wie auch in anderen Ländern ist daher ihre Verwendung in Küche und Speisekammer verboten.

C. Physikalische Bekämpfung.

Die physikalische Mittel benutzenden Bekämpfungsmaßnahmen lassen sich in folgenden Gruppen an einzelnen Beispielen kurz charakterisieren:

I. Mechanische Bekämpfungsmaßnahmen. *a)* Druckmaßnahmen: Töten durch Druck mit Finger (z B. Blattläuse, Ungeziefer), mit Bürste (Obstschädlinge), mit Walze (Feldschädlinge) u. s. w. *b)* Maßnahmen der Fernhaltung: Zäune, Gatter, Drahtgitter (z. B. zum Schutz von Kulturen und von einzelnen Obstbäumen vor Weidevieh, Wild u. s. w.), Drahtgazefenster, Drahtgazeglocken (zum Abhalten von Fliegen, Mücken u. s. w.), Absperrvorrichtungen (z. B. in Kanalisationsanlagen einzubauende Vorrichtungen zur Verhinderung der Einwanderung von Ratten; Leimringe gegen kriechende Insekten). *c)* Maßnahmen des Einsammelns: Ablesen von Schädlingen, Vernichten befallener Pflanzen und Pflanzenteile, Abklopfen der Schädlinge von Bäumen und Sträuchern, Abfangen landwirtschaftlicher Schädlinge mit besonderen, oft mit leimbestrichenen Fangflächen versehenen Fangapparaten, Abbürsten des Ungeziefers von Vieh, mechanische Trennung der Schädlinge von Saatgut und Vorräten durch Sieben und besondere Reinigungsmaschinen. *d)* Maßnahmen zum Fang in Verbindung mit Anlockung: Nagetierfallen (Schnapp-, Schlag-, Drahtfallen), Insektenfallen (Madenfallen, Fliegenfallen), Fangpflanzen (zur Anlockung von Feldschädlingen u. s. w.), Fangbäume (zur Vernichtung von Borkenkäfern im Forst), künstlich angelegte Winter-

lager (zur Anlockung von Feld- und Obstschädlingen). *e)* Maßnahmen, durch welche ungünstige Lebensbedingungen geschaffen werden: Entzug der Nahrung, der Atemluft (z. B. Vakuumverfahren gegen Vorratsschädlinge), Unterwassersetzen gegen Wiesenschädlinge, intensive Bodenbearbeitung bei Bodenschädlingen u. s. w.

II. Anwendung von Wärme und Kälte: *a)* Offenes Feuer: Verbrennen von Schädlingen aller Art, im Pflanzen- und Vorratsschutz oft mit den befallenen Pflanzen und Vorräten: Anwendung von Raupenfackeln gegen Raupennester im Obstbau, von Flammenwerfern gegen Heuschreckenschwärme u. s. w. *b)* Trockene Hitze: Entwesung von Saatgut (z. B. Baumwollsaatgut) und Vorräten aller Art in Heiztrommeln, Heizschränken und besonderen Heißluftsterilisationsapparaten; Bekämpfung von Vorratsschädlingen durch stärkere Beheizung von Lagerräumen, Lagerhäusern und Mühlen (Amerika); Bekämpfung von Bodenschädlingen (besonders in Gewächshauserde) mit besonderen Heizöfen u. s. w. *c)* Feuchte Hitze: Bekämpfung von Nematoden im Boden mittels Heißdampfs (in Holland und England als „Dämpfmethoden" zur Bodendesinfektion in Gewächshäusern viel angewendet); Ausnutzung der durch Gärungsvorgänge im Dung entstehenden Wärme zur Bekämpfung von Fliegenbrut im Stalldung u. s. w. *d)* Heißes Wasser: Warmwasserbad zur Bekämpfung von tierischen und pilzlichen Schädlingen in Pflanzen, insbesondere in Blumenzwiebeln (Zwiebelfliegenmaden), Knollen, Stecklingen und Zierpflanzen (Nematoden); Heißwasserbehandlung von Getreidesaatgut unter Benutzung des APPEL-GASSNERschen Heißwasserbeizapparates (Hersteller: P. ALTMANN, Berlin) zur Bekämpfung derjenigen Getreidebrandkrankheiten (Weizen- und Gerstenflugbrand), die in das innere Gewebe des Samens eingedrungen sind und daher mit chemischen Bekämpfungsmitteln (Beizmitteln) nicht bekämpft werden können. *e)* Kälte: Bei Lagerung von Vorräten aller Art.

III. Anwendung von Licht: Fanglaternen oder Lichtfallen, meist in Verbindung mit Köder- oder Giftstoffen zur Anlockung und Abtötung fliegender Insekten (Schmetterlinge).

IV. Anwendung von elektrischen Strömen und Strahlen verschiedener Art (Röntgenstrahlen u. s. w.): Zur Bekämpfung von Vorratsschädlingen verschiedentlich versucht; doch haben die Verfahren bisher keine praktische Bedeutung erlangt.

D. Chemische Bekämpfung.

I. Allgemeines über chemische Mittel. Als chemische Schädlingsbekämpfungsmittel bezeichnet man diejenigen Stoffe, die, in geeigneter Weise angewendet, sich auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung zur Abtötung von Schädlingen eignen. Sie sind pflanzliche oder tierische Rohstoffe oder anorganische Stoffe, können aber selten in reiner Form verwendet werden; Rücksichten auf die Empfindlichkeit der Schädlinge, der behandelten Tiere und Pflanzen, der Vorräte und sonstiger Produkte, auf die Technik der Anwendung und auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zwingen in der Regel dazu, dem Grund- oder Giftstoff durch Beimengungen von Träger- oder Streckmitteln (Lösungs-, Verdünnungs-, Emulgierungs- und Bindemittel) die günstigste Konzentration zu geben. Weitere Hilfsstoffe können Verwendung finden, die eine schnellere und vollständige Lösung des Grundstoffes, Verbesserung der Schwebe-, Benetzungs-, Haft-, Verspritzungs- oder Verstäubungsfähigkeit bewirken, schädliche Eigenschaften für Menschen, Tiere oder Pflanzen beseitigen, die Wirkungskraft steigern, anlockende oder abschreckende Wirkungen der Giftwirkung zufügen oder als Nebengifte Lähmungen u. s. w. verursachen.

Die Anwendung der chemischen Mittel erfolgt in festem, festflüssigem, flüssigem oder gasförmigem Zustande. Unter Berücksichtigung des nachfolgenden Verzeichnisses von Schädlingsbekämpfungsmitteln lassen sich die Anwendungsformen in folgende Gruppen zusammenstellen:

Feste Mittel. Auslegen: Feste, oft brockenförmige Giftköder, Köderstoff meist mit Gift getränkt oder bestrichen (z. B. gegen Ratten und Mäuse).

Ausstreuen: Pulverförmige Giftköder (z. B. gegen Küchenschaben), grobkörnige Streumittel (z. B. gegen Unkräuter).

Verstäuben: Feingemahlene Stäubemittel (z. B. gegen Wohnungsungeziefer, Pflanzenschädlinge).

Einstäuben: Feingemahlene Stäubemittel (speziell gegen Viehungeziefer, Pelz- und Kleidermotten u. s. w.)

Trockenbeize: Einpudern von Saatgut zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten (insbesondere Getreidebrandkrankheiten).

Festflüssige Mittel. Aufstreichen: Leim- oder fettartige Mittel (Raupenleim, Wildverbißmittel).

Einreiben: Salben gegen Ungeziefer des Menschen und der Haustiere.

Flüssige Mittel. Verspritzen: Eigentliche Spritzmittel (gegen Pflanzenschädlinge und Ungeziefer in Wohnungen).

Versprühen: Besonders feine, nebelförmige Verteilung flüssiger Mittel (gegen Fliegen und Stechmücken).

Versprengen: Grobe Verteilung mit Gießkannen (gegen Unkräuter auf Wegen).

Überdecken stehender Gewässer: Verteilung meist durch Verspritzen, seltener durch Versprengen oder Ausgießen (gegen Mückenlarven).

Pinseln: Auftragen der Flüssigkeiten mit Pinsel auf die Schädlinge (z. B. gegen Blutlauskolonien an verholzten Stammteilen).

Aufstreichen: Anstrich mit Pinsel (Holzschutz-Anstrichmittel).

Aufwaschen: der Fußböden, Möbel u. s. w. (gegen Wohnungsungeziefer).

Kopfwäsche: gegen Kopfläuse.

Viehwäsche: gegen Ungeziefer am Vieh.

Imprägnieren: Durchtränken (meist Holzschutzmittel, oft im Vakuum; Stoffschutzmittel gegen Kleidermotten).

Impfmittel: Einbringen des Mittels in den geschädigten Organismus (zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen).

Naßbeize: Saatgutdesinfektion zur Bekämpfung von Getreidebrand und anderen dem Saatgut anhaftenden Pilzkrankheiten.

Vergasungs- und Räuchermittel. Vergasen (Räuchern) durch Verdampfen (z. B. Nicotin-Räuchermittel).

Vergasen durch Ausstreuen und Verdunstenlassen (z. B. blausäurehaltige Mittel).

Vergasen durch Einleiten aus Stahlflaschen (z. B. T-Gas).

Vergasen (Räuchern) durch Verbrennen (Räucherkerzen, Räucherpatronen u. s. w., in geschlossenen Räumen, Erdhöhlen u. s. w.).

Für jede erfolgreiche Bekämpfung ist neben der richtigen Anwendung der Mittel auch die Einhaltung des richtigen Zeitpunktes der Bekämpfung Grundbedingung. Die richtigen Bekämpfungszeiten (Spritztermine) werden z. B. vom Pflanzenschutzdienst in Schadgebieten (z. B. Weinbau) nach genauen Beobachtungen vorher bestimmt (z. B. Peronospora-Vorhersagedienst) und durch Anschlag, öffentliche Bekanntgabe durch Ausläuten, Rundfunk u. s. w. den Praktikern bekanntgegeben.

Besonders im Pflanzenschutz werden zur Verbilligung und Vereinfachung der Bekämpfung nach Möglichkeit Mittel gewählt, die gegen mehrere Schädlinge wirksam sind oder sich mit Mitteln kombinieren lassen, die auch gegen andere, gleichzeitig auftretende Schädlinge wirken. So wird im Wein- und Obstbau die gleichzeitige Bekämpfung von pilzlichen Schädlingen (Peronospora bzw. Schorf, Botrytis und Mehltau) und beißenden und saugenden Insekten angestrebt.

Nach der Art der Giftwirkung der chemischen Mittel unterscheidet man bei der Bekämpfung der tierischen Schädlinge Haut- oder Ätzgifte (häufiger, aber weniger gut, als „Kontaktgifte" bezeichnet), Fraß- oder Magengifte und Atemgifte; die gegen pilzliche Schädlinge angewandten Mittel werden im Gegensatz zu den Insecticiden (Bekämpfung von Insekten) als Fungicide bezeichnet. Die Giftwirkung hängt ab von der stofflichen Zusammensetzung und von bestimmten physikalischen Eigenschaften der Mittel (z. B. Benetzungs- und Haftfähigkeit, Regen- und Windbeständigkeit, Dampfdruck und Flüchtigkeit u. s. w.), von der Eigenart der Schädlinge und von bestimmten Außenfaktoren (Wärme, Feuchtigkeit, Regen, Licht u. s. w.). Bei der Herstellung und Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln ist allgemein darauf zu achten, daß durch die Behandlung keine Schäden entstehen für die Gesundheit des Menschen, der Haus- und Nutztiere, die mit der Behandlung oder mit den behandelten Objekten irgendwie in Berührung kommen (z. B. Gefährdung von Weidevieh, Wild, Vögeln, Bienen u. s. w. durch Arsenbestäubung und durch arsenbehandelte Pflanzen, Gefährdung der Kinder und Haustiere durch ausgelegte Giftköder u. s. w.), für die behandelten Tiere und Pflanzen („Laubverbrennungen"), für den Pflanzenbau durch ungünstige Beeinflussung des Bodens u. s. w. Neben der Giftwirkung ist bei einigen Pflanzenschutzmitteln auch eine Stimulationswirkung festgestellt worden (z. B. bei Beizmitteln).

Die amtliche Prüfung der chemischen Schädlingsbekämpfungsmittel entspringt einerseits dem Wunsche des Praktikers, Sicherheit über Wirksamkeit und Brauchbarkeit eines Mittels zu erhalten, andererseits dem Wunsche der reell arbeitenden chemischen Industrie, stets die Möglichkeit einer sachkundigen, objektiven Prüfung zu haben und dadurch dem Handel mit unbrauchbaren Mitteln entgegenzuarbeiten. Die amtliche Prüfung wird in staatlichen Forschungsinstituten oder von staatlich anerkannten Organisationen durchgeführt. Die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln wird in Deutschland von der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT in Berlin-Dahlem und dem DEUTSCHEN PFLANZENSCHUTZDIENST durchgeführt; die Anmeldung zur Prüfung erfolgt bei der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT. Die mit Erfolg geprüften Mittel werden in das Pflanzenschutzmittelverzeichnis des Deutschen Pflanzenschutzdienstes aufgenommen, das

in Form eines Merkblattes Nr. 7 (Saatbeizmittel) und Nr. 8/9 (Allgemeine Pflanzenschutzmittel) jährlich veröffentlicht und von der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT, Berlin-Dahlem, zu beziehen ist. Ungezieferbekämpfungsmittel werden von der PREUSSISCHEN LANDESANSTALT FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE in Berlin-Dahlem geprüft. Auch in anderen Ländern, wie Holland, Österreich, Schweiz u. s. w., haben staatliche Forschungsinstitute die amtliche Prüfung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in ihr Arbeitsprogramm aufgenommen.

Neben der amtlichen Prüfung ist auch die in einigen Ländern von bestimmten Fachgruppen und Berufsorganisationen durchgeführte Prüfung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Pflanzenschutzapparaten zu erwähnen, von denen in Deutschland die vom „AUSSCHUSZ FUR SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG DES DEUTSCHEN WEINBAUVERBANDES. unter Beteiligung der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT durchgeführte Prüfung von Rebschädlingsbekämpfungsmitteln, die von der DEUTSCHEN LANDWIRTSCHAFTSGESELLSCHAFT zusammen mit der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT durchgeführte Prüfung von Pflanzenschutzapparaten (Beizapparaten, Motorspritzen) und die vom „REICHSAUSSCHUSZ FÜR TECHNIK IN DER FORSTWIRTSCHAFT" zusammen mit der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT durchgeführte Prüfung von Stäubeflugzeugen und Motorverstäubern von besonderer Bedeutung sind.

Die Durchführung der Prüfung von Schädlingsbekämpfungsmitteln erfolgt nach bestimmten Richtlinien. Die Prüfung wird meist als biologische und physikalische Prüfung und als chemische Kontrolle durchgeführt. Die biologische Prüfung stellt durch praktische Anwendung des Mittels an den in Frage kommenden Schädlingen oder an bestimmten Versuchstieren die Wirksamkeit (Giftwert) fest. Im Pflanzenschutz wird sie sowohl im Freiland als auch im Laboratorium bzw. Gewächshaus durchgeführt. Bei den Pflanzenschutzmitteln ist neben der Giftwirkung auch die Unschädlichkeit der Mittel für die behandelten Pflanzen („Verbrennungen") oder die behandelten Pflanzenteile (bei Saatgut: Keimfähigkeits- und Triebkraftschädigungen), bei den Ungeziefermitteln die Unschädlichkeit für Menschen und Vieh, bei den Mitteln gegen Vorratsschädlinge die Möglichkeit einer Minderung der Genuß- und Verbrauchsfähigkeit zu berücksichtigen.

Zusammenfassungen der zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln gebräuchlichen Methoden finden sich bei W. TRAPPMANN, Schädlingsbekämpfung, Leipzig 1927, und E. RIEHM, Pflanzenschutzpraktikum, Berlin 1931; eine ausführliche Behandlung der Methodik ist für den 6. Band des Handbuches der Pflanzenkrankheiten, Verlag Parey, Berlin, vorgesehen. Richtlinien für die Durchführung der biologischen Prüfung von Schädlingsbekämpfungsmitteln sind als Heft 43 der Mitteilungen a. d. BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT, Berlin-Dahlem, erschienen.

Herstellung, Vertrieb, Einfuhr und Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln sind in zahlreichen Kulturstaaten Gegenstand gesetzlicher Bestimmungen geworden, die zum Schutze der einheimischen Produktion und zur Sicherung des Volksvermögens erlassen wurden oder die menschliche Gesundheit berücksichtigen, wenn es sich um Mittel handelt, die auf Grund ihrer hohen Giftigkeit bei leichtfertiger Anwendung gesundheitschädigend wirken. In der Regel werden durch die in den einzelnen Ländern erlassenen Bestimmungen Verpackung, Kennzeichnung und Beschriftung, die Zusammensetzung (Prozentsatz des Giftstoffes, Zusatz von geschmacklichen, geruchlichen oder gefärbten Warnstoffen u. s. w.) und der Handel (insbesondere die Abgabe im Kleinhandel) geregelt und Vorschriften oder Richtlinien für die Anwendung bekanntgegeben.

Für das Deutsche Reich sind auf Grund der Verordnung über Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen vom 29. Januar 1919 (RGBl. 1919, I, 165) die Verwendung von Blausäure und blausäurehaltigen Verbindungen zur Schädlingsbekämpfung durch die Verordnungen vom 22. August 1927 (RGBl. 1927, I, 297 und Amtl. Pfl. Best. Bd. 1, 189) und vom 25. März 1931 (RGBl. 1931, I, 83 und Amtl. Pfl. Best. Bd. 3, 126) sowie die Vornahme der Gasrestprobe, der Entgiftung der Rückstände u. s. w. durch besondere Richtlinien vom 20. April 1931 (Amtl. Pfl. Best. Bd. 3, 131) geregelt. Für die Anwendung von Calciumcyanid zur Schädlingsbekämpfung in Gewächshäusern sind in den einzelnen deutschen Staaten (z. B. für Preußen durch Runderlaß vom 13. Februar 1928 — Volkswohlfahrt 1928 A 253 und Amtl. Pfl. Best. Bd. 2, 6) gleichlautende erleichternde Bestimmungen erlassen worden. Durch Verordnung vom 29. März 1928 (RGBl. 1928, I, 137 und Amtl. Pfl. Best. Bd. 2, 5) ist die Anwendung von bleihaltigen Pflanzenschutzmitteln im Weinbau verboten. Vorschriften über die Herstellung und den Vertrieb bakterienhaltiger Mittel zur Vertilgung tierischer Schädlinge sind im Runderlaß vom 28. Juni 1929 (MBl. d. Preuß. Verw. f. LDuF. 25. Jg. 1929, 328) bekanntgegeben. Der Handel mit Giften ist in Preußen durch die Polizeiverordnung vom 22. Februar 1906 (Reichsanzeiger 1906, Nr. 51, Beilage), der Vertrieb von giftigen Pflanzenschutzmitteln durch die Polizeiverordnungen vom 14. August 1924 (Reichsanzeiger 1924, Nr. 195 und Amtl. Pfl. Best. Bd. 1, 2) und vom 8. September 1925 (MBl. d. Preuß. Verw. f. LDuF. 1925, S. 434 und Amtl. Pfl. Best. Bd. 1, 55) geregelt. Für die übrigen deutschen Staaten bestehen gleichartige Bestimmungen. Die Pflanzenschutzbestimmungen und Pflanzenschutzmittel-Bestimmungen werden fortlaufend in den „Amtlichen Pflanzenschutzbestimmungen" (Beilage zum „Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst") abgedruckt.

II. Apparate für die Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Für die Anwendung der chemischen Bekämpfungsmittel sind in vielen Fällen besondere Apparate erforderlich.

a) Als Spritzapparate bezeichnet man diejenigen Apparate, mit denen eine feine Verteilung flüssiger Mittel ermöglicht wird. Sie sind besonders im Pflanzenschutz allgemein bekannt und hier das wichtigste Bekämpfungsgerät, da es in vielen Fällen erwünscht ist, flüssige Pflanzenschutzmittel auf die von Schädlingen befallenen oder vor Schädlingen zu schützenden Pflanzen möglichst fein und gleichmäßig zu

verteilen. Aber auch in der Ungezieferbekämpfung in Haus und Hof und in Ställen kommen Spritzapparate oft zur Verwendung. Neben der einfachsten Form der Handspritzen sind für den Pflanzenschutz besonders die mit Druckluft arbeitenden Spritzen wichtig, die je nach Größe und Fassungsvermögen in Form von Spritzkannen (1—3 *l* Inhalt), tragbaren Rückenspritzen (10—15 *l*) und fahrbaren Spritzen (Karren- und Motorspritzen mit 50 bis etwa 150 *l* Inhalt) z. B. von den Firmen GEBR. HOLDER Metzingen i. Württ., KARL PLATZ, Ludwigshafen a. Rh., FRITZ ALTMANN, Berlin NO. 43, GUSTAV DRESCHER, Halle a. d. S., FRANZ NECHVILE, Wien V/1, und V. VERMOREL, Villefranche (Rhône) geliefert werden. — Zur Bekämpfung von Fliegen und Mücken in Wohnungen, Ställen und Kellern ist eine äußerst feine, nebelförmige Verteilung der meist leicht flüchtigen Mittel erforderlich; den Mitteln wird daher in vielen Fällen ein besonderer Spritzapparat beigegeben, der ein feines Versprühen der Mittel ermöglicht.

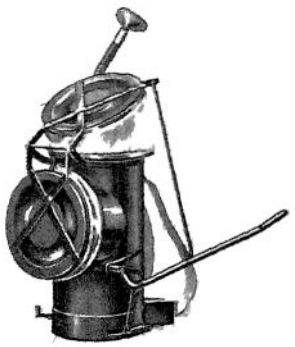


Abb. 75. Doppelt wirkender Pulver- und Schwefelzerstäuber Tip-Top von GEBR. HOLDER, Metzingen in Württemberg.

b) Als Stäube- oder Verstäubungsapparate kennzeichnet man diejenigen Apparate, die Schädlingsbekämpfungsmittel in staubförmiger Form (Pulver) verteilen. Sie werden im Pflanzenschutz und in der Ungezieferbekämpfung als Verstäubeball, Handverstäuber, Rückenverstäuber (Abb. 75), Karren- und Motorverstäuber viel verwendet. Als Hersteller kommen die für die Lieferung von Spritzapparaten genannten Firmen in Frage. — Zur Bekämpfung von Forstschädlingen auf ausgedehnten Waldstücken und von bestimmten Feldschädlingen (z. B. Heuschrecken) ist man in einigen Staaten dazu übergegangen, besonders gebaute Verstäubungsflugzeuge (Abb. 76) zur Verteilung fester, selten flüssiger Schädlingsbekämpfungsmittel über große Flächen zu verwenden.

c) Als Streuapparate zur Verteilung grobkörniger Schädlingsbekämpfungsmittel (z. B. Unkrautbekämpfungsmittel) bedient man sich im Pflanzenschutz oft sog. Düngerstreumaschinen. — Zur Ungezieferbekämpfung geeignete Streumittel werden oft mittels Streudose verteilt. — Eine besondere Art der Verteilung erfolgt bei dem zur Feldmäusevertilgung verwendeten Giftgetreide, das aus sog. Legeflinten in kleinen Mengen in die einzelnen Mauselöcher ausgelegt werden kann.



Abb. 76. Verstäubungsflugzeug (JUNKERS) für Schädlingsbekämpfung im Forst.

d) Als Streichapparate zur Verteilung dünnflüssiger Mittel dienen Pinsel, zum Aufstreichen zähflüssiger Mittel (z. B. Raupenleim) Spatel oder besondere Füll- und Aufstrichapparate (sog. Leimquetschen).

e) Als Gießapparate dienen Gießkannen zum Überbrausen von Bodenflächen (gegen Bodenschädlinge, Unkräuter u. s. w.), Saatgetreide, Vorräten, Stallmist (zur Bekämpfung der Fliegenbrut) u. s. w. — Kleine, der Menge nach genau bestimmte Flüssigkeitsmengen können mit Hilfe von Injektoren verteilt werden, wie sie z. B. zur Verteilung von Schwefelkohlenstoff in den Boden zur Bekämpfung tierischer Bodenschädlinge Verwendung finden.

f) Die Beizapparate sind neben den Spritz- und Stäubeapparaten die wichtigsten Apparate des Pflanzenschutzes. Sie ermöglichen die volle Ausnutzung der sog. Beizmittel. Als Beizmittel bezeichnet man Pflanzenschutzmittel, die sich zur Bekämpfung der dem Getreidesaatgut oder anderen Sämereien anhaftenden und die Keimlingspflanzen befallenden pilzlichen Schädlinge eignen. Die Beizung wird als Naßbeize oder Trockenbeize durchgeführt, je nachdem man das Saatgut mit flüssigen Beizmitteln benetzt (Benetzungsbeize) oder es eine bestimmte Zeit lang in flüssige Beizmittel eintaucht (Tauchbeize) oder es mit trockenen, staubförmigen Beizmitteln einstäubt (Trockenbeize). Die den Beizvorgang ermöglichenden Apparate werden daher als Naßbeizapparate (Abb. 77) und Trockenbeizapparate (Abb. 78) unterschieden. Bei beiden Arten gibt es intermittierende Apparate, meist Trommeln, bei denen nach jedem Beizgang das gebeizte Getreide ausgeleert und neues Getreide für den neuen Beizgang eingefüllt werden muß, und kontinuierlich arbeitende Apparate, bei denen das Getreide durch Transportschnecken oder andere Vorrichtungen fortlaufend und maschinell mit dem Beizmittel benetzt oder eingestäubt und wieder heraus befördert wird. Die Einfachheit der Trockenbeizmethode

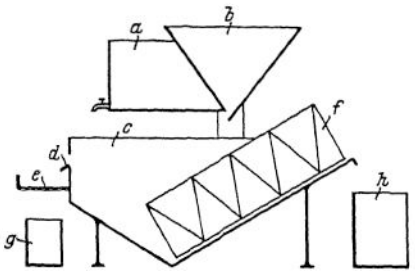


Abb. 77. Schema einer kontinuierlich arbeitenden Naßbeizmaschine nach E. RIEHM. *a* Vorratsbehälter für Beizmittel; *b* Einschütttrichter für Getreide; *c* Beizbehälter; *d* Überlauf; *e* Sieb; *f* Transportschnecke; *g* Gefäß für überlaufende Beizflüssigkeit; *h* Gefäß oder Sack für gebeiztes Saatgut.

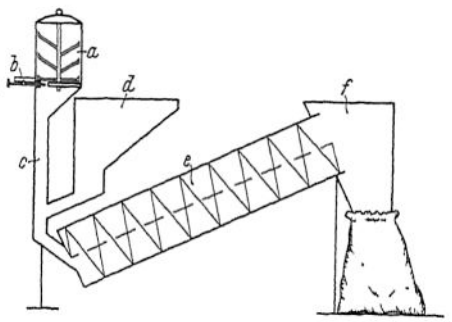


Abb. 78. Schema eines kontinuierlich arbeitenden Trockenbeizapparates. *a* Vorratsbehälter mit Rührwerk für Beizmittel; *b* Skala mit Regulierung der Beizmittelzufuhr; *c* Zuführung der Beizmittel; *d* Einschütttrichter für Getreide; *e* Mischbehälter mit Transportschnecke; *f* Auslaufkasten mit Absackvorrichtung.

und die überraschend schnell durchgeführte Ausarbeitung und Vervollkommnung der Trockenbeizmittel haben die Trockenbeizapparate vor den Naßbeizapparaten stark in den Vordergrund gerückt. Auf die einzelnen Systeme der Beizapparate soll hier nicht eingegangen werden. Das Flugblatt Nr. 82 der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT bringt in jährlich erscheinenden Neuauflagen eine gute Übersicht der als brauchbar befundenen Beizgeräte.

g) Vergasungsapparate sind für die Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, von Vorratsschädlingen und von Ungeziefer in gleicher Weise von Bedeutung. In fast allen Fällen handelt es sich um Apparate, in denen die für die Bekämpfung geeigneten Gase erzeugt werden. Als wichtigste Typen lassen sich unterscheiden:

1. Räucherapparate, in denen bestimmte, meist Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd u. s. w. entwickelnde Patronen verbrannt werden. Die Apparate dienen meist zur Vergasung unterirdischer Baue von Nagetieren oder anderen Bodentieren und werden zur Einleitung der Gase auf die Ausgangsöffnungen der Baue direkt aufgesetzt (Abb. 79).

2. Verdampfungsschalen und Verbrennungsschalen, in denen flüssige Mittel verdampft oder feste, meist schwefelhaltige Präparate verbrannt werden. Sie werden in die zu vergasenden Räume eingestellt und entwickeln z. B. zur Be-

kämpfung von Gewächshausschädlingen meist Nicotin, zur Bekämpfung von Wohnungsungeziefer meist Schwefeldioxyd.

3. Generatoren, meist größere, kompliziertere Apparate, die in erster Linie zur Ungezieferbekämpfung in Wohnungen, Lagerhäusern u. s. w. in Frage kommen, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Formaldehyd oder sonstige Gase entwickeln und diese oft durch besondere Zuleitungen in die zu vergasenden Räume einleiten. Zur Erhöhung der Tiefenwirkung, des Durchdringungsvermögens und damit der Wirksamkeit der Gase wird das Vergasungsverfahren gern mit einem Vakuumverfahren kombiniert, in dem die zu entwesenden Räume (Vergasungskammern, Vergasungskessel) vor der Einleitung der Gase bis zu einem starken Unterdruck luftleer gepumpt werden.

III. Übersicht über die Art der wichtigsten chemischen Schädlingsbekämpfungsmittel. Als wichtigste, für die Herstellung chemischer Schädlingsbekämpfungsmittel geeignete Grundstoffe sind zu nennen:

Anorganische Stoffe: Arsenverbindungen des Calciums, Bleis, Kupfers (insbesondere als Kupferacetatarsenit), Natriums und Kaliums (Bd. **I**, 588ff.); Fluorverbindungen (insbesondere Natriumfluorid, Bd. **V**, 409, und Natriumsilicofluorid, Bd. **IV**; 74, **V**, 412); Kupferverbindungen (insbesondere Kupfersulfat, Kupfercarbonat, Kupferverbindungen der Kupferkalkbrühe, Bd. **VII**, 233ff.); Schwefelverbindungen (insbesondere Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Polysulfide); Quecksilberverbindungen (Quecksilberchlorid und organische Quecksilberverbindungen, Bd. **VIII**, 621); Phosphor (Bd. **VIII**, 359); Bariumverbindungen (insbesondere Bariumchlorid und Bariumcarbonat, Bd. **II**, 105, 106); Calciumhydroxyd, bestimmte Düngemittel (wie Kainit, Bd. **VI**, 322; Thomasmehl, Bd. **IV**, 54; Kalkstickstoff, Bd. **III**, 1) u. s. w.

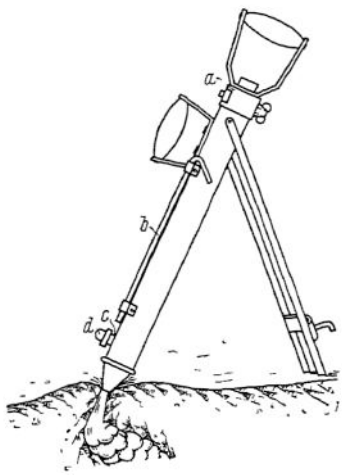


Abb. 79. Räucherapparat Hora von DREYER & Co., Frankfurt a. M.

Organische Stoffe: Kohlenoxyd (Bd. **VI**, 584) und Kohlendioxyd (Bd. **VI**, 588), Schwefelkohlenstoff (s. d.) und Tetrachlorkohlenstoff (s. d.), Blausäure (Bd. **III**, 476) und blausäurehaltige Verbindungen, Seifen (s. d.) aus pflanzlichen (Cottonölseife) und tierischen Rohstoffen (z. B. Fischölseifen), Formaldehyd (Bd. **V**, 413), Erdöle (Bd. **IV**, 495) sowie Stein- und Braunkohlenteeröle (Bd. **II**, 614) mit ihren verschiedensten Destillations- und Abfallprodukten, Holzteerprodukte (Bd. **VI**, 190), Harzöle (Bd. **VI**, 125) und Harzölseifen, Tieröle (Bd. **VI**, 624), Sulfitcelluloseablaugen (Bd. **VI**, 196) u. s. w.

Pflanzliche Rohstoffe: Viele durch Extraktion aus Pflanzen gewonnene Öle und Alkaloide, insbesondere Nicotin, Quassiin (Bd. **III**, 741), Rotenon (Derriswurzel-Extrakt, Bd. **III**, 716), Pyrethrin (Insektenpulver aus Pyrethrumblüten; Bd. **III**, 728), Saponin (s. d.), Strychnin (s. d.), Veratrin (s. d.), Scillin und Scillitoxin (Meerzwiebelextrakt, Bd. **III**, 717) u. s. w.

Einige dieser Grundstoffe kommen, wie z. B. viele der anorganischen Stoffe, als chemisch reine Verbindungen zur Anwendung; sie sind als solche überall leicht erhältlich und können daher vom Praktiker, oft unter Beifügung irgend welcher Hilfsstoffe, direkt zur Schädlingsbekämpfung benutzt werden. Die meisten der Stoffe erfordern jedoch eine fabrikmäßige Verarbeitung zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, die dann, oft patentamtlich geschützt, als Handelspräparate unter bestimmter Markenbezeichnung vertrieben werden.

IV. Selbstherstellung der wichtigsten Schädlingsbekämpfungsmittel. Vorschriften zur Selbstherstellung chemischer Schädlingsbekämpfungsmittel

(sog. Hausmittel) gibt es in größter Menge und Mannigfaltigkeit. Als wichtigste seien hier nur folgende genannt:

Spritzmittel.

Seifenlösung: $^1/_2-2$ *kg* Schmierseife, 100 *l* Wasser; gegen Blattläuse. Als Seife wird Cottonölseife bevorzugt.

Nicotinseifenlösung: $1-1^1/_2$ *kg* Tabakextrakt (10%ig), $^1/_2-2$ *kg* Schmierseife, 100 *l* Wasser; gegen Blattläuse und andere saugende Pflanzenschädlinge, empfindliche Raupen, Blattwanzen u. s. w.

Nicotinspiritusseifenlösung: 2 *kg* Tabakextrakt (10%ig), $4^1/_2$ *kg* Schmierseife, 4 *l* denat. Spiritus, 100 *l* Wasser; gegen Blutlaus, Schildläuse und Wolläuse (Chermes an Nadelhölzern).

Formalinseifenlösung: 25 cm^3 Formaldehyd (40%ig), 9 cm^3 Seifenspiritus, 1 *l* Wasser; gegen Stechmücken in Kellern.

Petroleumseifenemulsion: 125 *g* Schmierseife in $^1/_2$ *l* Wasser heiß gelöst, mit 2 *l* Petroleum versetzt, mit Blumenspritze durch fortgesetztes Einsaugen und scharfes Wiederausspritzen zu einer gleichmäßigen milchigen Brühe emulgiert, dann 1 *l* heißes Wasser zugesetzt und mit kaltem Wasser auf 100 *l* verdünnt; gegen Blattläuse im Obst- und Feldbau, Schildläuse, Gallmilben u. s. w.

Schwefelkalkbrühe (californische Brühe): Stammlösung: 850 *g* pulverisierten gebrannten Kalk mit 1450 *g* Schwefelblüte trocken gut mischen, mit 10 *l* Wasser versetzen, in eisernem Kessel unter häufigem Umrühren 45′ lang kochen, dann erkalten lassen und vom Bodensatz abgießen. Spritzbrühe für belaubte Pflanzen: 1 Tl. Stammlösung und 35 Tl. Wasser; für unbelaubte Bäume und Sträucher: 1 Tl. Stammlösung und 2 - 5 Tl. Wasser; gegen Spinnmilben, Gallmilben, Schildläuse, Blattfloh- und Blattlauseier sowie gegen verschiedene Pilzkrankheiten unserer Kulturgewächse. (Fertige Schwefelkalkbrühe ist auch im Handel zu beziehen.)

Kupferkalkbrühe (Bordeauxbrühe): 1. Lösung: 1 *kg* Kupfervitriol + 50 *l* Wasser. 2. Lösung: $^1/_2$ *kg* gebrannter Kalk (oder 1,2 – 1,5 *kg* Grubenkalk) + 50 *l* Wasser. Spritzfertige Brühe: Lösung 1 langsam und unter Umrühren in Lösung 2 gießen; gegen verschiedene pilzliche Schädlinge (falscher Mehltau, Septoria, Rostpilze, roter Brenner u. s. w.), Kombination mit Arsensalzen möglich

Kupfersodabrühe (Burgunderbrühe): Lösung 1: 1 *kg* Kupfersulfat + 50 *l* Wasser. Lösung 2: 1 2 *kg* kryst. Soda (oder 425 *g* calc. Soda) + 50 *l* Wasser. Spritzfertige Brühe: Lösung 1 zu Lösung 2 gießen. Anwendung wie Kupferkalkbrühe, jedoch ist Kombination mit Arsensalzen nicht möglich.

DUFOURsches Mittel: $1-1^1/_2$ *kg* frisches dalmatinisches Insektenpulver, 3 *kg* Schmierseife, 100 *l* Wasser; gegen Raupen, Blattwanzen, Zikaden u. s. w.

Chlorbariumlösung: 2 – 5 *kg* Chlorbarium, 2 *kg* Melasse, 100 *l* Wasser; gegen Blattwespenlarven, Raupen, Käfer, besonders im Rübenbau.

Arsenkupferkalkbrühe: Lösung 1: 1 *kg* Kupfersulfat + 50 *l* Wasser. Lösung 2: 100 *g* eines Schweinfurtergrünpräparates (vgl. S. 145) + $1^1/_4$ *kg* Grubenkalk (Speckkalk) + 50 *l* Wasser. Spritzfertige Brühe: Lösung 1 unter Umrühren langsam in Lösung 2 gießen; gegen verschiedene pilzliche Schädlinge und Insekten mit beißenden Mundwerkzeugen.

Arsenschwefelkalkbrühe: 2 *l* Schwefelkalkbrühe (20° *Bé*) in 100 *l* Wasser verrühren; 2 *kg* Bleiarseniatpaste oder 1 *kg* Bleiarseniatpulver oder 400 *g* Calciumarseniat in wenig Wasser aufschwemmen und der Schwefelkalkbrühe zusetzen; gegen verschiedene pilzliche Schädlinge und Insekten mit beißenden Mundwerkzeugen.

Stäubemittel.

Schwefel (rein oder zu gleichen Teilen mit Kalk oder Kaolin gemischt) gegen Mehltaupilze.

Pyrethrum (dalmatinisches Insektenpulver) gegen Hausungeziefer.

Nicotinsulfat + Kaolin oder luftgelöschter Kalk gegen Blattläuse.

Schwefel + Bleiarseniat + Tabakstaub (8:1:1), in den Vereinigten Staaten gegen Mehltaupilze und beißende und saugende Insekten empfohlen.

Räuchermittel.

Tabakpulver (2 *g* je 1 m^3 Luftraum) mit glimmender Flamme verbrennen; gegen tierische Gewächshausschädlinge.

Tabakextrakt (z. B. 5 cm^3 eines 40%igen Extraktes je 10 m^3 Luftraum) in offenen Schalen verdampfen; gegen tierische Gewächshausschädlinge.

Schwefel oder Schwefelblumen (4 – 8 *g* je 1 m^3) verbrennen; gegen Fliegen in Ställen, Stechmücken in Kellern, Wanzen, Flöhe u. s. w.

Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff gegen Bodenschädlinge: 40 – 50 cm^3 CS_2 auf 1 m^2 Bodenfläche in 6 – 8 Löchern je 1 m^2 nicht tiefer als 15 *cm* in den Boden bringen; Gegen Vorratsschädlinge: 50 cm^3 CS_2 auf 1 m^3 Luftraum zum Verdunsten aufstellen. Raum 10^h geschlossen halten; zur Bodendesinfektion im Gewächshaus: als Schwefelkohlenstoff-Sapikat-Gemisch: 500 cm^3 CS_2 + 125 cm^3 Sapikat (s. d. S. 144) + 3 *l* Wasser je 1 m^2.

Blausäure (Zyklon s. S. 148): schnellste und sicherste Vergasung, für deren Durchführung wegen der damit verbundenen Lebensgefahr in Deutschland eine besondere staatliche Genehmigung notwendig ist. Die Genehmigung ist bisher einer Reihe von Firmen erteilt worden, so z. B. den in Deutschland Zyklon vertreibenden Firmen. Verwendung in erster Linie gegen Vorrats- und Wirtschaftsschädlinge. Blausäure kommt auch in Form des Cyanogases (Calciumcyanid) in Gewächshäusern zur Anwendung, für die besondere Erleichterungen gewährt sind.

Streichmittel.

Raupenleime: Stärke und Dauer der Klebkraft eines Raupenleimes hängen außer von den Rohstoffen noch von der Art der Herstellung (z. B. von der Stärke und Dauer der Erhitzung) ab. Die von den einzelnen Herstellern benutzten Vorschriften für die Auswahl der zu verwendenden

Rohstoffe sowie über die Art der technischen Herstellung sind nicht bekannt. Es ist daher erklärlich, daß zahlreiche der in der Literatur aufgeführten Raupenleim-Rezepte keine sichere Gewähr geben konnen für die Herstellung eines Raupenleimes, der den besten Handelspräparaten gleichkommt. Man kann aus diesem Grunde auch nur sagen, daß zur Herstellung von hellem Raupenleim einerseits Kolophonium, Fichtenharz, venezianischer Terpentin u. s w., andererseits Ricinusöl, Stearinöl, Rüböl oder andere nicht oder nur wenig trocknende Öle als Rohstoffe in Frage kommen, denen zur Erreichung guter Streichfähigkeit je nach dem Grad der Eindickung (durch Zusammenschmelzen und Erhitzen) Bienenwachs oder Schweineschmalz noch beigegeben werden können. Schnell trocknende Öle, wie Leinöl oder gar Leinölfirnis, sind zu vermeiden.

Fliegenleim: 2 Tl. Kolophonium und 1 Tl. venezianischer Terpentin und 1 Tl. Rüböl werden zusammengeschmolzen; 3 Tl. dieser Mischung werden mit 1 Tl. dickem Rübensirup versetzt.

Ködermittel.

Flüssige Arsenköder: 20–50 *g* Natriumarseniat, 300–500 *g* Rohzucker, 10 *l* Wasser. Der flüssige Giftköder wird zur Anlockung und Abtötung leckender Insekten (Kirschfliege, Rübenfliege u. s. w.) auf die bedrohten Pflanzen oder bei arsenempfindlichen Pflanzen auf einzelne Teile derselben (bei Obstbäumen: einzelne Zweige, bei Rüben: jede 5. Drillreihe) verspritzt.

Flüssiger Fluorköder: 40 *g* Fluornatrium oder Kieselfluornatrium, 300–500 *g* Rohzucker, 10 *l* Wasser. Anwendung wie beim flüssigen Arsenköder.

Fester Arsenköder: 6 *kg* Weizenkleie werden mit $^1/_4$ *kg* Schweinfurtergrün gut gemischt und mit 3 *l* Wasser gleichmäßig durchfeuchtet. Breitwürfig ausstreuen am Abend gegen Tipula-Larven und Schnecken. Die Menge reicht für einen Morgen Land. – Als Arsen-Haferflockenköder (Ersatz der Kleie durch Haferflocken) findet der Köder gegen Kellerasseln in Gewächshäusern Verwendung. – Mit Zusatz von Melasse und zerschnittenen Citronen ist der Köder (statt Kleie auch zerkleinerte natürliche Nahrung) gegen Erdraupen und Drahtwürmer verwendet worden.

Fester Fluorköder: 6 *kg* Kleie, 120–250 *g* Fluornatrium oder Kieselfluornatrium, 3 *l* Wasser. Anwendung wie beim festen Arsenköder.

Giftfreier Ameisenköder: 1 Tl. 10%ige Pottaschelösung, 1 Tl. Honig. Schwamm mit Köder tränken und in durchlöcherter Blechbüchse (Schuhwichsdose, Konservenbüchse) auslegen. – Wird als Köder nur Honigwasser benutzt, so sind die in den Schwamm eingekrochenen Ameisen durch Tauchen des Schwammes in heißes Wasser täglich zu vernichten.

Ameisen-Giftköder: Zu 120 *g* Sirup (Kunsthonig oder Zuckerwasser) füge man 0,125 bis 0,250 *g* arsenige Säure (weißen Arsenik) oder 3 *g* Chloralhydrat oder 0,5 *g* Brechweinstein oder 1 *g* Bleiarseniat. Anwendung wie beim gifttreien Ameisenköder.

Fliegenköder: 15 Tl. Formaldehyd (40%), 20 Tl. Milch oder Bier, 65 Tl. Wasser; gegen Fliegen im Haus.

Küchenschaben-Auslegeköder: 2 Tl. feingepulverter Borax, 1 Tl. Salicylsäure, 9 Tl. Erbsenbrei mit etwas Zusatz von Fett und Bier; gegen Küchenschaben, Hausgrillen u. s. w.

Küchenschaben-Streuköder: Ausstreuen von Hefe + Zucker, Borax + Mehl (1 : 1), Borax + Zucker (1 : 1), Schweinfurtergrün + Zucker; gegen Küchenschaben, Hausgrillen u. s. w.

Strychningetreide: 50 *kg* Rollhafer oder Weizen werden mit einer Lösung von 500 *g* Strychninnitrat auf 40 *l* heißem Wasser und Fuchsinzusatz bis zum völligen Aufsaugen gut durchgeschaufelt, dann getrocknet; gegen Nagetiere, insbesondere Ratten, Feldmaus, Hausmaus.

Bariumcarbonatbrot: 80 Tl. Weizenmehl und 20 Tl. gefälltes Bariumcarbonat sorgfältig mischen, mit etwas Wasser und Hefe zu einem gleichmäßigen Teig kneten. Nach dem Aufgehen wird dieser zu flachen Kuchen ausgerollt und ziemlich scharf gebacken Kuchen trocknet in kurzer Zeit und läßt sich in haselnußgroße Stücke zerschlagen, die, mit Magermilch eingeweicht, ausgelegt werden; gegen Feldmäuse, Ratten.

Bariumcarbonatpillen: Bariumcarbonat wird im Verhältnis von 1 : 4, wenn nötig unter Beifügung von Wasser, mit Nahrungsmitteln (Bücklingen, Hafer, Roggen oder Roggenmehl, Erbsenbrei, Schabefleisch) zu einer teigartigen Masse vermengt, zu kleinen Pillen gedreht und ausgelegt; gegen Ratten, Mäuse.

Phosphorpaste, Phosphorlatwerge: *a)* 600 Tl. Wasser und 20 Tl. gelben Phosphor in einer Flasche im Wasserbade vorsichtig erhitzen, bis Phosphor eben schmilzt. Flasche schließen; mit wollenem Tuch umwickeln und bis zum Erkalten schütteln, bis Phosphor in sehr feiner Verteilung erstarrt ist. Nach Erkalten 400 Tl. Mehl und 0,5 Tl. Anisöl zusetzen und gut mischen. – *b)* 500 Tl. Wasser + 20 Tl. gelben Phosphor + 80 Tl. Hammeltalg + 40 Tl. Borax im Wasserbade vorsichtig bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmen, dann 350 Tl. Mehl und 10 Tl. Beinschwarz sowie etwas Sirup der Mischung zurühren. Phosphorpaste auf Brot, gekochte Kartoffeln, Fleisch oder Fisch aufstreichen und auslegen.

Phosphorsirup: 5 *g* Phosphor und 19 *g* weißer Sirup werden unter Erhitzen geschmolzen und 1 *g* Talkum zugesetzt. Der Sirup hält sich. Zur Herstellung des Phosphorbreies werden 25 *g* des Sirups mit 10 *g* Schmalz, 50 *g* Mehl und 45 cm^3 Wasser zu einer salbenartigen Masse gut verrieben und mit 10 Tropfen Anisöl versetzt. Der Brei wird, mit Nahrungsmitteln vermischt, ausgelegt.

Arsen-Rattenköder: Arsenik mit etwas Wasser zu Brei verrühren, mit Fleisch- oder Fischresten, Mehl oder Talg, unter Zusatz von Anisöl oder Sirup gut mischen und durch Zusatz von Kohlepulver schwarz färben.

Arsenikweizen: Quellen von Weizen in 10%iger Kaliumarseniatlösung unter Zusatz eines Farbstoffes; gegen Nagetiere.

Meerzwiebelpräparate: *a)* 500 Tl. frische rote Meerzwiebel zu einem Brei zerreiben, 250 Tl. Mehl, 250 Tl. Fett, etwas Salicyl- oder Borsäure und ein wenig Anisöl oder Anisölpulver zufügen. Mischung behalt, in Blechbüchsen gefüllt und mit Talg übergossen, längere Zeit ihre Wirksamkeit.

– *b)* 500 Tl. Milch, 250 Tl. Mehl, 50 Tl. Talg und 5 Tl. Kochsalz zusammen verrühren und etwa 20' im Wasserbade erhitzen; der halb erkalteten Masse werden 200 Tl. frisch zerriebene rote Meerzwiebel hinzugefügt. – *c)* Feingehackte, frische rote Meerzwiebelkerne mit Fleisch, Wurstmasse und Mehl zu kleinen Klößchen verarbeiten und mit Speck oder Fett anbraten oder mit Hafermehl und Zucker in zerlassenem Schmalz zu einem Teig mischen. Anwendung gegen Ratten und Hausmause.

V. Im Handel befindliche Schädlingsbekämpfungsmittel. Sämtliche im Handel befindliche Schädlingsbekämpfungsmittel zu erfassen, ist wegen der großen Zahl und ihres ständigen Wechsels kaum möglich. Trotzdem ist versucht worden, die bekannteren und insbesondere die für Deutschland wichtigeren handelsmäßig vertriebenen Pflanzenschutzmittel in folgendem Verzeichnis zusammenzustellen, soweit ihre wirksamen Bestandteile von den Herstellern mitgeteilt wurden oder auf Grund von Literaturangaben (L) genauer bekannt waren. Die amtlich geprüften Mittel sind durch * besonders gekennzeichnet. Bei jedem der im Verzeichnis aufgeführten Mittel sind nach dem Namen des Mittels die herstellende Firma, gegebenenfalls die den alleinigen Vertrieb besorgende Firma, die wirksamen Bestandteile des Mittels, die Art des Verfahrens und die Möglichkeit der Anwendung der Reihe nach aufgeführt.

Die Patente sind in der ausführlichen Arbeit von E. PANNEWITZ: Systematik und Methodik der Schädlingsbekämpfungsmittel mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur (Zeitschr. für Desinfektion, **1929**) angeführt. Eine ausführliche Zusammenstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln ohne Berücksichtigung der erteilten Patente bringt auch J. WILHELMI: Übersicht über die deutschen Firmen zur Bekämpfung der Gesundheitsschädlinge, betrifft Apparate, Mittel, Verfahren und Anschauungsmaterial, größere Betriebe und wirtschaftliche Vereinigungen (Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, E. V., 2. Beiheft, Berlin-Dahlen, 1926).

*Abavit B (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Quecksilbersalze (6,7% *Hg*); Trockenbeize. Gegen Pilzschädlinge an Saatgetreide.

Abis (N. V. ABIS-MYTER AFDOENDE BESTRIJDING VAN INSECTENSCHADE, Amsterdam): Petroleumpräparat; Versprühen; Fliegen, Mücken.

*Acarin (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Nicotin, Schwefel; Verspritzen; Spinnmilben.

Aerial-Sulphur (CRAVEN & CO., Evesham): Schwefel; Verstäuben; Mehltaupilze.

Aetox s. T-Gas.

*Agral-Kohlkragen (A. F. MALCHOW A. G., Staßfurt-Leopoldshall): mit Teerölen getrankte Pappschirme; um Pflänzlinge umlegen; Kohlfliege (Verhinderung der Eiablage).

Agrisol (SOLIGNUM LTD., London S. E. 1): Teeröle und Zusatzstoffe; Verspritzen; Winterspritzung im Obstbau.

Albatol (FABRIK CHEM.-PHARM. PRODUKTE A. SCHOLTZ, Hamburg): Fluorpräparat (L); Verstäuben; Küchenschaben.

Albatot (A. SCHOLTZ, Hamburg 19): s. Salforkose-Streupulver „Albatot".

Allizol (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Sirup enthaltender Arsenköder; Auslegen; Ameisen.

Alpha-Obstbaumcarbolineum (DR. W. LEONHARDT, Hamburg): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Amberene (CRAVEN & CO., Evesham): Polysulfide; Verspritzen; Stachelbeermehltau.

Ameisex (J. KRAKAUER, Berlin-Schöneberg): Ätherische Öle, Anilin, Alkohol; Verspritzen; Ameisen.

Amonil (KRAUSZ-MOSKOVITS, Budapest): 53% Schwefel in kolloidaler Form; Verspritzen; Mehltaupilze.

Amortin A (AMORTIN-LABOR. F. SCHÄDLINGSBEK. E. RIESS, Erfurt): Steinkohlenteeröl-Destillationsprodukte; Verspritzen, Viehwäsche; Wohnungsungeziefer, Viehungeziefer. – Amortin B: Steinkohlenteeröldestillationsprodukte; Verspritzen; Blattläuse und andere weichhäutige Insekten. – Amortin-Würfel: Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

Antimusol III (MENCKE, Berlin-Halensee): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

Antinonnin (*I. G.*): Dinitro-o-kresol; Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau gegen tierische Schädlinge; Hausschwamm.

Antiparasit (CONSIGLIO PROV DELL'ECONOMIA, Trento): Pyridin, Öle u. s. w.; Verspritzen; Blattläuse und andere weichhäutige Insekten.

Antirattot (CHEM. LABORATORIUM, Kitzingen a. M.): Rattenpestbakterienkultur (L); Auslegen mit Köder; Ratten.

*Antisekt (M. WAGNERS CHEM. FABRIK, Leipzig): Pflanzenextrakte (Pyrethrum?), Kohlenwasserstoffe, Lösungsmittel; Versprühen; Fliegen, Mücken.

Apheto-Hundebad und Streupulver (EFEKA NEOPHARM A. G., Hannover): Kohlenwasserstoffe, Seife; Waschen, Einpudern; Ungeziefer an Hunden.

Aphikrimp (N. V. UTRECHTsche ASPHALTFABRIK, Utrecht): Nicotin (?); Verspritzen; Blattläuse.

Aphinol (H. SCHENK & Co., Zürich-Wollishofen): Nicotin; Verspritzen; Blattläuse, Mottenschildläuse, Thrips.

*Aphisan (CHEM. FABRIK DR. REISS, Heidelberg): Nicotin (L); Verspritzen; Blattläuse.

*Apis-Flyfall (APIS-WERK, Namslau): Pyrethrum, Kohlenwasserstoffe; Versprühen; Wohnungsungeziefer: Fliegen, Mücken, Wanzen, Schaben.

A. P. S. 1918: Ammoniumpolysulfide; Verspritzen; wie Schwefelkalkbrühe (s. d.).

Araba-Raupenleim (ARA-WERKE, Würzburg): Raupenleim (s. d.).

Arbit (J. WENDTLAND NACHF. O. BUSCH, Kolberg): Wildverbißmittel (s. d.).

Arbocol-Raupenleim (*I. G.*): s. Raupenleim.

Arbolineum (CHEM. FABRIK L. WEBEL, Mainz): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Arborol (*Verein*): Obstbaumcarbolineum aus Braunkohlenteeröl (s. Obstbaumcarbolineum).

Arbosan (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Ardit (KRAUSZ-MOSKOVITS, Budapest): Obstbaumcarbolineumartiges Präparat (s. d.); Verspritzen; Kleeseide.

Areginal (*I. G.*): Leicht verdampfende esterartige Verbindung (nach Lit.: Chlorkohlenstoffverbindung); Verdampfen; Speicher- und Vorratschädlinge.

Arsen-Coelestina (CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim a. Rh.): Arsen-Kupfer-Präparat; Verspritzen (ohne Kalk); beißende Insekten, Pilzkrankheiten Peronospora, Schorf u. s. w.

Arsenfluid (DR. W. LEONHARDT, Hamburg): Kolloidales Bleiarseniat; Verspritzen; beißende Insekten.

Arseniato di piombo colloidale (S. A. MONTECATINI, Roma): Bleiarseniat (s. d.); Verspritzen; beißende Insekten.

*Arsen-Kupfer-Staubmittel „Hinsberg 1922" (O. HINSBERG, Nackenheim a. Rh.): Arsen-Kupfer-Verbindung; Verstäuben; beißende Insekten.

*Arsen-Spritzmittel Spieß (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Neutrales tertiäres Calciumarseniat, kombinierbar mit Kupfer-Kalk-, Schwefel-Kalk- und Nicotinbrühe; Verspritzen; beißende Insekten.

*Arsenstäubemittel „Hercynia" (GEBR. BORCHERS A. G., Goslar a. H.): Calciumarseniat; Verstäuben; beißende Insekten. — Arsenzusatzmittel „Hercynia B": Calciumarseniat (als Zusatz zur Kupfer-Kalk-Brühe); Verspritzen; beißende Insekten.

*Arsenverstäubungsmittel Mainz (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Arseniat; Verstäuben; beißende Insekten.

Arsenverstäubungsmittel Spieß (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Calciumarseniat; Verstäuben; beißende Insekten.

Arsokoll (ODERBERGER CHEM. WERK, Neu-Oderberg): 55% kolloidales Bleiarseniat; Verspritzen; beißende Insekten.

*Arsotax (*Heyden*): Arsenpräparat, kolloidale Kupferverbindung; Verstäuben; beißende Insekten, Pilzkrankheiten, Schorf.

Arsukal (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Arsenkupferkalkpulver; Verspritzen; beißende Insekten, Schorf, Peronospora.

Arzola (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PROD. A. G., Ujpest): Calciumarseniat (45% As_2O_5); Verspritzen; beißende Insekten.

Arzopac (KRAUSZ-MOSKOVITS, Budapest): unlösliche Kupferverbindung (12,1% *Cu*, 12,3% *As*); *Ung. P.* 97883 und 100360; Saatgut-Trockenbeize; Steinbrand, Fusarium.

Asulin (DTSCH. DESINFEKTIONSDIENST, Berlin-Lichterfelde): Schwefelkohlenstoffpräparat; Vergasen durch Verbrennen; Raumentwesung; Ungeziefer.

*Atlas-Fluid (A. PLÖTTNER, Zeitz): Pyrethrum, Kohlenwasserstoffe; Versprühen; Fliegen, Mücken, Wanzen.

Aulin (*Boehringer*): Bisäthylxanthogen, Erdnußöl, Tetralin; Einreiben, Pinseln; Läuse, Krätzmilbe, Räude, Blutlaus.

Autan-Verfahren (*I. G.*) s. Bd. **III**, 593: Vergasen; Raumdesinfektion.

Autoshreds (W. DARLINGTON & SONS LTD., Hackney, London E. S.): Nicotin; Räuchern; tierische Gewächshausschädlinge (Blattläuse, Thrips, Aleurodiden).

Azol (S. A. CAFFARO, Brescia): Calciumarseniat (s. d.): Verspritzen; beißende Insekten.

*Bafum (F. CHRISTLIEB & Co., Hamburg; CHEM. FABR. KABAN, Hamburg-Wandsbeck): Meerzwiebel (L); Auslegen; Ratten.

Ballistol-Klever (CHEM. FAB. F. W. KLEVER, Köln): s. Neo-Ballistol.

Barol (CHEM. FABRIK H. NÖRDLINGER, Flörsheim a. M.): Kupferhaltiges Carbolineum (L); Verspritzen; Hausungeziefer

Baumteer (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; H. NÖRDLINGER, Flörsheim a. M.; W. TELLER, Magdeburg; R. AVENARIUS & Co., Stuttgart; F. SCHACHT, Braunschweig): Säurefreier Steinkohlenteer; Verstreichen; Wundverschluß im Obstbau.

Baumwachs (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; L. MEYER, Mainz; R. AVENARIUS & Co., Stuttgart; O. HINSBERG, Nackenheim a. Rh.; PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg; W. TELLER, Magdeburg; O. STÄHLER, Erbach): Neutrale Harze, Wachse, Öle; Verstreichen; Wundverschluß (auch bei Veredlungen) im Obstbau.

Baumwachs Mainz (CHEM. FABR. L. MEYER, Mainz): s. Baumwachs.

Beerso (C. F. BEER SOHNE, Köln): Obstbaumcarbolineum (s. d.). — Beersolin: Teerölseifenlösung; Aufwaschen; Haus- und Stalldesinfektion. — Beerysol: Kresol-Seifenlösung; Aufwaschen; Hausdesinfektion.

Belumnite (CRAVEN & Co., Evesham): 2% Nicotin; Verstäuben; Blattläuse.

*Betanal-naß (CHEM. FABR. L. MEYER, Mainz): 5,5% $HgCl_2$, 30% Phenol in verdünntem Alkohol; Naßbeize; Phoma betae an Rübensaatgut. – Betanal-trocken: Quecksilber- und Arsenverbindung; Trockenbeize; Phoma betae an Rübensaatgut.

*Bigriol (KRAUSZ MOSKOVITS, Budapest): Kupfer-Quecksilber-Präparat 23% *Cu*, 2% *Hg* als $KCl \cdot HgCl_2$); *Ung. P.* 94585; Saatgut-Naßbeize (Schnellbeize); Weizensteinbrand. – Bigriol A (21,5% $CuSO_4$, 3% *Hg*); Saatgut-Naßbeize für KÜHNE-GROFSchen Schnellbeizapparat; Pilzschädlinge an Saatgetreide; *Ung. P.* 94585.

Blarsenat (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Di- und Tribleiarseniat (s. Bleiarseniat).

Blatticid (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Kieselfluornatrium-Köder; Verstäuben; Küchenschaben.

Blattlausmittel C. F. S. (DR. H. STOLZENBERG, Hamburg): Nicotin, Haft- und Benetzungsmittel; Verspritzen; Blattläuse.

Blatton (DTSCH. DESINFEKTIONSDIENST, Berlin-Lichterfelde): Pyrethrum, Kohlenwasserstoffe; Versprühen; Hausungeziefer: Fliegen, Mücken, Ameisen, Flöhe, Schaben. – Blatton-Streupulver-Kieselfluornatrium; Ausstreuen; Küchenschaben.

Bleiarsenatspritzmittel „Borchers" (GEBR. BORCHERS A. G., Goslar): Bleiarseniat (s. d.).

Bleiarseniat (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; CHEM. FABRIK BILLWÄRDER, Hamburg-Billbrock; GEBR. BORCHERS, Goslar; PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg; C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Meist Dibleiarseniat in Pulver- oder Pastenform; Verspritzen; beißende Insekten im Obstbau.

*Blitol s. Perrit.

Blutlausmittel C. F. S. (DR. H. STOLZENBERG, Hamburg): Nicotin, Haft- und Benetzungsmittel; Pinseln, Verspritzen; Blutlaus.

*Blutlausmittel „Heyden" (*Heyden*): Seife mit fettaromatischem Alkohol; Pinseln; Blutlaus.

Blutlaustod I (GEWERKSCHAFT M. STINNES, Essen): Kohlenwasserstoffe aus Urteer; Verspritzen; Blatt-, Blut- und Schildläuse.

Boh-Nit (A. O. SCHMIDT, Berlin): Meerzwiebel, Alkaloidzusatz, Lockspeise; Auslegen; Ratten, Mäuse. – *Boh-No: Flüchtige Kohlenwasserstoffe, Phenole, Campher u. s. w; Versprühen (besonderer Apparat); Wohnungsungeziefer.

Bol-Ka (GROSS, BUZETTI & CO, Wien): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Bordola-Paste (DUPRÉ G. M. B. H, Köln-Kalk): Basisches Kupfersulfat in gelatinöser Form; Verspritzen; Kiefernschütte, Phytophthora.

Bouisol Colloidal (Bordeaux mixture) (CRAVEN & CO., Evesham): Kolloidale Kupferkalkbrühe; Verspritzen; Schorf, Peronospora u. s. w.

Brunonia-Raupenleim (F. SCHACHT G. M. B. H., Braunschweig): s. Raupenleim.

Calcid (*I. G.* bzw. DEUTSCHE GES. FÜR SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG, Frankfurt a. M.): 88–90% Calciumcyanid; Vergasen durch Ausstreuen und Verdampfenlassen, entwickelt durch feuchte Luft *HCN*; Citrusschädlinge (Baumbegasung), höhlenbewohnende Nagetiere in ihren Bauen.

Calciumarseniat (GEBR. BORCHERS, Goslar; CHEM. FABRIK BILLWÄRDER, Hamburg-Billbrock; SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; GÜTTLER & CO., Hamburg; PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Meist Tricalciumarseniat; Verspritzen (als Arsen-Schwefelkalkbrühe) oder Verstäuben; beißende Insekten im Obst-, Wein-, Forst- und Feldbau.

*Calciumcyanid s. Cyanogas.

Caporit (*I. G.*): Unterchlorigsaures Calcium (Bd. **III**, 44, 46, etwa 75% wirksames Chlor); Aufwaschen; Desinfektion, Desodorisierung.

Capriol-Atarost (ATAROST G. M. B. H., Rostock); Cupriacetonaphthol (L.); Verspritzen; Läuse, Flöhe, Wanzen.

Capsigo (CRAVEN & CO., Evesham): 3% Nicotin; Verstäuben; Blattwanzen.

Capsokrimp (N. V. UTRECHTSCHE ASPHALTFABRIK, Utrecht): s. Obstbaumcarbolineum.

Carbo Craven Winter Wash (CRAVEN & CO., Evesham): Teeröle (ähnlich Obstbaumcarbolineum); Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau.

Carbokrimp (THE CARBOKRIMP MANUF. AND TRADING CO., London): Teeröle (ähnlich Obstbaumcarbolineum); Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau.

Carbokrimp (N. V. UTRECHTSCHE ASPHALTFABRIK, Utrecht): s Obstbaumcarbolineum.

Casit (CHEM. FABR. L. MEYER, Mainz): Teerverbindung; Verstäuben; Erdflöhe, Schnecken.

Ca-We-Go Traps (CRAVEN & CO., Evesham): Madenfallen.

Cellocresol (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Kresolseifenähnliches Produkt; Viehwäsche; Ungeziefer am Hausvieh.

*Ceresan (*I. G.*): Quecksilberverbindung der Benzolreihe mit geringem Quecksilbergehalt; Trockenbeize; Pilzliche Schädlinge an Roggen, Weizen, Gerste, Hafer.

Certan (*I. G.*): Aromatische und mehrkernige organische Verbindung, wasserlöslich (nach Literatur: Ketone in alkoholischer Lösung); Verspritzen; Ungeziefer im Haus und an Haustieren.

Cheimakrimp (N. V. UTRECHTSCHE ASPHALTFABRIK, Utrecht): s. Raupenleim.

Citocid-Patronen (O. HINSBERG, Nackenheim): Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff erzeugend; Räuchern durch Verbrennen der Patronen; Nagetiere (Feld-, Wühlmäuse u. s. w.) in ihren Bauen.

Coelestina (CHEM. FABR. HINSBERG, Nackenheim): Kupferverbindung; Verspritzen (ohne Kalk); Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

*Coronal-Fluid (O. G. KRANZ, Berlin-Pankow): Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Petroleumbasis) (L); Versprühen; Hausungeziefer.

*Cosan (RIEDEL – E. DE HAEN, Seelze): Schwefel; Verspritzen; Mehltaupilze.

Cottonölschmierseife (BECHTHOLD & FÖRSTER, Weinheim i. B.; BINDER & KETELS A. G., Stuttgart-Untertürkheim; P. CREMER, Düsseldorf-Heerdt; E. HIRTLER, Heitersheim i. B.; L. WEBEL,

Bechtolsheim a. Rh.): Verseifte Öle aus Baumwollsamen; Verspritzen; Blattläuse, Botrytis; als Zusatz zu Spritzbrühen zur Erhöhung der Benetzungsfähigkeit. (Wegen gleichbleibender Zusammensetzung vor anderen Schmierseifen für Pflanzenschutzzwecke bevorzugt.)

Cuprex (*Merck*): s. Bd. **III**, 467; Einreiben, Pinseln; Kopf-, Filz- und Kleiderläuse des Menschen mit Brut; Ungeziefer an Vieh; Blutlaus, Schildläuse.

*Cuprodyl (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Kupferarsenverbindung; Verstäuben; beißende Insekten (Rübenaaskäfer u. s. w.).

Cupryl-Powder (CRAVEN & Co., Evesham): Kupferoxydhydrat; Verstäuben; Pilzkrankheiten.

Cupulvit (CHEM. FABR. L. MEYER, Mainz): Kupferverbindung; Verstäuben; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf.

*Cusarsen (*Merck*): 20% Calciumarseniat, Kupferverbindung; Verstäuben; beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

Cusisa 1926 (*Merck*): Kupferverbindung; Verstäuben; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

Cusol (KRAUSZ-MOSKOVITS, Budapest): Kupfer-Schwefel-Präparat (17,8% *Cu* + 25% *S*); Verspritzen; Pilzkrankheiten im Obst- und Weinbau.

Cutralin (*I. G.*): Mischung von Thioäthern mit hydroaromatischen Ketonen; Verstäuben; Ungeziefer, besonders an Geflügel

*Cyanogas (AMERICAN CYANAMID Co., New York; DEUTSCHE GES. F. SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG, Frankfurt a. M.; HEERDT-LINGLER G. M. B. H., Frankfurt a. M.; TESCH & STABENOW, Hamburg): 40–45% Calciumcyanid; Vergasen durch Ausstreuen und Verdunstenlassen; Tierische Schädlinge in dicht schließenden Gewächshäusern und Kastenbeeten.

Darsin A (KRAUSZ-MOSKOVITS, Budapest): Calciumarseniat (29% *As*); Verspritzen; beißende Insekten, mit Fungiciden (Schwefelkalkbrühe) kombinierbar. Darsin B (Verstäubungsmittel): Calciumarseniat (9% *As*); Verstäuben; beißende Insekten.

Darsulphon (KRAUSZ-MOSKOVITS, Budapest): Calciumarseniat und Schwefel (9% *As*, 52% *S*); Verstäuben; beißende Insekten, Pilzkrankheiten (Mehltau).

Deasyl (DTSCH. MINERALÖL-VERKAUFSVEREIN G. M. B. H., Berlin-Schöneberg): Leichtes Mineralölraffinat, Pyrethrum; Versprühen; Wohnungsungeziefer.

*Dekalit extra (DEUTSCHE HYDRIERWERKE A. G., Rodleben): Klar lösliche, nicotinhaltige Kohlenwasserstoffe; Verspritzen; Blattläuse, Thrips, Spinnmilben, Schildlaus (Larven) im Gewächshaus. – Dekalit F: Kohlenwasserstoffe, Pyrethrum; Versprühen; Fliegen, Stechmücken. – *Dekalit S: Emulgierbare, nicotinhaltige Kohlenwasserstoffe; Verspritzen, Viehwäsche; Blattläuse, Blutlaus, Schildlauslarven, Erdflöhe, Flöhe, Milben.

Delendron (H. FINZELBERG'S NACHF., CHEM. WERKE, Andernach a. Rh.): Kresole; Verspritzen; Wintersprit/mittel im Obstbau.

*Delicia-Gifthafer und Delicia-Giftweizen (E. FREYBERG, CHEM. FABR. DELITIA, Delitzsch): Strychnin; Auslegen; Feldmäuse. – *Delicia Insektenvertilgungsmittel: Petrolartig (L); Versprühen; Fliegen, Stechmücken. – *Delicia-Mäuselatwerge: Phosphor; Auslegen mit Köder; Feldmäuse. – *Delicia-Phosphorlatwerge: Phosphor; Auslegen mit Köder; Ratten. – *Delicia-Rattenpräparat: Meerzwiebel; Auslegen mit Köder; Ratten. – *Delicia-Räucherpatrone: Ausräuchern der Baue; Feldmäuse.

Delma (ARA-WERKE, Würzburg): Pyrethrum; Verstäuben; Blattläuse, Erdflöhe.

Dendrin (R. AVENARIUS & Co., Stuttgart; AVENARIUS-CARBOLINEUM-FABRIKEN, Wien und Berlin-Adlershof): s. Obstbaumcarbolineum.

Dendrosan (K. F. TOLLNER, FABR. PHARM. U. CHEM.-TECHN. PRÄP., Bremen): Salicyl- und Borsäure; Verspritzen, Lehmanstrich; Obstbaumschädlinge.

Dentiol (KRAUSZ-MOSKOVITS, Budapest): Obstbaumcarbolineum (s. d.) mit 3,5% *S*; *Ung. P.* 100 499 und 102 737; Verspritzen; Winterspritzmittel gegen pilzliche und tierische Schädlinge im Obstbau.

Derrisine (COOPER, MCDOUGALL & ROBERTSON LTD., Berkhamsted): Derris; Verspritzen; Blattläuse und andere Insekten.

Destromite (ROBINSON BROS. LTD., West Bromwich, Staffs.): 2–5% Nicotin; Verstäuben; Blattläuse, weichhäutige Insekten.

Detmol-Extrakt (DETMOL G. M. B. H., Berlin-Lichterfelde): Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Petroleumbasis) (L); Verspritzen; Wohnungsungeziefer.

Diametan (*I. G.*): Schwefeldioxyd entwickelndes Vergasungsmittel; Vergasen durch Verbrennen; Wohnungsungeziefer: Wanzen, Flöhe.

Disteltod (STOLTE & CHARLIER, Hamburg): Injektionsapparat für Unkrauttod (s. d.); Distel.

Donatuskörner (ZEITLINGEN, Langenlois): Strychnin; Auslegen; Mäuse.

Drepin (ODERBERGER CHEM. WERK, Neu-Oderberg): Calciumarseniat; Verstäuben; Erdflohkäfer.

Durol (A. PLÖTTNER, Zeitz): Chloräthanverbindung; Ausstreuen und Verdunstenlassen; Motten.

Dusturan I (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): 10% Schweinfurtergrün („Uraniagrün"); Verstäuben; Beißende Forstinsekten. – Dusturan II: 30% Calciumarseniat; Verstäuben; beißende Forstinsekten.

Egit (E. GERLACH, Lübbecke i. W.): Pyrethrum; Versprühen; Fliegen, Mücken u. s. w.

*Eklatin (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg, Vertrieb: GEORG DREYER & Co., Frankfurt am Main): Nitrobenzol; Verstauben; Erdflöhe.

*Elafrosin (*Riedel*-E. DE HAEN, Berlin): Schweinfurtergrünpräparat (s. d.).

Elektoral-Wildverbißsalbe (HUTH & RICHTER, Berlin): Wildverbißmittel (s. d.).

Elosal (*I. G.*): Kolloidales Schwefelpräparat (nach Literatur: harzartiges Phenol-Chlorschwefel-Präparat); Verspritzen, Verstäuben; Mehltaupilze.

Epidal-Gas (A. PLÖTTNER, Zeitz): Schwefelpräparat (in Blechdose); Räuchern durch Verbrennen; Wohnungsungeziefer (Wanzen).

Eradiweed (ROBINSON BROS. LTD., West Bromwich, Staafs.): Arsenigsaures Salz (32% As_2O_3); Versprengen mit Gießkanne; Unkräuter auf Wegen.

Ero-Extrakt (O. RUDOLPH & Co., Berlin): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

*Erysit (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin): Schwefel, Öl, Seife; Verspritzen; Mehltau; Spinnmilben.

*Es hat geschnappt (ANHALT & Co., Koburg; EXTERIKULTUR A. G., Kolberg): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

Esturmit s. DR STURMS Heu- und Sauerwurmmittel.

Eulan s. Motten-Eulan.

Exitus (MARTIN-WERKE, Steele b. Essen): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

*Exodin (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin): Nicotin, Öl, Seife; Verspritzen; Blattläuse, weichhäutige Insekten. – Exodin-Docht: Nicotin; Räuchern durch Verbrennen; tierische Gewächshausschädlinge (Blattläuse, Thrips, Aleurodiden u. s. w.). – Exodin-Räuchertabletten: Nicotin; Räuchern durch Erhitzen; tierische Gewächshausschädlinge.

Fagusol (VEREIN F. CHEM. INDUSTRIE A. G., Frankfurt a. M.): Neutrale Holzteeröle; Aufstreichen; Räude bei Hunden.

Fanal-Durchgasungs-Bomben (FERD. CHRISTLIEB & Co., Hamburg): SO_2-lieferndes Schwefelpräparat; Räuchern durch Verbrennen; Haus- und Speicherschädlinge.

Fehiosin (P. JOPPICH, Ziegenhals): Wildverbißmittel (s. d.).

Finis Murium (CHEM. FABRIK FREIBERG, Delitzsch): Mausetyphus- und Rattenpestbakterien (L); Auslegen mit Köder; Ratten.

Finks Rattenpest (CHEM. BAKTERIOL. LABOR. VON APOTHEKER FINK, Görlitz): Rattenpestbakterienkultur (L); Auslegen mit Köder; Ratten.

Fix-Fertig (CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim): Raupenleim (s. d.)

Flavin (K. FR. TÖLLNER, Bremen): Boro-salicylsäurehaltige Lösung von Pflanzenextrakten (L); Pinseln; Holzwurm.

Flisin (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Kohlenwasserstoffe; Verspruhen; Fliegen, Mücken.

Flit (STANCO INCORPORATED, BAYWAY, New Jersey, U. S. A.; Vertrieb: DTSCH.-AMERIK. PETROLEUM-GES., Hamburg): Erdölderivate, Pyrethrum; Versprühen; Wohnungsungeziefer.

*Floraevit (F. SCHACHT G. M. B. H., Braunschweig): Schwefel, Nicotin, Harzseife; Verpritzen; Blattläuse, Spinnmilben, Thrips, Mehltau.

Floralin (A. GANTER, Staufen, Baden): Nicotin; Verspritzen; Blattläuse, Erdflöhe u. s. w.

Floreat (DR. W. LEONHARDT, Hamburg): Nicotin-Schwefel-Präparat; Verspritzen; Blattläuse, Raupen, Mehltau.

Floria-Insekticid (CHEM. FABRIK H. NOERDLINGER, Flörsheim): Höhere Phenole, Seife (L) Verspritzen; Hausungeziefer. – Floria-Nicotinseife: Nicotin, Seife; Verspritzen; Blattläuse, Afterraupen, Raupen. – Florissol: Nicotin, organische Chlorverbindungen, Seife; Verspritzen; Blattläuse, Blutläuse, Thrips, Zikaden. – Florium-Obstbaumcarbolineum s. Obstbaumcarbolineum.

*Fluidan S (CHEM. FABRIK R. F. MAYER, Hamburg): Nicotin, Ölseife, Spindelöl, Casein-Verspritzen; Blut- und Blattläuse.

Fluor-Präparat (E. FRATZ, Dresden): Fluorverbindungen; Auslegen mit Koder; Ratten, Mäuse, Schaben.

Flurasil (BRANDER FARBWERKE, Brand-Erbisdorf): Kieselflußsaures Natrium, Zuschlagstoffe; Anstrich, Tauchen; Holzschutz, Holzschwammbeseitigung.

Flurschutzapparat (BAYER. LANDESANSTALT FÜR PFLANZENBAU UND PFLANZENSCHUTZ, München): Vergasen durch Abbrennen von Patronen; Feldmaus, Wühlmaus, Ratten in ihren Bauen.

Flux (ANHALTISCHES SERUMINSTITUT G. M. B. H., Dessau): Pyrethrum, Campher, Terpineol; Versprühen; Hausungeziefer: Fliegen, Mücken, Ameisen, Schaben u. s. w.

*Flyfall vgl. Apis-Flyfall.

Fly-Tox (Herst.: REX RESEARCH CORP., Toledo, Ohio, U. S. A.; Vertr.: CHESEBROUGH MANUFACTURING COMPANY, Berlin): Leichte, flüchtige Mineralöle, ätherische Öle, Pflanzenextrakte; Versprühen; Fliegen, Stechmücken, Wohnungsungeziefer.

*Fomak-Verfahren (DTSCH. DESINFEKTIONS-BEDARFS A. G., Berlin-Weißensee): Thymol, Kienöl (nach Lit.: flüchtige Kohlenwasserstoffe); Versprühen mit bes. Apparat; Hausungeziefer: Wanzen, Mücken, Motten, Läuse.

Formaldehyd (HOLZVERKOHLUNGSINDUSTRIE A. G., Konstanz i. B.); Naßbeize, Ausgießen; Haferflugbrand, Bodendesinfektion.

Formit (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): $NaClO_3$; Versprengen; Unkraut auf Wegen u. s. w.

Forstesturmit (*Merck*): 20–30% Calciumarseniat, Haftmittel; Verstäuben; beißende Insekten im Forst.

Forston (SIMON & Co., Stettin): Wildverbißmittel (s. d.).

Forstspritzmittel „Hercyniablei" (GEBR. BORCHERS A. G, Goslar): Bleiarseniat; Verspritzen; beißende Forstinsekten. – Forststäubemittel „Hercynia-Forst": Calciumarseniat; Verstäuben; beißende Forstinsekten. – Forststäubemittel „Hercynit"; Calciumarsenit; Verstäuben; beißende Forstinsekten.

*Franconiagrün (W. SATTLER A. G., Stuttgart): Schweinfurtergrün (s. d.).

Freund Hein (APOTHEKER SCHRÖDER, Leipzig): Mäusetyphusbakterienkultur (L); mit Ködern auslegen; Ratten.

*Fructusgrün (GADEMANN & Co., Schweinfurt): s. Schweinfurtergrün.

*Fumicid (F. SCHACHT G. M. B. H, Braunschweig): Hochkonzentriertes Nicotinpräparat; Räuchern durch Verdampfen; tierische Gewächshausschädlinge.

Fumigating Compound (Liquid and Cake) (G. H. RICHARDS, London S. E. 1): Nicotin; Vergasen durch Verdampfen und Verbrennen; Blattläuse u. s. w. im Gewächshaus.

Fungan (H. SCHENK & Co, Zürich-Wollishofen): Hochkonzentriertes Kupferpräparat + Ölemulsion; Verspritzen; Pilzkrankheiten: Schorf, Peronospora. – Fungit: Schwefelkupferacetat Verstäuben; Mehltaupilze.

*Funguran (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Kupferarsenspritzmittel; Verspritzen; beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Fusicladium, Peronospora.

Fusariol-Trockenbeize (W. C. FIKENTSCHER, Marktredwitz): Quecksilber- und Kupferverbindung; Trockenbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut; Fusarium, Weizensteinbrand.

Fusibar (F. SCHACHT G. M. B H., Braunschweig): Arsen- und Kupferverbindung; Verspritzen; Schorf, Peronospora; beißende Insekten.

Futschikato (O. HINSBERG, Nackenheim): Kalium- und Natriumchlorat; Versprengen mit Gießkanne; Unkraut auf Wegen u. s. w.

*Gastod-Patronen (F. G. SAUER, Augsburg): Kohlenoxyd; Verbrennen in besonderen Räucherapparaten; Vergasen der Baue von Ratten und Mäusen u. s. w.

Gerlachs-Rattenbrocken (E. GERLACH, Lübbecke): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten, Mäuse – Gerline-Ameisentod: Brechweinstein; Ausstreuen (Köder); Ameisen. – Gerline-Insektenpulver: Verstärktes dalmatinisches Insektenpulver; Verstäuben; Wohnungsungeziefer: Flöhe, Wanzen. – Gerline-Schwabentod: Borax; Ausstreuen (Köder): Küchenschaben. – Gerline-Viehwaschseife: Phenol, Teeröl; Viehwäsche; Ungeziefer am Vieh.

*Germisan (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Cyanmercurikresolnatrium (16,1% *Hg*); Naßbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut.

*Gerstenfusariol 157 C (CHEM. FABRIK W. C. FIKENTSCHER, Marktredwitz): Organische Quecksilberverbindung; Naßbeize; Schneeschimmel, Streifenkrankheit der Gerste.

Gesektin (GEHE & Co. A. G., Dresden): Pyrethrum; Verstäuben; Wohnungsungeziefer.

*Giftgetreide (BAYER. LANDESANSTALT FÜR PFLANZENBAU UND PFLANZENSCHUTZ, München): 0,5% Strychningehalt; Auslegen; Feldmäuse.

*Giftkonserve „Rattekal" (E. FREYBERG, CHEM. FABRIK DELITIA, Delitzsch): Phosphor; Auslegen mit Köder; Ratten.

Glückauf-Basilit (Minolith) (GRUBENHOLZIMPRAGNIERUNGS-G. M. B H., Berlin): Fluornatrium, nitrierte Phenole, Chromsalze, Ammoniumsulfat, Chlornatrium; Imprägnieren; Holzkonservierung.

Goldgeist-Block (E. GERLACH, Lübbecke): Schwefel; Vergasen; Hausungeziefer: Wanzen, Flöhe. – Goldgeist, roh: Seife, Hexachlorathan, o-Dichlorbenzol, Naphthalin; Einreiben; Ungeziefer bei Vieh. – Goldgeist, doppelstark: Seife, organisches Kupfersalz, ätherische Öle; Einreiben; Kopfläuse bei Menschen. – Goldgeist-Viehstreupulver: Kresol, o-Dichlorbenzol, Tabak, Pyrethrum; Einstäuben; Stallungeziefer.

*Gralit (*I. G.*): Calciumarseniat (10–20% As_2O_5); Verstäuben; beißende Insekten.

Grodyl (*I. G.*): Höhere Basen der heterocyclischen Reihe; Vergasen; Speicherschädlinge.

*H. & S.-Giftweizen (HARTMANN & SCHAD A. G., Schweinfurt a. M.): Strychnin 0,5%; Auslegen; Feldmäuse.

*Hafer-Tillantin (*I. G.*): Metallfreie organische Sauerstoffverbindung der aromatischen Reihe; Trockenbeize; Haferflugbrand.

*Harsonal (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Pflanzliche Öle; Pinseln; Blutlaus, Schmierläuse.

Harzölseifen (O. HINSBERG, Nackenheim; W. TELLER, Magdeburg; H. NÖRDLINGER, Flörsheim a M. u. s. w.): Verseifte Harzöle; Verspritzen; weichhäutige Insekten.

Haticol (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Harzölseife; Verspritzen; Blattläuse, Raupen, Blutlaus.

Hederich-Kainit (DTSCH. KALISYNDIKAT, Berlin): Chloride und Sulfate von Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium; Ausstreuen; Hederich, Ackersenf und andere Unkräuter, Drahtwürmer, Engerlinge, Schnecken.

Hederich-Vernichtungspulver (C. F. DUVE SOHN, Osterwieck): Eisensulfat; Ausstreuen; Hederich.

Hedit (*I. G.*): Natriumchlorat; Versprengen; Unkräuter auf Wegen u. s. w.

*Hedrinol (VEREIN CHEM. FABRIKEN SILESIA, Saarau): Schwefelsäure, Kupfersulfat; Verspritzen; Hederich, Ackersenf.

Heidin (HEIDE, Sandersleben): Naphthalin (L); Einstreuen; Kleidermotten.

Heparit (KREIDL, HELLER & Co., Wien XXI): Bariumpolysulfide; Verspritzen; wie Schwefelkalkbrühe.

*Hercynia s. Arsenstäubemittel „Hercynia". – Hercynia B s. Arsenzusatzmittel „Hercynia B". – Hercyniablei s. Forstspritzmittel „Hercyniablei. – Hercynia-Forsts. Forststäubemittel „Hercynia-Forst". – Hercynia neutral s. Kupferarsenstaubemittel „Hercynia neutral". – Hercynit s. Forststäubemittel „Hercynit".

Hercynol (GEBR. BORCHERS A. G., Goslar): Schwefelkalkbrühe (s. d.).

Hernisan (*Verein*): Organische kompl. Quecksilberverbindung; Bodendesinfektion; Kohlhernie.

Hestha-Calciumarsenat (CHEM. FABRIK IN BILLWÄRDER, Hamburg-Billbrock): 35–36% Arsentrioxyd; Verstäuben; Kiefernspanner. – Hestha-Kupferspritzmittel: 10% Kupferoxyd; Verspritzen; pilzliche Schädlinge: Schorf, Peronospora. – *Hesthanol: 16% Arsenpentoxyd; Verstäuben;

beißende Insekten. – Hesthanol-Kupfer: 16% Arsenpentoxyd, 11% Kupferoxyd; Verstäuben; beißende Insekten, pilzliche Schädlinge: Peronospora, Schorf.

Hetrochin (WURTTEMB. GÄRTNERGENOSSENSCHAFT, Asperg): Schwefelkohlenstoff; Bodendesinfektion; tierische Bodenschädlinge im Freiland, Bodenentseuchung im Frühbeet und Gewächshaus.

Heufelder Kupfersoda (E. E. NEUMANN, Eberswalde): Calc. Kupfervitriol, Soda; Verspritzen; Kiefernschütte.

Hexachloräthan (KALI-CHEMIE A. G., Berlin-Niederschönweide): Einstreuen; Kleidermotten.

Hidot (CHEM. FABRIK ALTMEYER, Zeitz): Empusa-muscae-Pilzkultur (L); Versprühen; Fliegen, Mehlmotten (?).

Higosan-Naßbeize (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PROD. A. G., Ujpest): Quecksilberchlorid; Naßbeize; Getreidebrandkrankheiten.

Höchst-Neu Wildverbißmittel (*I. G.*): Stark riechende, komplizierte organische Säure; Verstreichen; Wildverbiß.

Hochventilierter Schwefel, Marke „Kaco" (CHEM. FABRIK KAUSCH & CO., Lüneburg): Schwefel von mindestens 70° CHANCEL; Verstäuben; Mehltaupilze.

*Höfers Hederichpulver (HARZER CHEM. WERKE G. M. B. H., Magdeburg): Eisensulfat; Ausstreuen; Hederich und Ackersenf.

*Hohenheimer Brühe (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Nicotin, Tetrachloräthan; Seife; Verspritzen; Blattläuse, Blutlaus, Getreidemotten.

*Hohenheimer Giftweizen (WURTT. LANDESANST. F. PFLANZENSCHUTZ, Hohenheim): Strychnin 0,5%; Auslegen; Feldmäuse.

Holfidal (*I. G.*): Nicotin; Verstäuben; Erdflohkäfer.

Holliar (A. SCHACHT, Hollern): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

*Hora-Rattenmittel (Herst.: SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg; Vertr.: G. DREYER & CO., Frankfurt a. M.): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten – *Hora-Räucherpatronen: Beim Verbrennen entsteht Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd; Vergasen mit HORA-Räucherapparat; Nagetiere und andere Höhlenbewohner in Bauen.

Horst-Kupferstäubmittel (HORST & CO., Bingen): Basisches Kupfercarbonat, Kieselgur, Haftmittel; Verstäuben; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

Hyloservin (CHEM. FABRIK ERMISCH, Burg b. Magdeburg): Wildverbißmittel (s. d.).

Hunde-Shampoon (ANHALTISCHES SERUMINSTITUT G. M. B. H., Dessau): p-Chlor-m-kresol, Natriumthiosulfat; Hundewäsche; Hundeungeziefer.

Ialine Colloidal Sulphur (BURT, BOULTON & HAYWOOD, SALISBURY HOUSE, London): Kolloidaler Schwefel; Verspritzen; Mehltaupilze.

Ibernol (S. A. CAFFARO, Brescia): Nicotin, Öle u. s. w.; Verspritzen; Blatt-, Blut- und Schildläuse.

Ichneumin-Raupenleim (CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim): Raupenleim (s. d.).

*I. G.-Grün (*I. G.*): Kupferacetatarsenit (s. Schweinfurtergrün und Präparate).

Ikaphtisol (NICLAS, Posen): Rohkresol, Trikresol, Magnesiumcarbonat, Bolus, Talkum, Seife (L); Viehwäsche; Ungeziefer am Vieh.

Insekta I (WÜRTTEMB. GARTNER-GENOSSENSCHAFT, Asperg): Verseiftes Nicotinpräparat; Verspritzen; Blattläuse, Thrips u. s. w. – Insekta II: Nicotin; Räuchern durch Verdampfen: Blattläuse, Thrips im Gewächshaus.

Insektikrimp (N. V. UTRECHTsche ASPHALTFABRIK, Utrecht): Terpentinartige Stoffe; Verspritzen; Blattläuse.

Insektor (DRECHSLER, Chemnitz): Insektenpulver (L); Verstäuben; Wohnungsungeziefer.

Ivo (EXTERIKULTUR A. G., Kolberg): Hochmolekulare, lipoidlösliche, organische Metallverbindungen; Pinseln, Versprühen; Ungeziefer am Menschen, Kopfläuse; Blatt- und Blutläuse, Baumwunden.

*Jeff (früher Mori, in U. S. A.: Rattus) (H. M. JEFFKE, JEFF-WERK, Lübeck): Haltbarer Meerzwiebelköder; Auslegen; Ratten, Mause.

Jellingetreide (MEDIZINALDROGERIE JELLINCK, Stockerau): Strychnin; Auslegen; Mäuse. – Jellin-Mais: Strychnin; Auslegen; Mäuse.

Jenkners Antidin (BENSEMANN, Bremen): Gasreinigungsmasse, Kalkzusatz (L); Verspritzen; Pilzkrankheiten.

Jolosteen-Obstbaumcarbolineum (LOTZIN, Hamburg): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Juchtenin (DURING, Berlin): Birkenteeröl (Juchtenöl), Campher (L); Kleidermotte (vorbeugend).

Jucksin (CHEM. FABRIK SCHNEIDER, Herdecke): Insektenpulver, Quassia, Nieswurz, Naphthalin, Talkum, äther. Öle (L); Verstäuben; Wohnungsungeziefer.

Julacen (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Hydrierte Naphthaline, organische Kupferverbindungen (L); Verspritzen; weichhäutige Insekten.

Kaisers Pflanzenschutzmittel Nr. 1 (CHEM. FABRIK C. A. O. KAISER, Dresden): 9–10% Nicotin, Zusätze; Verspritzen; Blattläuse, weiße Fliege, Erdflöhe. – Nr. 2: Wasserlösliche Ölemulsion (Fuselöl); Pinseln; Blutlaus. – Nr. 3: 10% Nicotin; Räuchern durch Verdampfen; tierische Gewächshausschädlinge.

Kalifornit (CHEM. FABRIK DR. H. NÖRDLINGER A. G., Flörsheim): Schwefelkalkbrühe (s. d.).

*Kalimat B (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Phenol-Formaldehyd-*Hg*-Zubereitung; Naßbeize; Pilzschädlinge an Saatgetreide.

Kanoldineum (CHEM. FABRIK M. KANOLD, Hamburg): Obstbaumcarbolineum (s. d.). – Kanoldip: Arsenik (pulverförmig und flüssig); Einreiben, Viehwäsche; Ungeziefer am Vieh. – Kanolzin: Nicotin, Erdöldestillate, mit Seife emulgiert; Verspritzen; Blattläuse, Thrips u. s. w.

Karbowassol (CHEM. FABRIK RENNÉ, Magdeburg): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Kartoffelkonservierungsmittel Mainz (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Formaldehyd; Einstäuben; Fäulen bei lagernden Kartoffeln und Rüben.

Katagel-Staubbeize (KREIDL, HELLER & CO., Wien): Kupferverbindung; Trockenbeize; pilzliche Schädlinge an Getreidesaat

*Katakilla (Herst: COOPER, MC DOUGALL & ROBERTSON LTD., Berkhamsted; Vertr.: G. VOGGER, München): Derris elliptica, Pyrethrum, Seife; Verspritzen; weichhäutige Insekten.

Kerfan (ANHALTISCHES SERUMINSTITUT G. M. B. H., Dessau): Pyrethrum; Verstäuben; Hausungeziefer.

Kieselfluornatrium (VEREINIGUNG DER KIESELFLUORNATRIUM-PRODUZENTEN; Geschäftsst.: GUANO-WERKE A. G., Hamburg): Auslegen oder Verspritzen als Giftköder; Tipulalarven, Erdraupen, leckende Insekten u. s. w.

Kleblang-Raupenleim (CHEM. FABRIK DR. H. NÖRDLINGER A. G., Flörsheim): s. Raupenleim.

Kleenup (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Ölemulsion; Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau.

Kohlkragen (A. F. MALCHOW A. G., Staßfurt-Leopoldshall; F. SCHACHT G. M. B. H., Braunschweig; N. V. UTRECHTSCHE ASPHALTFABRIK, Utrecht): Mit Teerölen imprägnierte Pappe; Umlegen um Pflänzlinge; Kohlfliege (Verhinderung der Eiablage).

Kolodust (NIAGARA SPRAYER CY., Middleport N. Y.): Schwefel; Verstäuben; Mehltaupilze. — Kolokil: Schwefel und Arsen; Verstäuben; beißende Insekten und Pilzkrankheiten. — Kolotex: Schwefel, Arsen; Verstäuben; beißende Insekten und Pilzkrankheiten (Fusicladium).

Konrads Radikal Fliegentod (APOTHEKE in Mügeln b. Leipzig): Quassia, Zucker, Calciumcarbonat (L); Auslegen; Fliegen.

Kopuros-Pulver (HARZER CHEM. WERKE, Magdeburg): Kupferkalkpulver; Verstäuben; Pilzkrankheiten (Peronospora, Schorf u. s. w.).

Krähengift Mainz (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Arsenpräparat; Auslegen; Krähen.

Kremulsion (CHEM. FABRIK DR. H. NÖRDLINGER A. G., Flörsheim): Teerölseife; Verspritzen, Aufwaschen, Viehwäsche; Ungeziefer in Wohnungen und am Vieh.

Kresolpuder Frescenius (HIRSCHAPOTHEKE FRESCENIUS, Frankfurt a. M.): Trikresol, Talkum, Bolus, gebrannte Magnesia, Sassafrasöl (L); Einreiben; Ungeziefer des Menschen.

Kresolseifenlösung (M. KANOLD, Hamburg; *Merck*; SCHULKE & MAYER, Hamburg; *Ri del*-E. DE HAEN, Berlin): Waschen, Verspritzen; Viehwäsche, Stall- und Wohnungsdesinfektion, Hausungeziefer, Fliegen.

Kresotinkresol (CHEM. FABRIK AHLTEN, Hannover): Kresotinsaures Natrium (L); Verspritzen; Ungeziefer.

Krustitbeize (DR. TEISLER, Dresden): Fluorkupfer; Naßbeize; pilzliche Krankheiten an Getreide, tierische Schädlinge?

Kublarsenat (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Bleiarseniat, Kupferverbindung; Verspritzen; beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

Kukat (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Kupferkalkpulver (vgl. Kupferkalkbrühe); Verspritzen, Verstäuben; Schorf am Kernobst.

Kumal-Viehwaschpulver (GARNISON-APOTHEKE, Rendsburg): Nicotin, Veratrum, Sabadilla, Zinksulfat; Viehwäsche; Ungeziefer an Vieh.

Kupferarsenspritzmittel Spieß (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Calciumarseniat, Kupferverbindung; Verspritzen; beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

*Kupferarsenstaub „Petebe" (DR. JACOB, CHEM. FABRIK G. M. B H., Kreuznach): *As, Cu, S*; Verstäuben; Oidium Peronospora, Heu- und Sauerwurm.

Kupferarsenstaub Silesia (GÜTTLER & CO., Hamburg): Etwa 11% Arsensäure, 8% Kupferoxyd; Verstauben; Pilzkrankheiten: Peronospora; beißende Insekten.

Kupferarsenstäubemittel „Hercynia neutral" (GEBR. BORCHERS A. G., Goslar): Calciumarseniat, gefällte Kupferverbindung; Verstäuben; beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

Kupferarsenverstäubungsmittel Spieß (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Calciumarseniat, Kupferverbindung; Verstäuben; beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

Kupferkalkarsenspritzmittel „Hercynia neutral" (GEBR. BORCHERS A. G., Goslar): Calciumarseniat, Kupferverbindung; Verspritzen; beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w.

*Kupferkalk „Wacker" (DR. A. WACKER, München): Kupferoxychlorid; Verspritzen; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf.

*Kupfer-Meritol (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin): 8% Kupfer als Hydroxyd, 30% Calciumarseniat; Verstäuben; Pilzkrankheiten: Schorf, Peronospora; beißende Insekten.

Kupferstaub (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin): 8% Kupfer als Hydroxyd; Verstäuben; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf.

Kupferstaub P. O. (DR. JACOB, CHEM. FABRIK G. M. B. H., Kreuznach): Kupfer, Schwefel; Verstäuben; Peronospora und Mehltau an Reben.

Kupferverstäubungsmittel Spieß (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Kupferverbindung; Verstäuben; Pilzkrankheiten: Schorf, Peronospora, Roter Brenner.

Kuraspud (ROBINSON BROS. LTD. WEST BROMWICH, Staffs): Kupferpräparat (mindestens 16% metallisches Kupfer); Verstäuben; Pilzkrankheiten.

Kymex (GURUCK, Berlin-Tempelhof): Naphthalinderivate, ätherische Öle (L); Einstreuen; Kleidermotten

„L. A 1 – solution" wash (SOLIGNUM LTD., London): Hochsiedende neutrale Teeröle (nach Vorschrift der LONG ASHTON RESEARCH STATION) besonderer Emulgierung, für hartes Wasser

geeignet; Verspritzen; Blattwanzen, Blattläuse u. s. w. – „L. A. 2-solution" wash: „Long Ashton wash" hochsiedende neutrale Teeröle, sulfurierte Pflanzenöle, Ätznatron; Verspritzen; Blattwanzen, Blattläuse u. s. w.

Landwirtstrost (E. HERRMANN, Bockau): Kaliumnitrat, -bichromat, -chlorat, Manganperoxyd, Flußspat u. s. w. (Räucherpatrone); Ausräuchern; Nagetiere (Feld-, Wühlmäuse) in ihren Bauen.

Larviol (CHEM. FABRIK H. NÖRDLINGER, Flörsheim): Teerölbasis (L); Überdecken stehender Gewässer; Stechmückenlarven.

*Laurina (CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim): Harzölseife, Nicotin; Verspritzen; Blattläuse, Blutlaus.

Lauril-Baumwachs (CHEM. FABRIK O HINSBERG, Nackenheim): Baumwachs (s d) – Lauril-Obstbaumcarbolineum: Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Lauto (EFEKA-NEOPHARM A G., Hannover): Aromatische Kohlenwasserstoffe, Quassia, Sabadillextrakte; Einreiben; Kopfläuse mit Brut.

Lausofan (*I. G.*): Cyclohexanonderivat (L); Ungeziefer (Läuse).

*Lepitpatronen (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Schwefelwasserstoffgas; Vergasen durch Abbrennen; Mäuse, Ratten, Kaninchen in ihren Bauen

Leron (*I. G*): Gechlorte Kohlenwasserstoffe, Mineralöle; Überdecken stehender Gewässer durch Verspritzen; Stechmückenlarven und -puppen.

Leukasolpuder (Apotheker DAIBLER, Neckarteilfingen): Roh- bzw. Trikresol, ätherische Öle (L); Einreiben; Ungeziefer des Menschen.

Lignobeersol (C. F BEER SOHNE, Köln): Dinitrokresol, Natriumfluorid; Aufstreichen; Holzschutz

Lime sulphur (ROBINSON BRS. LTD., West Bromwich, Staffs; SOLIGNUM LTD, London): Polysulfide; Verspritzen; wie Schwefelkalkbrühe (s. d.).

*Limitol (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin): Dipenten, Seife; Pinseln, Verspritzen; Blutlaus, Schildlause.

Liquid XL All insecticide (G. H. RICHARDS, London): Nicotin; Verspritzen; Blattläuse.

Lohsol (TEERAG, A. G. FUR TEERFABRIRATION, Wien): Obstbaumcarbolineum (s d.).

Long Ashton wash (SOLIGNUM LTD., London): Nach Vorschriften der LONG ASHTON RESEARCH STATION hergestellte Teerölpräparate (vgl. „L. A. 1-solution" wash und „L. A 2-solution" wash); Verspritzen; wie Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Lubin-Phosphorpaste (E. GERLACH, Lübbecke): 3% gelber Phosphor; Auslegen; Ratten, Mäuse, Krahen, Hamster. – Lubin-Rattenpaste: Meerzwiebel; Auslegen; Ratten, Mäuse.

Lysokresol (KREIDL, HELLER & Co, Wien): vgl. Kresolseifenlösung.

Magdeburger Teller (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): s. Schweinfurtergrün.

*Matador-Räuchervertahren (P. FREY & Co., Ravensburg): Schwefelwasserstoff; Verbrennen der Matador-Räucherpatronen im Matador-Räucherapparat; Nagetiere und andere Höhlenbewohner in Bauen.

Matakerf (ANHALTISCHES SERUMINSTITUT G. M B. H., Dessau): Chlorbenzol, Pyrethrum, Amylacetat, Seife; Versprühen; Stechmücken in Kellern u. s. w. – Matalan: Rohkresol, Kolophonium, Petroleum, Seife; Verspritzen, Pinseln; Winterbehandlung der Obstbäume. – Matalarv: Pyrethrum, Campher; Aufgießen auf stehende Gewässer; Mückenlarven. – Mataratt: Rattenpestbakterienkultur (L); Auslegen mit Köder; Ratten. – Mataratt-Alkaloid-Kugeln: Meerzwiebelalkaloide, Theobromin; Auslegen; Ratten. – Mataratt-Extrakt: Meerzwiebelextrakt; Auslegen mit Köder; Ratten.

Mäusebacillen (BAYER. LANDESANST. F. PFLANZENBAU. U. PFLANZENSCHUTZ, München): Flüssige Mäusetyphuskultur; Auslegen mit Köder; Feldmäuse.

Mausex (J. KRAKAUER, Berlin-Schöneberg); Kieselfluornatrium; Auslegen; Mäuse.

Merckotin (*Merck*): Nicotin; Verstäuben; Blattläuse.

*Meritol (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin): 35% Calciumarseniat; Verstäuben; beißende Insekten.

Metro Winter wash (SOUTH METROPOLITAN GAS CO., London): Hochsiedende neutrale Teeröle; Verspritzen; Blattwanzen, Blattläuse u. s. w.

Micalin (*I. G.*): Ätherische Öle, Trägerstoff; Einreiben; Schutzcreme gegen Mücken.

Mikrothan (CHEM. FABRIK DR. H. NORDLINGER, A. G., Flörsheim): Naphthole, ätherische Öle, Seife (nach Literatur: auch Phenol, Kresol); Verspritzen, Aufwaschen; Wanzen; Flöhe, Fliegen.

Milbella (CHEMIE COMP., Werden): Halogenierte Benzole, Kresole und Xylenole (L); Einreiben; Kopfläuse.

Milkoform (CHEM. FABRIK M. KANOLD, Hamburg): Kresolseife; Versprühen, Viehwäsche; Fliegen in Ställen, Ungeziefer am Vieh.

Minolith (GRUBENHOLZIMPRAGNIERUNGS G. M. B. H., Berlin): vgl. Glückauf-Basilit; Imprägnieren; Holzkonservierung.

Molex (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PROD. A. G, Ujpest): Calciumarseniat (18% As_2O_5); Verstäuben; beißende Insekten.

Morbafin (ODERBERGER CHEM. WERK, Neu-Oderberg): Nicotin, wasserlösliche Öle; Verspritzen; Blattläuse.

Mordax (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, hydrierte Naphthaline; nach Literatur: Tetrahydronaphthalin, Harzseifen; Verspritzen; Wohnungs- und Stallungeziefer.

Morratin (PHARMAGANS A. G., Oberursel): Mäusetyphusbakterienkultur (L); mit Köder auslegen; Ratten.

Mors-Brocken (CHEM. FABRIK MORS., Berlin): Meerzwiebel mit Köder; Auslegen; Ratten. – Mors-Ungeziefer-Vertilgungsmittel: Dalmatinisches Insektenpulver; Verstäuben; Wohnungsungeziefer.

Mortalia-Strychningetreide (MORTAL-WERK, Köthen): Strychnin, Farbstoff, Geschmackstoff; Auslegen; Feldmäuse.

Morte (SINGER, Aachen): p-Dichlorbenzol (L); Einstreuen; Kleidermotten.

Mortus-Räucherverfahren (CHEM. LABORATORIUM „BADENIA", Karlsruhe).

Moskitolin (FROST, Weinböhla b. Dresden): Eucalyptusöl, ätherische Öle (L); Versprühen; Mücken.

Motten-Eulane (*I. G.*): Organische Verbindungen mit Eigenschaften und Aufbau von Farbstoffen; ältere Präparate: anorganische salzartige (Fluor-)Verbindungen; Imprägnieren der zu schützenden Stoffe; Kleidermotten, Pelzmotten (s. auch Bd. **IV**, 703).

Mottenhexe (DTSCH. DESINFEKTIONSDIENST, Berlin-Lichterfelde): Hexachloräthan; Ausstreuen, in Beuteln aushängen (Kleiderschränke); Kleidermotten.

Mottenmittel Agfa (*I. G.*): p-Dichlorbenzol (L); Einstreuen; Kleidermotten.

Mottex (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): p-Dichlorbenzol; Einstreuen; Kleidermotten.

Mottot-Mottengeist (E. GERLACH, Lübbecke): o-Dichlorbenzol, Hexachloräthan, Eucalyptusöl; Versprühen in Schränken; Kleidermotte. – Mottot-Mottenpulver: Naphthalin, Campher, Hexachloräthan; Einstreuen in Schränke; Kleidermotte.

Mückenfluid Dr. Kade (KADE, Berlin): Insektenpulver, Kaliseife, Glycerin (L); Versprühen; Wohnungsungeziefer.

*Muscal (CHEM. FABRIK SCHLEICH, G. M. B. H., Berlin): Terpentin- und benzolartiger Geruch (L); Versprühen; Fliegen, Steckmücken und Stechmückenlarven.

Muscid (CHEM. FABRIK KWIZDA, Korneuburg b. Wien): Strychnin; Auslegen; Mäuse.

Naphthalin-Sapolcol (FABRIK CHEM. PRODUKTE, Berlin-Wilmersdorf): Naphthalin, Seifenspiritus (L); Einstreuen; Kleidermotten.

Naphthal-Schwefel (F. SCHACHT, Braunschweig): Naphtha-Schwefel; Verstäuben; Mehltaupilze.

*Naßbeize Heyden-duplex (*Heyden*): Organische Quecksilberverbindung; Naßbeize; pilzliche Schädlinge am Saatgetreide.

Natriumchlorat (GEHE & CO., Dresden): 1–1½ *l* einer 2%igen Lösung je m^2 verteilen; Unkräuter auf Wegen.

Natro-Cupryl (CRAVEN & CO., Evesham): Kupfer-Sodabrühe; Verspritzen; Pilzkrankheiten.

Nebeltod (RADIO PACK CO., G. M. B. H., Hamburg): Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Petroleumbasis) (L); Verspritzen; Wohnungsungeziefer.

Necator-Schwefel (VAN PELS & WOLFF, Hamburg): Schwefel von mindestens 70° CHANCEL; Verstäuben; Mehltaupilze.

Neo-Ballistol (CHEM. FABRIK F. W. KLEVER, Köln): etwa 85% Mineralöle, etwa 15% verseifte alkalisierte Ölsäuren; Pinseln; Blutlaus (ursprünglich als Gewehröl).

Neo-Dendrin (R. AVENARIUS & CO., Stuttgart; AVENARIUS-CARBOLINEUMFABRIKEN, Berlin-Adlershof, Wien I, u. s. w.): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Neosept (EFEKA-NEOPHARM A. G., Hannover): Kresol-Kohlenwasserstoff-Seifenlösung; Versprengen, Aufwaschen; Raum- und Stalldesinfektion.

*Neso-Schädlingsnaphthalin (Dr. F. RASCHIG, G. M. B. H., Ludwigshafen): Naphthalin; Ausstreuen und Verdampfenlassen; Spinnmilben im Gewächshaus.

Neumanns Wildverbißleim (E. E. NEUMANN, Eberswalde): Wildverbißmittel (s. d.).

Neutrum-Teer (CHEM. FABRIK Dr. H. NÖRDLINGER A. G., Flörsheim): s. Baumteer.

Neuwato s. Watopulver.

Nicofume (J. D. CAMPBELL, NICOTINE MANUFACTURER, Manchester): Nicotin; Räuchern; Tierische Gewächshausschädlinge.

Nicoschwab (CHEM. FABRIK NICO, G. M. B. H., Hamburg): Natriumsilicofluorid (L); Verstäuben; Küchenschaben.

Nicotol (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Nicotin-Quassia-Extrakt; Verspritzen· Blattläuse, weichhäutige Insekten. – Nicotol-Kerzen: Nicotin; Räuchern durch Verbrennen; tierische Gewächshausschädlinge.

Nicuran (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Nicotin und Zusatzstoffe; Verspritzen; Blattläuse, Blutlaus, Erdflöhe u. s. w.

Nikol (N. V. CHEMISCH TECHNISCHE MAATSCHAPPIJ, Venlo, Holland): Nicotin; Verspritzen und Räuchern; Blattläuse, Blattwanzen, Erdflöhe u. s. w.

Niko-Laus-Puder (LABOSCHIN A. G, Berlin): Trikresol, Fenchel, Anis, Schwefelmilch (L); Einreiben; Ungeziefer des Menschen.

Nikopfin (WEIGERT NIKOPFIN G. M. B. H., Nürnberg): Tabakextrakt (s. d.).

*Nikota (RUESCH, KUNZ & CIE., Liestal, Schweiz): Nicotin, Seife u. a. Zusätze; Verspritzen; Blattläuse, Erdflöhe.

Nikotin-Quassia-Extrakt (O. HINSBERG, Nackenheim; W. TELLER, Magdeburg; O. STÄHLER, Erbach (Reingau): Nicotin, Quassia; Verspritzen; weichhäutige Insekten (Blattläuse, Thrips, Raupen u. s. w.).

Nissex (CHEM.-PHARMAZ. A. G., Bad Homburg): Insektenpulverextrakt, Oxychinolin, ölige Lösungsmittel; Einreiben; Kopf- und Filzläuse, Viehungeziefer.

Non-arsenical weed killer (WM. BUTLER & CO., St. Helens, Bristol): 12–15% Teerölsäuren; Versprengen mit Gießkanne; Unkräuter auf Wegen.

*Noral (*I. G.*): Pyrethrumhaltiges Petroleumpräparat mit Zusatz hochmolekularer Ester; Versprühen; Fliegen, Stechmücken.

Normka (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): den Normen entsprechendes Obstbaumcarbolineum (s. d.); Verspritzen; Winterspritzung im Obstbau.

*Nosperal (*I. G.*): Kolloidales Kupferpräparat; Verspritzen (mit Kalk); Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w. – *Nosperit: Kolloidales Kupferpräparat; Verspritzen; Verstäuben; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf u. s. w. – *Nosprasen: Kolloidale Kupferverbindung, Calciumarseniat; Verspritzen (mit Kalk); beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf. – *Nosprasit (*I. G.*): Kolloidale Kupferverbindung, Arsen; Verspritzen (ohne Kalk); beißende Insekten; Pilzkrankheiten: Peronospora, Schorf.

Novenda (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PROD., Ujpest): Obstbaumcarbolineum (s. d.), Schwefel; mit Kupferkalkbrühe zu kombinieren; Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau.

Novol (CHEM. FABRIK STERNBERG, Hamburg): Petroleum, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe (L); Verspritzen; Wohnungsungeziefer.

Novezza-Schwefel (CHEM. FABRIK NIEDERRHEIN G. M. B. H., Neuß): Schwefel von mindestens 80° CHANCEL; Verstäuben; Mehltaupilze.

Noxin (DTSCH. DESINFEKTIONS-BEDARFS A. G, Berlin-Weißensee): Gepulverte dalmatinische Chrysanthemumblüten; Verstäuben mit besonderem Apparat; Mücken, Fliegen. – Noxin-Omicid: Chrysanthemumblüten, Borax, Lockmittel; Verstäuben mit besonderem Apparat; Küchenschaben.

*Obranit (OKER & BRAUNSCHWEIG, Oker): Kupferchlorid, Stimulationsmittel, Alkalisalze; Verspritzen; Hederich, Ackersenf u. s. w.

Obstbaumcarbolineum (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz; F. SCHACHT, Braunschweig; W. TELLER, Magdeburg; SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; R. AVENARIUS & CO., Stuttgart; O. STÄHLER, Erbach (Rheingau); W. LEONHARDT, Hamburg; F. NOERDLINGER, Flörsheim a. M.; O. HINSBERG, Nackenheim a. Rh.; PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg; *Verein*; G. GRISARD, Basel; SCHENK & CO., Zürich u. s. w.): Bei der Destillation von Stein- oder Braunkohlen gewonnene und emulgierte (verseifte) Teeröle; Verspritzen; Winterspritzung im Obstbau.

Oktalin (DTSCH. HYDRIERWERKE A. G., Rodleben): Teerölderivate; Verspritzen; Winterspritzung gegen Psylla-Eier.

O. H.-Raupenleim (CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim): Raupenleim (s. d.).

Okresol (PEARSON & CO., Hamburg): Kresolseifenlösung; Aufwaschen; Wohnungsungeziefer.

Olite-Sulphur (CRAVEN & CO., Evesham): 90% Schwefel, 10% Haftmittel; Verstäuben; Mehltaupilze.

Omegan I (CHEM. FABRIK KURT ALBERT, Biebrich): Sulfitcelluloseablaugen; kolloidales Kupfer bzw. kolloidale Metalloxyde (L); Verspritzen; Pilzkrankheiten.

Optiform (PEARSON & CO, A. G., Hamburg): Formaldehydseifenlösung; Aufwaschen; Desinfektion.

Orbis-Mottentabletten (ORBIS-WERKE A. G., Braunschweig): Naphthalin, Campher (L); Einstreuen; Kleidermotten.

Orbite Tree Banding Composition (KAY BROTHERS LTD., Stockport): Raupenleim (s. d.).

Ori (EXTERI-KULTUR A. G., Kolberg): Pyrethrum, Kohlenwasserstoffe; Versprühen; Hausungeziefer.

Orthopex (HAMMERWERK, Dresden): Insektenpulver, Reinfarnkraut, weiße Nieswurz, Bariumsalz (L); Verspritzen; Wohnungsungeziefer.

Ostan-Naßbeize (*Verein*): Kompl. organische Quecksilberverbindung; Naßbeize, Getreidekrankheiten. – Ostan-Trockenbeize: Quecksilber und andere Schwermetallsalze; Trockenbeize; Getreidekrankheiten.

Ovis (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Kresolseife; Viehwäsche; Ungeziefer an Schafen.

Panik-Ungeziefer-Essenz (A. PLÖTTNER, Zeitz): Formaldehyd, Carbolsäure, Trichloräthylen, verschiedene Öle, Spiritus, Kalilauge; Verspritzen; Wohnungsungeziefer: Wanzen, Flöhe.

*Panol (JUNG & CO. A. G., Leipzig): Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Petroleumbasis) (L); Versprühen; Fliegen, Stechmücken.

Parasitol I (F. SCHACHT G. M. B. H., Braunschweig): Nicotinpräparat; Verspritzen; Verdampfen; Blattläuse, Thrips, weichhäutige Insekten. – *Parasitol II: Nicotin-Seifenpräparat; Verspritzen; Blattläuse, Thrips, weichhäutige Insekten. – *Parasitol-Erdflohpulver: Nicotin, organische Basen; Ausstreuen; Erdflöhe, Schnecken, Ameisen. – Parasitol-Räucherkerzen: Nicotin, organische Stoffe; Räuchern durch Verbrennen; tierische Schädlinge im Gewächshaus.

Pediculin (HOEVELER, Elten): Petroleum, Terpentinöl, Campherspiritus, Fencheltinktur (L); Verspritzen; Wohnungsungeziefer.

Pedito (EFEKA-NEOPHARM A. G., Hannover): Sabadillextrakte, cycl. Kohlenwasserstoffe; Einreiben; Körperläuse, Filzläuse mit Brut.

Penetrol (ALBRECHT & CO., Wandsbeck); sulfoniertes Petroleum-Oxydationspräparat; Verspritzen; als Zusatz- und Aktivierungsmittel zu Nicotin- und Pyrethrumbrühen.

*Perculex (PRODUCID-GES. F. CHEMIE UND TECHNIK, Fürstenwalde): Petrolartig (L.); Versprühen; Stechmücken.

Pereat (*Riedel*-E. DE HAEN, Berlin): Dalmatinisches Insektenpulver; Verstäuben (besondere Dose); Wohnungsungeziefer. – *Pereat-Fluid: Dalmatinisches Insektenpulver (Petroleumbasis L); Versprühen; Wohnungsungeziefer.

Perfluid (CHEM. FABRIK M. KANOLD, Hamburg): Nicotin, Terpene, Campher; Räuchern durch Verdampfen oder Verspritzen; tierische Gewächshausschädlinge (Blattläuse, Thrips u. s. w.). – Perfluid-Räucherstreifen: Nicotin; Räuchern durch Verbrennen; tierische Schädlinge im Gewächshaus (Blattläuse, Thrips, Aleurodiden).

Perosan (F. CHRISTLIEB & CO., Hamburg): Pyrethrum; Verstäuben; Hausungeziefer.

*Perrit (Blitol) (SCHLEICH, G. M. B. H., Berlin): Natriumsilicofluorid, Köder; Ausstreuen; Rübenaaskäfer, Erdraupen. – Pertipan: Silicofluorid; Ausstreuen; Tipulalarven.

Pet (H. SCHENK & Co., Zürich-Wollishofen): Derris elliptica; Versprühen; Fliegen, Mücken, Wohnungsungeziefer.

*Petebe (DR. JACOB G. M. B. H, Kreuznach): Kupfer, Arsen, Schwefel; Verstäuben; Peronospora, Mehltau, Heu- und Sauerwurm.

Petrosol (CHEM. FABRIK H. NORDLINGER, Flörsheim): Petroleum, Kresolseifenlösung (L); Verspritzen; Wohnungsungeziefer.

Pflanzenwohl (O. BEYRODT, Berlin-Marienfelde): Nicotin, Verspritzen; Räuchern; Blatt-, Blut-, Schildläuse, Thrips, im Freiland und Gewächshaus.

Phenocarbon (CHEM. FABRIK STROSCHEIN, Berlin): Carbolsäure, Tetrachlorkohlenstoff (L); Verspritzen; Motten und Ungeziefer.

*Phosphorbrei „Roth" (CHEM. FABRIK DR. TROST NACHF., Bad Ems): Phosphor; Auslegen; Feldmäuse.

Plantasan (ODERBERGER CHEM. WERK, Neu-Oderberg): Obstbaumcarbolineum (s. d).

*Plantex (F. SCHACHT G. M. B. H., Braunschweig): Natriumchlorat, organische Basen; Versprengen; Unkraut auf Wegen.

Plantol II (KREWEL & Co., Koln): Teeröldestillat, ätherische Öle (L); Verspritzen; Hausungeziefer.

*Pohls Hederich-Vernichtungspulver (POHL, Breslau): 60–70% Eisenvitriol, kalkhaltiger Zusatz; Ausstreuen; Hederich, Ackersenf u. s. w.

Pohls Peronospora Schutzmittel (H. POHL, Wiesbaden): Milchsaures Kupfer; Verspritzen; Peronospora.

Poksin (R AVENARIUS & Co, Stuttgart): Nicotin, pyridinreiche Kohlenwasserstoffe; Verspritzen; Blattläuse, Blutlaus

Polvere Caffaro (S. A. CAFFARO; Brescia): Kupferoxychlorid; Verspritzen; Peronospora und andere Pilzkrankheiten.

*Polvo (Hersteller: COOPER MC DOUGALL & ROBERTSON LTD., Berkhamsted, Harts.; Vertreter: GEORG VOGGER, München): Derris elliptica; Verstäuben; Erdflöhe. – Polvosol: Derris elliptica; Verspitzen; weichhäutige Insekten.

Polybaryt (*Verein*): Bariumpolysulfid; Verspritzen; wie Schwefelkalkbrühe.

Pomastin (GEWERKSCHAFT M. STINNES, Essen): Phenole; Verspritzen; Ungeziefer am Vieh.

*Pomona-Stäubmittel (STAHLER, Erbach): Nicotin; Verstäuben; Blattläuse, Erdflöhe, Rübenblattwanze. – Pomona-Unkrautvertilger: 90% Natriumchlorat, 5% Soda, 5% Natriumsulfat; Versprengen mit Gießkanne; Unkraut auf Wegen.

Porzol-Trockenbeize (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PRODUKTE A. G., Ujpest): Kupferoxydul, Quecksilbersalze, Arseniate; Trockenbeize; Getreidebrandkrankheiten.

Prima-Prima (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

*Primex s. Ri 26.

Pulguran (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Nicotin; Verstäuben; Blattläuse, Erdflöhe u. s. w.

Pulvex (Hersteller: COOPER, MC DOUGALL & ROBERTSON LTD., Berkhamsted; Vertreter: G. VOGGER, München): Derris elliptica; Verstäuben; Ungeziefer an Haustieren.

Pyrethrol (SOLIGNUM LTD., London): Pyrethrumextrakt, Olbasis; Verspritzen; Blattläuse und andere Insekten.

Pyrethron (SCHMIDT & WILDENHAGEN, Darmstadt): Pyrethrum (L); Verspritzen; weichhäutige Insekten.

Pysect (STAFFORD ALLEN & Co., LTD., London): Pyrethrum; Verspritzen; Blattläuse und andere Insekten. – Pysect Dusting Powder: Pyrethrumextrakt, Trägerstoff; Verstäuben; Blattläuse und andere Insekten.

*Queria-Pulver (CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim): Nicotin; Verstäuben; Erdflöhe, Schnecken.

Raco (R. AVENARIUS & Co, Stuttgart): Dinitro-o-kresol; Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau gegen tierische Schädlinge.

*Raphanit (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Eisennitratlösung; Verspritzen; Hederich und andere Unkräuter.

Rapidol (E. STOLZE, Breslau); Ätherische Öle, Schwefel, Seife; Verspritzen, Pinseln; Blattläuse, Blutlaus; vorbeugend: Mehltau.

Rathanat (BAKTERIOLOGISCHES INSTITUT DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER, Berlin): Paratyphusbakterienkultur (L); Auslegen mit Köder; Ratten.

Ratin (Hersteller: BAKTERIOLOGISCHES INSTITUT DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER, Halle a. d. S.; Vertreter: BAKTERIOLOGISCHES LABORATORIUM RATIN, Berlin): Rattenpestbakterienkultur; Auslegen mit Köder; Ratten, Mäuse. – *Ratinin: Meerzwiebel; Auslegen mit Köder; Ratten.

Rattenkuchen (SAUER, Neu-Ulm): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

*Rattenmus (BAYER. LANDESANSTALT FÜR PFLANZENBAU UND PFLANZENSCHUTZ, München): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

*Rattentod I und II (GES. Z. SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG UND DESINFEKTION, Königsberg): Meerzwiebel, Alkaloidzusatz; I: mit Köder gebrauchsfertig, II: ohne Köder; Auslegen; Ratten.

Rattentod (BAKTERIOLOGISCHES INSTITUT DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER, Königsberg): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

*Rattentoxin (BAKTERIOLOGISCHES INSTITUT DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER, Breslau; DTSCH. GESELLSCHAFT FÜR SEUCHENBEKÄMPFUNG, Frankfurt a. M.): Meerzwiebel; Auslegen mit Köder; Ratten.

Ratten- und Mäusbekämpfungsmittel (PHÖNIX, CHEM. PRODUKTENGESELLSCHAFT, Hamburg): Meerzwiebelpräparat (flüssig ohne Köder, fest mit Köder); Auslegen; Ratten, Mäuse.

Rattex (GES. Z. SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG UND DESINFEKTION, Königsberg): Meerzwiebel, Alkaloidzusatz; Auslegen; Ratten.

Ratthan-fest (BAKTERIOLOGISCHES INSTITUT DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER, Berlin): Meerzwiebel mit Köder; Auslegen; Ratten. – *Ratthan-flüssig: Meerzwiebel mit Köder; Auslegen; Ratten.

*Rattitot (GRASSTAT & CO., Wandsbeck): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

Rattoxin (GESELLSCHAFT FÜR SEUCHENBEKÄMPFUNG, Frankfurt a. M.-Niederrad): Meerzwiebelpräparat; Auslegen mit Köder; Ratten, Mäuse.

Rattus s. Jeff.

Räucherkerzen, Räucherpulver u. s. w. (F. SCHACHT, Braunschweig; *I. G.*; SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; M. KANOLD, Hamburg): Nicotin; Rauchern durch Verbrennen; tierische Gewachshausschädlinge (Blattläuse u. s. w.).

Raupenleim (CHEM. FABRIK ARA, Würzburg; F. SCHACHT, Braunschweig; O. HINSBERG, Nackenheim a. Rh.; *I. G.*; L. MEYER, Mainz; SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; W. TELLER, Magdeburg; PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg u. s. w.): helle Raupenleime: Auflösungen von Harzen (Kolophonium, Fichtenharz, venezianischer Terpentin u. s. w.) in Ölen (Ricinus-, Terpentinöl u. s. w.); dunkle Raupenleime: Teerprodukte (Steinkohlen-, Braunkohlen- oder Holzteer); Aufstreichen als Leimring oder an besonderen Fangapparaten; Fang von Insekten. – Raupenleim „Extra hell" (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin). – Raupenleim „Heyden" (*Heyden*). – Raupenleim Mainz (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz).

Raupus (Apotheker EB. FISCHER, Weinböhla): Pflanzenextrakte (Insektenpulver, Koloquinten, Quassia), Seife, hydrierte Kohlenwasserstoffe (L); Verspritzen; Blattläuse und andere weichhäutige Insekten.

*Rebenparasitol (F. SCHACHT, Braunschweig): Nicotin; Verspritzen; Schmierlaus an Reben.

*Redressol, Redressol-extra (Dr. K. RÜLKE, Charlottenburg). Nicotin-Spezialseife; Verspritzen; Blattläuse, Erdflöhe.

*Reimar (W. REINHOLZ, Berlin-Neukölln): Pyrethrum; Versprühen; Fliegen, Stechmücken, Küchenschaben.

Rexbrühe (CHEM. FABRIK O HINSBERG, Nackenheim): Schwefelkalkbrühe (s. d.).

*Ri 26 (Primex, Rimex) (*Merck*): Veratrin (L); Verstäuben; Rübenblattwanze und andere weichhäutige Insekten.

*Rids s. Salforkose-Fluid „Rids".

*Rimex s Ri 26.

*Roggenfusariol (W. C. FIKENTSCHER, Marktredwitz): Quecksilberchlorid; Naßbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut: Fusarium, Roggenstengelbrand.

Rohchloramin Heyden (*Heyden*): p-Toluolsulfochloramid (Bd. **I**, 192; **III**, 275) (L); Übergießen der Dunghaufen; Fliegenbrut.

Rookdood (GEBR. MANGER, Delft): Nicotin; Räuchern; tierische Gewächshausschädlinge.

*Rumetan (J. D. RIEDEL – E. DE HAEN, Seelze): Phosphorpräparat; Auslegen; Ratten.

Rütgers-Obstbaumcarbolineum (RÜTGERS WERKE A. G., Berlin): Obstbaumcarbolineum (s. d.).

Salforkose-Fluid „Rids" (= **R**adikaler **I**nsektentod **d**urch **S**alforkose-Fluid) (A. SCHOLTZ, Hamburg): Pyrethrum; Versprühen; Fliegen, Mücken. – Salforkose-Streupulver „Albatot": Pyrethrum, Kieselfluornatrium; Ausstreuen; Küchenschaben. – Salforkose-Vergasungspräparat: Formaldehyd, Schwefelkohlenstoff; Vergasen; Wohnungsungeziefer; Ratten, Mäuse.

Salut (E. MIERAU, Berlin): Flüchtige Kohlenwasserstoffe; Zerstäuben (besonderer Apparat); Hausungeziefer.

Salvinol (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg; G. DREYER & CO., Frankfurt a. M.): Steinkohlenteerdestillat; Überdecken stehender Gewässer; Stechmückenlarven.

Salvocer-Naßbeize, Salvocer-Staubbeize (KREIDL, HELLER & CO., Wien): Quecksilberverbindung; Naßbeize bzw. Trockenbeize; pilzliche Schädlinge an Getreidesaat.

Sampo Powder (CRAVEN & CO., Evesham): Nicotin, Schwefel; Verstäuben; Blattläuse, Mehltau.

Sanol (GEBR. KRAUSE, Wittenberge): Obstbaumcarbolineum (s. d).

Sapikat (CHEM. FABRIK Dr. H. NORDLINGER A. G., Flörsheim): Spezialseifenpräparat, Streckmittel für Schwefelkohlenstoff; zusammen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser auf den zu entseuchenden Boden gießen; Bodendesinfektion, insbesondere Nematodenbekämpfung im Gewächshaus.

*Saprit (CHEM. FABRIK Dr. H. NORDLINGER A. G., Flörsheim): Petroleum-Kohlenwasserstoffe, ätherische Öle, Pyrethrum; Versprühen; Fliegen, Mücken, Wohnungsungeziefer.

Sarmuto (EFEKA NEOPHARM A. G., Hannover): Höher siedende Steinkohlenteerderivate (Salbe); Einreiben; Kalkbeine der Hühner.

Savonade (DTSCH. HYDRIERWERKE, Berlin-Charlottenburg): 16% Hexalin, 59% eines Seifenkörpers, 25% Wasser; als Emulgierungsmittel zur Bereitung von Ölemulsionen.

*Saxoniagrün (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Schweinfurtergrün-Präparat (s. d.).

Schachtonin (CHEM. FABRIK F. SCHACHT, Braunschweig): Kreosotölbasis (L); Verspritzen; Hausungeziefer.

Schachts Obstbaumcarbolineum (F. SCHACHT G. M. B. H., Braunschweig): s. Obstbaumcarbolineum. – Schachts Schädlingsnaphthalin: Naphthalin, organische Basen; Räuchern durch Ausstreuen und Verdampfenlassen; Spinnmilben im Gewächshaus. – Schachts Wildverbißpulver: Naphtha, organische Basen (wasserlöslich); Verstreichen; Wildverbiß.

*Schädlingsnaphthalin-Neso s. Neso.

Schiradon (Dr. W. LEONHARDT, Hamburg): Nicotin und verwandte Derivate; Verspritzen, Pinseln; Blattläuse, Blutlaus.

Schnaken-Saprol (CHEM. FABRIK H. NÖRDLINGER A. G., Flörsheim): Teer- und Petroleum-Kohlenwasserstoffe, Ausbreitungsmittel; Überdecken stehender Gewässer durch Verspritzen; Mückenlarven.

Schwabex (J. KRAKAUER, Berlin-Schöneberg): Kieselfluornatrium; Ausstreuen; Küchenschaben.

Schwammschutz „Rütgers" (GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNG G. M. B. H., Berlin): Fluornatrium, nitrierte Phenole; Imprägnieren; Holzkonservierung.

Schwefel (W. TELLER, Magdeburg W; KREIDL, HELLER & Co., Wien; CHEM. FABRIK NIEDERRHEIN G. M. B. H., Neuß a. Rh.; CHEM. FABRIK ANDERNACH A. G., Düsseldorf; KAUSCH & Co., Lüneburg; PELS & WOLFF, Hamburg): Schwefel z. B. als „Ventilato-Schwefel" oder als „Weinbergschwefel" in reiner und besonders feiner Form (mindestens 70° CHANCEL); Verstäuben; Mehltaupilze.

Schwefel-Cölestina (CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim): Schwefel-Kupferpräparat; Verstäuben; Mehltaupilze und allgemeine Pilzkrankheiten, Peronospora, Schorf u. s. w.

Schwefelkalkbrühe (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin; W. TELLER, Magdeburg; CHEM. FABRIK F. SCHACHT, Braunschweig; CHEM. FABRIK O. HINSBERG, Nackenheim; CHEM. FABRIK BILLWÄRDER, Hamburg-Billbrock; CHEM. FABRIK H. NÖRDLINGER, Flörsheim; SCHENK & Co., Zürich; G. GRISARD, Basel): Calciumpolysulfide; Verspritzen (Kombination mit Blei- oder Calciumarseniat); als Winter- und Sommerspritzmittel gegen Spinnmilben, Gallmilben, Schildläuse, Blattlaus- und Blattfloheier sowie gegen verschiedene Pilzkrankheiten (Fusicladium, Mehltaupilze).

Schwefelkohlenstoff (SCHWEFELKOHLENSTOFF VERKAUFSGES. M. B. H., Frankfurt a. M.): Vergasen durch Verdampfenlassen; Bodenschädlinge, Vorratsschädlinge, Ungeziefer u. s. w.

*Schwefelpräcipitat H. G. W. (HAMBURGER GASWERKE, Hamburg): Aus Steinkohlengasen gewonnenes Schwefelpräparat; Verstäuben; Mehltaupilze.

*Schweinfurtergrün-Präparate (*Riedel*-E. DE HAEN, Berlin; W. SATTLER A. G., Schweinfurt; GADEMANN & Co., Schweinfurt; *I. G.*; W. TELLER, Magdeburg; GÜTTLER & Co., Hamburg; G. SIEGLE & Co., Stuttgart; WEBEL, Bechtolsheim a. Rh.; PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Schweinfurt): Kupferacetatarsenit nach Normen der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT, Berlin-Dahlem; in Form von Arsenkalk- oder Arsen-Kupferkalkbrühe verspritzen; gelegentlich auch als Köder; beißende Insekten im Obst-, Wein- und Feldbau.

Scillin (TROST, Bad Ems): Meerzwiebel; Auslegen; Ratten.

Serbol (PYROGENWERKE, Fahr): Anisol (L); Einreiben; Ungeziefer (Läuse) des Menschen.

Shelltox (SHELL-SPEZIAL-PRODUKTE, G. M. B. H., Hamburg): Leichtes Mineralölraffinat, Pyrethrum; Versprühen (besonderer Apparat); Fliegen, Stechmücken, Küchenschaben, Wanzen.

Silblatpaste (GÜTTLER & Co., Hamburg): 50% Dibleiarseniat (Kombination mit Kupfer- und Schwefelkalkbrühe möglich); Verspritzen; beißende Insekten. — Silblatpulver: 30% Arsensäure (Kombination mit Kupferkalk- und Schwefelkalkbrühe möglich); Verspritzen; beißende Insekten.

*Silesiagrün (GÜTTLER & Co., Hamburg): Schweinfurtergrünpräparat (s. d.); Verspritzen; beißende Insekten.

Silvan (CHEM. WERKE H. FINZELSBERGS NACHF., Andernach a. Rh.): Wildverbißmittel (s. d.).

*Sinaphit (CHEM. FABRIK L. MEYER, Mainz): Nicotin; Verstäuben; Blattläuse; Erdflöhe.

Sineps (CHEM. FABRIK MARIENFELDE, Berlin-Marienfelde): Methylisopropylbenzol und -phenol; Verspritzen; Waschen; Ungeziefer im Haus und am Vieh.

Sokialkörner, Sokialkuchen (*I. G.*): Trimonomethylxanthin; Auslegen; Feld- und Wühlmäuse, Ratten.

*Solbar (*I. G.*): Bariumpolysulfide; Verspritzen; Fusicladium, Mehltau, Schildläuse, Winterbehandlung im Obstbau.

Solis (H. SCHENK & Co., Zürich-Wollishofen): Kresolseife (etwa 50% Kresolgehalt); Viehwäsche; Haustiere.

*Solvolan (F. SCHACHT G. M. B. H., Braunschweig): Acetonöl, organische Basen; Pinseln, Verspritzen; Blutlaus.

Sotor-Raupenleim (R. AVENARIUS & Co., Stuttgart): s. Raupenleim.

Speculin (*Heyden*): Quassiaextrakt und andere Insekticide; Verspritzen; Blattläuse, weichhäutige Insekten.

*Spritz-Meritol (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin): Calciumarseniat; Verspritzen (als Zusatz zu Schwefel- und Kupferkalkbrühe); beißende Insekten und Pilzkrankheiten im Obst- und Weinbau.

Sputator-Erdflohpulver (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Nicotin, Kalk; Verstäuben; Erdflöhe.

Stabulol (DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG, Frankfurt a. M.): Steinkohlenteerbestandteile, Aldehyde (L); Verspritzen; Stalldesinfektion.

Sterilite Winter Wash (WM. BUTLER & Co., St. Philips, Bristol): Teeröle (ähnlich Obstbaumcarbolineum); Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau.

Stirb (MORTAL-WERK, Köthen): Meerzwiebel, Witterung, Farbstoff; Auslegen mit Köder; Ratten.

Strombolyt II (CHEM. FABRIK A. MITTERMAIER, München): Schwefeldioxyd; Vergasen durch Verbrennen; Fliegen und Stechmücken in Ställen und Kellern.

*Strychningetreide (CHEM. FABRIK DELITIA, Delitzsch; BAYER. LANDESANST. F. PFLANZENBAU UND PFLANZENSCHUTZ, München; WÜRTT. LANDESANST. F. PFLANZENSCHUTZ, Hohenheim; HARTMANN & SCHAD A. G., Schweinfurt); Strychningetreide „Amisia" (CHEM. FABRIK DR. TROST NACHF., Ems): 0,5% Strychnin; Auslegen; Feldmäuse.

*Dr. Sturms Heu- und Sauerwurmmittel (Esturmit) (*Merck*): 20% Calciumarseniat, Haftmittel; Verstäuben; beißende Insekten im Wein-, Obst- und Gartenbau.

Styxol (G. SCHMALFUSS, Köln): Natriumsilicofluorid (L); Verstäuben; Küchenschaben.

*Sublimoform (W. C. FIKENTSCHER, Marktredwitz): Quecksilberchlorid, Formaldehyd; Naßbeize; Pilzliche Schädlinge an Saatgut: Fusarium, Weizensteinbrand, Haferflugbrand.

Sufrobol (*Heyden*): Mit kolloidalem Schwefel überzogenes Substrat; Verstäuben; Mehltau.

Sulfargil (PHARMAZEUTISCHE WERKE KABAN, Hamburg): Kolloidaler Schwefel, schweflige Säure (als Badesalz und Tierpuder); Viehwäsche, Breiauflage; Ungeziefer bei Haustieren (Flöhe, Zecken, Milben).

Sulfarol (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PROD. A. G., Ujpest): Kolloidale Schwefelpaste, etwa 60% *S* (mit Kupferkalkbrühe und Obstbaumcarbolineum mischbar); Verspritzen; Mehltaupilze; Winterbehandlung.

Sulfocarbonate (CHEM. FABRIK BILLWÄRDER, Hamburg-Billbrock): Schwefelkohlenstoff (s. d.).

Sulfolin (C. H. ERBSLOH, Düsseldorf): Schwefel; Verstäuben; Mehltau (an Reben).

Sulfoliquid (CHEM. FABRIK MARIENFELDE, Berlin-Marienfelde): Viscose Lösung von schwefliger Säure, Zusatz von Milchsäure und milchsauren Salzen; Vergasen; Vorratsschädlinge.

Sulformit (ANHALTISCHES SERUMINSTITUT G. M. B. H., Dessau): Paraformaldehyd, Schwefel; Räuchermittel; Hausungeziefer: Wanzen, Flöhe.

Sulikoll (ODERBERGER CHEM. WERK, Neu-Oderberg): 50% kolloidaler Schwefel (kombinierbar mit Kupferkalkbrühe); Verspritzen; Mehltaupilze.

Sulphomite (ROBINSON BROS., West Bromwich, Staffs): 2–5% Nicotin, 50% Schwefel; Verstäuben; Blattlause, Mehltau.

Sulsol Colloidal Sulphur (CRAVEN & CO., Evesham): Kolloidaler Schwefel; Verspritzen; Mehltaupilze.

Summerol Nr. 1 (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Mineralölemulsion; Verspritzen; Schildläuse, Spinnmilben (Sommerbehandlung). – Summerol Nr. 2: Mineralölemulsion, Derris elliptica (einfacher Zusatz); Verspritzen; Blattläuse, Blutlaus (Sommerbehandlung). – Summerol Nr. 3: Mineralölemulsion, Derris elliptica (doppelter Zusatz); Verspritzen; Heu- und Sauerwurm.

Summer Solol (CRAVEN & CO., Evesham): Erdölemulsion; Verspritzen; Blattläuse und andere Insekten.

Sunoco (Hersteller: SUN OIL CO., Philadelphia, Penna.; Vertreter: MINERALÖLWERK G. M. B. H., Stade-Elbe): Erdöldestillationsprodukt ähnlich Naphthenseife; Verspritzen; Blatt-, Blut- und Schildläuse.

Superior Schwimmfett (GEBR. KRAUSE, Wittenberge): Wildverbißmittel (s. d.).

Superzolfo (SOCIETÀ DEL GAS, S. PAOLO, Rom): Calciumpolysulfide; Verspritzen; vgl. Schwefelkalkbrühe.

Tabakextrakt (ANKERSMIT & CO., Bremen; BIGOT, SCHARFE & CO., Hamburg; DAHLHAUSEN & SCHADE, Berlin; DOBERAN G. M. B. H., Hamburg; EISNER & CO., Berlin; C. LUTZ, Pfullingen; CHEM. FABRIK NIEDERELBE, Hamburg-Billbrock): Nicotin (8–10%), Nicotinsulfat (40%); Roh- bzw. Reinnicotin (95–98%); in Form von nicotinhaltigen Spritzbrühen verspritzen; Blattläuse und andere saugende und weichhäutige Insekten, Raupen u. s. w.

Takitak Banding Composition (CRAVEN & CO., Evesham): Raupenleim s. d.

Tam-Tam (SCHWARZLOSE, Berlin): Indische Mottenwurzel (Radix Iwarancusae); Motten.

Tanatol (ST. ZENKTELER, Posen): Natriumsilicofluorid (L); Verstäuben; Küchenschaben.

Teirol (HAMMERWERK, Dresden): Pyrethrumextrakt (L); Kopfwäsche: Kopf- und Kleiderläuse.

Tellers Räucherpulver (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Tabakstaub, Brennstoffzusatz; Räuchern durch Verbrennen; tierische Gewächshausschädlinge.

Temperol-Holzschutzöl „Unikum" (G. RUTH A. G., Wandsbeck): Bitumenfirnis mit Zusatz von Quecksilber- und Kupfersalzen (ev. mit Farbstoffzusatz); Anstrich; Holzschutzmittel (gegen tierische und pilzliche Schädlinge).

Terabol (Hersteller: *Verein*; Vertreter: TESCH & STABENOW, Hamburg): Raffiniertes, emulgierfähiges Braunkohlenteeröl (vgl. Obstbaumcarbolineum); Verspritzen; Winterbehandlung im Obstbau.

Termanitol s. WEBERs Termanitol.

Terran (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Benzolhaltige Emulsion; Versprengen, Bodenschädlinge: Engerlinge, Drahtwürmer, Ameisen u. s. w.

Terribol (HAMMERWERK, Dresden): Quassiaauszug, Hanfauszug, Lorbeeröl (L); Verspritzen; Blattläuse und andere weichhäutige Insekten.

T-Gas (Aetox) (T-GAS-GES. FÜR SCHÄDLINGSVERNICHTUNG M. B. H. und DTSCHE. GES. F. SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG, Frankfurt a. M.; *I. G.*): Äthylenoxyd (Bd. **I**, 756) und 10% CO_2; Vergasen durch Abblasen aus Stahlzylindern; Haus- und Vorratsschädlinge.

Thanalith (GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNGS G. M. B. H., Berlin): Fluornatrium, nitrierte Phenole, Arsensalze; Imprägnieren; Holzkonservierung.

Thanol (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PROD., Ujpest): Derris, Seife; Verspritzen; Blattläuse. – Thanol-Essenz: Derris, Pyrethrum, Quassia, Kolloid; Verspritzen; Blattläuse.

Thiosol (DR. W. LEONHARDT, Hamburg): kolloidaler Schwefel (mit Kupferkalkbrühe mischbar); Verspritzen; Mehltaupilze.

*Tillantin R (*I. G.*): o-Nitrophenol-Quecksilber (3,4% *Hg*); Trockenbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut.

Timit (DR. WEINREICHs Mottenäther) (PHARMAKON A. G., Frankfurt a. M.): Pflanzliche Extrakte (Hant), hochchlorierte Produkte der aliphatischen Reihe, Alkohol; Verspritzen (auf die zu schützenden Stoffe); Kleidermotten (vorbeugend).

Tinefugin (CHEM. FABRIK K. F. TÖLLNER, Bremen): Naphthalin (L); Einstreuen; Kleidermotten.

*Titaniagrün (L. WEBEL, Bechtolsheim): Schweinfurtergrün (s. d.).

*Trikotin (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Aromatische Kohlenwasserstoffe; nach Literatur: Tetrahydronaphthalin, aromatische Aminbasen, Seife; Verspritzen; Blattläuse, Blutlaus.

Trikrenal-Ungeziefer-Schutzpulver (MERZ & CO., Frankfurt a. M.): Trikresol, Anisöl, Eucalyptusöl, Fenchelöl, Insektenpulverextrakt, Äther, Menthol, Schwefel (L); Verspritzen; Wohnungsungeziefer.

Triolith (GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNGS G. M. B. H., Berlin): Fluornatrium, nitrierte Phenole, Chromsalze; Imprägnieren; Holzkonservierung.

Trixxie (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Raupenleim (s. d.).

Trockenbeize Heyden W (*Heyden*): Organische Quecksilberverbindung; Trockenbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut.

Trockennicotin Spieß (C. F. SPIESS, Kleinkarlbach): Nicotin (kombinierbar mit Kupferkalkbrühe); Verspritzen; Heu- und Sauerwurm.

Tropenleim (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Raupenleim (s. d.).

*Tutan (SACCHARINFABRIK A. G., Magdeburg): Cyanmercurikresolnatrium, Kupfercarbonat; Trockenbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut.

Tutokil (CHINOIN, FABRIK CHEM.-PHARM. PROD., Ujpest): Kupfer, Arsen, kolloidaler Schwefel; Verspritzen; beißende Insekten, Pilzkrankheiten: Mehltau, Peronospora, Schorf.

Uba, grünes Schwabengift (K. CLOS NACHF., Breslau): Natriumsilicofluorid (L); Verstäuben: Küchenschaben.

*Ugas I (MORTAL-WERK, Köthen): Kohlenwasserstoffe, Pyrethrotoxin; Versprühen; Fliegen, Stechmücken in Ställen. – Ugas II: Ähnlich wie Ugas I; Überdecken stehender Gewässer durch Verspritzen; Stechmückenlarven.

Ungezieferkerze Atlas (A. PLÖTTNER, Zeitz): Schwefelpräparat (als Kerze); Räuchern durch Verbrennen; Wanzen (in geschlossenen Räumen).

*„Universal"-Rattenvertilgungsmittel (PHOENIX, CHEM. PRODUKTEN G. M. B. H., Hamburg): Meerzwiebel (gebrauchsfertig); Auslegen; Ratten.

*Unkraut ex (STOLTE & CHARLIER, Hamburg): Natriumchlorat, Carbonate, Perborate; Versprengen; Unkraut auf Wegen u. s. w.

Unkraut-Fluid (M. KANOLD, Hamburg): Arsen: Überbrausen; Unkräuter auf Wegen.

Unkraut-Tod (STOLTE & CHARLIER, Hamburg): Chlorsaure Salze; Einspritzen in Pflanze mittels des Apparates Disteltod (s. d.); Disteln.

Unkraut-Tod (CHEM. FABRIK W. TELLER, Magdeburg): Natriumchlorat; Verspritzen; Unkraut auf Wegen.

*Unkrautvertilger Pomona s. Pomona-Unkrautvertilger.

*Unkrautvertilger „Silesia" (GÜTTLER & CO., Hamburg) s. Usil.

*Uraniagrün (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Schweinfurtergrün (s. d.).

*Urania-Saatbeize (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Rhodanquecksilber; Naßbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut.

*Urania-Zerstäubungsmittel s. Vinuran.

*St. Urbansgrün (G. SIEGLE & CO., Stuttgart): Schweinfurtergrün (s. d.).

*Usil (GÜTTLER & CO., Hamburg): Arsen; Verspritzen; Unkraut auf Wegen.

Uspulun (*I. G.*): Chlorphenol-Quecksilber, anorganische Stoffe, Teerfarbstoff (16,8% *Hg*); Naßbeize; Gießen; pilzliche Schädlinge an Saatgut; Bodendesinfektion von Anzuchtbeeten; Bekämpfung der Kohlhernie.

*Uspulun-Universal (*I. G.*): Kolloidale organische Arsenzubereitung mit Quecksilbersalzen; Naßbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut.

*Ustin (*I. G.*): Gemisch von Benzol und Pyridinabkömmlingen; Pinseln; Verspritzen; Blutlaus.

Vapol (Desinfektion) (PEARSON & CO., Hamburg): Creolinähnliches Präparat; Aufwaschen; Hausungeziefer.

*Vaufluid 2 (CHEM. FABRIK M. KANOLD, Hamburg): Nicotin, Kohlenwasserstoffe, Schwefel, Seife; Verspritzen; Blattläuse, Erdflöhe u. s. w.

*Venetan (*I. G.*): Nicotin, Ketone, Benetzungsmittel (L); Verspritzen; Blattläuse, Thrips u. s. w.

Venimors (BAVARIA G. M. B. H., Augsburg): Theobromin; Auslegen; Ratten.

Ventilate-Prima-Schwefel (CHEM. FABRIK ANDERNACH A. G., Düsseldorf): Schwefel von mindestens 80° CHANCEL; Verstäuben; Mehltaupilze.

Vergasungsmittel (PHÖNIX, CHEM. PRODUKTEN GES., Hamburg): Sublimiertes Arsenpräparat; Vergasen mit besonderem Apparat; Ratten, Hamster, Feldmäuse, Termiten, Ameisen.

Verikrimp (N. V. UTRECHTSCHE ASPHALTFABRIK, Utrecht): Nicotin (?); Verspritzen; Blattläuse, Blattflöhe, Zikaden, Raupen, Mehltau.

Verminal-Verfahren (DTSCH. DESINFEKTIONSBEDARFS A. G., Berlin-Weißensee): Aus Schwefelkohlenstoff entwickeltes Schwefeldioxyd; Vergasen mit besonderem Apparat; Hausungeziefer: Wanzen, Läuse.

Verminarsen (G. GRISARD, Basel): Kalk- oder Bleiarseniat als Paste; Verspritzen; beißende Insekten. – Verminobandage: Raupenleim (s. d.). – Verminocarbol: Obstbaumcarbolineum (s. d.). – Verminosulfat: Schwefelkalkbrühe (s. d.).

*Vermisil (Verstäubungsmittel „Silesia") (GÜTTLER & CO., Hamburg): etwa 20% Arsensäure; Verstäuben; beißende Insekten.

Vermitol (LEONHARDT, Hamburg): Schwefelcarbolineum; Verspritzen; Winterspritzung im Obstbau.

„Vero"-Giftkörner (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Strychnin; Auslegen; Mäuse.

Vertex (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Arsenige Säure; Versprengen; Unkraut auf Wegen.

*Via rasa (CHEM. FABRIK PYRGOS, Radebeul-Dresden): Eisensulfat; Ausstreuen; Unkraut auf Wegen.

Via-rasa-Fluid (CHEM. FABRIK PYRGOS, Radebeul-Dresden): Natriumchlorat; Perchlorat; Versprengen mit Gießkanne; Unkraut auf Wegen.

*Vinuran (Urania-Zerstäubungsmittel) (PFLANZENSCHUTZ G. M. B. H., Hamburg): Uraniagrün (s. d.); Verstäuben; beißende Insekten.

Virusyl (CHEM. FABRIK Dr. JENCIC & CO., Wien): Meerzwiebel (L); Auslegen; Ratten.

Vitan (H. SCHENK & CO., Zürich-Wollishofen): Kupferpräparat; Trockenbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut.

Vitriolin (Dr. W. LEONHARDT, Hamburg): Kuptervitriol, kolloidaler Schwefel und Kalk; Verspritzen; Mehltaupilze, Fusicladium u. s. w.

Volck (California Spray Chemical Co., Watsonville, California, U.S.A.): 80 *Gew.-%* hochsiedende Erdöle; Verspritzen; auch als Sommerspritzmittel gegen saugende Insekten, Spinnmilben.

Vomasol C (Dr. Vogels flüssiges Kupfer) (VOMA-WERKE, Alfeld [Leine]): flüssiges Schwefel-Kupferpräparat; Verspritzen; Pilzkrankheiten: Fusicladium, Peronospora, Roter Brenner. – Vomasol N (Dr. Vogels Vomasol): Flüssiges Nicotinpräparat; Verspritzen; Blatt-, Blut- und Schmierlause, Thrips, Erdflöhe. – Vomasol-Räuchermittel: Nicotin-Räuchermittel; Räuchern durch Verdampfen; tierische Gewächshausschädlinge. – *Vomasol S: Flüssiges Schwefelpräparat; Verspritzen; Mehltaupilze, Kräuselkrankheit an Rebe, Pfirsich.

Wanzex (J. KRAKAUER, Berlin-Schöneberg): Kohlenwasserstoffe, ätherische Öle, Alkohol; Verspritzen; Bettwanzen.

Wanzen-Goldgeist flüssig (E. GERLACH, Lübbecke): Seife, o-Dichlorbenzol, Naphthalin, Eucalyptusöl; Abwaschen von Möbeln u. s. w.; Bettwanzen. – Wanzen-Goldgeist-Pulver: Alaun, Insektenpulver, Tabak; Auf- und Abwaschen; Bettwanze.

Wato (flüssig) (EFEKA NEOPHARM A. G, Hannover): Aromatische Kohlenwasserstoffe, Sabadillextrakte, Spiritus, Seife; Pinseln, Aufwaschen, Verspritzen; Wanzen, Küchenschaben. – Watopulver: Trikresolpuder; Verstäuben aus Streudose; Wanzen, Küchenschaben.

Webers Termanitol (VEREIN. DACHPAPPEN-FABRIKEN, Berlin): Hochsiedende Steinkohlenurteeröldestillationsprodukte (ähnlich Obstbaumcarbolineum); Verspritzen; wie bei Obstbaumcarbolineum.

Webers Wildverbißfett (O. ROHL, Leipzig): Wildverbißmittel (s. d.).

Weedkiller (G. H. RICHARDS LTD., London): Natriumarsenit; Versprengen mit Gießkanne; Unkräuter auf Wegen.

Weinsberger Brühe (Marke Bär) (CHEM. FABRIK O. ÖCHSLER, Feuerbach-Stuttgart): Nicotin, Pyridin, Seife (kombinierbar mit Kupfer- und Arsenbrühen); Verspritzen; Blattläuse, Blattwanzen, Raupen.

*Weizenfusariol (W. C. FIKENTSCHER, Marktredwitz): Quecksilberchlorid, Kupfersulfat; Naßbeize; pilzliche Schädlinge an Saatgut: Fusarium, Weizensteinbrand, Gerstenhartbrand.

*Whiff (CANTA SILVA G. M. B. H., Leipzig-Leutzsch): Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Petroleumbasis) (L); Verspritzen; Versprühen; Wohnungsungeziefer; Fliegen, Steckmücken.

White Fly Vapour (G. H. RICHARDS LTD., London): Acetylentetrachlorid; Vergasen durch Versprühen und Verdampfenlassen; Aleurodes im Gewächshaus.

Wildverbißmittel (R. AVENARIUS & CO., Stuttgart; H. FINZELBERGS NACHF., Andernach; *I. G.*; P. JOPPICH, Ziegenhals, Schlesien u. a. m.): Säurefreie neutrale Fette, stark riechende Teeröle, oft vermischt mit Kalk, Lehm u. s. w.; Verstreichen auf bedrohte Triebspitzen u. s. w., Schutz vor Wildverbiß.

Winter Volck (CALIFORNIA SPRAY CHEMICAL CO., WADSONVILLE, California U.S.A.): 80% Erdöl; Verspritzen; Winterspritzung im Obstbau.

Wolman-Salze (GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNGS G. M. B. H., Berlin): vgl. Triolith, Thanalith, Glückauf-Basilit; Imprägnierung; Holzkonservierung.

Wühlmausbrot (BAYER. LANDESANSTALT F. PFLANZENBAU U. PFLANZENSCHUTZ, München): Bariumpräparat (Bariumcarbonat-Brot); Auslegen; Wühlmaus.

Wurmalinpulver und -extrakt (KOLBENSCHLAG, Landau); Nicotin; Verstäuben und Verspritzen; Heu- und Sauerwurm.

Xanthogenate (CHEM. FABRIK IN BILLWÄRDER, Hamburg-Billbrock): (s. d.); Wirkung wie Schwefelkohlenstoff (s. d.).

X. L. All. (G. H. RICHARDS, London): Nicotin, Campher; Verspritzen, Räuchern; tierische Gewächshausschädlinge.

Xylamon (CONSOLIDIERTE ALKALIWERKE, Westeregeln): Neutrale chlorierte Kohlenwasserstoffe, etwa 25% Chlor; Streichen, Tauchen, Vakuum-Imprägnierung; Holzschutzmittel.

Zabulon, bleifrei (O. HINSBERG, Nackenheim): Arsenpräparat; Verspritzen; beißende Insekten. – Zabulon, bleihaltig: Bleiarsenat; Verspritzen; beißende Insekten.

*Zelio-Körner (*I. G.*): Thalliumsulfat (L); Auslegen; Haus- und Feldmäuse, Kellerasseln, Tausendfüße. – *Zelio-Paste: Thalliumsulfat (L); Auslegen mit Köder; Ratten und Wühlmäuse, Kellerasseln, Tausendfüße.

Zyklon B (DEUTSCHE GES. FÜR SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG, Frankfurt a. M.; HEERDT-LINGLER G. M. B. H., Frankfurt a. M.; TESCH & STABENOW, Hamburg): Blausäure, Reizstoffzusätze (Chlorkohlensäuremethylester, s. auch Bd. **III**, 359); Zyklon C: 10 Tl. Blausäure, 1 Tl. Chlorpikrin, 0,3 Tl. Bromessigsäuremethylester (Desinfektion **11**, 87); Vergasen durch Ausstreuen und Verdampfenlassen; Hausungeziefer und Speicherschädlinge in geschlossenen Raumen, insbesondere Vergasen von Schiffen (Ratten), Mühlen (Mehlmotten), Kasernen und Hotels (Wanzen) u. s. w.

Literatur: Aus der Fülle der über Schädlingsbekämpfung erschienenen Literatur seien als Nachschlage- und Orientierungsbücher nur folgende, in erster Linie die europäischen Verhältnisse berücksichtigende Bücher genannt: *a)* Schädlingsbekämpfung als Pflanzenschutz: M. HOLLRUNG, Die Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. 3. Aufl. Berlin 1923. – W. TRAPPMANN, Schädlingsbekämpfung. Grundlagen und Methoden im Pflanzenschutz. Leipzig 1927. – E. VOGT, Die chemischen Pflanzenschutzmittel. Sammlung Göschen Nr. 923. – R. A. WARDLE und Ph. BUCKLE, The Principles of Insect Control. Manchester 1923. – H. MARTIN, The scientific Principles of Plant Protection. London 1928. – Jährlich in Neuauflagen erscheinende Veröffentlichungen der BIOLOGISCHEN REICHSANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, Berlin-Dahlem: Flugblatt 46: Erprobte Mittel gegen tierische Schädlinge. Flugblatt 74: Erprobte Mittel gegen Pilzkrankheiten. Merkblatt Nr. 3: Mittel zur Bekämpfung schädlicher Nagetiere. Merkblatt Nr. 7: Mittel für Saatgutbeizung. Merkblatt Nr. 8/9: Mittel gegen Pflanzenkrankheiten, Schädlinge und Unkräuter. – *b)* Schädlingsbekämpfung als Vorratsschutz: F. ZACHER, Die Vorrats-, Speicher- und Materialschädlinge und ihre Bekämpfung. Berlin 1927. – M. DINGLER, Die Hausinsekten und ihre Bekämpfung. Berlin 1925. – *c)* Schädlingsbekämpfung als Ungezieferbekämpfung: M. BRAUN und O. SEIFFERT, Die tierischen Parasiten des Menschen. Leipzig 1920–1925. – A. EYSELL, Die Krankheitsüberträger und Krankheitserreger unter den Arthropoden. In C. MENSE, Handbuch der Tropenkrankheiten, Bd. I, Leipzig 1924. – F. FIEBIGER, Die tierischen Parasiten der Haus- und Nutztiere. Wien-Leipzig 1922. – E. MARTINI, Lehrbuch der medizinischen Entomologie. Jena 1925. – A. KÖGEL, Das Ungeziefer. Seine wirtschaftliche Bedeutung f. d. deutsche Nutztierhaltung und die wichtigsten Bekämpfungsmethoden. Berlin 1925. – E. REICHENOW und G. WÜLKER, Leitfaden zur Untersuchung der Parasiten des Menschen und der Haustiere. Leipzig 1929. – TH. SALING, Rattenbüchlein. Verlag E. Deleiter, Dresden-A. 16. – Merkblätter des Reichsgesundheitsamtes: Die Fliegenplage und ihre Bekämpfung. Die Mückenplage und ihre Bekämpfung. Die Bekämpfung der Ratten und Hausmäuse. – SCHAUB: Chemische Industrie und Pflanzenschutz. *Chemische Ind.* **1927**, 1183. *W. Trappmann.*

Schakudo, Schakdo, ist der Sammelbegriff für kunstgewerblich verwendete Legierungen (ursprünglich japanischer Herkunft), die aus 90–99% Kupfer und 10–1% Gold bestehen, außerdem häufig Antimon enthalten. Durch Behandlung mit einer besonderen Kupferbeize erhalten die daraus gefertigten Gegenstände eine bläulich-schwarze Oberfläche. *E. H. Schulz.*

Schamotte s. Tonwaren.

Scharlach für Seide (*I. G.*) ist gleich Echtsäureponceau (Bd. **IV**, 102).

Ristenpart.

Schellack s. Bd. **II**, 96.

Schellenmetall sind für kleine Glocken (Schellen) verwendete Legierungen von *Cu* mit *Sn* oder auch mit *Zn*, normalerweise etwa 80% *Cu* und 20% *Sn* enthaltend. Die Zusammensetzung schwankt nach Größe und Güte (Klang) der Schellen. *E. H. Schulz.*

Schieferöl ist das Destillationsprodukt von bituminösem Schiefer. Im Prinzip verfolgt diese Industrie die gleichen Zwecke und bedient sich auch zum Teil derselben Arbeitsmethoden wie die Braunkohlenschwelerei (vgl. Bd. **II**, 589). Der Ausdruck bituminöser Schiefer bezeichnet Produkte, die von blättriger Braunkohle bis zu asphalthaltigem Gestein schwanken. Im Vergleiche zur Braunkohle hat Schiefer höheres *spez. Gew.*, geringeren Wassergehalt, ziemlich hohen Aschengehalt, geringe Löslichkeit in Alkalilaugen, geringe Extrahierbarkeit mit organischen Lösungsmitteln, ziemlich hohen Wasserstoffgehalt. Die asphalthaltigen Gesteine geben beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln ihren Bitumengehalt, fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehend, an die Lösungsmittel ab. Dieses Bitumen ist schwarz, während die geringe Menge extrahierbarer Bestandteile, die einige Schiefer geben (viele geben überhaupt nichts Lösliches ab), braun gefärbt ist und fast immer verseifbare Bestandteile enthält.

Rohmaterial. Die Bitumenschiefer sind verbreiteter, als man gewöhnlich annimmt, obwohl sich nur an einigen begünstigten Flecken eine Schieferteerindustrie entwickelt hat. Fast jedes Land enthält bituminöse Gesteine, teilweise sehr reiche, und daß sie noch nicht die Basis für eine Schieferteerindustrie gebildet haben, liegt zum Teil daran, daß die Lager noch wenig erforscht sind, zum andern aber auch daran, daß die übermächtig gewordene Erdölindustrie ein wirtschaftliches Gedeihen der Schieferteerindustrie z. Z. nicht ermöglicht. Das kann sich aber mit der Zeit ändern, und man kann sagen, daß die in den Schieferlagern enthaltene Bitumenmenge voraussichtlich mehr Öl liefern könnte als die erdölführenden Gebiete. Eine Schieferteerindustrie finden wir z. Z. in Schottland, Frankreich, Australien, in Deutschland in Messel bei Darmstadt, in der Mandschurei und in Estland; eine Destillation von bituminösem Asphaltgestein, das aber eigentlich nicht unter Schiefer zu rechnen ist, in Italien. Die weitaus mächtigste Schieferteerindustrie finden wir aber, wie schon erwähnt, in

Schottland in der Nähe von Edinburgh. Sie wurde von JAMES YOUNG gegründet, der anfänglich (1848) ein kleineres Erdölvorkommen in Derbyshire verarbeitete, nach dessen Erschöpfung er sich dann der Verarbeitung von Torbanit, einem Zwischenglied zwischen Kohle und Schiefer, zuwandte und, nachdem auch dieser erschöpft war, den noch heute die Basis der Industrie bildenden Schiefer verschwelte. Die neue Industrie blühte, bis ihr die Entdeckung der amerikanischen Erdölquellen einen harten Stoß versetzte, von dem sie sich nur erholen konnte, weil sie lernte, ein anfänglich verachtetes Nebenprodukt, das Ammoniak, zu gewinnen, um nun auf der Basis der Erzeugung von Ölen und Ammoniak eine zweite Blütezeit zu erleben. Die Industrie hat England, namentlich im Weltkriege, als die Zufuhr der Mineralöle zu stocken begann, unschätzbare Dienste geleistet, ist aber jetzt in eine außerordentlich schwere Krisis geraten infolge der allgemeinen Überproduktion an Olen und der ständig sinkenden Preise für Ammonsulfat durch die synthetische Herstellung des Ammoniaks. In Deutschland ist namentlich im Kriege und in der kurzen Zeit nach dem Kriege versucht worden, eine neue Schieferindustrie ins Leben zu rufen, u. zw. auf Basis der Vorkommen von bituminösem Schiefer in Wurttemberg. Hier war schon in den Fünfzigerjahren des vorigen Jahrhunderts eine kleine Schieferölindustrie entstanden, die aber infolge der auftretenden Konkurrenz des amerikanischen Petroleums bald zum Erliegen kam. Der Versuch, mit modernen Mitteln (Anwendung von Drehrohröfen) sie im Kriege wieder ins Leben zu rufen, scheiterte nach mehreren Jahren Arbeit infolge der geringen Ölausbeute aus dem Schiefer. Es wurde Posidonienschiefer verarbeitet, namentlich von der Firma ZELLER & GMELIN. Der Schieferzug streckt sich längs des Albrandes von Donaueschingen bis Aalen auf eine Strecke von 150 *km*. Der Eislinger Schiefer hat etwa 1380 *W. E.* Heizwert und liefert beim Destillieren etwa 4,5% Schwelwasser und 6,6% Öl, 2,9% Gas und 86% Schwelrückstand (Koks und Asche). Der Aschengehalt beträgt 70%. 1 *kg* des Schiefers gibt 35 *l* Gas von 4950 *Cal.* (Vgl. *Petroleum* **1927**, Nr. 19, 789). Das Öl zeigte folgende Eigenschaften: *Spez. Gew.* 0,900–0,920°, F_p 20°, Paraffingehalt 0,45–0.50%, Schwefelgehalt 2,30–3,50% (NEUBRONNER, Beitrag zur Kenntnis des Schieferöls aus Württemberg. Dissertation. Stuttgart 1921). Ferner entstand, von den RUTGERS-WERKEN gegründet, bei Schandelah in Braunschweig eine Schieferschwelerei. Hier wurde gleichfalls mit Hilfe von Schwelgeneratoren der ziemlich arme Schiefer abgeschwelt. Auch diese Anlage kam nach kurzer Zeit zum Erliegen. Die deutschen Schiefer sind zwar sehr verbreitet, und das aus ihnen gewinnbare Öl beträgt viele Million. *t*, aber der Schiefer ist im allgemeinen sehr arm, und die Gewinnungskosten sind hoch, so daß auf absehbare Zeit wohl nicht damit zu rechnen ist, daß in Deutschland wieder eine Schieferteerindustrie entsteht. Nur eine Industrie ist noch am Leben und wird wohl auch noch am Leben bleiben, das ist die später zu besprechende Schieferschwelindustrie in Messel bei Darmstadt. Das dort verschwelte Material ist aber wegen seines hohen Wassergehaltes kaum als Schiefer anzusprechen. Es nimmt eine Sonderstellung ein, so daß schon ein Streit darüber entstanden ist, ob es sich hier eigentlich um Schiefer oder um eine Braunkohle handelt. Nach dem Kriege hat man auch begonnen, die sog. Ölkreide, die bei Hemmingstedt bei Heide in Holstein vorkommt, zu schwelen. Das Rohmaterial besteht aus 10–20% Öl, 3% Wasser und 79% Rückstand, würde also ein sehr reiches Rohmaterial darstellen. Zuerst versuchte man das Schwelen in einem Drehrohrofen vorzunehmen, später destillierte man in Schachtöfen. Die Versuche wurden von den HOLSTEINISCHEN ERDÖLWERKEN im Auftrage der DEUTSCHEN PETROLEUM A.-G. vorgenommen. Zu einem Dauerbetrieb ist es aber auch hier nicht gekommen (Chemische Fabrik **1929**, 353, ferner KEPPELER und SCHMIDT, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 220 [1929]).

Versuche, die bituminösen Schiefer im Karwendelgebirge bei Krünn zu verschwelen, scheiterten. Die Anlage, eine rotierende Trommel, die man dort benutzte, war sehr primitiv. Das Öl war sehr schwefelreich und ähnelte dem Ichthyol. Das gleiche galt von dem Produkt, das in einer Anlage bei Kufstein erhalten wurde, u. zw. hier mit Hilfe von Schwelgeneratoren. Das Öl war gleichfalls ähnlich dem Ichthyol.

Auch dem Wiederaufleben der schwedischen Schieferindustrie, die Alaunschiefer mit 3,3–6,5% Öl im und in der Zeit nach dem Krieg verarbeitete, war kein dauernder Erfolg beschieden.

Auch aus Sowjet-Rußland werden große und ölreiche Funde gemeldet. Simbirsk und Syzran an der Wolga und der Yamburger und Peterhofer Bezirk des Gouvernements Petersburg werden als wichtigste Fundplätze genannt; der Schiefer soll 3000 *W. E.* haben und 15–20% Ölausbeute ergeben (*Petroleum* **1921**, 368, 405).

Große Lager von Ölschiefer finden sich in Estland (ANTROPOFF, *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 647; GAEBERT, *Braunkohle* **19**, 597, 613 [1921]). Dieser bituminöse Schiefer weicht in seinen Eigenschaften vollständig von dem schottischen bituminösen Schiefer ab. Seine Abbaugebiete finden sich bei den Orten Kuckers, Kochtel, Kunda und Asserien auf dem östlichen Küstenstrich nördlich vom Peipussee. Die das Gestein führende Schicht gehört zu den unteren Formationen des unteren Silur. Die Werke bei Kochtel werden von dem estländischen Staat selbst betrieben. Die kuckerssche Schicht hat eine Mächtigkeit von 5 *m* und ist von etwa 0,5–1 *m* Alluvium und Diluvium bedeckt (ULLMANN, *Chem.-Ztg.* **1927**, 746, 766). Die Gewinnung geschieht im Tagebau. Der Kuckersit ist in frischgebrochenem Zustande schokoladenbraun, wird aber beim Trocknen an der Luft hellbraun. *Spez. Gew.* 1,2–1,6. Er läßt sich in trockenem Zustande schon mit Streichhölzern anzünden. Er besteht vor allem aus Fossilien, namentlich Trilobiten, Brachiopoden und Bryozoen. Über die organische Substanz im Kuckersit s. NARBUT (*Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 238, sowie HENKE, ebenda **1922**, 330). Die Vorräte sind außerordentlich groß. In Kochtel kann man pro 1 m^2 mit 1,6–2 *t* verwertbarem Kuckersit rechnen, und das bis jetzt beobachtete Vorkommen erstreckt sich auf 800 km^2, der darin geschätzte Vorrat auf 1,5 Milliarden *t*. Man wird aber nicht das ganze Material gewinnen können, da die Schicht nach Süden zu einfällt, so daß dann der Tagebau unmöglich wird. Mit dem Abbau wurde schon im Jahre 1916 von der früheren russischen Regierung begonnen. Mit Trockenbaggern wird zunächst das Deckgebirge weggeschafft. Die Verwendung war, durch die Not der Kriegszeit hervorgerufen, vor allem als Feuerungsmaterial. Im ganzen muß man 4 Verwendungsarten

unterscheiden. 1. Feuerung und Heizung, 2. Zementfabrikation, 3. Gasfabrikation, 4. Ölgewinnung. Zur Zementfabrikation wird das Material in Verbindung mit blauem Ton benutzt, der in der Nähe vorkommt. Die Drehrohröfen werden direkt mit dem Kuckersitstaub geheizt. Seine Gewinnung und Verwertung wird weiter unten beschrieben Die großen Hoffnungen, die man auf seine Ausbeutung gesetzt hat, haben sich bis heute jedoch noch nicht erfüllt. Der Hauptgrund dafür ist wohl die Überproduktion an Erdöl auf der Welt; denn an sich sind die Schiefer sehr reich an Öl, und infolge der Gewinnung im Tagebau sind auch die Produktionskosten nicht so erheblich, als wenn der Schiefer im Tiefbau gewonnen werden müßte.

Eine Ölschieferindustrie größten Stiles könnte in den Vereinigten Staaten von Amerika entstehen. Das BUREAU OF MINES hat sehr eingehende Vorarbeiten gemacht (SINGER, *Petroleum* **1921, 165**). Es befinden sich besonders in den Staaten Colorado, Utah, Montana, Nevada und Californien große, leicht zugängliche und ölreiche Schieferlager, die wertvoller sind als die schottischen, weil die Mächtigkeit größer und der Schiefer bergbaulich leichter zu gewinnen und reicher an Öl ist. Speziell die Coloradoschiefer erreichen eine Mächtigkeit bis zu 450 *m*, sind im Tagebau zu gewinnen und ergeben 110–380 *l* Öl aus 1 *t* Schiefer (vgl. *Chemische Ind.* **1920**, 424).

Solange aber die starke Produktion an Erdöl besteht, dürfte sich trotz des reichen Rohmaterials in Amerika keine Schieferölindustrie entwickeln. Das BUREAU OF MINES hat für die Ausbeutung von tertiären Schiefern folgende Leitsätze aufgestellt:

1. Kein Schiefervorkommen von einer Dicke von weniger als 30 *cm* lohnt die Ausbeutung.
2. Kein Schiefer, der weniger als 15 Gallonen (amerik.) (etwa 56 *l*) Rohöl ergibt, lohnt die Ausbeute.
3. Kein Distrikt, der weniger als 3000 Barrels, pro acre (ungefähr 120 *l* Öl pro 1 m^2) berechnet, gewinnbare Schieteröle ergibt, ist wert, daß man seiner Ausbeutung nähertritt.

Für Devonschiefer reduziert sich die Bedingung Nr. 2 auf 10 Gallonen (37,8 *l*) und die Bedingung Nr. 3 auf 2000 Barrels, aber nur wenn der Schiefer im Tagbau gewonnen werden kann durch Sprengung oder mit Baggern, aber ohne nachfolgendes Sortieren, und wenn die Gewinnungskosten nicht mehr als 1,60 M./*t* betragen. Aber auch dann müssen, um zu einem günstigen Ergebnis gelangen zu können, die äußeren Bedingungen, wie Lage, Entfernung von den Verbrauchsstätten, von der Eisenbahn oder vom Hafen, in Betracht gezogen werden.

Von weiteren Ölschieferfundstellen in außereuropäischen Ländern seien noch ganz kurz erwähnt:

Asien: Mesopotamien und Syrien, wo im Kriege von deutschem Militär aus dem bei El Makarin anstehenden Ölkalk und den Dysodilen des Libanon unter Leitung von R. BEYSCHLAG Öl zum Betrieb der Hedjasbahn gewonnen wurde; ferner in China in der Provinz Fuschun, wo auch eine Industrie entstanden ist, die später beschrieben wird.

Afrika: In Britisch-Südafrika und Transvaal sind reiche Ölschieferfunde gemacht, mit deren Untersuchung die BATAAVsche PETROLEUM MIJ., den Haag, beschäftigt ist.

Südamerika: Aus Brasilien werden verschiedene Funde gemeldet, ferner aus Chile die bituminösen Schiefer von Lonquimay, in den Cordilleren gelegen, mit der hohen Ölausbeute bis zu 18%.

Australien: In Neusüdwales war schon lange eine Schwelanlage in Betrieb, die aber in den Jahren 1910/12 nur etwa 70–90 *t* Öl jährlich produzierte und später noch weiter zurückging; ferner wurden in Railton-Latrobe in Nordwest-Tasmanien große und ertragreiche Funde gemacht, deren Ausbeutung eine englisch-australische Gesellschaft beabsichtigt.

Gewinnung von Ölschiefer auf der Erde in 1000 *t*:

	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928
Schottland	2545	2906	2902	2504	1991	2080	2070
Australien	23	2	2	0,8	2	3	2
Estland	138	214	233	288	431	397	446
Frankreich	61	62	70	67	69	–[1]	–[1]
Italien	5	5	2	2	10	12	7
Rußland	18	24	11	1	4	9	–[1]
Spanien	–	–	–	67	-	54	54
Vereinigte Staaten	–	9	21	–	5	7	1

[1] Zahlen nicht erhältlich. Auch die Zahlen für die neuentstandene Schieferölindustrie in der Mandschurei sind hierin nicht enthalten.

Verarbeitung. Das Öl ist im Schiefer nicht als solches vorhanden; denn es gelingt bei der Extraktion mit den verschiedensten Lösungsmitteln immer nur, einige Zehntelprozent Extraktivstoffe daraus zu gewinnen; durch Vorbehandlung unter Druck oder mit verdünnten Mineralsäuren steigt die Ausbeute etwas, bleibt aber immer nur ein kleiner Bruchteil des vorhandenen Gesamtbitumens. Erst durch das Erhitzen bilden sich daraus Öle und Gase, und man kann durch Regelung verschiedener Faktoren, auf die später noch eingegangen wird, den Prozeß je nach Wunsch leiten. Die wenn nicht größte, so doch qualitativ beste Ölausbeute erhält man durch Schwelung bei Temperaturen von 400–500° in geschlossenen Retorten, von denen es die verschiedenartigsten Konstruktionen gibt. Vor allem muß man darauf bedacht sein, die entstehenden Öldämpfe möglichst schnell aus der Retorte abzuführen, ehe sie noch

durch Berührung mit den glühenden Retortenwänden oder Schieferstücken sich weiter zersetzen, was durch Einblasen von Wasserdampf oder sonstigen sauerstofffreien Gasen oder durch Absaugen der Öldämpfe geschehen kann. Die Ausbeute an Öl steigt so bis über 70% des Gesamtbitumens. Der Schwelrückstand behält einen Gehalt von 6—8% fixem Kohlenstoff, der kaum mehr verwertbar ist; der Rest des Bitumens entweicht als permanente Gase und wird wohl überall im Betrieb selbst verbraucht.

Eine zweite Verwendungsmöglichkeit ist die Entgasung des Ölschiefers bei höherer Temperatur von 1100—1300° zur Leuchtgasbereitung in gewöhnlichen Gasanstalten, wobei das Öl auch als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Eingehende Versuche darüber sind in württembergischen Gasanstalten von R. MEZGER vorgenommen; aber der hohe Rückstand von 70% Mineralsubstanz, der nicht wie der sonst in den Gasretorten verbleibende Koks als Feuerungsmaterial Verwendung finden kann und daher nicht damit gemischt werden darf, ist schwer zu bewältigen.

Drittens kommt vollständige Vergasung in Generatoren unter Zuführung von Luft und Wasserdampf bei etwa 1000—1200° zur Herstellung von Kraftgas in Frage. Die Öle werden auch hier gesondert gewonnen. Man erhält so ein Gemisch des eigentlichen Generatorgases mit dem Schwelgas von etwa 1000 *W. E.*, das in Gasmaschinen oder Turbinen verbrannt werden kann; aber der hohe Aschengehalt und niedrige Heizwert des Schiefers bedingen so große Generatoranlagen, daß in den meisten Fällen das Verfahren dadurch zu sehr verteuert wird. Es sind auch Kombinationen von Generatoren mit einer eingebauten Schwelretorte, in der der Schiefer bei niedriger Temperatur entgast und die Schweldämpfe gesondert von den Generatorgasen aufgefangen werden sollen, versucht worden, eingeführt haben sich aber Generatoren mit aufgesetztem Schwelschacht (vgl. Beschreibung der Industrie von Fuschun). Die Ausbeuten sind hierbei besonders groß.

Schließlich kann man den Schiefer direkt auf dem Rost verfeuern, und schon 1873 hat KARL DORN in Tübingen hierfür eine Spezialfeuerung konstruiert; aber auch hier bleibt zu bedenken, daß der Schlackenrückstand dem Gewicht nach etwa 70, dem Volumen nach 100% des angewendeten Schiefers beträgt und seine Entfernung, zumal die meisten Schieferschlacken leicht backen, schwierig und teuer ist. Die direkte Verfeuerung von Schiefer wird daher, abgesehen von einigen ganz kohlenarmen Ländern, wie Estland (s. o.), nur ein Notbehelf bleiben. In Deutschland wurde während der durch den Krieg bedingten Kohlenknappheit mehrfach Ölschiefer als Kohlenstreckungsmittel vertrieben. Jedenfalls wird aber die Entgasung von Schiefer zur Leuchtgasfabrikation und seine direkte Verfeuerung wegen des hohen Prozentsatzes an nicht brennbaren Stoffen, der unnötig mit hohen Frachtkosten mitgeschleppt werden muß, nur von lokaler Bedeutung in der Umgebung der Schiefergruben bleiben.

Die Schwelprodukte sind:

1. Öl, das je nach dem Ausgangsprodukt verschiedenartiger Natur sein kann. Es gibt paraffinreiche (Schottland, Fuschun, Messel), paraffinarme, ja fast freie (Estland), kreosotreiche (Estland), fast kreosotfreie (Autun, Ragusa, hier allerdings aus Asphaltkalkstein gewonnen).

2. Ammoniak. Nicht alle Schiefer lohnen die Ammoniakgewinnung. Ammoniak wird gewonnen aus Schiefer von Schottland, Fuschun, Autun, Messel, nicht aber in Estland. Durch Einführung von Wasserdampf in den Schiefer beim Schwelen kann die Ammoniakausbeute sehr gesteigert werden. Infolge der Herstellung von synthetischem Ammoniak ist die Rentabilität der Ammoniakerzeugung aus Schiefer stark zurückgegangen.

3. Schwelgas. Das Gas wird zum Heizen der Schwelretorten verwendet, wo mit Außenheizung gearbeitet wird, sonst zum Heizen von Kesseln und Überhitzern (COWPER-Apparate wie in Fuschun).

4. Das Schwelwasser, meistens durch Kondensat aus dem eingeblasenen Wasserdampf verdünnt, hat noch keine Verwendung gefunden.

5. Dann bleibt noch die Aufgabe zu lösen, den leider größten Bestandteil, den Schwelrückstand, nutzbringend zu verwerten. Seine Zusammensetzung entspricht der Mineralsubstanz und wechselt bei den verschiedenen Schiefersorten sehr. Im großen ganzen handelt es sich um ein Gemisch von Tonsubstanz mit kohlensaurem Calcium; die Karwendelschiefer enthalten dagegen Dolomit, also $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Je nach dem Grade des Brandes ist das Kohlendioxyd mehr oder weniger ausgetrieben; außerdem enthalten die Schwelrückstände als Verunreinigung fixen Kohlenstoff in Menge von etwa 6—8%. Das Nächstliegende ist ihre Verwertung zu Mörtelzwecken. Manche Schieferschlacken werden ohne weiteres nach dem Mahlen einen brauchbaren hydraulischen Kalk ergeben. Auch Mauersteine nach Art der Kalksandsteine lassen sich ohne weiteren Zusatz daraus herstellen; aber der Absatz dieser minderwertigen Mörtelmaterialien ist nicht so regelmäßig und groß, daß der ganze Abfall der Ölschieferindustrie dafür zu verwenden wäre. Es erscheint daher am wirtschaftlichsten, die Schieferrückstände zu dem wertvollsten Mörtel, dem Portlandzement, zu verarbeiten. Für die stark magnesiumhaltigen Schiefer muß eine andere Verwendung der Rückstände gesucht werden.

Die Zusammensetzung der Öle variiert noch mehr als die der Schiefer. Schon das *spez. Gew.* schwankt von etwa 0,875 bei den schottischen, 0,90—0,98 bei den estländischen und amerikanischen bis ganz nahe an 1,00.

Der Raffinationsverlust in Schottland mit fast 23% des Rohöles ist sehr hoch, wenn man bedenkt, daß die amerikanischen Petroleumraffinerien mit nur $3^1/_2$—4% Verlust arbeiten. Er fällt wirtschaftlich doppelt ins Gewicht, weil er nicht nur ein tatsächliches Manko an wertvoller Ware bringt, sondern auch durch die Kostspieligkeit des Verfahrens noch Geld kostet. Hier könnte ein physikalisch wirkendes Raffinationsverfahren, wie z. B. das mit flüssigem SO_2 von EDELEANU (Bd **IV**, 569) oder das von GRAEFE herrührende Waschverfahren mit Alkohol, wie es z. B. in der Braunkohlenteerindustrie mit Erfolg Verwendung findet (Bd. **II**, 610), die Raffination wirtschaftlicher machen. Bei dem jetzigen schottischen Verfahren gehen aber jedenfalls auch Bestandteile verloren, die noch Verwertung finden könnten.

Die schottische Schieferindustrie. Ihr Ausgangsmaterial bildet der bituminöse Schiefer am Südufer des Firth of Forth westlich von Edinburgh. Der Schiefer gehört dem Untercarbon an. Er ist organischen Ursprungs und zeigt oft noch Reste von Fischen, Muscheln und Farnen. Er ist schwarz bis bräunlich gefärbt und zeigt manchmal glänzende Druck- und Gleitflächen; er schwärzt beim Reiben den Finger nicht und gibt sein Bitumen auch dann nicht beim Extrahieren an organische Lösungsmittel ab, wenn er so viel von ihm enthält, daß er beim Schwelen 50—70% Destillat liefert. Die Schiefer schwanken natürlich je nach dem Gehalt an organischen Bestandteilen, dem sog. Kerogen, sehr in ihrer Güte. Ein guter Schiefer, wie er in Broxburn verarbeitet wurde, gab 25% flüchtige Bestandteile beim Erhitzen. Der Rückstand enthielt 70% Asche und 5% Kohlenstoff. Der Schiefer selbst enthielt 1,4% *S*, 19% *C*, 3% *H* und 0,5% *N*. Der Stickstoffgehalt, der wichtig für die Ammoniakausbeute ist, schwankt bis zu 3% aufwärts. Die Asche besteht zum größten Teil aus kieselsaurer Tonerde und Eisenoxyd. Der Abbau erfolgt fast ausschließlich im Tiefbau, da die Flöze sich mehrere hundert Meter unter der Oberfläche befinden. Wenn der Schiefer gefördert ist, gelangt er erst in Brechwerke, die das meist große Platten bildende Material zerkleinern. Durch Förderbänder wird es dann in Vorratsbehälter transportiert, die sich über den oberen Mündungen der Schwelretorten befinden. Zumeist sind 2 Arten von Retorten in Gebrauch, die HENDERSON-Retorte (Abb. 80) und die BRYSON-Retorte (Abb. 81), nach ihren Konstrukteuren benannt. Beide Retorten bestehen aus einem oberen Teil *a*, der aus Eisen hergestellt ist, und einem unteren *b*, aus feuerfestem Stein gemauerten. Im oberen Teil, der auf

etwa 400° gehalten wird, erfolgt die Zersetzung des Bitumens und Verflüchtigung der dabei entstandenen Öle; der untere, etwa 700° heiße Teil dient vor allem zur Umsetzung des im Schiefer vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak.

Bei der HENDERSON-Retorte (Abb. 80) ist eine gezahnte Welle *i* angebracht, die sich langsam dreht, wodurch der Schiefer in ständiger Bewegung bleibt und ein Zusammenbacken der Stücke verhindert wird. Der ausgeschwelte Schiefer fällt in den eisernen Kasten *d* und wird in Huntewagen abgelassen. Die Schweldämpfe entweichen durch den Abzug *e* nach der Vorlage *f*. Bei der BRYSON-Retorte (Abb. 81) ist ein Fülltrichter *c* angebracht, und die Entleerung des ausgeschwelten Schiefers erfolgt auf etwas andere Weise.

Die Retorten werden zu Batterien von je 64 Retorten vereinigt (Abb. 82). Jede Retorte vermag täglich etwa 4—5 *t* Schiefer abzuschwelen und faßt etwa 15 *t* Schiefer. Die Länge einer Retorte beträgt etwa 10 *m*. In den unteren Teil der Retorte wird Wasserdampf eingeleitet, u. zw. mindestens 350 *kg* Wasserdampf pro 1 *t* Schiefer. Als Dampf dient der Abdampf von den Turbinen der Kraftzentrale Einmal wird dadurch der in dem Schiefer nach dem Schwelen verbleibende Kohlenstoff mit dem Wasserdampf zu Wassergas umgesetzt, zum andern wird aber die Ammoniakausbeute wesentlich erhöht, weil das gebildete Ammoniak dadurch, daß es durch den Wasserdampf schnell aus der heißesten Schwelzone entfernt wird, vor Zersetzung bewahrt wird. Der ausgeschwelte Schiefer wird kontinuierlich am unteren Ende der Retorte abgezogen und, da man für ihn bis jetzt noch keine nutzbringende Verwendung gefunden hat, in großen Halden in der Nähe der Fabriken aufgehäuft. Außer diesem Rückstand werden beim Schwelen Gas, Teer und Ammoniak erhalten. Eine Probe des Gases zeigte folgende Zusammensetzung:

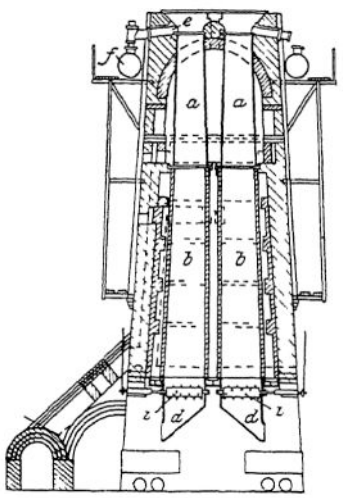


Abb. 80
HENDERSON-Retorte.

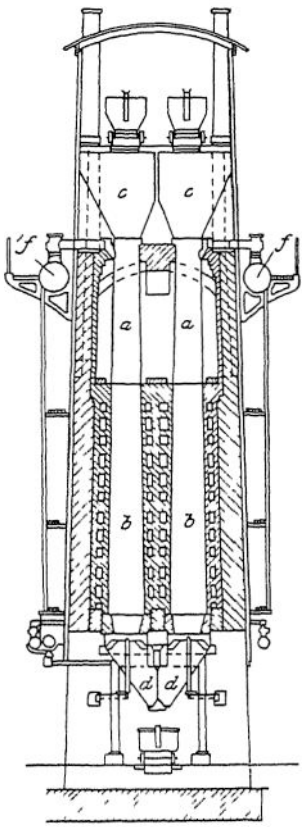


Abb. 81.
BRYSON-Retorte.

26% CO_2, 1,2% C_nH_m, 1% O_2, 7,8% CO, 9,2% CH_4, 38% H_2, 16,2% N_2.

Das Gas, das die Öldämpfe und das Ammoniak mit sich führt, wird durch Exhaustoren abgesaugt und passiert dabei eine aus vielen Rohren, die mit Luft gekühlt werden, bestehende Kondensationsanlage (Abb. 83). Je *t* verschwelten Schiefer sind ungefähr 400 m^3 Gas abzusaugen. In den Kühlern scheiden sich Teer und Ammoniakwasser ab, die in Gruben voneinander getrennt werden. Die letzten Spuren Ammoniak werden dem Gase durch Waschen mit Wasser entzogen, und schließlich wird das Gas, ehe es zum Heizen der Schwelöfen verwendet wird, mit Gasöl vom Schieferteer selbst gewaschen, das aus ihm die leichten dampfförmigen Kohlenwasserstoffe herauswäscht. Das Waschöl wird darauf mit Dampf abgetrieben und vom Benzin befreit, wandert dann wieder zurück zu den Waschtürmen und macht so einen fortwährenden Kreislauf durch. Das Ammoniakwasser wird mit Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft und auf Ammoniumsulfat verarbeitet (s. B. **I**, 351).

Aufarbeitung des Teeres. Der Teer ist eine dunkelbraune, in der Kälte durch Ausscheidung von Paraffin butterartig erstarrende Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 0,860—0,960. Die Destillation und auch die chemische Behandlung erfolgt im wesentlichen nach denselben Prinzipien wie die Destillation des Braunkohlenteers (s. Bd. **II**, 603). Die Destillierblasen sind nur wesentlich größer als die der Braunkohlenteerdestillation und stehen, wie auch die Retorten, Dampfkessel und ähnliche Hilfsapparate, im Freien, was in dem milderen schottischen Klima möglich ist. Die Heizung geschieht nicht mit Kohlen, sondern mit den Säureharzen, die bei der chemischen Reinigung der Schieferöldestillate entfallen. Die Abfälle von der Behandlung mit Schwefelsäure werden mit Wasser aufgekocht, dadurch scheidet sich verdünnte Schwefelsäure ab, die zur Herstellung des Ammonsulfates benutzt wird, und die Säureharze, die sich dabei von der Schwefelsäure abspalten, werden zum Heizen der Destillierblasen benutzt. Die Blasen, in denen das Benzin rektifiziert wird, werden mit Dampf geheizt. Die Säureharze, die entfallen, machen 19% des Rohöls aus, und davon wieder wird knapp $^1/_3$ zur Destillation des Rohöls verwendet, der Rest bei der Redestillation der verschiedenen Fraktionen des Rohöls. Außer den Ölen wird bei der Destillation zur Trockne 2,5% Koks erhalten und ein sehr heizkräftiges Destillationsgas, dem man durch Waschen das beim Cracken des Rückstandes entstandene Benzin entzieht, das allein 2% des Rohöls ausmacht. Das Gas wird mit zum Heizen der Schwelretorten im Gemisch mit dem Schwelgas verwendet. Die paraffinfreien Öle werden von den paraffinhaltigen getrennt aufgefangen, die Öle dann mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelt und die paraffinhaltigen durch künstliche Kühlung zur Krystallisation gebracht. Die Krystallisatoren sind ähnlich wie die Bd. **II**, 661, beschriebenen Krystallisatoren von PORGES-NEUMANN oder auch doppelwandige Rohrsysteme, durch deren äußeren Mantel die Kühlflüssigkeit läuft und im Gegenstrom dazu in der inneren Röhre, durch Schnecken weiterbefördert, die zu kühlenden paraffinhaltigen Öle. Die abgekühlten Paraffinmassen werden durch Filterpressen

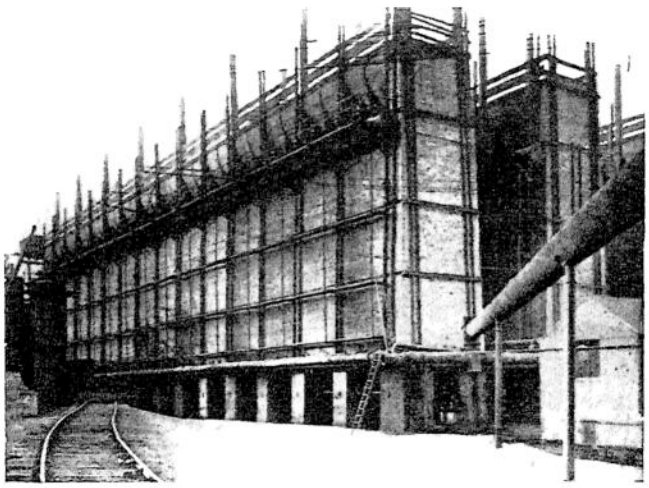


Abb. 82. Retortenbatterie der PUMPHERSTONE OIL COMPANY in Pumpherstone (Glasgow).

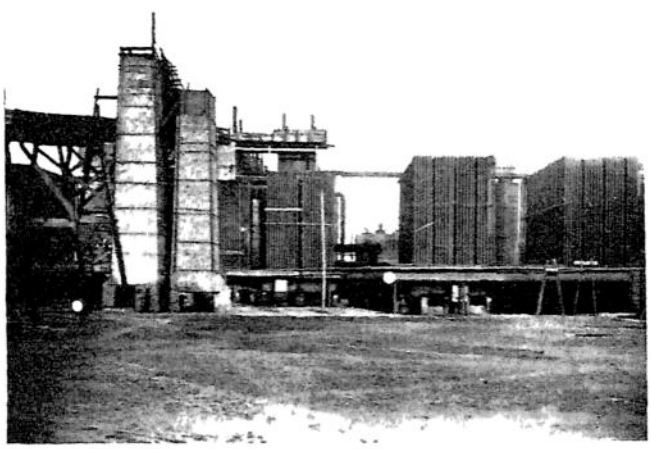
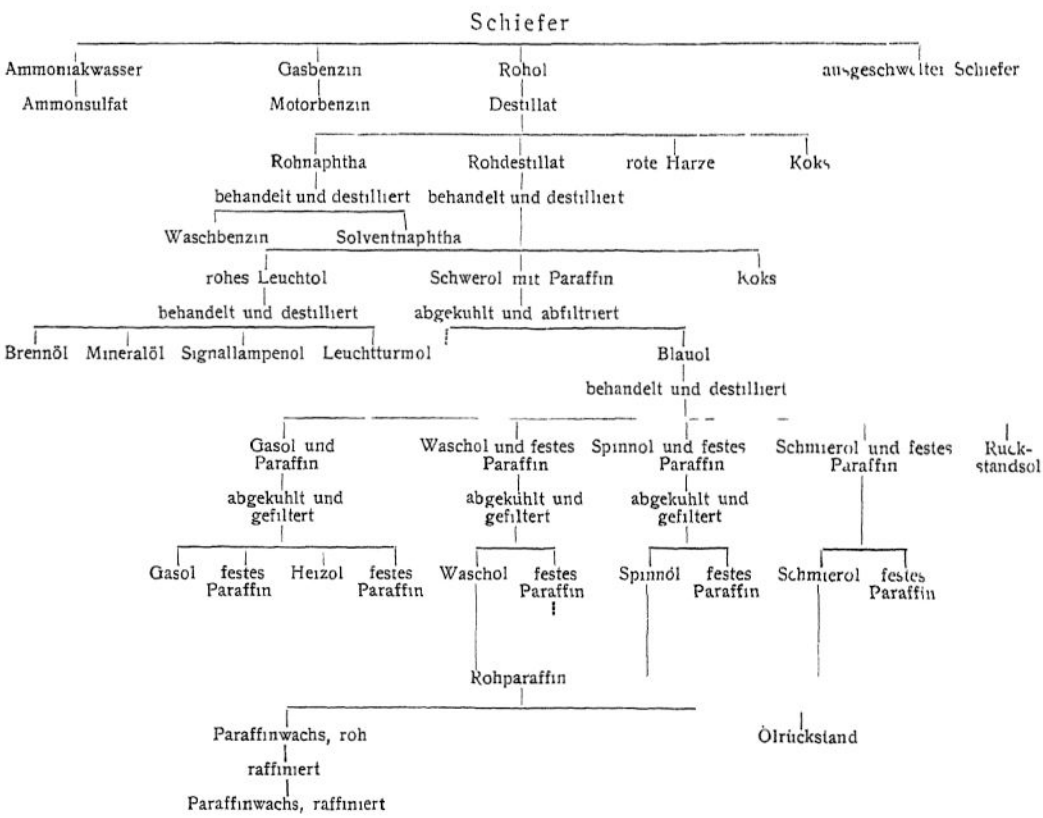


Abb. 83 Kondensationsanlage für das rohe Schieferol

gedrückt und die Paraffinschuppen vom paraffinfreien Öl getrennt. Die Filterpreßschuppen werden dann noch auf hydraulischen Pressen weiter entölt.

Das Paraffin wird nicht, wie früher das Braunkohlenteerparaffin, durch Pressen mit Benzin gereinigt, sondern durch Schwitzen. Die olhaltigen Schuppen werden aufgeschmolzen und in große flache Pfannen gegossen, in denen feine Drahtnetze quer ausgespannt sind. Zuerst wird etwas Wasser in die Pfanne gefüllt, so daß es gerade über das Drahtnetz ragt, dann wird die Paraffinmasse daraufgegossen und erstarren lassen. Hierauf wird das Wasser abgelassen, so daß der Paraffinkuchen nunmehr auf dem Drahtnetz ruht. Hierauf wird der Raum, in dem die Pfannen stehen, schwach erwärmt, u. zw. so weit, daß die Temperatur etwas unter dem *Schmelzp.* des Paraffins bleibt. Öl und Weichparaffin werden flüssig, tropfen durch das Drahtnetz ab und nehmen die färbenden und riechenden Bestandteile mit sich. Nachdem das Paraffin genügend gereinigt ist, wird die Temperatur bis über seinen *Schmelzp.* erhöht. Das geschmolzene Produkt wird mit Entfärbungspulver behandelt, um die letzten Spuren von Geruch und Farbe wegzunehmen, schließlich in Formen gegossen und ist dann fertig zum Verkauf. Zum Entfärben bedient man sich jetzt des Floridins, eines *AlMg*-Hydrosilicats (vgl. Bd. **II**, 476), durch das das geschmolzene Paraffin hindurchfiltriert wird (vgl. Bd. **IV**, 576). Ein Teil wandert auch gleich in flüssiger Form zur Kerzengießerei, die mit den größten Fabriken verbunden ist. Neuerdings hat man statt der Schwitzpfannen Schwitzzylinder aufgestellt, die wenig Platz beanspruchen und in denen nicht eine Paraffintafel geschwitzt wird, sondern ein Paraffinzylinder, der nicht nach unten wie bei der Paraffintafel, sondern durch einen Siebzylinder, durch den die zu entfernenden Bestandteile abfließen, nach innen abgegrenzt ist. Nachstehend ist ein Destillationsschema aus der schottischen Schieferteerindustrie angegeben. Diese Destillationsschemata bedeuten natürlich, wie auch in der Braunkohlenteerindustrie, kein feststehendes Aufarbeitungsprogramm, sondern ändern sich je nach der Fabrik und den Bedürfnissen des Marktes.



Das leichte Benzin hat ein Gewicht von 0,660—0,690, das schwere ein solches von 0,720—0,750. Das ferner gewonnene Brennöl gleicht etwa dem Petroleum oder dem Solaröl der Braunkohlenteerindustrie. Es hat einen sehr hohen Flammpunkt und wird vor allen Dingen gern zur Beleuchtung von Leuchtschiffen, Leuchtbojen und Leuchttürmen verwendet, da es lange Zeit brennen kann, ohne den Docht zu verharzen oder zu verkrusten. Die Gasöle werden, wie schon ihr Name sagt, zum Carburieren von Wassergas oder zum Betriebe von Dieselmotoren gebraucht; schließlich werden noch, was aus Braunkohlenteer ohne weiteres nicht möglich ist, Schmieröle gewonnen, die einmal zum Schmieren von Lagern, zum andern aber auch in der Spinnerei zur Einfettung von Wolle oder Baumwolle verwendet werden, da sie nicht wie fette Öle dazu neigen, sich im Gemisch mit Fasermaterial von selbst zu entzünden. Das Paraffin dient wie üblich zur Kerzenfabrikation, zur Herstellung von Isoliermaterialien, Imprägnation von Streichhölzern u. dgl. Schließlich hinterbleibt bei dem Destillieren zur Trockne in den Blasen noch ein hartes kokähnliches, aber aschefreies Material, das zur Herstellung von Elektroden u. dgl. verwendet wird.

Wirtschaftliches. Die schottische Schieferteerindustrie lag früher in den Handen folgender Firmen: PUMPHERSTONE OIL CO., BROXBURN OIL CO., OAKBANK OIL CO, YOUNGS PARAFFIN LIGHT AND MINERAL OIL CO., JAMES ROSS AND CO., PHILIPSTOWN OIL WORKS. Neuerdings sind diese Gesellschaften unter dem Namen SCOTTISH OIL COMPANIES durch die ANGLO PERSIAN OIL CO. mit einem Kapital von 4 000 000 £ vereinigt worden.

In Betrieb befinden sich insgesamt etwa 2000 Schwelöfen; beschäftigt sind etwa 9000—10 000 Arbeiter. Der Preis einer Retorte einschließlich Destillationsanlage war vor dem Weltkrieg etwa 7000 M.

Die Ausbeute an Produkten pro 1 *t* Schiefer beträgt etwa: Rohöl und Gasbenzin 93 *l*, Ammonsulfat = 18 *kg*.

An verkaufsfertigen Produkten werden erhalten pro 1 *t* Schiefer: Benzin 9—10 *l*, Leuchtöl 15—16,5 *l*, Gas und Heizöl 32—35 *l*, Schmieröl 5—6 *l*, Paraffin 6—8,5 *kg*.

Die Gewinnungskosten verteilen sich, wie folgt: Gewinnung des Schiefers 48,55%, Schwelen 25,94%, Raffinieren einschließlich Destillieren 13,87%, Kosten der Ammonsulfatgewinnung 11,64%. Im einzelnen in Prozenten:

Schiefergewinnung		Schwelen		Raffinieren		Ammoniumsulfat	
Lohn	45,48	Lohn	29,91	Kohle	27,83	Lohn	10,85
Andere Kosten unter Tag	13,45	Material einschl. Kohlen	50,49	Chemikalien	15,84	Materialien	4,07
Über Tag	8,30			Lohn	23,01	Schwefelsäure	56,86
Kohle	6,46	Übrige Unkosten einschließlich Abschreibung	19,60	Material	6,39	Kohle	21,18
Material, wie Schienen, Drahtseile	5,08			Übrige Unkosten	26,93	Übrige Unkosten	7,04
Grubenholz	5,63						
Abgaben für Abbaurecht	5,33						
Übrige Unkosten	10,27						

Französische Schieferteerindustrie. Sie findet sich vor allem in dem Becken von Autun. Begründet wurde sie im Jahre 1858; nach einer kurzen Blütezeit wurde sie, wie auch die schottische Industrie, durch das Aufkommen der Petroleumindustrie schwer bedroht, erstarkte aber allmählich wieder durch einen Schutzzoll und energische Unterstützung der französischen Regierung. Zur Zeit bestehen 3 Gesellschaften in Frankreich, die sich mit der Verwertung von Bitumenschiefer befassen:

1. LA SOCIÉTÉ DES SCHISTES BITUMINEUX D'AUTUN in Autun mit einer jährlichen Produktion von 100 000 *t* Bitumenschiefer;
2. LA SOCIÉTÉ DUCHET DE LA TOURFONDUE ET CIE. in Buxières (Allier) mit einer jährlichen Produktion von 28 000 *t* Bitumenschiefer;
3. LA SOCIÉTÉ DES MINES DE BOURBON ST. HILAIRE in St. Hilaire (Allier) mit einer jährlichen Produktion von 30 000 *t* Bitumenschiefer.

Der Schiefer wird im allgemeinen in viel geringerer Tiefe gewonnen als in Schottland. Im Becken von Autun beträgt die Tiefe der Schächte etwa 60 *m*, im Becken von Buxières etwa 200 *m*. Das Schwelen geschieht in Retorten, die sich an die früher in Schottland üblichen YOUNG-BEILBY-Retorten anlehnen; die Kondensation arbeitet wie dort mit Luftkühlung, ist aber wegen der Temperaturunterschiede im Sommer und Winter so eingerichtet, daß man einzelne Teile ausschalten kann. Pro 1 *t* Schiefer gewinnt man etwa 75 *kg* Teer vom *spez. Gew.* 0,900 und 5—6 *kg* Ammoniumsulfat. Die französischen Schiefer unterscheiden sich in ihrem Ölaus-

bringen in folgender Weise. Der Schiefer von Autun gibt pro 1 *t* durchschnittlich 90 *l* Rohöl, das bei fraktionierter Destillation 5 Tl. Benzin, 20 Tl. Leuchtöl, 10 Tl. Schweröl, 35 Tl. schweren Rückstand und 3 *kg* Paraffin liefert. Aus dem Ammoniakwasser erhält man 12 *kg* Ammoniumsulfat (*Petroleum* **1925**, 156). Das zweitreichste Vorkommen ist das von Aumance mit 70—80 *l* Öl und 8 *kg* Sulfat pro 1 *t*. Von geringer Bedeutung sind die Vorkommen von Manosque, Frejus, Faymoreau, Vaguas und Vendes. Der Teer ist viel paraffinärmer als der schottische Teer, so daß man im allgemeinen auf die Gewinnung des Paraffins verzichtet. Er lieferte bei der Destillation nach Angaben der SOCIÉTÉ DES MINES DE BOURBON ST. HILAIRE:

4%	Leichtbenzin vom *spez. Gew.*	0,730—0,735	
2%	Schwerbenzin „ „ „	0,760	
21%	Leuchtöl „ „ „	0,810	
8,5%	Schmieröl und Gasöl „ „ „	0,845	
8,5%	Schmieröl und Gasöl vom *spez. Gew.*	0,880	
10%	„ „ „ „ „ „	0,900	
24%	Goudron „ „ „	1,000	
1%	Retortenkoks		
18%	Gas- und Raffinationsverlust.		

Nach FABER (*Petroleum* **1917**, 538) betrugen die Gewinnungskosten von 100 *kg* Rohteer, die aus 2—3 *t* Schiefer erzeugt werden, 13,68 Fr. (vor dem Weltkrieg), u. zw. entfällt auf die Gewinnung des Schiefers 9,10 Fr., auf die Schwelarbeit 2,20 Fr., auf die Raffination 2,38 Fr.

Die deutsche Schieferteerindustrie. Eine deutsche Schieferteerindustrie hatte schon früher am Rhein bei Bonn bestanden, die sich mit der Aufarbeitung einer Art Blätterkohle befaßte, aber infolge der Entdeckung des Erdöls in Nordamerika einging, wie auch die ähnliche Industrie im östlichen Nordamerika. Ferner hat man große Versuche angestellt, um den bei Reutlingen vorkommenden Bitumenschiefer zu verwerten; doch erwies sich auch diese Industrie gegenüber der Konkurrenz des Erdöls nicht als lebensfähig. Erst im Jahre 1885 begann man wieder dem Vorkommen von Bitumenschiefer mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden und begründete in Messel bei Darmstadt eine Schwelindustrie. Das dort geförderte Material ist kaum als richtiger Schiefer, der mit dem schottischen und französischen verglichen werden kann, anzusprechen, da es etwa 45% Wasser enthält, während Schiefer selbst sehr wasserarm ist. Andererseits ist aber auch sein Aschengehalt sehr groß (gegen 35%), so daß es auch nicht einer eigentlichen Kohle gleichzusetzen wäre. Das Material ist aus papierdünnen Blättchen geschichtet und steht deshalb dem Dysodil oder Blätterschiefer nahe. Beim Schwelen liefert es etwa 45% Schwelwasser, 8% Teer, 40% Rückstände (aus den Mineralbestandteilen sowie etwas Koks bestehend) und 6% Gas. Das Schwelwasser enthält ziemlich viel Ammoniak. Die Ammoniakausbeute wird sehr erhöht, wenn man, wie es auch in der schottischen Industrie geschieht, die trockene Destillation unter Zuführung reichlicher Mengen Wasserdampf vornimmt (Verfahren von GROUVEN). Der dazu dienende Apparat ist durch *D. R. P.* 200602 [1906] geschützt und in Abb. 84 wiedergegeben.

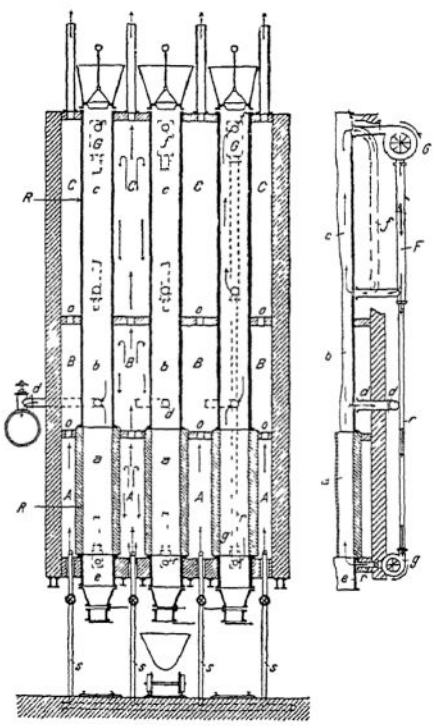


Abb 84.
Schwelofen des *D. R. P.* 200602.
R Retorte; *d* Ausgang für Wassergas und Destillationsdämpfe; *Gg* Gebläse; *Ff* Zirkulationsröhren; *A B C* Heizkammern mit den Öffnungen *o*; *S* Zuführungsröhren für das Heizgas.

Die Retorte arbeitet in 3 Stufen. Im Teil *c* findet das Trocknen der Kohle statt, im Teil *b*, der ebenso wie Teil *c* aus Eisen besteht, das Schwelen und schließlich im Teil *a*, der aus Schamotte gemauert ist, die Wassergaserzeugung. Der Wasserdampf, der zur Wassergasbildung nötig ist, wird

durch Ventilatoren *G* am oberen Teil von *c* abgezogen und zum Teil bei *g* in das untere Ende von *a* eingepreßt, wo er sich mit dem hoch erhitzten Kohlenstoff zu Wassergas umsetzt. Aus 100 *kg* verschwelter Kohle werden etwa 30 m^3 Wassergas von etwa 3000 *W. E.* Heizwert gewonnen, die nicht allein zum Beheizen der Retorten ausreichen, sondern noch Gas zum Betreiben von Dampfkesseln und Motoren übrig lassen. Die am unteren Ende von *a* abgezogene Schlacke wird schließlich auf Halden gefahren.

In Messel sind 24 Öfen vorhanden mit einem Durchsatz von je 22—25 *t* Rohschiefer. Die tägliche Förderung des Tagebaues beträgt 800—1000 *t*, von denen 70% verschwelt und etwa 30% nach Vortrocknung verfeuert werden. Ein Teil des Schwelrückstandes kommt als schwarze Farbe (Messeler Schwarz) in den Handel; er enthält noch etwa 7—8% fixen Kohlenstoff (HEINZE, Chem. Fabrik **1929**, 346).

Aus dem Schwelgas wird durch Kondensation der Teer gewonnen, ferner das Ammoniak, das aus dem teerfreien Gase durch verdünnte Schwefelsäure ausgewaschen wird, soweit es sich nicht schon mit dem Schwelwasser abgeschieden hat, und schließlich noch durch Waschen mit schwereren Ölen das in Dampfform im Gase vorhandene Leichtöl oder die Naphtha. Das Auswaschen und Gewinnen der Naphtha geschieht in ähnlicher Weise wie in der schottischen Industrie.

Der Teer wird in Destillationsblasen von etwa 8000 *kg* Fassungsvermögen aufgearbeitet; der dickflüssige Rückstand, der entsteht, wenn der größte Teil des Teeres destilliert ist, wird auf besonderen Rückstandsblasen zur Trockne destilliert und gibt einen Koks, der ähnlich wie der Braunkohlenteerkoks ein Ausgangsmaterial für Elektroden und Bogenlampenkohlen ist. Die Fraktionen des Teeres sind Rohnaphtha, Gasöl und Paraffinmasse. Letztere gelangt nach der Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge zur Krystallisation, ohne daß sie vorher in Weich- und Hartparaffinmasse getrennt war. Das Ablauföl wird zum Teil auf Schmieröle aufgearbeitet. Die Paraffinschuppen werden an Ort und Stelle durch Schwitzen weiter gereinigt. In Messel werden jährlich etwa 200 000 *t* Schiefer verschwelt und daraus etwa 15 000 *t* Teer gewonnen.

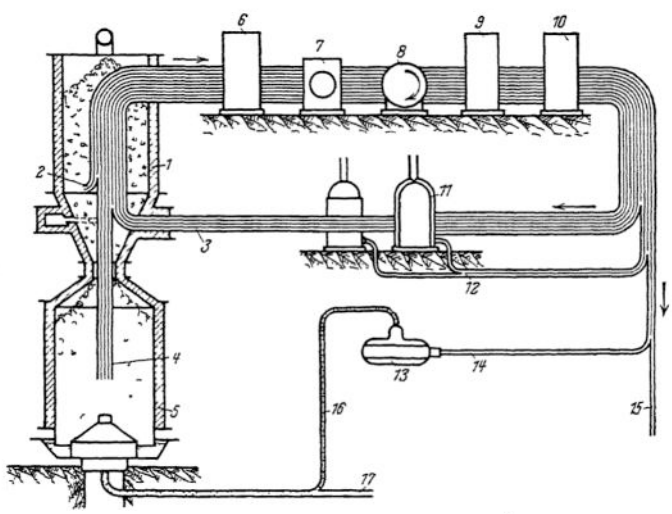


Abb. 85. Schema für die Verarbeitung des Ölschiefers in der Mandschurei.

Mandschurische Schieferteerindustrie. Eine bedeutende Schieferindustrie hat sich in den letzten Jahren in der Mandschurei entwickelt. Die Olschieferlager finden sich bei Fuschun in der Südmandschurei. Der Vorrat wird auf 5 Milliarden *t* geschätzt, und von diesen können 2,3 Milliarden bis zu einer Tiefe von 300 *m* gewonnen werden. Der jetzige Abbau erfolgt im Zusammenhang mit der Gewinnung von Kohle durch die SÜD-MANDSCHURISCHE EISENBAHNGESELLSCHAFT. Der Schiefer liegt über der Kohle und muß sowieso als Abraum entfernt werden, so daß er gewissermaßen keine besonderen Gewinnungskosten verursacht. 270 Million. *t* Schiefer können allein auf diese Weise gewonnen werden. Wegen des niedrigen Olgehaltes des Schiefers (5,5%) kommt eine Gewinnung in Retorten mit Außenheizung, wie in Schottland, nicht in Frage, und die Gesellschaft hat sich nach eingehenden Versuchen entschieden, eine Art Schwelgenerator anzuwenden. Das Schema der Verarbeitung des Olschiefers ergibt sich aus Abb. 85 (vgl. Vortrag auf der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930).

In dem Generator *5* wird aus dem Koks des Schiefers, der aus dem Schwelschacht *1* kommt, Generatorgas erzeugt, das mit Wasserdampf und Ammoniak bei *4* durch den Schwelschacht *1* abzieht. Es wird hier mit dem überhitzten Gas *3* gemischt, das in einem besonderen Überhitzer *11* erzeugt wird. Durch die Hitze dieser heißen Gase wird der Schiefer im Schwelschacht *1* abgeschwelt, wobei bei *2* Schwelgas u. s. w. entweicht. Die entweichenden Gase werden in *6* gekühlt, in einem Gaswäscher *7* von Teerdämpfen befreit und durch den Exhaustor *8* in den Ammoniakwäscher *9* gedrückt In einem Schlußkühler *10* wird dann noch der Wasserdampf niedergeschlagen, so daß nur die brennbaren Gase übrigbleiben. Ein Teil dieser brennbaren Gase wird in dem Überhitzer *11* aufgeheizt und geht dann mit dem Generatorgas aus dem Generator in den Schwelschacht *1*. Ein anderer Teil *14* des Gases dient zum Aufheizen der Überhitzer *11* und der Rest schließlich zum Heizen von Kesseln *13* und für andere Zwecke *15*. Der Dampf *16* der Kessel dient zum Einblasen von Luft *17* in den Generator *5*. Der Prozeß arbeitet kontinuierlich. Die Überhitzer sind nach der Art der COWPER-Apparate (Bd. IV, 241, Abb. 185) der Eisenindustrie eingerichtet. Mit dieser Einrichtung kann man noch wirtschaftlich Schiefer von 3% Ölgehalt abschwelen. Die Schwelschächte können täglich je 50 *t* Schiefer durchsetzen und haben ein Fassungsvermögen von 20 *t* Schiefer. Wichtig ist die Größe der Schieferstücke; sie dürfen nicht zu groß sein, wenn man einen großen Durchsatz haben will, da die Hitze schwer in die Stücke eindringt, andererseits ist auch nach unten der Größe eine Grenze gesetzt dadurch, daß sehr kleine Stücke dem Durchgang des schwelenden Gases einen zu großen Widerstand entgegensetzen. Als geeignete Größe hat sich eine solche von 10–20 cm^2 Oberfläche erwiesen. Die beste Schweltemperatur liegt zwischen 350 und 470°; die Temperatur der eingeblasenen heißen Gase zum Schwelen ist 550–600°. Um 1 *kg* Schiefer abzuschwelen, sind 200 *W. E.* notwendig. Dazu wird etwa 0,4 m^3 Generatorgas einschließlich des Dampfes gebraucht und 0,7 m^3 überhitztes Schwelgas, das aus dem Überhitzer kommt. Die Schwelgase ziehen mit etwa 150° aus dem Schwelschacht ab. Da die Schwelprodukte gleich mit den Gasen abgeführt werden und keiner Crackung infolge von äußerer Heizung unterliegen, ist die Ölausbeute sehr hoch und beträgt 100% oder noch etwas mehr, wie beim Laboratoriumsversuch gefunden wird. In der Praxis werden 95% davon gewonnen, weil ein Teil noch dampfförmig in Form von leichten Ölen im Schwelgas verbleibt. Das so erhaltene Schieferöl ist dunkelbraun, *spez. Gew.* 0,909, Stockpunkt 36°, Viscosität (nach SAYBOLDT) bei 60° = 55,6; Elementaranalyse: *C* 83,51, *H* 12,56, *N* 1,35, *S* + *O* = 0,54%. Heizwert 11 450 *W. E.* (?); bis 275° sieden 15,87%. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Benzin 44,4%, Paraffingehalt 14,7% von 51° *Schmelzp.* Bei einem Versuch in einer bestehenden Schieferölanlage, die mit außengeheizten Retorten arbeitet, den Schiefer zu schwelen, wurden nur 83% der Ölausbeute erzielt mit nur 8% Paraffin. Der Schieferkoks, wie er aus dem Schwelschacht in den Generator gelangt, enthielt bei einem Schiefer von 6% Ölgehalt: 6,33% *C*, 0,42% *H*, 0,75% *S*, 92% Asche, Heizwert 640 *W. E.*, das damit erzielte Generatorgas enthielt 17,5% CO_2, 0,2% *O*, 6,0% *CO*, 15,5% *H*, 2,5% CH_4, 58,3% *N*; Heizwert 810 *W. E.* Das Schwelgas, also das Gemisch von Generatorgas und Schwelgas, wie es aus dem Schwelschacht abzieht, ist natürlich wesentlich heizkräftiger und hat 1170 *W. E.*

Analyse des Schiefers: Schwelwasser 5,25%, Öl 6,00%, Schwelgas (42,5 m^3/t) 4,35%, Koks 81,40%. Die Elementaranalyse des Schiefers ergab 4,00% H_2O, 12,52% *C*, 2,00% *H*, 6,52% *O*, 0,38% *N*, 0,71% *S*, 73,82% Asche. Heizwert 1390 *W. E.*

1 *t* Schiefer liefert 390 m^3 Gas mit einem Heizwert von 1170 *W. E.*, entsprechend 455 *W. E.* pro 1 *kg* Schiefer.

Die Schwelanlage ist im Jahre 1928 errichtet worden und hat ein Durchsatzvermögen von 4000 *t* Schiefer am Tag. Sie besteht aus einem Brechwerk, der Schwelanlage, Raffinerie für das Rohöl, Paraffinreinigungsanlage, Krystallisationsraum für Ammonsulfat und Reparaturwerkstätte. Die Schwelanlage besteht aus 80 Schwelschächten mit Generatoren, die in 2 Reihen aufgestellt sind, mit 16 Überhitzern zu diesen beiden Reihen. Jedes Paar Überhitzer, von denen jeweils einer mit Gas aufgeheizt wird, während der andere überhitztes Gas abgibt, versorgt 10 Schwelschächte. Die Destillationsanlage besteht aus 8 Destillierkesseln und 28 Koksblasen, in denen der Ölrückstand von den Destillierkesseln zur Trockne getrieben wird. Die Paraffingewinnungsanlage besteht aus 6 Krystallisatoren und 10 Filterpressen. In den Krystallisatoren wird das über 300° siedende Destillat auf –6° abgekühlt. Es wird nur Rohparaffin hergestellt, das nach Japan verschifft wird, wo es von der japanischen Paraffingesellschaft in Tokuyama (in der Präfektur Jamaguchi) durch Schwitzen gereinigt wird. Die Produktion der Anlage in Fuschun ist:

Schiefer aufgearbeitet im Jahre	1 360 000 *t*
Öle gewonnen	69 000 „
Schwefelsaures Ammoniak	18 200 „
Heizöl, gewonnen aus dem Rohöl	54 000 „
Pech, Koks	4 800 „
Aus Öl gewonnenes raffiniertes Paraffin	7 000 „

Estländische Schieferteerindustrie. Sie ist vielleicht 10 Jahre alt; über das Vorkommen (s. S. 150) ist einiges gesagt worden. Ein einheitliches Verfahren zur Ölgewinnung aus dem Schiefer existiert noch nicht. In einem Aufsatz von H. VON WINKLER (*Petroleum* **1930**, 737) werden die verschiedenen Systeme der Ölgewinnung aus dem Brennschiefer beschrieben und ihre Vorteile und Nachteile erörtert.

In Kochtla werden besondere Retorten nach PINTSCH angewendet, die ähnlich gebaut sind wie Gasgeneratoren. Durch heiße Gase, durch Innenheizung, wird hier der Kuckersit abgeschwelt, also ähnlich, wie es bei der Anlage in Fuschun der Fall ist (s. S. 159), nur daß hier wegen des

geringen Stickstoffgehaltes der Ammoniakwäscher wegfällt (vgl. KOGERMANN und ROBERTS, Progress in the treament of Estonian Oil shale. Vortrag auf der 2. Weltkraftkonferenz in Berlin 1930). Das hierbei gewonnene Öl zeigt folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. etwa 1,0, Reaktion neutral, Wasser etwa 1%, F_p 83°, Unlösliches in Benzin 0,3%. Viscosität bei 50° 5° E, Schwefel etwa 1%, Heizwert 9600 *W. E.* Das Gas enthält etwa 20 *g* Benzin/m^3 und hat einen Heizwert von 1240 *W. E.*

Das Öl wird aufgearbeitet auf Dieselöl, etwas Schmieröl, Pech von 70–90° *Schmelzp.*, und durch Blasen des Öls mit Luft kann man noch das sog. Estobitumen in 4 Härtegraden herstellen, das als Ersatz für Asphalt im Straßenbau und zur Herstellung von Dachpappe verwendet wird. Schließlich kann man noch durch Auslaugen des Öls mit Lauge Phenolate gewinnen, die als Desinfektionsmittel verwendet werden. Bemerkenswert ist für alle Produkte, die aus dem estländischen Schiefer gewonnen werden, der tiefe Stockpunkt, da das Öl vollkommen paraffinfrei ist.

Außer dem Retortenofen wird noch der Tunnelofen von KULSHINSKY angewendet, der von EESTI KIVIOLI CO. in Pussi betrieben wird. Der Ofen besteht aus einem langgestreckten Hohlraum, in den das Schwelgut auf beweglichem Wagen hineinrollt, ähnlich wie der Bd. **VI**, 161, Abb. 65, dargestellte. Ein Wagen stößt den anderen vorwärts, und der neubeschickte schiebt jedesmal am Ende einen entschwelten Wagen hinaus. An den Seiten des Kanals angebrachte Saug- und Druckgebläse drangen die heißen Spülgase in das Schwelgut. Anfangs dient zur Wärmeübertragung reiner Wasserdampf, der sich nach und nach mit Schwelprodukten mischt und sättigt. Der Ofen ist etwa 40 *m* lang; alle 12–14′ wird ein Wagen mit dem entschwelten Schiefer herausgezogen. Der Ofen kann 50–70 *t* Schiefer am Tage durchsetzen.

Schließlich hat man noch Versuche gemacht, mit Hilfe von rotierenden Retorten von etwa 15 *m* Länge und 1,2 *m* Durchmesser den Schiefer abzuschwelen, allerdings erst im Großversuch. Eine solche Retorte ist in Colchester in England aufgestellt von DAVIDSON in Gemeinschaft mit den NEW CONSOLIDATED GOLDFIELDS LTD. In 1′ dreht sich der Ofen einmal um seine lange Achse. Die Schweltemperatur in der Retorte beträgt 480° bei einer Außentemperatur von 590°. Es soll jetzt eine solche Retorte von 250 *t* Durchsatz in Estland errichtet werden. Das Öl, das mit Hilfe dieser Retorte gewonnen wurde, zeigte folgende Eigenschaften:

Wasser 0,8%, *spez. Gew.* 0,939, Phenole 30,6 *Vol.-%*, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, löslich in *konz.* Schwefelsäure 68,9%; Unlösliches in Normalbenzin 5%, F_p 14°.

In Sillamägi wird gleichfalls mit einem Tunnelofen gearbeitet, dem GRÖNDAL-Ofen, der von der ESTLANDSKA OLJESKIFFERKONSORTIET betrieben wird und ähnlich wie der Ofen von KULSHINKY arbeitet. Er hat einen Tagesdurchsatz von 250 *t* pro Tag.

Anlagen zur Ölgewinnung befinden sich in Kochtel, wo man täglich 100 *t* Schiefer durchsetzt und dabei 16,4% Öl gewinnt (d. s. 68% des Laboratoriumsversuches). Das Öl wird zum größten Teil als Heizöl verkauft; nur ein Teil wird destilliert. Weitere Anlagen sind entstanden in Wannamois, Isenhof und Sillamägi. Eine Schwierigkeit bereitet die Unterbringung der Asche, die 50% des Rohschiefers beträgt, doch ist dies eine Eigenart der Schieferschwelerei überhaupt (vgl. GÄBERT, *Petroleum* **1930**, 740).

Auf die einzelnen Verwendungszweige verteilt sich die Produktion wie folgt:

Im Jahre 1929 wurden in Estland im ganzen 517 652 *t* Brennschiefer gefördert gegen 446 000 *t* im Jahre 1928. Hiervon entfallen 356 000 *t* auf die staatlichen Werke und 162 000 *t* auf Privatunternehmungen. In den staatlichen Werken sind bereits annähernd 1200 Personen beschäftigt. Von den von diesen Werken gewonnenen 356 000 *t* Brennschiefer erhielten die Eisenbahnen 167 000 *t*, die Zementfabriken 95 000 *t*, für eigene Zwecke wurden 7000 *t* verbraucht, und 32 000 *t* wurden zur Ölgewinnung verwendet (*Petroleum* **1930**, 1008). Man sieht also, einen wie geringen Teil die Ölgewinnung an der Verwertung des estländischen Schiefers ausmacht.

Verschwelung von Asphaltgestein. Obwohl Asphaltgestein streng genommen nicht zu den bituminösen Schiefern gehört, weil sein Bitumengehalt in Lösungsmitteln löslich ist, so sei doch die Gewinnung von Öl aus Asphaltgestein hier miterwähnt, da es sich um die Nutzbarmachung von bituminösem Gestein zur Ölgewinnung handelt. Bis jetzt wird nur an einer Stelle solches Asphaltgestein auf Öl verarbeitet, nämlich in Ragusa in Sizilien (vgl. GRAEFE, *Petroleum* **1927**, 635, und ferner LA PORTA, Vortrag auf der 2. Weltkraftkonferenz 1930, Berlin, The Destillation of calcareous bituminous rocks for the production of mineral oil).

Zur Verschwelung gelangt Asphaltgestein, das 5–6% Bitumen enthält und das an sich wegen des geringen Asphaltgehaltes nicht ohne weiteres zum Straßenbau verwendet werden kann. Das Schwelen findet in 16 *m* hohen Öfen statt; die Heizung erfolgt durch Heißgas von innen, das dadurch erhalten wird, daß der Kohlenstoff, der beim Verschwelen im Gestein zurückbleibt, durch eingeblasene Luft verbrannt wird; die heißen Verbrennungsgase schwelen den im oberen Teil des Ofens vorhandenen Asphaltkalkstein ab, mischen sich mit den Schwelprodukten und gelangen in Kondensationskammern, wo sich das Öl abscheidet (vgl. auch MANUELLI, I calcari bituminosi, nuova sorgente di olii minerali. Verhandlungen des 1. Congresso nationale di Chimica **1923**, 185). Da das Gestein wasserfrei ist, braucht man nur wenig Wärme zum Abschwelen, da erfahrungsgemäß ja die größte Wärmemenge dazu gebraucht wird, Feuchtigkeit in dem Schwelgut zu verdampfen. Die

Regulierung der Temperatur in den Öfen, die nötig ist, um eine Crackung der Öldämpfe infolge von zu hoher Temperatur zu vermeiden, findet dadurch statt, daß man in der Mitte des Ofens einen Teil der von den Oldämpfen befreiten Abgase wieder mit zusetzt. Jeder Ofen kann am Tage etwa 50 *t* Gestein durchsetzen, bei reichem Gestein etwas weniger, bei armem mehr. Es werden durchschnittlich 4% Öl vom Gestein gewonnen. Künstliche Kühlung durch Wasser oder durch große Luftkondensation ist bei der Niederschlagung der Öldämpfe nicht nötig; sie erfolgt in Stoßreinigern, da das Öl in den Schwelgasen, die mit nur 50–60° entweichen, schon in Nebelform enthalten ist. Die Reiniger sind gemauerte Kammern mit wechselseitig versetzten Wänden, in denen sich durch Richtungswechsel die Öltröpfchen abscheiden. Insgesamt sind 16 Ofen vorhanden mit 5 Kondensationskammern (*Petroleum* **1927**, 637). Das Öl hat folgende Eigenschaften (nach MANUELLI): *Spez. Gew.* 0,963, Viscosität nach ENGLER bei 20° 13,9, bei 50° 2,4, bei 100° 1,2; F_p nach PENSKY-MARTENS 94°; Verbrennungswert 10 100 *W. E.* Es sieden bis 250° 6,5%, von 250–300° 11,5%, über 300° 82%; mineralische Säuren, organische Säuren (auf SO_3 berechnet) 0,06, unlöslich in Normalbenzin 1,00, unlöslich in Ätheralkohol 0,0, Paraffin 1,8. Das Öl wird an Ort und Stelle in einfacher Weise gereinigt, indem man es durch Abblasen mit Dampf auf Flammpunkt bringt und mit Schwefelsäure reinigt. Auf diese Weise wird ein Achsenöl für Eisenbahnen hergestellt, das bei 50° eine Viscosität von 5° E besitzt. Ein Teil des Öls geht nach Trastevere bei Rom und wird hier in liegenden Blasen auf Schmieröle verschiedener Viscosität abgetrieben und raffiniert. Das Öl ist fast frei von Phenolen im Gegensatz zu den Schieferölen und ähnelt mehr den Petrolölen als die Schieferöle. Nach neuesten Angaben (Bitumen **1931**, 16) sollen 2 neue Schwelanlagen von der Besitzerin der ersten Anlage, der SOC. IT. ASFALTI, BITUMI, CATRAMI E DERIVATI, errichtet werden, die 50 000 *t* Öl im Jahre liefern sollen und von der italienischen Regierung subventioniert werden.

Eine besondere Bedeutung kommt einem bituminösen asphaltartigen Gestein zu, das bei Seefeld in Tirol 1300–1600 *m* über dem Meeresspiegel gefunden wird; weitere Vorkommen finden sich im Kanton Tessin, in Oberitalien und in Südfrankreich. Es scheint nach Petrefakten, die man vielfach in ihm findet, vorweltlichen Fischen und Seetieren sein Dasein zu verdanken. Beim Schwelen liefert es außer einem pechähnlichen Rückstand ein flüchtiges Öl, das sog. Ichthyolrohöl (von ἰχθύς, Fisch), das sich wesentlich von den Destillationsprodukten der gewöhnlichen bituminösen Schiefer unterscheidet. Es ist gelbbraun gefärbt, durchsichtig, etwas fluorescierend, vom *spez. Gew.* 0,865 und durchdringendem Geruch, in Wasser unlöslich. Bei der Destillation gehen etwa 6% bei 100–120°, etwa 53% bei 120 bis 160°, etwa 33% bei 160–225° und 5–6% bei 225–255° über. Alle diese Fraktionen zeigen einen widerwärtigen, an Mercaptane und Petroleumkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch. Das Öl enthält geringe Mengen Pyridinbasen, die man durch Säuren ausschütteln kann, und eine geringe Menge organischer Säuren, die man ihm durch Behandlung mit Alkalilauge entziehen kann, aber keine Phenole. Die Dämpfe des Rohöls färben Schwefelsäure blauviolett. Das Öl gibt mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure die LAUBENHEIMERsche Reaktion, eine violett-rote Färbung. Charakteristisch für das Öl ist sein hoher Schwefelgehalt. Es enthält bei einem Beispiel (je nach der Art des Rohmaterials natürlich wechselnd) nicht weniger als 10,72% *S*, daneben 77,25% *C*, 10,52% *H* und 1,19% *N*. Der Schwefel ist fest gebunden; er läßt sich durch Kochen mit Alkalien oder durch Behandlung mit Natriumamalgam nicht abspalten (s. auch Bd. **VI**, 219). Es wird auf das Ichthyol (Bd. **VI**, 219) verarbeitet. Der Name Ichthyol ist der Firma CORDES HERMANNI, Hamburg, geschützt; ähnliche Produkte kommen unter dem Namen Tumenol (*I. G.*), Saurol, Thiol, Thiopinol u. a. (vgl. Bd. **VI**, 220) in den Handel.

Literatur: R. BEYSCHLAG, Neue und alte Wege der Braunkohlen- und Schieferverschwelung. Berlin 1920. – CARRUTHER, CALDWELL, BAILEY, CONACHER, The Oilshales of the Lothians, 3. Aufl. Edinburgh, His Majestys Stationery Office 1927. – K. DORN, Der Liasschiefer und seine Bedeutung als Brennmaterial. Tübingen 1877. – ELLS, Joint Report on the bituminous or Oilshales. Ottawa 1919. Government Printing Bureau. – FABER, Zur Lage der europäischen Schieferölindustrie mit besonderer Berücksichtigung Luxemburgs. *Petroleum* **1917**, 533ff. – GÄBERT, Estländischer Brennschiefer (Kuckersit). Ebenda **1930**, 740. – GRAEFE, Die schottische Schieferteerindustrie. Ebenda **1910**, 69ff. – HRADIL und FALSER, Die Ölschiefer Tirols. Ambrosius Barth, Leipzig 1930. – KLEVER und MAUCH, Über den estländischen Ölschiefer Kuckersit. Knapp, Halle 1927. – LUDY, Ichthyol, *Chem.-Ztg.* **1903**, 984. – NEUBRONNER, Eislinger Schieferöl, *Petroleum* **1927**, 789. – PEZOLD, Saure Anteile im Schieferöl. *Chem.-Ztg.* **1930**, 678. – POTONIÉ, Allgemeine Petrographie der Ölschiefer. Berlin 1928. – RAUD, Estländisches Schieferöl, *Erdöl und Teer* **1927**, 387, 438. – REDWOOD, Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte. Übersetzt von L. Singer, Leipzig 1898. – SAUER, GRUBE, VON DER BURCHARD, SCHMIDT, Die Verwertung des Ölschiefers. Stuttgart 1920. – SCHEITHAUER, Fabrikation der Mineralöle. Braunschweig 1895. – Derselbe, Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. 2. Aufl. Leipzig 1922. – Schieferöl in Schweden. *Braunkohle* **1925**, 401. –

SINGER, Bibliographie uber Olschiefer. *Petroleum* **1921**, 165. – SPIEGEL, Über Schieferöle. *Ztschr angew. Chem.* **34**, 321 [1921]. – v. WINKLER, Der estländische Brennschiefer Verlag Wassermann, Reval 1930. *E. Graefe.*

Schießbaumwolle s. Explosivstoffe, Bd. **IV**, 759.

Schiffsbodenfarben sind Anstrichmittel für Schiffe, u. zw. hauptsächlich für Eisen- und Stahlschiffe, welche verhindern sollen, daß der ins Wasser tauchende Teil des Schiffskörpers rostet oder einen Ansatz von Pflanzen und Tieren erhält.

Ein vom Rost angefressenes Schiff wird, wenn dagegen nicht sofort Abhilfe geschaffen wird, bedeutend früher seeuntauglich werden als ein solches, von dem er sorgfältig ferngehalten wird. Die Schiffe werden daher fortgesetzt neu angestrichen. Bald sah man aber ein, daß hiermit nicht alle Übelstände, welche sich während der Fahrt und des Dienstes überhaupt einstellen, beseitigt waren. Der Schiffskörper wird nämlich ziemlich rasch von Algen und ähnlichen Wasserpflanzen, Muscheln und anderen Seetieren bedeckt, die bald zu großen Kolonien heranwachsen. Dieser unangenehme Vorgang stellt sich in allen Meeren ein; ganz besonders großen Umfang nimmt er aber in denen der heißen Zone an. Die Bewachsungen bringen so ernste Übelstände mit sich, daß man schon zeitig gezwungen war, auf wirksame Abhilfe zu sinnen. Zuerst ist es schon das Gewicht des Ansatzes, welches durch Vermehrung der zu fördernden Last ungünstig wirkt. Dann wird durch den Ansatz die Schiffswandung rauh und erzeugt im Wasser bei der Fahrt eine ansehnliche Reibung. Die Fahrtgeschwindigkeit erfährt eine Verminderung, der Kohlenverbrauch steigt. Dies alles hat dazu geführt, Mittel und Wege zu suchen, welche die lästigen Erscheinungen möglichst hintanhalten oder ganz verhindern sollen. Man hat also Anstriche zusammengestellt, welche die gewünschten Eigenschaften, den Anwuchs zu erschweren und seine Weiterentwicklung nicht zuzulassen, größtenteils aufweisen. Damit war man aber noch nicht am Ende der zu erfüllenden Forderungen. Bekanntlich benötigen Ölfarbenanstriche eine längere Trockendauer, und es ist schwer zu erreichen, ohne die Güte der durch sie hervorgebrachten Schutzschicht zu gefährden, zwei oder gar mehr Aufträge an einem Tage auf den Schiffskörper aufzubringen. Dies ist aber, will man einigermaßen wirtschaftlich verfahren, unbedingt nötig. Die Anstrichmittel müssen daher in kürzester Zeit trocken werden, aber trotzdem elastisch bleiben. So war man gezwungen, von den gewöhnlichen Ölfarben abzugehen und sein Augenmerk auf magere, rasch trocknende Lacke zu richten. Man hat dann keine Schwierigkeit mehr mit dem Auftragen von drei oder mehr Lagen übereinander an einem Tage. Die erste Schicht, welche einerseits als Rostschutz dient, andererseits aber die Aufgabe hat, isolierend zu wirken, damit die in den folgenden als Abtötungsmittel für den Anwuchs einverleibten Körper nicht etwa in schädlicher Weise das Eisen angreifen und zerstören, besteht gewöhnlich aus einem in einem passenden Lösungsmittel gelösten Harz. Schellack in Spiritus mit einer geringen Beigabe an Ricinusöl wird häufig verwendet und hat sich glänzend bewährt. Wohlfeiler sind Auflösungen von Kolophonium in Benzin oder Benzol mit kleinem Zusatz an Firnis oder sonstigen die Geschmeidigkeit erhöhenden Stoffen. Solche Grundanstriche trocknen sehr rasch, und der gegen die Verschleimung schützende, mit giftigen Materialien zum Abtöten der Pflanzen und Tiere beladene Überzug kann bald darauf folgen. Von bewährten Giftstoffen seien die folgenden genannt: Da ist zuerst die arsenige Säure, von allen Stoffen ziemlich wohlfeil und unbedingt erfolgbringend, sowohl als solche, wie in Gestalt von geeigneten schwerlöslichen Salzen, z. B. SCHEELEs Grün und Schweinfurtergrün (*D. R. P.* 192 210) u. s. w. Ganz besonders erwähnenswert sind die Quecksilbersalze, von denen ebenfalls nur die schwerlöslichen in Frage kommen, da die übrigen sich zu leicht ionisieren und deshalb bald vom Seewasser ausgelaugt werden (*D. R. P.* 219 966, 219 967, 272 605). Zu nennen wären hauptsächlich Quecksilberarseniat, Quecksilberoxyd und -chlorür.

Quecksilberarseniat, $Hg_3(AsO_4)_2$, bildet ein feines gelbes Pulver, das durch Fallen von Natriumarseniatlösung mit einer Lösung von Quecksilbernitrat dargestellt wird. Ausfuhrliche Angaben über die technische Gewinnung s. J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931.

Quecksilberoxyd (Bd. **VIII**, 626) in voluminöser Form, wie solche für Schiffsbodenfarben benutzt wird, erhält man nach J. SCHWYZER durch Fällen einer siedenden Lösung von 8 Tl. Pottasche in 80 Tl. H_2O, die mit einem wasserigen Auszug von 1 Tl. Carragheenmoos versetzt ist, mit einer Lösung von 10 Tl. Sublimat in 200 Tl. Wasser. Man kocht so lange, bis die braunrote Farbe des Quecksilbercarbonates in die schön leuchtendrote des Oxydes ubergegangen ist.

Hingewiesen sei ferner auf die Kupferverbindungen; fein verteiltes Kupferoxyd sowie die Kupfersalze der Öl- und Stearinsäure, harzsaures Kupfer werden viel benutzt (*Kunststoffe* **1912**, 266). Am besten soll sich das auf elektrochemischem Wege gewonnene Kupferoxydul (Bd. **VII**, 236) bewähren. Zur Aufnahme der Giftstoffe dienen am besten dickflüssige Lacke.

Literatur: C. E. CARBONELLI, *Rev. Chim. ind.* **20**, Nr. 231 [1909]. – G. A. GARDNER, Amer. Paint. Varn. Manuf. Ass. Circ. 287; *Farben Ztg.* **32**, 2946 [1927]. – O. LANGE, Chemisch-technische Vorschriften, Bd. III, S. 250–254 [1923] – M. RAGG, Die Schiffsboden- und Rostschutzfarben, 1925. – H. REBS, Lack- und Farbenindustrie **1912**, 1. *Felix Fritz.*

Schilddrüsenpräparate s. Organpräparate, Bd. **VIII**, 204.

Schlackenzement s. Mörtel, Bd. **VII**, 704.

Schleifmittel. Zum Schleifen werden harte, scharfkantige Stoffe, wie Schmirgel, Sand u. s. w., verwendet. Je härter das zu schleifende Material ist, umso härter muß an sich das Schleifmittel sein. Der härteste aller Stoffe, Diamant, wird bekanntlich mit seinem eigenen Pulver geschliffen (s. Bd. **VI**, 610). Der ihm an Härte zunächst kommende Edelstein Korund wird in seiner wohlfeilen Form als Schmirgel zum Schleifen von Gußeisen, Glas u. dgl. benutzt. Quarzsand dient zum Schleifen von Schmiedeeisen, Marmor und anderen, weicheren Stoffen. (Über Schleifen, Polieren von Glas s. Bd. **V**, 769, 771.) Holz wird vornehmlich mit Bimsstein geschliffen. (Über Metallputzmittel s. Bd. **VII**, 506.) Fast jedes Material hat ein Schleifmittel, das sich vorzugsweise zu eignen scheint. Indem man ferner das Schleifmittel durch Mahlen, Sieben, Schlämmen in zahlreiche, nach der Korngröße verschiedene Sorten sondert, kann man allen Wünschen vom Grobschleifen bis zum Glänzendpolieren gerecht werden.

Zur Verwendung bringt man das Schleifmittel etwa auf Leder und Tuch oder stellt aus ihm selbst mit Hilfe eines Bindemittels Schleifscheiben her. Je rascher sich die Scheibe dreht, je härter und schärfer die schleifenden Teilchen sind, umso rascher wird das Werkstück angegriffen. Ein gutes Schleifmittel soll jedoch nicht nur hart und scharfkantig, sondern auch zäh, gleichmäßig und überdies billig sein. Allgemein läßt sich ferner sagen, daß harte Materialien nicht mit zu harten Scheiben geschliffen werden sollen (und umgekehrt) und daß die Schleifscheibe umso weicher sein muß, je größer die zu bearbeitende Fläche ist.

Dem Schmirgel, welcher in besonderer Güte auf der griechischen Insel Naxos, in weit größeren Mengen in Kleinasien und in den Vereinigten Staaten als graues feinkrystallinisches Gestein gewonnen wird, sind im Siliciumcarbid (s. d.) und im künstlichen Korund (s. Bd. **VII**, 15), welche im elektrischen Ofen hergestellt werden, erfolgreiche Nebenbuhler erstanden, welche vor jenem den Vorzug größerer Härte und Gleichmäßigkeit besitzen. Der natürliche Schmirgel enthält 55–80% Al_2O_3, 15–35% Fe_2O_3, außerdem CaO, SiO_2 und H_2O. Der hohe Eisenoxydgehalt macht ihn als Schleifmittel zähe, vermindert aber seine Härte und damit seine Schleifkraft. Weit reiner ist der Korund, welcher große Lager mit 90–95% Al_2O_3 in Nordamerika und Südindien bildet, aber hoch im Preise steht.

Während Naxosschmirgel etwa die Härte 8, canadischer Korund die Härte 9 der MOHSschen Skala besitzt, haben Kunstkorunde die Härte 9,2—9,3 und Siliciumcarbid sogar 9,5; beide kommen also dem Diamant (Härte 10) ziemlich nahe.

Außer durch die Natur des Schleifmittels wird die Schleifkraft einer Scheibe wesentlich durch die Art des Bindemittels bedingt. Je weniger Bindemittel ver-

wendet wurde, umso höher ist die Schleifkraft, aber auch umso geringer die Festigkeit der Scheibe. Ölbindung liefert eine weiche, aber rasch und scharf angreifende Schleifscheibe; Gummibindung macht elastisch und wenig empfindlich gegen Stoß und ungleichen Druck; bei keramischer Bindung wirkt das in der Weißglut verglaste Bindemittel selber schleifend, so daß die Schleifkraft sehr hoch wird, ohne daß sich das Schleifstück erhitzt. Indessen eignet sich die keramische Bindung nicht für dünne große Scheiben, welche leicht zerbrechen würden. Auch Wasserglas, Zemente, Kunstharze werden als Bindemittel benutzt. Die Schleifscheiben für zahnärztlichen Gebrauch bestehen aus grünem Siliciumcarbid, das auf dünnem Stahlblatt oder Pergamentpapier mittels eines Klebstoffes befestigt ist. Schmirgelpapier und -leinen werden durch eine Maschine mit Klebstoff bestrichen und mit dem gepulverten Schleifmittel bestreut; darnach hängt man die Bogen in einer Kammer zum Trocknen auf.

Um die Schleifwirkung zu messen, hat W. HERMINGHAUSEN (*Stahl u. Eisen* **31**, 830 [1911]) die innerhalb einer Stunde abgeschliffene Menge gewogen Beim Vergleich von natürlichem Schmirgel, Elektrorubin und Carbosilit erhielt er auf Schmiedeeisen, Hartguß, Grauguß und weichem Werkzeugstahl folgende Gewichtsmengen Abschliff:

	Schmiedeeisen	Hartguß	Grauguß	Werkzeugstahl
Schmirgel . . .	565 [35]	340 [44]	460 [12]	870 [87]
Elektrorubin . . .	600 [15]	625 [28]	3000 [60]	1050 [21]
Carbosilit	770 [38]	990 [40]	850 [17]	750 [15]

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten den Gewichtsverlust des Schleifmittels, welcher in den Hauptzahlen eingeschlossen ist. Alle Scheiben waren keramisch gebunden.

Statistisches. Vor dem Kriege wurden auf Naxos jährlich 5000–6000 *t*, in der Gegend von Smyrna etwa 17 000–20 000 *t* Schmirgel gefördert. Die deutsche Schmirgeleinfuhr betrug 1913 17 605 *t*. 1929 führte Deutschland an Schmirgel 3972 *t* ein und 1393 *t* aus; der Wert der Einfuhr betug 518 000 RM, der Ausfuhr 538 000 RM. An Siliciumcarbid wurden 3932 *t* im Werte von 2,5 Million. RM. eingeführt und 1393 *t* im Werte von rund 1 Million RM. ausgeführt. Für sonstige „mineralische Schleif-, Polier- und Putzmittel" betrug die Ausfuhr 10 727 *t* und die Einfuhr 154 *t*.

Literatur: K. WAHLBURG, Die Schleif-, Polier- und Putzmittel (Chemisch-Technische Bibliothek Bd. 128). A. Hartlebens Verlag. – Schleif-Industrie-Kalender, Düsseldorf. – K. ARNDT, Technische Elektrochemie. Stuttgart 1929, S 174–177.

K. Arndt.

Schlempe s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 735.

Schleudern s. Zentrifugen.

Schlichtmittel ist die technische Bezeichnung für klebrige Flüssigkeiten, die zum Tränken der Kettenfäden in der Weberei dienen, um diese glatter und fester zu machen. Hierfür kommen in erster Linie Stärke, Dextrin, Leim, Pflanzengummi und seltener Flechtenarten in Betracht, Mittel also, die auch in der Appretur (s. Bd. **I**, 553) als Steifungsmittel für die fertigen Gewebe Verwendung finden (s. ferner Bd. **III**, 654, wo die Herstellung von Schlichtmassen beschrieben ist).

Wasserlösliche Stärketypen von stets gleichbleibender Viscosität sind die Amylosen (*I. G.*). Die Marke 97060 AN ist am dünnflüssigsten, 97058 D am dickflüssigsten. In der Mitte steht 97059 N. Die Amylosen werden mit kaltem Wasser angerührt und auf 90–100° erhitzt. Bei 60° tritt Verkleisterung, später glasklare Lösung ein.

Besonders wichtig ist das Schlichten feinfädiger Kunstseide. Die seither gebräuchliche Leinölschlichte von SCHETTY (Basel) wird durch lagerechtere und leichter auswaschbare Schlichtemittel zu ersetzen versucht, z. B. Vinarol A (*I. G.*), die etwa 40%ige wässerige Lösung eines hochmolekularen Körpers. Man verdünnt mit 10–20 Tl. Wasser, behandelt die Kunstseide darin 5–10′, schleudert und trocknet bei möglichst niedriger Temperatur.

Nur bei „Stuhlware", d. h. solcher, die vom Webstuhl weg marktfähig ist, verbleiben die Schlichtmittel in der Ware. In allen übrigen Fällen, wenn noch durch Bleichen, Färben u. s. w. veredelt wird, müssen sie vorher entfernt, entschlichtet werden. Als Entschlichtungsmittel dienen Biolase, Bd. **II**, 394, Degomma, Bd. **III**, 550, Diastatische Malzextrakte, Bd. **III**, 653, ferner Viveral E (*Kalle*), das die Fermente der Pankreasdrüse (Bd. **VIII**, 211) enthält und nicht nur Stärke, sondern auch Eiweiß und Fette abbaut. *Ristenpart.*

Schmelzfarben s. Farben, keramische, Bd. **IV**, 821.

Schmelzpunkt. Der *Schmelzp.* ist die Temperatur, bei welcher eine Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Entsprechend der geringen Volumenänderung, welche beim Schmelzen stattfindet, ist der *Schmelzp.* im Gegensatz zum Siedepunkt vom Druck nur sehr wenig abhängig, u. zw. wird er, wenn das Volumen der festen Substanz kleiner ist, durch Drucksteigerung erhöht. Umgekehrt wird der *Schmelzp.* des Eises erniedrigt, u. zw. bei einer Druckzunahme von 1 *Atm.* um 0,008°, wie sich aus der Volumenzunahme thermodynamisch leicht berechnen läßt.

Nicht einheitliche Substanzen besitzen keinen *Schmelzp.*, sondern ein Schmelzintervall; nur die eutektischen Gemenge erstarren und schmelzen bei konstanter Temperatur (s. Eutektikum, Bd. **IV**, 703).

Gemessen wird der *Schmelzp.* oder der Erstarrungspunkt durch Beobachten der Formänderung (Schmelzröhrchen) oder des Wärmeumsatzes. Auch jede andere meßbare Eigenschaft, welche sich beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustande plötzlich ändert, z. B. die elektrische Leitfähigkeit, kann zur Schmelzpunktbestimmung dienen. Sehr oft bestimmt man aus praktischen Gründen statt des Schmelzpunkts den Erstarrungspunkt, welcher infolge von Verzögerungserscheinungen gewöhnlich vom *Schmelzp.* ein wenig abweicht.

Literatur: K. ARNDT, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik. 2. Aufl. Stuttgart 1923. S. 372–398. *K. Arndt.*

Schmiermittel sollen die unmittelbare Berührung aneinander gleitender Metallflächen der Maschinen und Fahrzeuge verhindern und vor Abnutzung schützen.

Allgemeines über die Wirkungsweise der Schmiermittel. Bei der Bewegung von Maschinenteilen gegeneinander entsteht ein gewisser Kraftverbrauch, weil auch selbst hochpolierte Oberflächen immer noch minimale Unebenheiten zeigen, die bei der Bewegung entweder abgerissen oder über die Unebenheiten der Unterlagen hinweggehoben werden müssen. Die Reibung von Metall auf Metall ist verhältnismäßig groß, beträgt z. B. für Gußeisen auf Gußeisen 0,16, für Gußeisen auf Bronze 0,15, für Bronze auf Bronze 0,20, d. h. um ein 1 *kg* schweres Gußeisenstück über eine gußeiserne Unterlage fortzuziehen, ist ein Zug von 0,16 *kg* erforderlich. Um nun die Reibung von Metall auf Metall möglichst zu verhindern, wendet man Schmiermittel an, die sich als ganz dünne Flüssigkeitsschicht zwischen die gleitenden Flächen lagern und deren unmittelbare Berührung verhindern. Die übrig bleibende Reibung ist dann nur durch den wesentlich geringeren Widerstand bedingt, den die einzelnen Schmiermittelteilchen ihrer Verschiebung an der reibenden, an der geriebenen Fläche und ihrer Verschiebung gegeneinander (innere Reibung des Schmiermittels) entgegensetzen.

Da die Schmieröle sowie Schmierfette ganz verschiedene Konsistenz, von petroleumartiger Dünnflüssigkeit bis zu vaselin- und talgartiger Festigkeit, und damit verschieden hohe innere Reibung besitzen, muß man zur Ersparung von Reibungsarbeit die Auswahl der Schmiermittel dem Verwendungszweck (Druck-, Geschwindigkeit- und Temperaturverhältnis) anpassen. Auch ist der Unterschied des Wellendurchmessers und der Bohrung des Lagers zu beachten; denn von der Form bzw. Beschaffenheit der durch den Unterschied der Durchmesser entstehenden Teilfläche

ist die Größe des Flüssigkeitsdrucks in der Schmierschicht abhängig. Hieraus pflegte man früher nur die allgemeine Schlußfolgerung zu ziehen, daß z. B. zur Schmierung der sehr schnell laufenden Spinnereispindeln ganz dünnflüssige Öle anzuwenden seien, die z. B. bei einem schwer belasteten Lager einfach herausgepreßt würden. Demgegenüber geht man jetzt von der Ansicht aus, daß man dort, wo es sich um die Auswahl eines Schmiermittels für irgend ein Lager handelt, bei dem Geschwindigkeit, Druck und Unterschied der Durchmesser von Welle und Lager feststeht, ein Öl von solcher Zähigkeit bei der betreffenden Temperatur zu wählen hat, daß man damit auf das kleinste Temperaturgefälle zwischen Lager- und Raumtemperatur kommt und somit die beste Schmierwirkung erzielt. So kann man bei großen Geschwindigkeiten auch vorteilhaft ein leichtflüssiges Öl verwenden. Es sind z. B. sehr schwere Schwungradumformer und sehr große Elektromotoren jahrelang anstandslos mit ganz leichtflüssigen Ölen gelaufen bei geringstem Kraftverbrauch bei Leerlauf. Zur Schmierung der Dampfzylinder ist das Öl der Dampftemperatur entsprechend zu wählen; auch ist dabei die Kolbengeschwindigkeit in *m*/Sekunden sowie die Bauart der Maschine (Steuerung) in Betracht zu ziehen. Für erstere ist je nach Verwendung für Sattdampf oder überhitzten Dampf der Flammpunkt des Öles maßgebend, u. zw. nicht wegen einer Explosionsgefahr, sondern wegen der Verdunstbarkeit; für letztere — Bauart und Kolbengeschwindigkeit — ist auch die Zähflüssigkeit bei 100° in gewissem Maße zu beachten. Die größere oder geringere Zähflüssigkeit des betreffenden Zylinderöls im kalten Zustande ist hierbei nebensächlich.

Es gibt z. B. helle Zylinderöle amerikanischer Herkunft, die bei Zimmerwärme flüssig sind, einen Flammpunkt von etwa 280° im offenen Tiegel haben und als Heißdampfzylinderöl vielfach Verwendung finden. Außer einer bestimmten inneren Reibung (Zähigkeit, Viscosität), die der Belastungs- und Bewegungsgeschwindigkeit der zu schmierenden Teile entsprechen muß, wird von den Schmierölen eine möglichst geringe Flüchtigkeit bei der Arbeitstemperatur verlangt, womit gleichzeitig die Anforderungen an einen bestimmten Flammpunkt verbunden werden. Durch Entwicklung entflammbarer Dämpfe bei niedriger oder mittlerer Temperatur wird einerseits ihre Verdampfbarkeit, andererseits ihre Feuergefährlichkeit charakterisiert. Ein genügend tiefer Kältepunkt (Stockpunkt) der Schmiermittel gibt die Gewähr dafür, daß Öle, die bei tiefer Temperatur benutzt werden, nicht (im Lager) erstarren und die Bewegung verhindern, statt sie zu erleichtern. Außer diesen Anforderungen an die physikalische Beschaffenheit der Schmiermittel sind noch folgende chemische Eigenschaften für ihre Eignung zu Schmierzwecken wichtig: sie dürfen sich an der Luft oder in Berührung mit anderen Gasen, mit denen sie zusammentreffen, nicht chemisch verändern, d. h. weder verdicken noch merklich verharzen; auch müssen sie chemisch neutral sein, d. h. sie dürfen die zu schmierenden Maschinenteile nicht, z. B. infolge etwaigen Säuregehalts, angreifen.

Über neuere Arbeiten, über Messung der Schichtdicke der Schmierschicht, über Schlüpfrigkeit, Gesetze der Lagerreibung, capillare Eigenschaften der Schmieröle s. WALTHER, Schmiermittel, Dresden und Leipzig 1930.

Einteilung und Verwendungszweck der Schmiermittel. Je nach Art der zu schmierenden Maschinen ist eine ganze Reihe der verschiedensten Schmiermittel in Gebrauch.

I. Mineralschmieröle. Man benutzt an Stelle der früher fast allein üblichen fetten Öle jetzt überwiegend Mineralöle wegen ihrer größeren Billigkeit, der Einstellbarkeit ihres allen Druck- und Temperaturverhältnissen anzupassenden Flüssigkeitsgrades und wegen ihrer unter normalen Verhältnissen kaum merklichen Veränderlichkeit (s. Erdöl, Bd. **IV**, 585). Je nach dem Verwendungszweck benutzt man teurere helle, d. h. raffinierte, oder dunkle, zum Teil raffinierte oder gar nicht raffinierte Mineralöle. Derartige Öle bestehen aus den hochsiedenden (über 300°

destillierenden) Teilen des Roherdöls oder den nichtdestillierten dickflüssigen bis salbenartigen Rückständen (sog. Rückstandsöle). Die allen Mineralschmierölen eigenartige Zusammensetzung aus sehr vielen verschieden hoch siedenden Kohlenwasserstoffen bedingt 2 unerläßliche, nach dem Gebrauchszweck abzustufende Anforderungen an solche Öle: die schwere Verdunstbarkeit sowie dementsprechende Volumenbeständigkeit und geringe Feuergefährlichkeit einerseits und andererseits eine gewisse Zähflüssigkeit, welche das Öl im Gegensatz zu den leichteren Erdöldestillaten (Benzin, Leuchtpetroleum, Putzöl) je nach dem Verwendungszweck befähigt, unter den herrschenden Druckverhältnissen noch eine genügende Schichtendicke zwischen den aneinander gleitenden Metallflächen zu bilden und an den letzteren genügend haften zu bleiben. Über die Einteilung der Mineralschmieröle s. Erdöl, Bd. **IV**, 588, woselbst auf S. 589 auch die Eigenschaften, wie ENGLER-Grad (E), Flammpunkt, Stockpunkt einiger typischen Schmieröle, angegeben sind.

Klasseneinteilung. Die nachstehende Einteilung schließt sich eng an die „Richtlinien" für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln des DTSCH. VERBANDES F. D. MATERIALPRÜFUNG DER TECHNIK an (Düsseldorf 1928).

1. Schmieröle aus Erdöl: *a)* Destillate, *b)* Raffinate, *c)* Rückstandsöle. 2. Schmieröle aus Braunkohlen und Schiefer. 3. Schmieröle aus Steinkohle: *a)* Teerfettöle, *b)* Tieftemperatur-Teeröle. 4. Zusammengesetzte Öle. 5. Gefettete (Compound-) Öle aus 1 oder 2 und 3, die sein können: verseifte oder nicht verseifte Starrfette. Reine Starrschmieren: *a)* mit, *b)* ohne Seifengrundlage. 6. Gefüllte Starrschmieren: *a)* mit Graphit und Ruß, α) mit, β) ohne Seifengrundlage; *b)* mit anderen Stoffen, α) mit, β) ohne Seifengrundlage.

Kennzeichen und Eigenschaften der Klassen. 1. *a)* Erdöldestillate sind Erzeugnisse der Destillation von Erdöl (Bd. **IV**, 585), die durch Verdampfung und Wiederverdichtung gewonnen werden, auch wenn sie durch teilweises Wiederabtreiben verdickt sind. Sie sind hell bis dunkel, jedoch im letzteren Fall in dünner Schicht durchscheinend, frei von Mineralsäuren, technisch wasserfrei, in Benzol ohne Rückstand löslich; die Fettfleckprobe soll auf gehärtetem Filtrierpapier ein noch durchscheinendes, gleichmäßiges Bild ergeben und darf keinerlei Ausscheidungen zeigen.

b) Erdölraffinate sind ausschließlich Erzeugnisse, die tunlichst durch Behandlung mit Schwefelsäure, schwefliger Säure oder anderen chemischen Mitteln von verharzenden, sauren und basischen Verbindungen befreit sind. Sie sind klar, im 15-*mm*-Reagensglas durchscheinend; der Säuregehalt beträgt nicht über 0,1%, berechnet als SO_3; sie sind technisch wasserfrei, in Benzin klar löslich.

c) Erdrückstandsöle sind Erzeugnisse, die bei der ersten Destillation des Rohstoffs in der Blase zurückbleiben. Sie können leichtflüssig, schwerflüssig oder salbenförmig sein. Sie sind dunkel, wenig oder nicht durchscheinend, frei von Mineralsäuren, technisch wasserfrei, technisch benzollöslich; die Fettfleckprobe gibt kein durchscheinend gleichmäßiges Bild.

2. Reine Schmieröle aus Braunkohle oder Schiefer sind Erzeugnisse der Destillation der Teere aus diesen Stoffen. Sie sind gekennzeichnet durch ein *spez. Gew.* unter 1 und riechen schwach teerölartig; sie haben nur noch geringe Bedeutung (Bd. **II**, 615).

3. Reine Schmieröle aus Steinkohle: Teerfettöle sind Erzeugnisse aus Steinkohlenteer. Sie müssen von festen Ausscheidungen (Anthracen und seinen Begleitern) möglichst befreit sein. Sie sind dunkelbraun bis dunkelbraungrün, riechen nach Steinkohlenteerölen, *spez. Gew.* mindestens 1,1 bei 15°, technisch wasserfrei, in Benzol technisch löslich. Ohne Bedeutung.

4. Zusammengesetzte Öle. Hierunter sind alle Öle zu verstehen, die durch Mischung von Olen der verschiedenen Klassen 1–3 untereinander oder durch Zusätze anderer Art hergestellt sind. Als zusammengesetzte Ole gelten auch solche,

die durch Zusatz von Erdölpech, Mineralölweichpech oder -goudron gewonnen sind. Zusätze von Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech sind nicht zulässig. Sie müssen technisch wasserfrei, in Benzol technisch löslich sein.

5. Starrschmieren sind Schmiermittel, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder salbenartig sind. Sie sollen eine homogene Masse bilden und sich beim Lagern nicht entmischen. Die Starrschmieren dürfen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrocknen. Sie werden hergestellt entweder mit oder ohne Seifengrundlage. Es sind zu unterscheiden: Reine Starrschmieren: *a)* mit, *b)* ohne Seifengrundlage.

Reine Starrschmieren dürfen, wenn sie auf Seifengrundlage hergestellt sind, nicht mehr als 5% Asche enthalten, wenn sie ohne Seifengrundlage hergestellt sind, nicht über 1%.

6. Gefüllte Starrschmieren dürfen über 5% Asche enthalten. *a)* Sie dürfen, soweit sie auf Seifengrundlage hergestellt sind, außer den Seifenbasen noch Graphit oder Ruß enthalten und *b)* auch andere Stoffe; doch müssen diese dann nach Art und Menge angegeben werden.

II. Fette Öle. Von diesen wurden früher hauptsächlich rohes und raffiniertes Rüböl, Senfsaatöl, Olivenöle (Baumöl), Ricinusöl, Klauenfette und Knochenöle, Spermacetiöl, Talg (zur Stopfbüchsenschmierung bei Dampfzylindern), Palmöl, Wollfett, Tran als Schmiermittel benutzt. Jetzt finden nur noch geringe Verwendung, z. B. zum Schmieren feiner mechanischer Apparate, wie von Chronometern, den feinen Triebwerken der Torpedomaschinen, reine Knochenöle, die durch Abpressen bei tiefer Temperatur vom Stearin befreit sind; Ricinusöl, als einziges in Benzin unlösliches Öl, hat sich besonders zum Schmieren von Flugzeugmotoren (Umlaufmotoren) bewährt, wenn auch reine Mineralöle mit geringen Zusätzen von eingedickten fetten Ölen (vgl. weiter unten) sich für diese Zwecke als brauchbar erwiesen haben. Rohes Rüböl wird in Mischung mit dunklen Mineralölen nur noch ganz vereinzelt zur Schmierung von Lokomotivzylindern angewandt. In den letzten Jahren vor dem Weltkrieg traten an Stelle dieser Mischungen reine Mineralzylinderöle, auch solche mit geringen Mengen Knochenölzusatz. Wollfett wird meistens in Mischung mit Mineralöl u. s. w. als Schmiermittel in Anwendung gebracht.

III. Mischungen von Mineralölen und fetten Ölen. Sie werden in großem Maßstabe benutzt (vgl. vorstehend unter *II.*), z. B. für Schiffsmaschinen, da hierbei die Säurebildung der fetten Öle fast ganz zurückgedrängt, die Schlüpfrigkeit der Mineralöle durch den Fettzusatz aber vergrößert wird.

Erwähnt sei hier auch das Verfahren von DE HEMPTINNE (*D. R. P.* 234543, 236294), der durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf fette Öle, z. B. Tran und Rüböl, ganz dickflüssige Produkte erzielt hat, die unter dem Namen „Voltolöle" Eingang in die Schmiertechnik gefunden haben und, mit Mineralölen gemischt, sehr schmierfähige Öle ergeben. Über die Herstellung der Voltolöle, die früher aus fetten Ölen und Erdölprodukten gewonnen wurden s. S. 172.

IV. Konsistente Fette. Die konsistenten Schmiermittel, STAUFFER- oder Tovotefette, auch Maschinenfette oder Starrschmieren genannt, bestanden in früherer Zeit aus reinen tierischen oder pflanzlichen Fetten, gemischt mit Seifen dieser oder stark saurer Harzöle, oder aus Alkaliseifen allein; seit man aber mit fortschreitender Technik gelernt hat, Mineralöle durch Zusatz geeigneter Seifen in schmalz- und fettartige Konsistenz zu bringen, ist es gelungen, den Zusatz von Fetten beträchtlich einzuschränken; die Verwendung solcher Produkte ist infolgedessen sehr ausgedehnt geworden.

Konsistente Fette haben gegenüber den Mineralölen den Vorteil, daß sie einerseits im Gebrauch sauber und sparsam sind, andererseits auch bei schwer belasteten Maschinenteilen und bei höheren Temperaturen verwendet werden können. Indessen beschränkt sich die Anwendung der konsistenten Fette auf bestimmte, schwer zugängliche Maschinenteile, u. zw. solche, die bei hohem Druck einer nicht zu hohen Tourenzahl ausgesetzt sind, wie schwere Transmissionen, Wellen und Achsen,

Kurbelzapfen und die sog. Walzenstraßen in Eisenwalzwerken. Der Grund für die beschränktere Anwendung der konsistenten Fette ist in der Überwindung der hohen inneren Reibung zu suchen, die solchem Schmiermaterial naturgemäß eigen ist und die gleichzeitig einen gesteigerten Kraftverbrauch der Antriebsmaschine bedingt. Da die hierdurch entstehenden Mehrkosten durch die Sauberkeit, Sparsamkeit und Sicherheit gegenüber flüssigen Schmiermitteln wieder wettgemacht werden, so benutzt man die konsistenten Fette vielfach auch bei Kraftwagen zur Schmierung aller kaltgehenden Getriebeteile, Achslager u. s. w. und auch bei Straßenbahnwagen.

In den Wagenfetten, die zur Schmierung der Radachsen gewöhnlicher Wagen dienen, sind öfters neben Kalkseife Harzöl (dieses fast nur vor dem Kriege), Braunkohlenteer und seine Derivate sowie andere minderwertige Öle, z. B. Steinkohlenteer oder Steinkohlenteeröle, ferner erhebliche Mengen sog. fettiger Magnesiumsilicate (Talk, Serpentin u. a.), bei geringeren Marken aber auch Talk, Schwerspat, Gips u. s. w. enthalten. Die letztgenannten Beschwerungsmittel vermindern zwar den Wert eines Fettes, wirken aber nicht unmittelbar schädlich. Als Seifengrundlage dienen Harze sowie Montanwachs. Solche Fette haben sich in Bergwerksbetrieben zur Schmierung der Förderwagenachsen, wo keine hohen Drucke und Geschwindigkeiten in Frage kommen, bewährt.

Zur Herstellung der über 100° schmelzenden Walzenbriketts, welche die Achsen der Walzen zu schmieren haben, die das Auswalzen von glühenden Eisenblöcken zu Schienen, Blechen u. s. w. besorgen (sog. Vaselinbriketts), benutzt man natronseifehaltige Öle, da die natronseifehaltigen Fette einen höheren Schmelzpunkt aufweisen als die mit Kalkseifen versetzten.

Kalypsolfette sind sehr hoch schmelzende, gewöhnlich Natronseifen neben Mineralöl enthaltende Fette, welche bei sog. Kalypsollagern, auch bei Kammwalzgerüsten der Walzwerke oder Lagern der Rollen benutzt werden, auf denen das heiße Walzmaterial (Blöcke, Bleche, Schienen) läuft.

Kammradschmieren bestehen aus graphit- oder talkumhaltigen konsistenten Fetten. Daneben erfolgen Zusätze verschiedener Öle, Teere, Harz.

Kompoundfette für Schiffsmaschinen haben butter- bis talgartige Konsistenz, müssen mit Wasser leicht emulgierbar sein und deshalb neben viel verseifbaren Fetten hauptsächlich Alkaliseife enthalten.

Treibriemenadhäsionsfette, welche das Abgleiten der Riemen von den Scheiben verhüten, also gerade reibungerhöhend wirken sollen, enthalten Zusätze von Wollfett, Talg, Wachs, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß das früher häufig allein benutzte Kolophoniumpulver zu vermeiden ist, da es das Leder spröde und brüchig macht. Treibriemenadhäsionsfette, welche klebend wirkende Stoffe enthalten, sollten überhaupt nicht oder nur im Notfall verwendet werden. Ein Treibriemen, welcher durch ein geeignetes Fett so weich und geschmeidig gemacht ist, daß er die Riemenscheibe in allen Punkten seiner Lauffläche berührt, legt sich schließend an und bedarf keines Klebemittels. Dem Riemenfett, welches neutral und nicht oxydierend sein muß, sollten außer geringen Mengen das Leder erhaltender Gerbstoffe, wie Gerbholzextrakt, Catechu u. dgl., keine weiteren Stoffe zugesetzt werden.

Fette zur Tränkung der Stopfbüchsenpackungen bestehen gewöhnlich aus Mischungen von Talg mit Wachs und Öl und wurden zu Zeiten der Fettknappheit durch Mischungen mit Paraffinsalben ersetzt.

Seilschmieren für Drahtseilbahnen u. s. w. sollen die Seile, Rollen und Scheiben gegen zu raschen Verschleiß, Witterungseinflüsse u. s. w. schützen. Sie enthalten Buchenholzteer, Brauerpech mit Harzöl, Fetten, Wachs, Öl, Talg u. a.

Kettenschmieren, Kranschmieren sind ähnlich zusammengesetzt.

V. Emulgierbare sog. wasserlösliche Öle. Sie dienen zum Kühlen von Werkzeugen beim Bohren, Fräsen und Schneiden. Diese Flüssigkeiten sollen auch das schnellere Gleiten der Werkzeuge über Ecken, Vorsprünge und sonstige Unebenheiten bei der Metallbearbeitung bewirken und heißen daher auch Gleitöle. Sie dürfen natürlich die Werkzeuge nicht angreifen, müssen demnach säure- und harz-

frei sein und zugleich kühlend und schmierend wirken (Bohröle). Früher verwendete man für diese Zwecke mit etwas pflanzlichem Öl versetzte Seifenlösungen, die kühlend, wegen des hydrolytisch abgespaltenen freien Alkalis rostschützend und wegen ihrer schlüpfrigen Beschaffenheit gleichzeitig reibungsvermindernd wirken. Man ging dann dazu über, sog. wasserlösliche Öle zu benutzen, bei denen die Wasserlöslichkeit durch einen Gehalt von Ammoniak- oder Kaliseife bewirkt wurde. Diese wasserlöslichen Öle geben mit Wasser meistens nicht klare Lösungen, sondern führen durch ihren Seifengehalt das vorhandene Öl in eine haltbare Emulsion mit dem Wasser über.

Härteöle. Beim Härten von Stahl werden die erhitzten Formstücke in Öl getaucht, um sie abzuschrecken. Als Härteöl verwendet man dünne Mineralöle, am besten Schieferteeröle, weil diese die beiden für die gewünschten Zwecke notwendigen Eigenschaften in sich vereinigen, nämlich hohen Flammpunkt und niedrige Viscosität. Es ist nämlich erforderlich, daß sich das Härteöl einerseits beim Eintauchen des glühenden Stahles nicht entzündet, andererseits dünnflüssig genug ist, damit nicht eine zu große Ölmenge an dem Stahl haften bleibt und dadurch ein zu großer Ölverbrauch eintritt.

Stauböle. Zur Verhütung der Staubplage auf Landstraßen hatte man Öle verwendet, die, wie der früher viel benutzte Westrumit, eine Auflösung von Ammoniakseife in schwerem Wietzer Öl darstellt. Das schnell verdunstende Ammoniak bewirkt, daß das zurückbleibende Öl nicht leicht durch Regen auswaschbar ist und in die Poren der Straßenoberfläche eindringt und deshalb bei heißem Wetter den Staub zurückhält. Als weiter geeignetes Material dienen Erdöle, schwere Asphaltöle, Abfallöle, Teere, flüssige Asphalte u. dgl., nach RASCHIG ein Gemisch von Teer und Ton, sog. Kiton. Heute werden hauptsächlich sog. Kaltasphalte, s. Bd. **VI**, 383, benutzt. In die Gruppe der Stauböle gehören auch die staubabsorbierenden Fußbodenöle, welche schon vor 1889 unter verschiedenen Namen, z. B. Resinolin, in den Handel kamen.

HEISE (*Arbb. Kaiserl. Gesundheitsamt* **30**, 1 [1909]) hat festgestellt, daß die wasserlöslichen Öle, die vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt werden, nicht zu empfehlen sind. Von den auf den Fußboden unmittelbar aufzutragenden Ölen erfüllen am besten ihren Zweck dünnflüssige, reine Mineralöle. Hierhin gehören auch die neuerdings unter dem Namen „Mopöle“ in den Handel gekommenen Produkte. Nach Angaben von F. C. KRIST (*Seifensieder-Ztg.* **40**, 850, 879 [1913]) ist ein Zusatz von einigen Prozenten Olein zu dem Öl von Vorteil, weil dadurch das Aufwaschen der Fußböden mit Seifenwasser oder verdünnten Laugen erleichtert wird. Ebenso verlangt KRIST, daß reine Mineralöle von nicht großer Viscosität (nicht über 6,5 E) verwendet werden, damit sie möglichst schnell in die Poren des Fußbodens eindringen und umgekehrt wieder schnell in der sich ansammelnden Staubschicht durch Capillarwirkung emporsteigen und den Staub abbinden.

VI. Kautschuköle sind zwecks Erhöhung der Konsistenz und Schlüpfrigkeit bereitete Auflösungen von geringen Mengen nichtvulkanisierten Kautschuks in Mineralölen, werden jedoch z. Z. kaum noch verwendet. Die einzige Benutzung, die unvulkanisierter Kautschuk für Schmiermittel noch findet, ist seine Anwendung zu Vakuumhahnfetten, welche aus Auflösungen von Rohkautschuk in Paraffin, Ceresin, Bienenwachs u. a. bestehen.

VII. Nichtölige Schmiermittel werden dort benutzt, wo organische Schmiermittel durch die bei der Maschine in Betracht kommenden chemischen Einflüsse zerstört würden; z. B. wird bei Chlorkompressionszylindern *konz.* Schwefelsäure, bei Sauerstoffkompressionszylindern wässerige Glycerinlösung benutzt. In den Schwefligsäure-Eismaschinen schmiert die flüssige schweflige Säure selbst Kolben und Zylinder.

VIII. Graphit (s. auch Bd. **VI**, 611) ist schon seit über 80 Jahren bei heißlaufenden Lagern und beim Einlaufenlassen von Gleitflächen zum Glätten der Laufflächen benutzt worden. Die schmierende Wirkung des Graphits beruht darauf, daß er die vielen kleinen Vertiefungen und Poren der Metalloberfläche ausfüllt und sie dadurch glatter und ebener macht, als es auch die höchste Politur vermag. Infolgedessen hat die Technik den Schmierölen von vornherein kleinere oder größere

Mengen Graphit zugesetzt, um die günstige Beeinflussung der Beschaffenheit der Gleitflächen durch den Graphit zur Herabsetzung des Ölverbrauchs zu benutzen. Als zweckmäßigster Zusatz zu den Schmierölen wird eine Graphitölmischung von $^1/_2$—2% Graphitgehalt empfohlen. Am wertvollsten sind solche Mischungen, bei denen sich der Graphit in nahezu kolloidalem Zustande befindet, da im anderen Fall sich der Graphit von dem Öl trennt und in den Schmierapparaten, Schmierkanälen und Schmiernuten niederschlägt und diese für weiteren Ölzufluß verstopft, so daß derartige Öle dann Anlaß zu erhöhter trockener Reibung geben, statt schmierend zu wirken. In kolloidaler Form liegt Graphit im sog. ACHESON-Graphit vor (s. Bd. **VI**, 614). Dieser wird durch Behandlung mit Tannin und einer Spur Ammoniak in eine in Wasser leicht fein zu suspendierende Form, den sog. Aquadag, übergeführt; bei dem Verarbeiten von Öl mit Aquadag geht der Graphit aus dem Wasser in das Öl über, in welchem er gleichfalls äußerst fein verteilt bleibt. Oildag ist eine Paste von Mineralöl und Graphit. Versetzt man ein Schmieröl z. B. mit $^1/_2$% Oildag, so ist die Verteilung des Graphits derartig fein, daß die Mischung die Schmierdochte ohne Trennung passiert. Aquadag wird in wässeriger Emulsion als Kühlmittel für Fräs- und sonstige Metallbearbeitungsmaschinen an Stelle von Seifenlösungen und wasserlöslichen Ölen verwendet; Oildag dient als Zusatz zu Schmierölen jeglicher Art.

IX. Leitfähige Schmiermittel. Für gewisse Zwecke braucht man Schmiermittel, welche den elektrischen Strom leiten müssen. Z. B. benutzt man bei den Gleitrollen von Schleifkontakten, welche an den Stromzuführungsdrähten von elektrischen Straßenbahnen laufen, als Schmiermittel graphithaltige und deshalb elektrisch leitende Pasten. Ebenso findet Graphit in Form von ACHESON-Graphit Verwendung als reibungsverminderndes und den Durchgang des elektrischen Stromes gestattendes Mittel bei den Gleitkontakten der Stellwerke.

X. Rostschutzöle. Zum Einfetten von Waffen und Waffenteilen, Uhrfedern u. s. w. werden reines Vaselin oder Mineralschmieröle als Rostschutzmittel benutzt.

XI. Uhrenöle bestehen aus etwa gleichen Teilen Klauenöl und Erdölraffinaten. Über ihre Beurteilung vgl. P. CUYPERS, *Chem.-Ztg.* **1928**, 841.

Gewinnung. Schmieröle aus Erdöl s. d., Bd. **VI**, 548 ff., 566 ff. Hier sei nachfolgendes erwähnt.

Ohne Destillation und Raffination erzeugte Schmieröle. Sie werden durch einfaches Eindicken geeigneter Roherdöle bei mäßiger Temperatur oder durch Konzentration in geschlossenen Apparaten erhalten. Sie haben fast ausnahmslos dunkle Farbe, relativ hohen Asphalt-, auch Koksgehalt und hohe Viscosität. Als Eisenbahnwagen- (Vulkan-) Öl finden sie schon wegen ihres billigen Preises außerordentlich umfangreiche Verwendung. Man reinigt sie durch Warmfiltration über Filtermaterialien und Durchlaufenlassen durch Filterpressen bzw. auch durch Verdünnung mit Benzin oder leichtem Petroleum und durch Abtreiben des Verdünnungsmittels nach geschehener Filtration. Die Herstellung der Vulkanöle ist in Amerika vor etwa 50 Jahren aufgenommen worden. Da diese Öle in erster Linie für Eisenbahnen bestimmt sind, ist ihre Fabrikation an gewisse Lieferungsvorschriften gebunden, welche mit zunehmender Schnelligkeit des Verkehrs immer mehr verschärft wurden. Und zwar werden im Sommer dickere Öle gebraucht als im Winter, weil bei der höheren Außentemperatur im Sommer die Öle entsprechend dünnflüssiger werden. Auch die Paraffinabscheidung aus diesen Ölen muß möglichst gut sein bzw. von vornherein paraffinarmes Öl zur Fabrikation der Vulkanöle verwendet werden, da es früher wiederholt vorgekommen ist, daß beim Halten der Eisenbahnzüge auf den Stationen das Schmieröl in den Achslagern völlig erstarrte und ein Wiederanfahren der Züge verhinderte; aus diesem Grunde hat man auch höhere Anforderungen an den Stockpunkt der Eisenbahnachsenöle gestellt und verlangt von einem Sommeröl einen Erstarrungspunkt von −5°, von Winterölen einen solchen von −15 bis −20°.

Vulkanöle, bei welchen die Anforderungen weniger streng sind und von denen hauptsächlich eine höhere Viscosität verlangt wird, sind die sog. Hunteöle zum Schmieren der Schmalspurloren, besonders im Bergwerksbetrieb. Es sind dies je nach der Jahreszeit mehr oder weniger *konz.* Rohölrückstände von 6—15 E bei 50°.

Voltolöle[1]. Diese „voltolisierten" Öle werden hergestellt durch Einwirkung elektrischer Glimmentladungen auf Öle beliebiger Herkunft, wodurch Molekülspaltungen und Kondensationen zu hochmolekularen Polymerisationsprodukten erzielt werden, die eine hohe Viscosität, verbunden mit einer äußerst flachen Viscositätskurve, besitzen. Die Entdeckung dieses Verfahrens verdanken wir DE HEMPTINNE

[1] Bearbeitet von H. BRUCKNER.

(*D. R. P.* 167 107, 234 543, 236 294), der, ausgehend von den einfachsten organischen Verbindungen diese einer Voltolisierung unterwarf, Polymerisationen feststellte und das gleiche Ergebnis auch bei fetten Ölen erhielt. Veranlaßt durch den Mangel an hochwertigen Schmiermitteln wurden im Verlauf des Krieges durch die Deutsche Heeresverwaltung 1918 die „DEUTSCHEN VOLTOLWERKE" in Freital-Deuben bei Dresden — im Besitz der RHENANIA-OSSAG MINERALÖLWERKE A. G. befindlich — fertiggestellt, um auf Grund des Verfahrens von DE HEMPTINNE Öle zu voltolisieren. Infolge der ausgezeichneten Schmiereigenschaften und Ergiebigkeit der Voltolöle hat das Verfahren in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die Öle finden ihre Hauptverwendung zum Schmieren von Maschinen, die die Neigung zum Heißlaufen haben, so Explosionsmaschinen (Automobil- und Flugzeugmotore), Dieselmotoren, Heißdampfzylinderschmierung, und als ideales Lagerschmiermittel (Ringschmierlager).

Technische Herstellung. Die Voltolisierungsapparate sind waagerecht liegende zylindrische Kessel von etwa 30 m^3 Inhalt, in denen eine waagerechte Achse drehbar gelagert ist und 4 Elektrodenkörper trägt. Letztere, von segmentartiger Gestalt, bestehen aus Aluminiumblechen; je 2 Platten sind zwecks Verhinderung des Durchbiegens durch Preßspanplatten und Holzklötzchen voneinander isoliert. Letztere Platten stellen das Dielektrikum dar und bilden so in steter Abwechslung Gegenpole. Die gesamtwirksame Elektrodenoberfläche beträgt etwa 600 m^2. Die Stromzuführung erfolgt durch Metallschienen und Schleifringe. Zur Herstellung der Glimmentladungen wird hochfrequenter und hochgespannter Wechselstrom von 4500—4600 *V* Spannung und 470—480 Perioden pro 1" verwandt. Die Glimmentladungen treten erst bei einem Unterdruck von ungefähr 0,9 *Atm.* auf, die Kessel müssen daher standig evakuiert werden, um das Vakuum und die davon abhängige Stromstärke (23 *Amp.*) konstant zu halten. Früher erfolgte die Voltolisierung in einer indifferenten Gasatmosphäre, um Oxydationen zu vermeiden; da diese aber nur in sehr untergeordnetem Maße auftreten und während der Reaktion an sich fortlaufend Wasserstoff entwickelt wird, arbeitet man jetzt zu Beginn der Charge mit Luft. Die Reaktionstemperatur beträgt 60—80°, die notwendige Wärme wird durch die Glimmentladungen in vollem Umfange erzielt, so daß sogar gekühlt werden muß. Die zwischen den einzelnen Elektrodenplatten auftretenden Glimmentladungen verwandeln das Innere des Kessels in eine Feuerwalze von rosavioletter Färbung, in deren Verlauf das die Elektroden berieselnde Öl in der erwähnten Weise umgewandelt wird.

Genaueres über den Reaktionsverlauf ist noch nicht bekannt; das Molekulargewicht des Voltols beträgt im Durchschnitt 6000 (in Benzol); bei längerer Einwirkungsdauer können jedoch noch bedeutend höher polymerisierte Produkte, halbfeste gallertartige Massen, sog. Fische, erhalten werden, die sich jedoch in keinem Lösungsmittel lösen.

Die Voltolöle enthalten kolloide Substanzen, und hierauf beruhen ihre besonderen technischen Fähigkeiten zur Schmierfilmbildung, wobei sowohl pflanzliche, tierische als auch mineralische Öle verwendet werden können; infolge der Preisgestaltung werden in erster Linie nur letztere oder Gemische mit diesen voltolisiert. Durch verschieden lange Einwirkungszeit lassen sich Öle von jeder gewünschten Konsistenz, bis zum Festwerden, erzielen; im allgemeinen arbeitet man jedoch nur bis auf eine gewisse Zähigkeit und streckt bei Überschreitung mit Neutralöl, da infolge der Stromkosten der Preis des anfallenden Produktes anderenfalls zu hoch würde.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind Voltolöle verhältnismäßig flüssig, so daß man bei niedriger Lagertemperatur Reibungsarbeit spart, bei Erwärmung verläuft die Viscositätskurve sehr flach, zum Unterschied von anderen Ölen, so daß bei höherer Temperatur Sicherheit gegen ein Abreißen des Schmierfilms vorhanden ist. Mit Voltolöl erzielt man bei 100° z. B. Viscositäten von 100 E, während Mineralöle unter diesen Bedingungen nur 1—2 E ergeben.

Literatur: Voltol, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1921**, 1171. — B. REINECKE, Über Voltolöle und über Richtlinien für den Einkauf von Schmierölen. Mitt. Oberschles. Bez.-Ver. d. Ver. Deutscher Ingenieure 15, H. 11. — H. VOGEL, Die Bedeutung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität für die Beurteilung von Ölen. *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 561 [1922]. — H. BRÜCKNER, Die Voltolöle, ihre Herstellung und Verwendung. *Chem.-Ztg.* **52**, 637 [1928].

Schmieröle aus Braunkohle und Schiefer s. Braunkohlenschwelerei, Bd. **II**, 609; Schieferteer, Bd. **IX**, 155 ff.

Schmieröle aus Steinkohle. Aus der höchstsiedenden Fraktion des Steinkohlenteers (s. d.), dem sog. filtrierten Anthracenöl, stellte man durch Erhitzen im Autoklaven auf die gewünschte Viscosität das Teerfettöl dar. Es hatte ein *spez. Gew.* zwischen 1,10 und 1,16. Sein Flammpunkt lag zwischen 120—130°; Viscosität 2—3,5 E bei 50°. Es wurde als Eisenbahnachsenöl und für weniger diffizile Zwecke der Lagerschmierung verwendet, hat sich aber nicht gut bewährt.

Konsistente Fette. In der Regel bestehen die konsistenten Maschinenfette aus einer Auflösung von Kalkseife (15—23%) oder Gemischen dieser mit Natronseifen in Mineralöl unter Zusatz von 1—4% Wasser. Sie sind nach HOLDE als Emulsionen kolloidaler Auflösungen der genannten Seifen mit wenig Wasser in Mineralöl aufzufassen, das in zahllosen Tröpfchen von hoher Oberflächenspannung in dem Fett verteilt ist und bei vielen Fetten deren eigenartige Konsistenz und verhältnismäßig hohen Tropfpunkt bedingt. Nach den Beobachtungen von HOLDE wurde eine bei Zimmerwärme zähflüssige Auflösung von 22% Kalkseifen in Mineralöl sofort salbenartig fest, wenn sie mit 1—2% Wasser innig verrieben wurde. Als Nebenbestandteile finden sich in den konsistenten Fetten zuweilen unverseift gebliebenes Fett, Glycerin, freier Kalk, färbende und geruch- und fluorescenzverdeckende Stoffe. Außerdem setzt man bei minderwertigen Fetten Beschwerungsmittel hinzu. Diese Beschwerung wird Füllen genannt, und die so behandelten Produkte heißen gefüllte konsistente Fette. Als solche Beschwerungsmittel kommen in Frage Gips, Schwerspat, Talkum u. dgl.; während diese Beschwerungsmittel eine Wertverminderung des Fettes bewirken, gibt es aber auch Füllstoffe, die infolge ihrer ausgleichenden Eigenschaften ölsparend wirken, wie z. B. Graphit. Die Herstellung der konsistenten Fette erfordert Mischapparate, welche nach Art der Brotteig- und Knetmaschinen eingerichtet sind (s. Bd. **VII**, 620), um eine möglichst gleichmäßige Durchrührung der Masse zu bewirken. Man benötigt zur Fabrikation einen Siedeofen oder Duplikator zum Kochen des Fettes. Hier verseift man zunächst das in wenig Mineralöl gelöste Fett mit Ätzkalk durch indirekten Dampf bei etwa 110° und vereinigt mit dieser Seifenlösung die Hauptmenge des Mineralöls; dann wird unter Rühren erkalten gelassen und in noch lauwarmem Zustande zwischen Walzen gegangen, wobei bis zum Erstarren in salbenartiger Konsistenz geknetet wird. Man kann auch derart verfahren, daß man 14 Tl. Elain, etwa 1,2 Tl. gelöschten und gesiebten Kalk und 85 Tl. Mineralöl (*spez. Gew.* 0,900—0,905, F_p 180—210°) unter Zusatz von $^1/_2$—1% Wasser bis zur völligen Lösung erhitzt. Ein etwaiges Beschweren wird nach dem vollständigen Ausrühren vorgenommen.

Prüfung der Schmiermittel s. Bd. **IV**, 501 ff.

Wiederverwendung gebrauchter Schmiermittel. Die zum Schmieren kaltgehender Maschinenteile und Dampfzylinder benötigten Öle werden vielfach nach dem Gebrauch gereinigt und wieder verwendet. Sie sind oft dunkler als die unbenutzten Öle und enthalten Wasser und mechanische Verunreinigungen. Von Wasser werden sie durch Erhitzen, von den mechanischen Verunreinigungen durch Filtrieren über Baumwolle, Werg, Sägespäne, Torf, Ton, Walkererde, Holzkohlenpulver u. dgl. befreit.

Schmiervorrichtungen. Die verschiedenartigen Konstruktionen der Maschinen und der einzelnen Teile innerhalb einer Maschine machten es erforderlich, daß zur Herbeiführung einer rationellen Schmierung an verschiedenen Stellen der Maschinenbetriebe oft ziemlich verschiedenartige Schmiervorrichtungen benutzt werden müssen. Nach KÜNKLER („Die Maschinenschmierung") sind folgende Anforderungen an eine gute Schmiervorrichtung zu stellen:

1. Die Zuführung der Schmiermittel soll gleichmäßig sein und der Schmierapparat zuverlässig arbeiten; 2. die Schmierung soll möglichst sparsam sein und den Gleitflächen nur so viel Schmiermaterial zugeführt werden, wie zur Schmierung notwendig ist; 3. die Schmierung soll nur während des Ganges der Maschine stattfinden; 4. die Schmiervorrichtungen sollen selbsttätig schmieren, möglichst dauerhaft und derartig angeordnet sein, daß ihre Bedienung leicht und ihr Anschaffungspreis gering ist; das Schmiermittel soll vor Staub geschützt den Gleitflächen zugeführt werden.

Man teilt die Schmiervorrichtungen nach HOLDE zweckmäßig in 3 Gruppen ein: 1. örtlich angebrachte; dazu sind zu zählen die Tropföler, Dochtöler, Schmierhähne, Ringschmierlager, Kugellager, STAUFFER-Büchsen, Kalypsollager für kon-

sistente Fette u. a.; 2. zentral verteilende Schmiervorrichtungen; hierher gehören Schmierpumpen und Schmierpressen; 3. Umlaufschmierung.

Die einfachsten Schmiervorrichtungen sind die Schmierkannen, Schmierhähne und -vasen. Dochtöler sind schon seit langem im Gebrauch. Ihre Einrichtung ist ohne weiteres aus der Abb. 86 zu entnehmen. Der durch den Docht bewirkte Ölzufluß zu den Schmiernuten läßt sich durch Veränderung der Dochtstärke vermehren oder vermindern. Für Eisenbahnwagenachsenschmierung der preußischen Bahnverwaltung ist die sog. „Kissendochtölung" üblich, wie sie in Abb. 88 abgebildet ist. Bei den Nadelölern (Abb. 87) ist statt des Dochtes eine Nadel derartig in das Zuflußrohr eingesetzt, daß das Öl zwischen Nadel und Rohr hindurchgehen muß. Die Nadel sitzt mit ihrem unteren

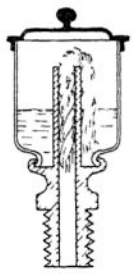


Abb. 86. Dochtöler.

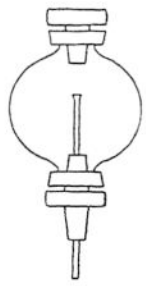


Abb. 87. Nadelöler.

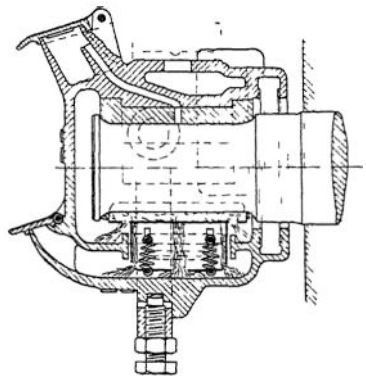


Abb. 88. Kissendochtölung.

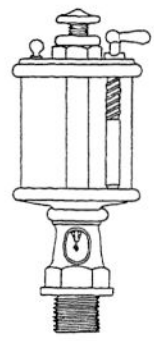


Abb. 89. Tropföler

Ende auf dem Zapfen auf und wird durch dessen Drehung bewegt. Infolge dieser Bewegung fließt das Öl gleichmäßig durch den engen Zwischenraum zwischen Rohr und Nadel auf den Zapfen. Dochtöler schmieren auch bei Stillstand der Maschine, falls man nicht die Dochte aus den Ölern herauszieht. Bei den Tropfölern (Abb. 89) ist am unteren Ende des Ölgefäßes eine Tropfdüse angebracht, durch welche das abtropfende Öl fließt und die durch die unteren Öffnungen am Hals des Gefäßes sichtbar ist. Der Ölzufluß wird durch eine durch den Verschluß reichende Regulierspindel geregelt.

Größere Maschinen besitzen Zentralschmierapparate, welche verschieden betätigt werden. Dies geschieht entweder durch die Maschine selbst, wie bei den Schmierpumpen und Schmierpressen, oder pneumatisch durch Luftdruck, der das Öl zu den Verbrauchsstellen preßt.

Für Transmissions- und Kurbelwellenlager verwendet man fast ausschließlich die Ringschmierung. Ihr Prinzip besteht darin, daß ein lose auf der Welle liegender Ring in eine Ölkammer taucht. Bei seiner Drehung reißt er das Öl mit, wodurch die Welle geschmiert wird. Es werden auch feste Schmierringe verwendet. Bei diesen wird das Öl durch ein Blech abgestrichen, fließt in Aussparungen und gelangt durch Löcher zur Welle.

Für Graphitschmierung sind eine ganze Reihe Apparate in Gebrauch, von denen die Vorrichtung von LUNKENHEIMER, BICKART, der Graphitschmierapparat mit Zirkulationspumpe, SCHNEIDER & HELMECKE, Magdeburg, erwähnt seien.

Die Benutzung der konsistenten Fette erfordert ein Hineinpressen zwischen die zu schmierenden Flächen. Die Vorrichtungen der Fettschmierung unterscheiden sich von denen zur Benutzung flüssiger Öle im wesentlichen durch die Anordnung zur Erzielung des nötigen Druckes und zerfallen in selbsttätige und solche Vorrichtungen, welche wiederholter Bedienung bedürfen. Zu letzteren gehört die STAUFFERsche Patentschmierbüchse (Abb. 90), bei welcher eine mit dem Fett gefüllte, unten offene und mit Innengewinde versehene Büchse auf die obere, tellerförmige Erweiterung des Abflußrohrs aufgeschraubt wird, so daß das zusammengepreßte Fett ins Rohr eintritt.

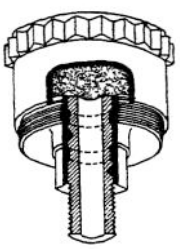


Abb. 90. STAUFFER-Büchse.

Literatur: R. ASCHER, Schmiermittel. Berlin 1922. – R. BRUNNER, Die Fabrikation der Schmiermittel. 8. Aufl., Wien 1924. – ENGLER-HÖFER, Das Erdöl. Leipzig 1913–1916. – EHLERS, Schmiermittel und ihre richtige Verwendung. Leipzig 1928. – EICHWALD, Mineralöle. Dresden-Leipzig 1925. – E. GRAEFE, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie. Halle 1908. – J. GROSSMANN, Die Schmiermittel. Wiesbaden 1909. – L. GURWITSCH, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. Berlin 1913. – D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin 1924. – KISSLING, Chemische Technologie des Erdöls. Braunschweig 1915. – KISSLING, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. Halle a. d. S. 1908. – A. KRAUSS, Der praktische Schmiermittelfabrikant. Trier 1920. – KÜNKLER, Die Fabrikation der Schmiermittel. Mannheim 1897. – C. LUNGE und E. BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Neue Aufl. – J. REDWOOD, Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte. Übersetzt von L. SINGER. Leipzig, E. Baldamus, 1898. – Richtlinien für den Einkauf und die Verwendung der Schmiermittel. VEREIN DER EISENHÜTTENLEUTE. 5. Aufl. Verlag Stahl und Eisen. – H. RUPPRECHT, Schmiermittel. Leipzig. – VEITH, Das Erdöl. Handb. d. chem. Technologie von BOLLEY. Braunschweig 1892. – WALTHER, Schmiermittel. Dresden und Leipzig 1930. – WOOG, Contribution à l'étude du graissage. Paris 1926.

F. Böttger.

Schminke s. Kosmetische Präparate, Bd. **VII**, 779.

Schmirgel s. Schleifmittel, Bd. **IX**, 164.

Schokolade s. Kakao, Bd. **VI**, 307.

Schokoladenbraun BB, GX, RX, V (*I. G.*) sind Mischungen basischer brauner Farbstoffe.

Schübuischi ist die Bezeichnung für das Material aus Japan stammender Vasen, Geräte u. s. w., die aus einer Legierung von 50–70% *Cu* mit 50–30% *Ag* hergestellt sind; die Legierung wird dann durch eine besondere Beizbehandlung graugrün gefärbt. Durch Auslegen des Grundmetalls mit Edelmetallen oder anderen Stoffen, die von der Beize nicht angegriffen werden, entstehen besonders schöne Wirkungen. Schübuischi ist verwandt mit dem Schakudo (s. d.). *E. H. Schulz.*

Schuhcreme und **Schuhwichse** dienen dazu, das Leder sowie sonstige Ausrüstungsstücke mit einem farbigen glänzenden Überzug zu versehen, welcher konservierend auf das Leder einwirken und dem zerstörenden Einfluß von Schmutz und Nässe entgegentreten soll. Diese Aufgabe, welche teilweise auch von sonstigen, in der Hauptsache nur von Schuhfabriken, Schuhmachern und Sattlern verwendeten Lederausputzmitteln, wie Lederlacken, Appreturen, Poliertinten und Dressings, gelöst werden muß, wird restlos nur von wenigen im Handel erhältlichen Präparaten erfüllt.

Den geringsten Anforderungen entspricht die fettarme Schuhwichse, welche daher durch die in jeder Beziehung bessere, seit Anfang dieses Jahrhunderts zur Einführung gelangte reine Wachswichse oder Schuhcreme trotz ihres geringeren Preises allmählich fast völlig verdrängt wurde, so daß die eigentliche Schuh- und Stiefelwichse bald nur noch historisches Interesse besitzen wird.

Während im Altertum das Leder für Fußbekleidung nur in rohem Zustande verwendet und erst im Mittelalter dazu übergegangen wurde, die gegerbten und feiner verarbeiteten Leder zu farben, ist die Gewohnheit, den Schuhen durch eine in besonderer Anlage hergestellte Wichse Farbe und Hochglanz zu verleihen, erst neueren Datums. Der auf dem Lande noch heute vielfach übliche Gebrauch, das Leder nur einzufetten, wurde allmählich fallen gelassen, da auf diese Weise behandeltes Schuhzeug durch allerlei unangenehme Begleiterscheinungen, wie Riechen und Schmutzen der mit Staub vollgesogenen Fettschichten, nicht mehr mit den verfeinerten Gewohnheiten der Städter in Einklang zu bringen war.

Der durch Schuhcreme oder Schuhwichse auf dem Leder zu erzeugende Glanz muß erst durch Bürsten und Polieren des Auftrags hervorgerufen werden, während er bei einigen der vorgenannten Lederausputzmittel schon gleich nach dem Auftragen erscheint.

Schuhwichse. Bei der Schuhwichse dient als glanzgebendes und die zugesetzte Farbe auf der Unterlage festhaltendes Mittel ein zuckerhaltiger Körper. Als solcher kommt allgemein der in der Rübenzuckerfabrikation beim Abschleudern des Zuckersafts zurückbleibende Melassesirup zur Anwendung. Da der durch die Wichse zu erzeugende Glanz in erster Linie von der Menge des darin enthaltenen Zuckers abhängt, so muß möglichst eine Melasse mit einem polarisierten Zuckergehalt von 48–50% zur Anwendung kommen. Die Melasse wird vor ihrer Verwendung zur Verbesserung der Klebkraft und des Glanzes mit verdünnter Säure invertiert und durch gründliches Verrühren und Kochen homogen und leicht mischbar gemacht. Der Zuckergehalt einer Schuhwichse muß empirisch genau bemessen sein, da eine zu viel Zucker enthaltende Wichse leicht Feuchtigkeit anzieht, beim Lagern in Kübeln und Schachteln schweißt und der mit ihr erhaltene Schuhauftrag infolge Verringerung des Klebvermögens und Aufnahme von Luftfeuchtigkeit leicht abfärbt. Aus dem gleichen Grunde ist bei einer richtig zusammengesetzten Schuhwichse von einem vielfach empfohlenen Glycerinzusatz abzusehen.

Die Färbung wird durch eine Körperfarbe erzielt, und da Schuhwichse durchweg schwarz ist, so verwendet man hierfür mit Rücksicht auf den niedrigen Preis meist die Knochenkohle (Bd. **VI**, 624, Spodium, Beinschwarz). Da diese nur 10–15% reinen Kohlenstoff enthält, in der Hauptsache (rund 78%) aber aus körnigem phosphorsauren Calcium besteht, so muß letzteres zur Erzielung einer möglichst

feinen, gut deckenden Farbe mit *konz.* Schwefelsäure umgesetzt werden. Das hierdurch entstehende primäre Calciumphosphat sowie Calciumsulfat muß die zugesetzte Schwefelsäure völlig zu binden vermögen. Ein Überschuß von letzterer würde wohl den in der Melasse enthaltenen Zucker verkohlen und hierdurch die Schwärze und Färbekraft erhöhen, andererseits aber die Klebkraft und den späteren Gärprozeß der Wichse beeinträchtigen bzw. im Laufe der Zeit zerstörend auf das Leder einwirken. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure hängt daher von dem Gehalt der Knochenkohle an phosphorsaurem Calcium ab, der also vorher zu ermitteln ist, wenn man nicht einen etwaigen Überschuß an freier Schwefelsäure nachträglich neutralisieren will. Unter Zugrundelegung einer 78%igen Knochenkohle würde man nach der Formel: $Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$ für 100 Tl. Knochenkohle rund 49 Tl. *konz.* Schwefelsäure benötigen; doch bleibt man in der Praxis stets etwas unter der errechneten Menge.

Weiterhin zugesetzte neutrale Füllmittel, wie Bolus und schwarze Erdfarben (Schwarzkreide, Mineralschwarz, Schiefermehl, Steinkohlenstaub u. a. m.), dienen zur Verbilligung, Streckung und Verlangsamung des Gärprozesses, während Eisenvitriollösung zur Verbesserung des Oberflächenglanzes der in Dosen und Schachteln abgefüllten Schuhwichse dient.

Die übliche salbenartige Konsistenz wird außer durch den Melassegehalt noch durch Zugabe von einem minderwertigen Öl oder Fett erreicht, welches weiterhin die Aufgabe zu erfüllen hat, konservierend auf das Leder zu wirken und es gegen äußere Einflüsse unempfindlicher zu machen. Da hierdurch die Glanzwirkung der Wichse aber beeinträchtigt wird, so gelangt das Öl nur in ganz geringer Menge zur Anwendung. Des Zusatzes eines Konservierungsmittels bedarf es bei einer richtig zubereiteten Wichse nicht.

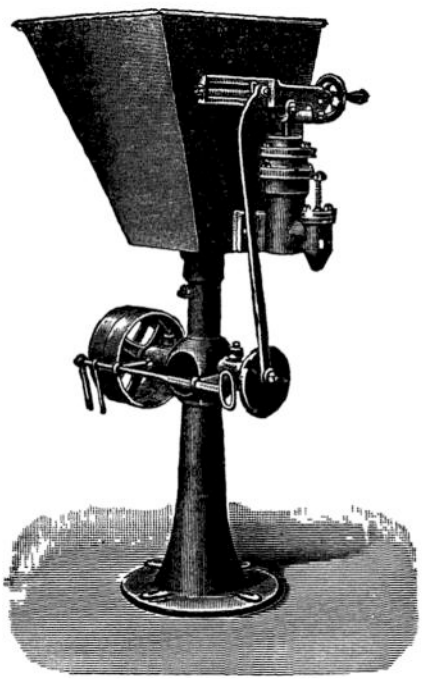


Abb. 91. Abfüllmaschine für Schuhwichse von GANZHORN & STIRN, Schwäb.-Hall.

Besonders wichtig ist eine innige und gleichmäßige Vermischung der einzelnen Zutaten. Um dieses Ziel zu erreichen, genügt es nicht, die verschiedenen Bestandteile in einer gut arbeitenden Knet- oder Mischmaschine zu vermengen. Dazu bedarf es noch einer gründlichen Vermahlung auf Kollergängen oder Farbenreibmaschinen. Dies geschieht allerdings erst nach 2—3wöchigem Stehenlassen der Wichse an einem kühlen Ort in offenen Holzkübeln mit großem Querschnitt zum Zweck der Gärung. Sobald die Wichse nicht mehr arbeitet, wird sie meist durch eine Walzenmühle geschickt und dann in Eimer und mit Hilfe besonderer Füllmaschinen (Abb. 91) in Schachteln oder Dosen aus Holz oder Blech, welche an die Stelle der früher üblichen Steinguttöpfe getreten sind, aufgefüllt und diese dann nach Passieren eines Schüttelblechs zugedeckelt. Ist nach mehrwöchigem Lagern die Wichse versandfähig, so werden die Holzschachteln beklebt und eingepackt (rolliert), die Dosen in Kartons gestellt und zum Versand gebracht.

Darstellung. Zur Herstellung einer guten Schuhwichse wird die Melassemischung durch etwa $^1/_2$stündiges Verkochen von 90 Tl. Rubenmelasse mit 6 Tl. Salzsäure (20° *Bé*) und 4 Tl. Wasser vorbereitet. Der Kochprozeß wird am besten durch Einleiten von Dampf durch einen Injektor durchgeführt, welcher gleichzeitig die Rührarbeit ausübt, bis die Mischung 36° *Bé* anzeigt. Von dieser Mischung werden für 100 *kg* Schuhwichse 51 *kg* mit 26 *kg* Knochenkohle, 2,5 *kg* Bolus und 2 *kg* Mineral-

schwarz gründlich verrührt. Hierbei setzt sich die geringe Masse der in der Melassemischung enthaltenen ungebundenen Salzsäure mit dem phosphorsauren Calcium der Knochenkohle zu Chlorcalcium um, das als hygroskopischer Körper einem Eintrocknen der Wichse entgegenwirkt, ohne hierbei die früher erwähnte unangenehme Eigenschaft eines Zuckerüberschusses oder Glyceringehalts aufzuweisen.

Weiterhin läßt man unter ständigem Umrühren 12,5 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) tropfenweise mit Hilfe eines auf die Mischmaschine aufzusetzenden durchlochten Steinguttrogs zufließen und fügt der sich durch die Umsetzung der Schwefelsäure stark erwärmenden Wichse, sobald etwas Abkühlung eingetreten ist, nacheinander 4 *kg* Vaselinöl (oder Petroleumresiduen, Tran u. s. w.) und 2 *kg* einer 25%igen Eisenvitriollösung hinzu. Der Mischprozeß muß je nach der in der Maschine zu verarbeitenden Menge 1–2 h fortgesetzt werden.

Mit Rücksicht auf die schädliche Einwirkung säurehaltiger Schuhwichse auf das Leder hat man auch vielfach versucht, Schuhwichse ohne Säurezusatz herzustellen. Die meist unter Zuhilfenahme von Gummi, Dextrin, Casein oder Sulfitablauge als Bindemittel erzeugten und feineres Beinschwarz sowie wasserlösliche Farbstoffe als färbendes, Melassesirup oder Stärkezucker als glanzgebendes Mittel enthaltenden Wichsen haben jedoch mit Rücksicht auf die geringere Wetterbeständigkeit, ihren höheren Gestehungspreis u. a. m. so viele Nachteile, daß sie praktisch niemals Bedeutung erlangt haben.

Auf Schuhwichse erteilte Patente: *D. R. P.* 11185, 14589, 14956, 16114, 18119, 19048, 19297, 77126, 83088, 103 684, 104 749, 114 401, 317 760.

Literatur: ANDÉS, Die Fabrikation der Stiefelwichse und Lederkonservierungsmittel. 3. Aufl., Wien 1912. – BRUNNER, Die Fabrikation der Schmiermittel, der Schuhwichse und Lederschmiere. 6. Aufl. Wien 1906.

Schuhcreme. Die Einführung besserer bzw. farbiger Ledersorten, für welche die schwarze Schuhwichse keine Verwendung mehr finden konnte, erforderte besondere Auffrischungsmittel für die durch das Tragen fleckig und bei mangelnder Pflege unscheinbar gewordenen Schuhe. Nach verschiedenen Vorversuchen wurden hierfür mit flüchtigen Lösungsmitteln verdünnte Gemische von Wachsen und wachsartigen Körpern oder wachshaltige Seifenemulsionen in der Konsistenz der alten Schuhwichse angeboten, welche ihren Zweck, das Leder zu reinigen und mit neuem Glanz zu versehen, auch voll erfüllten. Der Gedanke, diese neuen Schuhglanzmittel auch für feineres schwarzes Lederzeug und Schuhwerk zu verwenden, lag überaus nahe, zumal diese nicht wie Schuhwichse mit einer größeren Menge deckender schwarzer Körperfarbe versetzt werden mußten, sondern direkt mit lasierenden Teerfarbstoffen gefärbt werden konnten, welche im Gegensatz hierzu die Verzierungen des Schuhoberleders nicht verschmieren, seine Struktur nicht verdecken und die den Wachsstoffen eigene Polierglanzwirkung nicht beeinträchtigen. So wurde denn schließlich eine Schuhsalbe gewonnen, welche eine wesentlich dünnere Auftragschicht auf dem Schuhwerk zurückließ und bei mäßiger Reibung einen weit besseren Glanz als die bisherige Schuhwichse hervorrief. Daß dieser auch bei feuchtem Wetter anhielt, der Auftrag nicht abfärbte, sich als nicht staubbindend erwies und sogar wasserdicht war, bedeutete einen derartigen Fortschritt, daß die Verwendung dieser säurefreien Wachswichsen für feinere Schuhwaren immer größere Verbreitung fand. Gerade weil bei diesen durch nicht sachgemäße Pflege sowohl das Leder wie die Form des Schuhes besonders stark leidet, brach sich bald die Erkenntnis Bahn, daß nicht nur die Qualität des betreffenden Schuhputzmittels, sondern auch die Art und Weise, mit welcher man sich dieses Präparats bediente, von großer Bedeutung für die Erhaltung des Schuhwerks sei.

Das Charakteristicum aller dieser säurefreien Schuhcremes, die unter allen möglichen Phantasienamen vorkommen, ist ihr Wachsgehalt. Dieser Wachsgehalt dient nicht allein zum Glänzendmachen der Lederoberfläche, sondern macht diese bei sachgemäßer dauernder Behandlung auch wasserdicht und schützt sie vor den zerstörenden Einflüssen der Atmosphärilien sowie vorzeitiger mechanischer äußerer Abnutzung. Durch das Fehlen mineralischer Säuren, die beim Freiwerden zerstörend auf das Leder einwirken, sowie durch die bequeme und reinliche Anwendungsweise, den geringen Verbrauch, den tiefen Hochglanz, der selbst bei Regenwetter anhält, haben die Schuhcremes trotz ihres höheren Preises rasch Verbreitung gefunden.

Diese Wachswichsen zerfallen in 2 Hauptgruppen, u. zw. in solche, welche eine durch Erwärmung bewirkte und mit Teerfarbstoffen gefärbte Lösung von vegetabilischem, animalischem oder Mineralwachs und festen Kohlenwasserstoffen in Terpentinöl oder ähnlichen flüchtigen Lösungsmitteln darstellen, und in solche, welche eine durch partielle Anseifung der Wachsgrundmasse mit schwachen Alkalien hergestellte Emulsion bilden, die mit Teerfarbstoffen beliebig gefärbt und zur Erhöhung ihrer Stabilität ev. noch mit besonderen Schutzkolloiden versetzt ist.

Fast so groß wie die Verschiedenartigkeit der Namen für diese Wachswichsen sind auch die zur Fabrikation empfohlenen Rezepte und Arbeitsmethoden, die oft in der unglaublichsten Zusammenstellung in der Fachliteratur zu finden sind.

Wasserfreie Schuhcreme.

Schuhcremes der ersten Gattung wurden in Deutschland zuerst um 1900 eingeführt. Ihr Hauptvorzug besteht in ihrer Fähigkeit, dem Leder ungemein schnell Glanz von hervorragender Intensität und satter Schwärze zu verleihen. Dies wird allein durch eine sachgemäße Zusammensetzung, in welcher die glanzgebenden Wachsmaterialien, so insbesondere Carnaubawachs, Candelillawachs, Schellackwachs, Montanwachs und Bienenwachs zu den lediglich als Füllmittel und Konsistenzregler dienenden festen Kohlenwasserstoffen mit niedrigem Schmelzpunkt, also Ceresin oder Paraffin, im richtigen Verhältnis stehen, ermöglicht. Würde man ausschließlich härtere Wachse verwenden, so wäre es schwierig, die Trennung vom Terpentinöl während der Abkühlung zu verhindern, da eine eigentliche Lösung nicht vorliegt, ganz abgesehen davon, daß die Geschmeidigkeit des Leders durch die nach dem Einreiben zurückbleibende härtere Wachsschicht stark beeinträchtigt würde.

Abgesehen von einer beliebigen Verminderung des Carnaubawachszusatzes bzw. Verwendung billigerer Hartwachse und Ersatz des sonst als Verdünnungsmittel der Wachsgrundmasse dienenden Terpentinöles durch Schwerbenzin oder sonstige Terpentinöl-Ersatzmittel, wird der Rohgestehungspreis des Fabrikats dadurch verringert, daß statt des teuren doppeltraffinierten Hartparaffins halbraffiniertes Paraffin von gleicher Gradation genommen wird. Die infolge der unvollkommenen Raffination vorherrschende graue oder gelbe Färbung des Paraffins stört bei schwarzen Schuhcremes nicht. Der Ölgehalt dieser halbraffinierten oder nur gepreßten Paraffine schwankt zwischen 3% und 15%, wodurch allerdings die hiermit hergestellten Ledercremes beim Auftragen in dünner Schicht einen schwach blaugrünlichen, matten Hauch erhalten, der jedoch durch erhöhten Farbzusatz, Verwendung eines braunstichigen Nigrosins oder Beimischung geringer Mengen eines gelben Teerfarbstoffs leicht verdeckt wird. Da die Bindung der mit halbraffiniertem Paraffin hergestellten Masse durch ihre leichtere Löslichkeit bzw. Verteilbarkeit in Terpentinöl und geringere Krystallisationsfähigkeit besser ist als bei alleiniger Verwendung von Hartparaffin, so wird auch der oft bei mit hohem Carnaubawachsgehalt versehenen Ledercremes empfundene Mißstand, daß sich das Terpentinöl leicht am Dosenrand ausscheidet, durch baldige Verdunstung die Masse hart und brüchig macht und in der Dose lockert, etwas vermindert. Der in dem halbraffinierten Paraffin vorhandene Ölgehalt wirkt bindend auf das Terpentinöl, und der sich hierbei abspielende Vorgang ist so zu erklären, daß der Ölgehalt dem natürlichen Krystallisationsbestreben des Paraffins entgegenwirkt und mit diesem nach dem Aufschmelzen und Vermischen mit anderen Wachsmaterialien einen amorphen Körper bildet, welcher das Verdünnungsmittel begierig in sich aufsaugt und somit einen gleichmäßigen, durch abgeschiedene Krystalle nicht unterbrochenen Salbenkörper ergibt. Ein Zusatz von Paraffinöl zu doppeltraffiniertem Paraffin übt diese Wirkung nicht aus und beeinträchtigt den Glanz.

Wenn auch heute infolge des hohen Preises nicht mehr so viel Carnaubawachs für Schuhcremes verwendet wird, so ist dieses dennoch ein ausschlag-

gebendes Rohmaterial für schwarze Schuhcremes mit gezeichneter Oberfläche. Als Ersatz für das teure Carnaubawachs hat sich seit einigen Jahren rohes Montanwachs (Bd. **II**, 616) gut eingeführt und vorzüglich bewährt. Auch die mit Montanwachs hergestellten „Spezialwachse" können in richtiger Zusammensetzung gute Dienste leisten; doch ist und bleibt in der Hand des Fabrikanten reines Braunkohlenbitumen der beste Carnaubawachsersatz. Von den bis jetzt gehandelten Sorten ist die Ware, welche nach dem Benzolverfahren (Benzol oder Gemisch von Benzol bzw. Toluol mit Alkohol als Extraktionsmittel) gewonnen wurde, für wasserfreie Terpentinölcremes unbedingt zu bevorzugen. Ein reines Montanwachs läßt sich, ganz abgesehen von dem *Schmelzp.*, schon äußerlich leicht von den mit Paraffin oder sonstigen Materialien versetzten Montanwachskompositionen durch seinen splitterigen Bruch und seine große Härte unterscheiden.

Schuhcremes, in denen das Carnaubawachs gänzlich durch Montanwachs, Candelillawachs oder Schellakwachs ersetzt ist, zeigen meist, eine richtige Verarbeitung und Mitverwendung eines geeigneten Paraffins vorausgesetzt, eine glatte Oberfläche, während carnaubawachshaltige Cremes eine ganz charakteristische Oberflächenzeichnung aufweisen, die eine Reihe unregelmäßiger, vom Rande zur Mitte der Dose sich hinziehender matter und feinliniger Ringe darstellt. Diese Ringbildung wird durch den Gehalt des Carnaubawachses an Myricylalkohol (*Schmelzp.* 84°) hervorgerufen, welcher an der Oberfläche der Dosen bei der Abkühlung aus dem verdunstenden Terpentinöl in feinen Nadeln auskrystallisiert, sofort erstarrt und mit der gleichfalls zur Krystallbildung neigenden Paraffinmischung jene Zeichnung hervorruft. Ein Zusatz von Bienenwachs, welches gleichfalls Myricylalkohol enthält, trägt jedoch zur Verschärfung der Zeichnung nicht bei. Diese Zeichnung, welche am schnellsten im Luftzug eintritt, kann künstlich selbst bei nur geringem Carnaubawachsgehalt durch leichte Luftzirkulation über den frisch gefüllten Dosen befördert werden. Größere Firmen verfügen über besondere Anlagen, mit deren Hilfe die durch Kältemaschinen unterkühlte Luft leicht über die frisch gefüllten Dosen fortgeblasen wird, oder in denen die auf einem Transportband befindlichen Dosen durch einen mit gekühlter Luft durchstrichenen Kühlkasten hindurchgezogen werden.

Da das Montanwachs infolge seines zähen Charakters in Lösungen nur langsam erstarrt, so empfiehlt es sich, die Ausfülltemperatur von nur bzw. in der Hauptsache mit Montanwachs als glanzgebendem Körper hergestellter Schuhcreme um einige Grade niedriger zu nehmen als bei mehr Carnaubawachs enthaltenden Ansätzen. Die natürliche dunkle Farbe des Montanwachses erfordert nur einen geringen Zusatz an Farbstoff, so daß 1% Nigrosinbase auf die fertige Crememasse völlig genügt. Zur besseren Lösbarkeit und Farbentwicklung der Nigrosinbase wird diese durch Oleïn oder Stearin in eine fettsaure Verbindung, welche sich in der Terpentinölwachsmasse glatt löst, übergeführt. Das auf diese Weise aufgeschlossene Nigrosin wird dann später in der erforderlichen Menge der Wachslösung eingerührt.

Die Fabrikation von wasserfreien Schuhcremes erfordert insofern große Aufmerksamkeit, als das Gelingen einer guten, gleichmäßigen Oberflächenzeichnung und Konsistenz von der Innehaltung ganz bestimmter Ausfülltemperaturen abhängt und infolgedessen genau mit dem Thermometer gearbeitet werden muß.

Die beste Schmelzanlage ist eine solche mit Dampf, d. h. also Dampffasser oder Duplikatoren (Bd. **II**, 536, Abb. 204), welche an eine mit gewöhnlichem oder gespanntem Dampf gespeiste Leitung angeschlossen sind. Da, wo Dampf zur Heizung der Kessel nicht zur Verfugung steht, bedient man sich am besten der Wasserbadkessel (Bd. **II**, 536, Abb. 203), d. h. stark gebauter Kessel mit direkter Feuerung, in welche im Innern ein zweiter, dünnwandigerer Kessel eingehängt ist, der mit dem äußeren Kessel durch Verschraubung fest verbunden ist. Der Zwischenraum zwischen dem äußeren und inneren Kessel wird durch eine verschließbare Offnung zu $^2/_3$ mit Wasser angefullt, welches durch die direkte Feuerung bis auf die Siedetemperatur gebracht werden kann. Damit bei starker Erhitzung kein Überdruck entsteht, muß der Zwischenraum zwischen den beiden Kesseln mit einem Sicherheitsventil versehen sein. Der Inhalt des von dem kochendheißen Wasser umschlossenen

inneren Kessels wird hierbei genügend heiß, so daß die zur Herstellung von Schuhcremes erforderlichen Schmelzungen hierin vorgenommen werden können, wenn der Schmelzprozeß auf diese Weise auch wesentlich länger dauert als beim Schmelzen durch indirekten Dampf.

Der Schmelzprozeß geht in der Weise vor sich, daß man zuerst das Carnauba- bzw. Montanwachs oder sonstige glanzgebende Wachse bzw. ihre Mischung in den vorher angewärmten Kessel in der Reihenfolge ihrer Härtegrade gibt. Wenn diese Wachse unter ständigem Umrühren von Hand oder mit Hilfe eines langsam gehenden Rührwerks zum Schmelzen gebracht sind, wobei die Temperatur des Kesselinhalts nicht über 90—95° hinausgehen darf, gibt man die fettsaure Nigrosinbase und, wenn auch diese in der Wachsmasse gelöst ist, das in Stücke zerschlagene Paraffin portionsweise hinzu, worauf bei kleineren Kesseln schon der Dampf abgestellt werden kann. Das noch ungelöste Paraffin schmilzt dann leicht in der heißen Wachsmischung. Ist alles Paraffin geschmolzen, so wird unter ständigem Umrühren das Terpentinöl in dünnem Strahle zugegeben, wodurch die Temperatur auf etwa 56°, bei Verwendung von Montanwachs auf 52—54° sinken muß. Infolge der durch das Ablassen der fertigen Masse in die Füllkannen oder Füllmaschinen eintretenden Abkühlung und Zeitverluste darf die Temperatur höchstens um weitere 4° sinken, so daß dann gleich bei 52/48° ausgefüllt werden muß. Eine zu heiß oder zu kalt gewordene Schuhcreme dieser Art kann durch nachträgliches Abkühlenlassen oder Erwärmen nicht mehr gerettet werden, falls eine gleichmäßige Oberflächenzeichnung und eine homogene Creme verlangt wird.

Von Einfluß auf die Oberflächenzeichnung ist auch die Größe der Dose. Die bevorzugteste Form ist eine runde, dicht schließende Dose aus gestanztem Weiß- oder Stahlblech mit eingedrücktem Boden, etwa 14 *mm* hoch, mit einem Durchmesser von 65—70 *mm* und einem Inhalt von 30—35 *g*. Wird für diesen Inhalt die Dose niedriger und mit einem dementsprechend größeren Durchmesser genommen, so ändert sich infolge der schnelleren und gleichmäßigen Erkaltung der Masse in den flachen Dosen, die der Luft in dieser Packung naturgemäß eine größere Fläche darbietet, das Bild der Oberfläche, das in diesem Fall unter normalen Umständen meist ein glattes Aussehen haben würde. Außerdem trocknet in den hohen Dosen mit geringem Durchmesser die Creme nicht so leicht aus. Durch wechselseitige Umlagerungen im Innern während des Erstarrungs- und Lagerungsprozesses wird die Creme homogen und fest.

Da das in der Schuhcreme und Bohnermasse enthaltene Terpentinöl lediglich als Verdünnungsmittel der Wachsmasse dient, welches diese in eine salbenartige, schmierfähige Form bringen soll, um nach erfolgtem Auftrag möglichst rasch und geruchlos zu verdunsten, also nichts mit der eigentlichen Glanzwirkung der Creme zu tun hat, so sind die Versuche, Terpentinöl durch billigere Surrogate zu ersetzen, schon recht alt.

Der beste Terpentinölersatz für Schuhcreme ist Benzin, u. zw. dessen letzte Fraktion, sog. Schwer- oder Lackbenzin. Der schwache Petroleumgeruch kann durch ein geeignetes Parfüm, wie z. B. Kiefernadelöl, Birkenteeröl, Citronellöl, Terpineol u. s. w. oder entsprechende Komposition, gedeckt werden. Die Anforderungen, welche man an ein für die Schuhcreme- oder Bohnermassefabrikation geeignetes Benzin stellen muß, sind neben möglichster Geruchlosigkeit eine restlose, aber nur langsame Verdunstungsfähigkeit, welche der des reinen Terpentinöls möglichst nahekommen muß.

Der bei der Fabrikation von wasserfreier Schuhcreme zu beachtende Unterschied zwischen Terpentinöl und Benzin besteht darin, daß sich das in der Wachsmischung stets vorhandene Paraffin dem Terpentinöl gegenüber kolloidal verhält und beim Abkühlen gallertartig ausfällt. Diese kolloidale Beschaffenheit hindert die leicht krystallisierbaren Wachsmischungen, also die Paraffine, am direkten Auskrystallisieren, wodurch sich das Terpentinöl von den Paraffinkrystallen scheiden würde. Dem Benzin gegenüber verhält sich Paraffin mehr krystalloid, indem sich dieses aus einer derartigen Lösung beim Abkühlen mehr flockig sowie in kleinen Schuppen und Blättchen abscheidet, welche sich zum Teil vom Lösungsmittel trennen. Dies ist auch die Ursache, daß sich bei einer lediglich benzinhaltigen Schuhcreme das ungebundene Benzin beim Lagern der fertigen Creme an der

Dosenoberfläche abscheidet und die Masse selbst vielfach „grießig" wird, als ob die innere Bindung verlorengegangen wäre.

Da schon beim Zusammentreffen der heißen paraffinhaltigen Wachsmasse mit dem als Verdünnungsmittel dienenden kalten oder nur schwach angewärmten Benzin die leicht krystallisierbaren Anteile des Paraffins unter Umständen flockig ausfallen können, so empfiehlt es sich, wenn irgend möglich, die Verdünnung der Wachsmischung im Kessel stets mit Terpentinöl oder einer Mischung von diesem mit raffiniertem Kienöl einzuleiten, um vor allem die Paraffinkrystalle erst kolloidal zu binden. Als Terpentinölersatzmittel kommen außer Harz- und Mineralöldestillaten noch solche des Braunkohlenteers (Solaröl) und Steinkohlenteers (Benzol) in Frage sowie vor allem hydriertes Naphthalin (Tetralin).

Außer dem mehrfach erwähnten Carnaubawachs und Montanwachs werden als glanzgebende Wachse insbesondere noch Candelillawachs, Schellackwachs, Bienenwachs und Carnaubawachsrückstände verwendet sowie für bestimmte Zwecke (Verbesserung des Oberflächenspiegels der abgefüllten Creme) die seit 1927 von der *I. G.* auf den Markt gebrachten synthetischen Wachse, über deren Beschaffenheit nähere Angaben in dem Abschnitt über Wachse zu finden sind. Ein Zusatz von dem ebenfalls Glanz erzeugenden Japanwachs für wasserfreie Schuhcreme ist nicht zu empfehlen, da einerseits infolge seines niedrigen *Schmelzp.* weniger Terpentinöl od. dgl. genommen werden muß, so daß die Schicht auf dem Leder bei dem Auftrag dicker wird, andererseits die Klebrigkeit des Japanwachses, die noch stärker ist als die des Bienenwachses, eine größere Verwendung ausschließt. Die Glanzwirkung des in vereinzelten Fällen noch empfohlenen Walrats ist zu gering, um den hohen Preis zu rechtfertigen. Harz sollte Terpentinölcremes nicht zugesetzt werden, da es die Cremes weich und klebrig macht und bei häufiger Anwendung eine vom Leder nur schwer zu entfernende Kruste bildet, wodurch das Leder hart und brüchig wird. Japanwachs, Harz und das ebenfalls vereinzelt für Schuhcremes empfohlene Wollfett sollte mit Rücksicht auf seine leichte Emulgierbarkeit lediglich für wasserhaltige Cremes herangezogen werden. Roher oder raffinierter Ozokerit bzw. Ceresin wird nur bei für heißes Klima bestimmter Exportware in größeren Mengen mitverwendet, während sonst als Streckmittel für die eigentlichen glanzgebenden Hartwachse Paraffin 50/52° dient, dessen Olaufnahmefähigkeit durch einen minimalen Ozokeritzusatz gehoben wird.

Für hellfarbige Schuhcremes, von welchen nicht ein derartiger Hochglanz verlangt wird wie von schwarzen Schuhcremes, da dieser auf farbigem Untergrunde gar nicht so zur Geltung kommt wie bei schwarzem Untergrunde, nimmt man wesentlich mehr Paraffin, meist in Verbindung mit Handelsceresin, Carnaubawachs, Carnaubawachsrückständen, Candelillawachs, raffiniertem Montanwachs, *I. G.*-Wachs oder Bienenwachs. Da farbige Schuhcreme den zu putzenden Untergrund nicht zu decken braucht, farbiges Schuhwerk also nur einer ganz geringen Menge Creme bedarf, so ist nicht zu befürchten, daß die körperhaltigere farbige Creme eine zu dicke Schicht auf dem Leder zurückläßt. Auch hier kommen, soweit eine besondere Deckkraft nicht verlangt wird, als Farbe lediglich Teerfarbstoffe in Betracht, da Körperfarben unlöslich sind und deshalb in den heiß ausgefüllten Dosen zu Boden sinken, den Glanz der Creme beeinträchtigen und die Poren des Leders verstopfen würden.

Zu den farblosen Cremes gehören auch die sog. Reinigungscremes, weiße bzw. farblose Pasten von weicherer Konsistenz als die üblichen Schuhcremes. Die Herstellungsweise ist die gleiche wie bei diesen; nur wird ein größerer Teil des Terpentinöls bzw. die ganze Menge durch Schwerbenzin, Solventnaphtha, Aceton oder sonst gut reinigende und schmutzlösende Verdünnungsmittel ersetzt und die Creme weicher gehalten. Sie werden meist in Schraubglas- oder Tubenpackung geliefert, doch kommen sie auch als flüssige Produkte in Flaschenpackung in den Handel.

Zur Herstellung von wasserfreier schwarzer Schuhcreme, welche in der Dose einen mit Ringzeichnung versehenen, gewellten Oberflächenspiegel aufweist und auf dem Schuhwerk mit wenigen Bürstenstrichen einen dünnen schwarzen Glanz erzeugt, schlägt man folgendes Verfahren ein:

In einem Kessel der vorbeschriebenen Art werden 4 Tl. in kleine Stücke zerschlagenes oder auf maschinellem Wege zerkleinertes Carnaubawachs bei 90–95° unter Umrühren geschmolzen. Ist auch das letzte Stückchen zergangen, so gibt man 2–3 Tl. einer 30—40%igen aufgeschlossenen Nigrosinbase auf; nachdem auch diese zergangen und mit dem Carnaubawachs vermischt ist, fügt man 10 Tl. ebenfalls in kleine Stücke zerschlagenes rohes Montanwachs hinzu und hierauf 14 Tl. Paraffin 50–52°. Ist auch dieses unter ständigem Umrühren geschmolzen, so läßt man 50 Tl. Terpentinöl allmählich einfließen und vollendet die Verdünnung durch Beigabe von 20 Tl. Schwerbenzin. Das Mengenverhältnis zwischen Terpentinöl und Benzin unterliegt je nach dem Tagespreise sowie nach Jahreszeit und gewünschter Konsistenz gewissen Schwankungen. Die Temperatur der nunmehr fertigen Crememasse wird, falls Überhitzung vermieden wurde, nunmehr zwischen 52 und 56° liegen, so daß der Kesselinhalt gleich ausgefüllt werden kann, da die geeignetste Ausfülltemperatur je nach der Menge der Hartwachse 46–50° beträgt. Ein Erkaltenlassen der fertigen Creme und späteres Aufwärmen vor dem Ausfüllen ist zu vermeiden, da hiermit nicht unerhebliche Verdunstungsverluste verbunden sind und die Oberfläche der Creme in den Dosen meist einen unschönen, fleckigen Spiegel erhält.

Die Farblösung wird am besten in größeren Mengen auf Vorrat hergestellt, u. zw. in der Weise, daß man einen ausschließlich für die Farbenbereitung bestimmten Kessel zur Hälfte mit Olein füllt und dieses auf 90° erwärmt. Hierauf gibt man in kleinen Partien unter ständigem Umrühren bis zu 50% einer besonders farbkräftigen Nigrosinbase hinzu und erhitzt die Mischung bis auf etwas über 100° so lange, bis die völlige Lösung der Base erfolgt ist. Die fertige Auflösung kann dann in Formen ausgefüllt und nach Bedarf in Stücke zerschlagen werden, oder man verdünnt die noch heiße fertige Farblösung aus rund $^1/_3$ Base und $^2/_3$ Olein mit der doppelten bis dreifachen Menge Terpentinöl oder -ersatz, was die Anwendungsmöglichkeit der Farbe erleichtert. Im letzteren Falle wäre beim Ansatz natürlich der Verdünnungsmittelzusatz um die in der Farblösung enthaltene Menge Verdünnungsmittel zu verringern. An Stelle von Olein kann auch Stearinsäure verwendet werden; doch nimmt man in diesem Falle stets mehr Stearin, um die Base völlig aufzuschließen bzw. in das fettsaure Salz überzuführen.

Je nach Art und Beschaffenheit der verwendeten Rohmaterialien, insbesondere der Hartwachse, müssen an vorstehender Zusammenstellung, welche nur als Musterbeispiel dienen soll, entsprechende Veränderungen vorgenommen werden. Bei Verwendung von *I.-G.*-Wachs (z. B. Typ O oder OP) würde durch einen Zusatz von 2% in vorstehendem Rezept und entsprechende Verringerung des Montanwachszusatzes von 10 auf 8 Tl. ein hochglänzender glatter Oberflächenspiegel erzielt werden. Durch Vermehrung des *I.-G.*-Wachs- oder Carnaubawachs- und Reduzierung des Paraffinzusatzes erhält man die sog. „Hartwachspasten".

Zur Herstellung von wasserfreier, hellfarbiger Schuhcreme werden 2 Tl. Carnaubawachs oder Bienenwachs, 10 Tl. Handelsceresin naturgelb 56–58°, sowie 18 Tl. Paraffin 50–52° unter ständigem Umrühren geschmolzen und je nach gewünschter Färbung mit einer geringen Menge eines farbkräftigen öllöslichen Teerfarbstoffs (s. Fettfarbe, Bd. V, 256) gefärbt. Ist die Schmelze völlig aufgelöst, so läßt man unter ständigem Umrühren 50 Tl. Terpentinöl und dann 20 Tl. Schwerbenzin zufließen. Soll die Creme nicht gefärbt werden, also weiß bleiben, so muß man natürlich prima gelbes Carnaubawachs oder dafür die doppelte Menge raffiniertes weißes Carnaubawachs bzw. gebleichtes Bienenwachs oder raffiniertes Montanwachs sowie doppeltraffiniertes Ceresin und Paraffin verwenden. Bei farbigen Cremes kann man an Stelle des Carnaubawachses mit demselben Erfolge auch Candelillawachs oder *I.-G.*-Wachs anwenden.

Wasserhaltige Schuhcreme.

Bei der Herstellung von wasserhaltiger Schuhcreme können nur solche Wachskörper Verwendung finden, welche sich durch entsprechende Behandlung in Wasser emulgieren lassen. Um dies zu erreichen, werden die Wachse durch Alkalien teilweise zerlegt, indem man die in dem Wachs enthaltenen Fett- und Wachssäuren verseift. Da die in Betracht kommenden Wachse neben den verseifbaren Anteilen auch größere Mengen unverseifbarer Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe enthalten, so ist die Verseifung nur unvollkommen. Die unverseiften Bestandteile der Wachsmischung bleiben bei einem richtig geleiteten Verseifungsprozeß jedoch in feiner Emulsion in der Wachsseife verteilt, so daß die erkaltete Masse eine glatte und schmierfähige Salbe darstellt, ohne daß sich die unverseiften Anteile während der Abkühlung wieder ausscheiden.

Als Emulsionsbildner wird durchweg Pottasche verwendet, da kaustische Alkalien auch die Wachsester zersetzen und somit ihre Glanzwirkung beeinträchtigen würden. Auch die sonst noch vielfach vorgeschlagenen Natrium- und Kaliumsalze sind unbrauchbar, da die mit ihnen hergestellten Wachsseifen nur geringe Mengen Wasser zu absorbieren vermögen.

Da sich die Menge des zur Verseifung bzw. Emulgierung der Wachsmischung erforderlichen Alkalis nach der Menge der verseifbaren Fett- bzw. Wachssäuren richtet, so muß man bei Wachs-

gemischen mit höheren Verseifungszahlen auch mehr Alkali anwenden als bei solchen mit niedrigeren. Die zur Emulgierung der Wachsmischung erforderliche Menge Pottasche wird nach folgender Formel berechnet: $\frac{G \cdot V + G_1 \cdot V_1 + G_2 \cdot V_2 + G_3 \cdot V_3 \cdots}{1000} \cdot 1{,}5.$

In dieser Formel bedeutet G die Gewichtsmenge der zu den verseiften Cremes zu benutzenden Wachsarten 1, 2, 3 u. s. w.; V, V_1, V_2, V_3 u. s. w. bedeuten die Verseifungszahlen der betreffenden Wachsarten. Für die später erwähnte Vorschrift würde also folgende Formel aufzustellen sein:

$$\frac{4 \cdot 45 + 2 \cdot 190 + 2 \cdot 0 + 10 \cdot 80}{1000} \cdot 1{,}5 = \frac{180 + 380 + 0 + 800}{1000} \cdot 1{,}5 = 2{,}04.$$

Durch einen geringen Seifenzusatz wird der ganze Verseifungsprozeß wesentlich erleichtert und die Emulsion sowie die Konsistenz und Schmierfähigkeit der Creme verbessert. Es empfiehlt sich, nur Kernseifen aus Talg oder Palmöl bzw. deren Fettsäuren zu verwenden, da ihre wässerigen Lösungen einen gelatinöseren Seifenleim als solche aus Olivenöl, Ricinusöl, Harz od. dgl. ergeben.

Als Beispiel für die Herstellung einer verseiften Creme möge nachstehende Vorschrift dienen: In einem Dampffaß, welches an eine mit gespanntem Dampf gespeiste Leitung angeschlossen ist, oder in einem gußeisernen, mit direkter Feuerung versehenen Kessel bringt man 76 Tl. Wasser zum Kochen und löst hierin nacheinander 1 Tl. ungefüllte Kernseife, 3 Tl. wasserlösliches Nigrosin, 4 Tl. Carnaubawachsrückstände, 2 Tl. Pottasche 96–98%, 2 Tl. Harz, 2 Tl. Paraffin und 10 Tl. rohes Montanwachs unter ständigem Rühren auf, wodurch eine dünnflüssige Seifenemulsion entsteht. Das Kochen wird auch nach erfolgter Lösung der Wachsbestandteile noch eine kurze Zeit fortgesetzt, um so das freie Kohlendioxyd zu vertreiben, was durch energisches Umrühren gefördert wird. Zur Erleichterung des Schmelz- und Emulgierungsprozesses müssen die zugesetzten Rohwaren in möglichst zerkleinertem Zustand angewendet und in kleinen Portionen zugefügt werden. Da sich bei höheren Temperaturen das Paraffin sowie die sonstigen unverseifbaren Bestandteile und nur lose emulgierten Wachsteile aus der Emulsion ausscheiden und an die Oberfläche der Dosen emporsteigen können, wo sie in fleckigen Ausscheidungen erstarren würden, so ist die Crememasse, ganz gleichgültig, ob sie für Dosen- oder Gläserfüllung bestimmt ist, möglichst bis zum beginnenden Eindicken umzurühren. Die geeignetste Ausfülltemperatur liegt je nach der Art der verwendeten Rohmaterialien zwischen 50 und 70° und muß jeweils durch Versuche bestimmt werden. Im allgemeinen ist daran festzuhalten, daß eine Creme ein umso schöneres Aussehen erhält, je niedriger die Temperatur der Crememasse beim Ausfüllen war.

Der Zweck des die Verseifbarkeit bzw. Emulgierbarkeit der Wachsmasse eigentlich erschwerenden Paraffinzusatzes ist der, das mit der Creme behandelte Leder mit einem dünnen, wasserbeständigen Wachshauch zu überziehen, welcher einem Abfärben des Schuhcremeauftrags durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit entgegenwirkt. Die Erschwerung der Verseifbarkeit durch den Paraffinzusatz wird durch den Gehalt an Seife und Harz wieder aufgehoben, während die hierdurch hervorgerufene Beeinträchtigung der Glanzwirkung durch das Paraffin ausgeglichen wird. Damit diese auch voll zur Geltung kommt, darf nur ein ölfreies, doppeltraffiniertes Paraffin verwendet werden.

Soll verseifte Schuhcreme hergestellt werden, deren Oberfläche schon in der Dose einen guten Spiegelglanz besitzt, so kann man dies leicht durch Zusatz von etwas Japanwachs erreichen, welches auch ganz besonders zur Erleichterung des Emulgierungsprozesses sowie zur Bindung der unverseifbaren Bestandteile beiträgt, so daß eine besonders feine, homogene Creme entsteht. Hierbei darf jedoch nicht vergessen werden, daß Japanwachs ebenso wie Harz die Konsistenz einer Creme herabsetzt, ein Umstand, welchem durch Reduzierung des Wasserzusatzes Rechnung getragen werden muß. Dem Farbstoff ist ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Für verseifte Cremes eignen sich nur solche wasserlösliche Nigrosine, welche völlig alkalibeständig sind und nicht, wie das vielfach der Fall ist, in einer verseiften Creme nach Blauviolett umschlagen, so daß man diese erst durch Zusatz von etwas wasserlöslichem Orange oder Gelb abstumpfen muß.

Vereinzelt werden verseifte Schuhcremes kurz vor dem Ausfüllen auch mit Parfüms sowie Konservierungsmitteln versetzt. In letzterem Falle genügt ein Zusatz von 0,1% Formaldehyd, um einer Schimmelbildung bei Verwendung nicht völlig keimfreien Wassers vorzubeugen. Von der Mitverwendung von Terpentinöl oder Terpentinölersatz bei verseiften Cremes ist abzuraten, da die Crememasse hierdurch, zumal bei Anwesenheit von Montanwachs, leicht vorzeitig eindickt. Außerdem zeigt

eine terpentinölhaltige verseifte Creme niemals einen einwandfreien Oberflächenspiegel, da dieser durch das Bestreben des Terpentinöls, in der heißen Masse an die Oberfläche zu dringen und hier unter Zurücklassung der von ihm gebundenen Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe zu verdunsten, blind und fleckig wird. Der durch den Terpentinölzusatz bezweckte Vorteil, die Verbesserung der Schmierfähigkeit, ist also im Vergleich zu den vielen Nachteilen zu gering.

Das Ausfüllen geschieht ebenso wie bei wasserfreien Schuhcremes und Bohnermassen durch die hier erwähnten Fülltrichter (Bd. **II**, Abb. 205 und 206) oder durch mit Wassermantel umgebene Ausfüllmaschinen (Bd. **II**, Abb. 207). Bei für Gläserfüllung bestimmten Schuhcremes wird der Wassergehalt der Creme um $^1/_4 - ^1/_5$ des für Dosenfüllung ermittelten Wasserzusatzes erhöht.

Da für Gläserfüllung meist weiße oder farbige verseifte Schuhcreme genommen wird, so sei nachstehend eine Vorschrift für eine weiße Creme angegeben, welche durch Zusatz eines wasserlöslichen Teerfarbstoffs beliebig gefärbt werden kann.

2 Tl. Carnaubawachs hell, 4 Tl. Japanwachs, 14 Tl. Carnaubawachsrückstände echt, 0,5 Tl. Harz- oder Kernseife, 30 Tl. Wasser werden für sich erhitzt, bis Wachs und Harz durch Umrühren in fein verteilten Tröpfchen in dem heißen Wasser suspendiert werden können. Dann läßt man in dünnem Strahl eine durch Auflösen von 2,5 Tl. Pottasche in 47 Tl. Wasser hergestellte und hierauf zum Kochen gebrachte heiße Lauge unter ständigem Umrühren in die Mischung einfließen, worauf die Verseifung glatt vor sich geht und eine gleichmäßige Emulsion entsteht, welche nach dem Erstarren bei Verwendung reiner Rohmaterialien in ungefärbtem Zustande eine weiße Crememasse von richtiger Konsistenz ergibt.

Diese getrennte Fabrikationsweise wird vielfach vorgezogen, da durch die feine Verteilung der zu verseifenden Wachskörper diese der Lauge eine größere Angriffsfläche bieten; doch kommt man bei einiger Übung auch genau zu demselben Ziele, wenn man in der eingangs beschriebenen Weise vorgeht oder die Wachse und Harze für sich allein schmilzt und die vorher heißgemachte und ev. mit Seife versetzte Pottaschelösung der dünnflüssigen Wachsmischung unter ständigem Umrühren vorsichtig zufließen läßt.

Daß gerade weiße und farbige verseifte Cremes in Gläser abgefüllt werden, hat darin seinen Grund, daß die zum Füllen heller Cremes benutzten Teerfarbstoffe ihre reine Nuance beim Lagern in Blechdosen leicht verlieren. Durch die Berührung der alkalischen Verseifung mit den Metallwänden der Dosenuntersätze entstehen nämlich elektrische Ströme, welche eine allmähliche, vom Boden und dem Dosenrand nach der Mitte zu fortschreitende Zersetzung der hellen Farbstoffe zur Folge haben. Durch diesen, als galvanische Wechselwirkung der Metalle (insbesondere Eisen oder Zinn) in alkalischem Medium aufzufassenden Vorgang tritt durch Entwicklung von nascierendem Wasserstoff eine Spaltung des Farbstoffs bzw. Reduktion ein, welche den Farbton der meist zur Verwendung gelangenden Azofarbstoffe durch Zerlegung in ihre ursprünglichen ungefärbten Komponenten zerstört. Aber auch bei in durchsichtige Glaser verpackten Cremes kann durch die Einwirkung des Lichtes bei längerem Lagern eine äußerliche Änderung der Farbnuance eintreten. Dieser Erscheinung wird am besten durch Verwendung von Milchgläsern oder durch möglichst umfassende Beklebung der durchsichtigen Gläser mit Etiketten vorgebeugt.

Die Dosen und Gläser sind erst nach Verlauf von etwa 1 h zuzudeckeln. Geschieht dies gleich nach dem Ausfüllen, so kondensieren die der Creme noch entsteigenden Wassernebel auf der Innenseite des Deckels, wodurch die Oberfläche der Creme matt wird und später beim Abfallen der Wassertröpfchen Flecke bekommt.

Typische Vertreter der gemischten Cremes (sog. halbverseifte Mischware), welche also als Verdünnungsmittel ein Gemisch von Wasser und Terpentinöl bzw. Terpentinölersatz enthalten, sind neben den Schuhpasten mit Ölzusatz in Glaspackung (sog. Schüttelcreme) insbesondere Tubencremes und flüssige Cremes. Diese bestehen aus Öl- und Wasseremulsionen in weichsahniger bis dickflüssiger Beschaffenheit, bei welchen das durch ein flüchtiges Öl (Terpentinöl oder -ersatz) verdünnte Wachsgemisch als innere disperse Phase in dem wässerigen alkalischen Dispersionsmittel durch Anseifung stabilisiert ist. Durch den vermehrten Zusatz an flüchtigen Ölen auf Kosten des sonst bei derartigen Cremes als Verdünnungsmittel dienenden Wassers wird neben einer Verringerung des letzteren auch eine Abschwächung der Alkalität der Creme bezweckt, da die feinfarbigen caseingedeckten Oberleder der Modeschuhe,

für welche die vorgenannten 2 Spezialprodukte besonders bestimmt sind, sowohl durch Wasser wie durch Alkali leicht angegriffen werden.

Als Beispiel fur eine flüssige Creme sei folgende Vorschrift angeführt: 3,75 Tl. Carnaubawachsrückstände, 1,5 Tl. Japanwachs, 2 Tl. Bienenwachs, 4 Tl. Montanwachs, gebleicht, 35 Tl. Terpentinöl, 0,3 Tl Seife, 0,2 Tl. Pottasche, 0,25 Tl. Borax, 54 Tl. Wasser. Nach der gleichen Vorschrift kann auch eine farblose Tubencreme hergestellt werden, wenn man unter Beibehaltung der übrigen Bestandteile der Creme mit dem Terpentinölzusatz auf 20 Tl. und mit dem Wasser auf 35 Tl. zurückgeht.

Zur automatischen Abfüllung von Cremes in Glaspackung sowie von Tubencremes bedient man sich vorteilhaft besonderer Ausfüllmaschinen (Abb. 92 und 93).

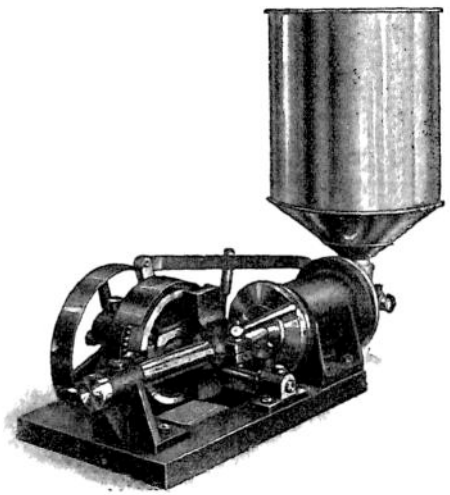


Abb. 92. Dosiermaschine mit automatischer Gefäßfüllung (GANZHORN & STIRN, Schwäb.-Hall).

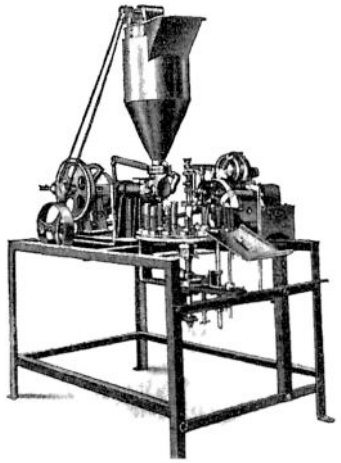


Abb. 93. Automatische Tubenfüll und -schließmaschine (GANZHORN & STIRN, Schwäb.-Hall).

Andere Verfahren.

Während die Schuhcremes mehr der pfleglichen Behandlung des Schuhwerks dienen und als solche in den Haushaltungen Verwendung finden, werden die unter der Sammelbezeichnung Ausputzmittel zusammenzufassenden Lederlacke, Lederappreturen, Dressings, Kalt- und Warmpoliertinten, Russets, Sohlenfarben, Lederschwärze, Schuhmacherwachse u. s. w. in der Hauptsache von Schuhfabriken und Schuhmachern verarbeitet. Die Produktion hierin ist im Vergleich zu derjenigen von Schuhcremes entsprechend der Verwendung für Sonderfälle nur sehr gering.

Abgesehen von der überaus großen Kombinationsmöglichkeit der Schuhcremerezepturen gibt es noch verschiedene Methoden, durch welche – oft unter Zuhilfenahme recht abwegiger Zusätze – bestimmte Wirkungen hinsichtlich der ganzen Beschaffenheit, Konsistenz, Aussehen, Glanzeffekt, Lagerbeständigkeit u. s. w. von Schuhputzmitteln erzielt werden sollen. Sehr belehrend ist in dieser Beziehung die Patentliteratur, aus welcher die nachstehenden *D. R. P.* besonders hervorgehoben seien. Nr. 114 401, 223 418, 229 423, 234 728, 244 089, 258 259, 286 269, 317 760, 328 882, 331 050, 340 125, 345 388, 348 165, 352 860, 359 509, 365 160, 365 178, 372 346, 382 507, 387 085, 389 251, 392 901, 392 902, 394 601, 397 160, 402 728, 404 310, 405 871, 407 496, 409 032, 414 812, 420 086, 421 238, 435 685, 436 010, 440 396, 459 779.

Wirtschaftliches. Ein annäherndes Bild über die Bedeutung des Handels mit Schuhcreme bieten die Exportziffern. Während noch im Jahre 1914 die Ausfuhr von Schuhcreme 30 655 *dz* im Werte von 4 141 000 M., die Einfuhr 1290 *dz* im Wert von 122 000 M. betrug und in den letzten Jahren vor dem Kriege eine starke Zunahme der Ausfuhr und Abnahme der Einfuhr festzustellen war, sind die betreffenden Zahlen für die letzten Jahre wie folgt: 1927: Ausfuhr 10 700 *dz* für 1 948 000 M., Einfuhr 3155 *dz* für 318 000 M. 1928: Ausfuhr 13 600 *dz* für 2 540 000 M., Einfuhr 2549 *dz* für 275 000 M. 1929: Ausfuhr 14 123 *dz* für 2 825 000 M., Einfuhr 3005 *dz* für 372 000 M. 1930: 14 289 *dz* für 2 883 000 M., Einfuhr 2779 *dz* für 468 000 M.

Die vor dem Kriege hauptsächlich nach Rußland, Italien, Belgien und Holland gehende Ausfuhr wurde in den letzten Jahren in erster Linie von der Schweiz aufgenommen, der dann in größerem Abstand das Saargebiet, die Niederlande sowie Österreich folgten und mit ganz bescheidenen Mengen Frankreich und Elsaß-Lothringen. Die Einfuhr, die zum überwiegenden Teil aus England kommt, das auch schon vor dem Kriege unter den Einfuhrländern stark dominierte, hat sich bei steigendem Wert der Menge nach etwas gesenkt, eine Erscheinung, welche vielleicht auf die Erschlaffung der deutschen

Kaufkraft zurückzuführen ist. Wenn sich in vorstehenden Zahlen auch eine günstige Entwicklung der Ausfuhr zeigt, so hat diese doch bei weitem noch nicht die Zahlen der letzten Vorkriegszeit erreicht.

Literatur: ANDÉS, Moderne Schuhcremes und Lederputzmittel. 1. Aufl., Wien 1911. – LUDECKE, Schuhcremes und Bohnermassen. 4. Aufl, Augsburg 1921. – WILHELMY, Schuhcremes und moderne Schuhputzmittel. 1. Aufl., Augsburg 1929. – EBEL, Die Fabrikation von Schuhcreme und Bohnerwachs. 1. Aufl., Halle 1930. – LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. 2. Aufl. (Abschnitt Putzmittel). Dresden 1931. *Lüdecke.*

Schutzmasken (Respiratoren, Atemschützer) und Sauerstoffgeräte dienen in erster Reihe zum Schutze der Atemorgane. Bei geeigneter Ausbildung bieten sie jedoch auch dem Gesicht, den Augen oder dem ganzen Körper Schutz. Die Art der schädigenden Einflüsse, die abzuwehren sind, ist äußerst mannigfach: Staub, Rauch, Nebel, giftige und reizende Gase, mechanische (Splitter-) und ätzende (Spritzer-) Wirkungen, Funken (Schweißereien) sowie biologische Schädigungen durch Bakterien oder Blütenstaub (Heufieber). Auch bei intensiver Strahlung, z. B. von ultraviolettem Licht, werden bisweilen, der Hautwirkung wegen, Masken statt Schutzbrillen verwendet. In der Mehrzahl aller Fälle kann man die schädlichen Agenzien durch mechanische oder chemische Mittel zurückhalten; staub- oder gashaltige Luft wird alsdann „filtriert", und man bezeichnet die betreffenden Geräte als Filtergeräte. Hingegen sind bei Sauerstoffmangel oder dann, wenn Filtergeräte aus anderen Gründen versagen, Sauerstoff- oder Frischluftgeräte anzuwenden.

Eine Aufzählung der industriellen und gewerblichen Betriebe, in denen Atemschützer und Schutzmasken Verwendung finden, würde zu weit führen, da gesundheitsschädliche Gase, vor allem aber Staub und Rauch, in den verschiedensten Gewerbezweigen auftreten. Gesetzlich vorgeschrieben ist das Tragen von Respiratoren unter anderm für Arbeiter, die mit Alkalichromaten, Manganverbindungen, Thomasmehl, Bleifarben und anderen Bleiverbindungen zu tun haben.

Die Ausführungsformen der Schutzmasken sind in Anbetracht der vielen Anwendungsmöglichkeiten ungemein zahlreich und mannigfach. Da fast immer ein Schutz der Atemorgane angestrebt wird, müssen in erster Reihe diese vor der unmittelbaren Einwirkung der Atmosphäre geschützt werden. Die äußere Luft tritt durch ein Filter oder mit Hilfe eines aus der Gefahrenzone herausreichenden Atemschlauches in die Maske ein, sofern nicht überhaupt ein vollkommener Abschluß gegen die Außenatmosphäre erfolgt und die Atemluft in einem geschlossenen Kreislauf regeneriert wird. Die Abdichtung des Gerätes an seinem Träger erfolgt längs einer Dichtungslinie, die mehr oder minder große Teile des Gesichtes oder Körpers umschließt.

Die Hauptkennzeichen eines jeden Atemgerätes sind gegeben: A. durch den Verlauf seiner Dichtungslinie, B. durch die Art und Weise der Luftversorgung (Filter-, Frischluft-, Sauerstoffgeräte).

In früherer Zeit waren die Sauerstoffgeräte meist für Mundstückatmung oder mit Helm (Feuerwehr) ausgerüstet, während die Gesichtsmasken mehr den Filtergeräten vorbehalten waren. Diese einstige Bevorzugung gewisser Kombinationen gehört der Vergangenheit an. Dank der Verminderung des Totraumes (s. u.) der Maske und dank der fortschreitenden Vereinheitlichung[1] der Schutzgeräte kann man heute viele Masken sowohl mit Filtern wie auch im Anschluß an Sauerstoffsysteme benutzen, und umgekehrt kann ein Sauerstoffgerät je nach Wahl mit Mundstück oder Maske versehen werden. Die Zahl der möglichen Kombinationen ist also heute sehr groß. Im folgenden wird daher von der detaillierten Beschreibung der Gesamtapparaturen im allgemeinen abgesehen und statt dessen eine kurze Systematik unter Zugrundelegung des oben angedeuteten Einteilungsprinzips gegeben.

[1] In einer vom deutschen Normenausschuß, E. V., Berlin, am 22. Feb. 1929 einberufenen Versammlung wurde ein Normenfachausschuß „Atmungsgeräte" begründet, der voraussichtlich weitere Fortschritte in diesem Sinne anbahnen wird.

A. Einteilung nach dem Verlauf der Dichtungslinie. Der Maskenkörper.

Bei Geräten mit reiner Mundatmung ist die Dichtung in oder um den Mund verlegt. Wird die Dichtung immer weiter vom Munde entfernt, so werden nacheinander Nase, Augen und schließlich der ganze Kopf in den Schutz der Maske miteinbezogen, so daß die Dichtungslinie dann längs des Halses oder sogar am Rumpf verläuft. Als extremer Fall ist endlich die Verwendung von ganzen Schutzanzügen, die den Kopf mitumschließen, zu nennen; eine Abdichtung am Körper ist dann nicht mehr erforderlich.



Abb 94. Schlauch-Mundstuck-Gerät.

a) Reine Mundatmung. Obwohl nicht streng zu den Masken gehörig, sollen diese Geräte ihrer praktischen Bedeutung wegen hier angeführt werden.

Das Schlauch-Mundstück-Gerät (A. m. E.-Gerät; DRÄGERWERK, 1916; Abb. 94), besteht aus Mundstück *M*, biegsamem Faltenschlauch *Sch* und auswechselbarem Atemeinsatz *A* (s. S. 190), wie er für die deutsche Heeresmaske verwendet wurde. Die Nase wird durch eine Klammer *K* geschlossen. Der Vorteil des Gerätes liegt in seinem dichten Schluß an den Lippen; Verpassung ist nicht notwendig. Natürlich ist der Benutzer am Sprechen verhindert. Das Gerät wird auch mit auswechselbarem Mundstück *E* geliefert (Abb. 95, Z-Mundstück, DRÄGERWERK, Lübeck), was aus hygienischen Gründen von Vorteil ist. Die Kinnauflage *K* dieses Mundstückes erleichtert das Festhalten. Das Mundstück kann auch unter Weglassung des Schlauches unmittelbar mit dem Einsatz durch das Gewinde *T* verbunden werden (M. m. E.-Gerät). Die Augen bleiben ungeschützt und müssen erforderlichenfalls durch eine Brille abgedeckt werden.

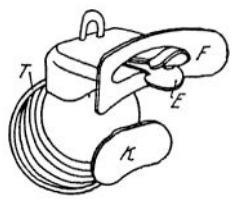


Abb. 95. Z-Mundstuck des DRÄGERWERKS, Lubeck.


Abb. 96. Respirator aus Schwammfilz von I. G. EISEL, Frankfurt a. M.


Abb. 97. Respirator aus Drahtgewebe mit Watteeinlage von I. G. EISEL, Frankfurt a. M


Abb. 98. Atemschutzer Lix der DEGEA, Berlin.

b) Reine Nasenatmung. Über einen originellen Respirator mit zwei Rohransätzen zur Einführung in die Nasenlöcher vgl. K B. LEHMANN, Kurzes Lehrbuch der Arbeits- und Gewerbehygiene, S. 122—123, Leipzig 1919.

c) Dichtungslinie verläuft über dem Kinn und um Mund und Nase. Die Zahl der hierhergehörigen Formen ist groß. Es gehören dazu viele einfache, mehr oder weniger behelfsmäßige Mittel, wie Mundschwämme u. dgl., weiterhin aber auch viele etwas kompliziertere, starr ausgebildete Schützer. Die gewählte Dichtungslinie ist nicht besonders günstig. Der Abschluß in den Nasenwinkeln bietet Schwierigkeiten, die meist ungenügend überwunden sind. Das Unterteil dieses Schützers legt sich gegen die Kinnfurche; hier lockert sich der Abschluß leicht, namentlich beim Sprechen.

Abb. 96 zeigt ein einfaches Schwammfilter dieser Klasse. Die Atmung erfolgt vorwiegend durch den Mund; auch wenn die Nase nicht absichtlich zugeklemmt wird, ist der Luftweg oft abgesperrt. Abb. 97 zeigt ein anderes sehr verbreitetes Modell dieser Art, bei dem das Filter, meist eine Watteeinlage, zwischen zwei leichten Drahtgittern festgehalten wird.

d) Dichtungslinie verläuft unter dem Kinn und um Mund und Nase. Diese Anordnung ist günstiger als die vorige, da sie etwas mehr über das Gesicht greift und sich an weichere Partien (unter dem Kinn) anschmiegt. Die Maske umfaßt den vorderen Teil des Unterkiefers; dadurch ist, wenigstens bei den nichtstarren Modellen, das Sprechen ohne allzu großen Schaden für die Dichtung ermöglicht. Als neuerer Vertreter dieser Klasse sei der Lix-Schützer (Abb. 98) der DEGEA (DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-AUER-GES., Berlin) genannt. Der Körperteil des Schützers aus weichem Gummistoff oder Drell ist ähnlich dem der deutschen Heeresmaske (s. u.) auf einen konischen Dichtungsstreifen (Dichtungsrahmen) aufgesetzt. Der Zug der Haltebänder drückt den Rahmen an das stets mehr oder minder konisch geformte Gesicht an. Das Gerät wird in verschiedenen Größennummern gefertigt. Sehr verbreitet sind auch starre Masken mit dieser Dichtungslinie; meist dient ein aufgeblasener Gummischlauch als Dichtungspolster. Für Frischluftgeräte ist, sofern nicht Ganzmasken verwendet werden, wegen des Schlauchanschlusses die starre Ausführungsform zu bevorzugen.



Abb. 99. Ledermaske mit Atemeinsatz (Typ der deutschen Heeresmaske 1918).

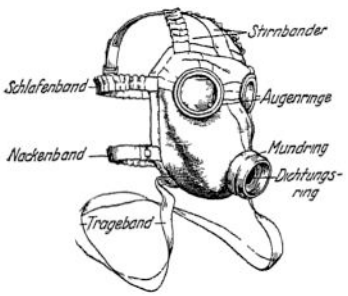


Abb. 100. Außenansicht der DEGEA-Maske.

e) Dichtungslinie verläuft über Stirn, Wangen und über dem Kinn. Hier sind die Augen und große Teile des Gesichtes geschützt; die Maske ist als Vollmaske anzusprechen. Im Körperteil der Maske sind außer für das Atemfilter noch Aussparungen für die Augengläser vorgesehen. Masken dieses Typs scheinen in letzter Zeit nur noch vereinzelt im Handel vorzukommen, nachdem die nachfolgend zu beschreibende Geräteklasse zur größten Bedeutung gelangt ist.



Abb. 101. Dichtungsrahmen der Ledermaske Abb. 39.

f) Dichtungslinie verläuft über Stirn, Wangen und unter dem Kinn. Der wichtigste und technisch am besten durchgebildete Typ dieser Klasse ist die deutsche Heeresmaske (ausgebildet unter F. HABER) (Abb. 99); sie ist nach dem Kriege durch die DEGEA (Abb. 100), später auch durch das DRÄGERWERK den Zwecken des Industrieschutzes angepaßt worden. Das Gerät (Abb. 100) ist ähnlich dem Lix-Schützer (s. o.) auf dem konischen Dichtungsrahmen (Abb. 101) aufgebaut. Der Körperteil besteht aus gasdicht imprägniertem Leder oder widerstandsfähigem doublierten Drellstoff mit Zwischengummierung; die Augengläser aus unverbrennlichem Cellon oder Triplex-Glas können keine Splitterwirkungen verursachen. Das Beschlagen der Gläser wird durch Einlegen dünner Folien aus Celluloid verhindert, die auf der Innenseite mit einer Gelatineschicht überzogen sind (Klarscheiben, s. Abb. 102). Mit Hilfe von Schraubgewinden werden Luftfilter kleineren Typs,

sog. Atemeinsätze (Abb. 103) oder auch Atemschläuche angeschlossen, die zu größeren Büchsenfiltern oder Sauerstoffgeräten führen.

Der Wunsch nach Verkleinerung des Totraumes (s. u.) hat zu Spezialausführungen dieser Maskenklasse geführt; bei ihnen ist der Mund-Nasen-Raum durch eine Innenleiste oder Innenmaske gegen den Augenraum abgeschottet. Abb. 104 zeigt diese Innenmaske bei der Ledermaske des DRÄGERWERKS, Lübeck, ein Gerät, das im Gegensatz zu andern Vertretern dieses Typs nur in einer einzigen Größenausführung gefertigt wird und sich trotzdem bei geeigneter Einstellung der Kopfbänder fast immer gut adjustieren läßt. SIEBE, GORMAN & Co., London, teilen den Mund-Nasen-Raum durch einen lufterfüllten Gummischlauch ab, während DEGEA lediglich eine wulstartige Gummileiste über Nasenrücken und Wangenhöhe zwischenschaltet. Erst die mit diesem Kunstgriff erzielte Verkleinerung des Maskentotraumes (auf weniger als 600 cm^3) hat es ermöglicht, das Mundstück bei den Sauerstoffgeräten durch Masken zu ersetzen.

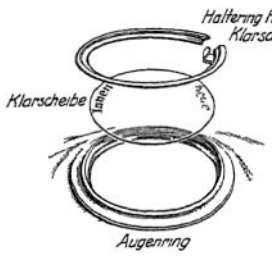


Abb. 102. Augenglasfassung, in Stoff oder Leder eingesetzt, mit Klarscheibe (DEGEA).



Abb 103. Atemeinsatz, verschlossen.

Die Form der deutschen Heeresmaske ist im Laufe des Krieges auch von den Heeresverwaltungen der Entente übernommen und mehr oder weniger abgeändert worden. Besonders ähnelte die letzte französische Kriegsmaske, das A.R.S.-Gerät, der deutschen Maske; während aber letztere frei von Ventilen war, ist bei der A.R.S.-Maske eine Ventilanordnung im Mundring eingebaut. Die Maske des englischen und amerikanischen Büchsenatmers wies ebenfalls im großen und ganzen den Schnitt der deutschen Heeresmaske auf; doch war an Stelle des Atemeinsatzes eine 2—3mal so große Filterbüchse vorgesehen, die vor der Brust getragen und mit der Maske durch einen biegsamen Faltenschlauch verbunden war. Die Größe des Totraumes von Büchse und Atemschlauch machte die Anbringung von Ventilen notwendig. Das Ausatmungsventil (Lippenventil s. S. 198) befindet sich am oberen Anschlußstutzen des Atemschlauches vor dem Kinn, das Einatmungsventil am Boden der Büchse (vgl. Abb. 116). Dieses Schlauchgerät dürfte, obwohl es vieler Verbesserungen bedürftig war, das Vorbild für alle künftigen Heeresgeräte geben, wenigstens überall dort, wo der Rohstoff für Ventile vorhanden ist. Indessen hat das Schlauchgerät auch Anwendung im Industrieschutz gefunden (s. Abb. 105); doch herrscht hier der schlauchlose Typ des deutschen Gerätes wegen seiner Billigkeit und seiner Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse vor.



Abb. 104. Innenstulpe der Ledermaske des DRÄGERWERKS, Lübeck.



Abb 105. Buchsenatmer. LA FRANCE-YABLICK-Maske (Typ der amerikanischen Heeresmaske). PULMOSAN SAFETY EQUIPEMENT Co., Brooklin, N. Y.

Eine eigenartige Form der hier behandelten Vollmasken ist die Vollblickmaske von HUGO STOLTZENBERG, Hamburg. Diese Maske (Abb. 106) ist, abgesehen von dem dichtenden Lederrahmen, gänzlich aus durchsichtigem Cellon geformt (Gewicht 150 *g*). Das Gesicht des Maskenträgers bleibt erkennbar, was in

Anbetracht der schweren psychischen Wirkungen der Gasgefahren mitunter von Vorteil sein kann. Indessen läßt sich diese Maske, weil starr, nicht zusammenlegen; auch wird die Durchsicht durch Zerkratzungen und Schwitzwasser gestört.

g) Dichtungslinie verläuft unter dem Kinn, hinter den Ohren und über den Hinterkopf. Den größten Teil des Kopfes bedeckt eine der russischen



Abb. 106. Vollblickmaske von H. STOLTZENBERG, Hamburg.



Abb. 107. Russische Gummimaske.



Abb. 108. Grauleinen-Kopfschutz für Sandstrahlgebläsearbeiter, C. WENDSCHUH, Dresden-A.

Heeresmasken (Abb. 107). Sie ist völlig aus Gummi gefertigt. Die Dichtung verläuft nicht längs einer Linie oder eines schmalen Streifens, sondern ist mehr flächenhaft verteilt und im wesentlichen durch die Elastizität des Gummis bedingt. Da sich die Maske fast überall dicht an Gesicht und Kopf anlegt, hat der Träger sehr unter Hitze zu leiden.

h) Der Kopf ist vollkommen eingeschlossen. Hauben (Cagoulen), die über den Kopf gezogen werden, sind zweckmäßig am Hals durch Überziehen des Rockkragens abzudichten (Abb. 108). Der Abschluß ist meist gut zu erzielen; doch erfordert das Anlegen des Gerätes im Gegensatz zu den Gesichtsmasken verhältnismäßig viel Zeit. Werden die Hauben aus hinreichend luftdurchlässigem Stoff gefertigt, so können sie in ihrer ganzen Oberfläche als Filter dienen; der mechanische Widerstand, den man beim Ein- und Ausatmen zu überwinden hat, wird dann dank der Größe des Filterquerschnittes auf ein Minimum beschränkt; doch bleibt der große Totraum (s. u.) lästig, sofern nicht die Ausatmung durch ein Mundstück mit Ventil erfolgt. Man sollte indessen dieses Prinzip, wenn überhaupt, nur für die Abwehr staubförmiger Stoffe anwenden. Sucht man Gase abzufangen, so ist die Imprägnierung der Haube mit feuchten Reagenzien nicht zu umgehen, woraus Belästigungen resultieren. Engländer und Franzosen waren im Beginn des Gaskrieges mit solchen Cagoulen ausgerüstet, gingen aber bald zu Gesichtsmasken über.



Abb. 109. DRÄGER-Sandstrahl-Schutzmaske.

Eine glückliche Entwicklung des Haubenprinzipes bedeutet die DRÄGER-Sandstrahl-Schutzmaske für Preßluftanschluß (s. u.) (Fig. 109); sie ist mit Rahmendichtung ausgestattet, gehört also eigentlich zum Typ *f)* und benötigt keiner Abdichtung am Hals.

Von medizinischem Interesse ist die Batistmaske von E. KOBRAK (Ztschr. f. Hyg. **68**, 157 [1911]) (Abb. 110), die zum Schutze des Arztes bei der Behandlung infektiös erkrankter Personen dienen soll. Die Haube wird in Stirnhöhe durch einen

Gurt befestigt; von diesem hängt der filtrierende Batist in Falten, also in sehr loser Oberfläche, herab. Von Mund und Nase wird der Stoff durch einen Metallbügel ferngehalten.

Die früher im Bergbau und im Feuerwehrdienst vielfach benutzten starren Rauchhelme, die ebenfalls hierher gehören, sind heute so gut wie aufgegeben. Sie sind wegen ihres Gewichtes und ihres Totraumes lästig, hindern die akustische Verständigung und lassen bei dem Träger das Gefühl der Vereinsamung aufkommen.

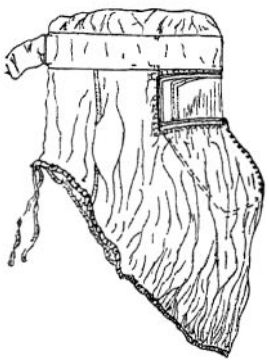


Abb. 110 Batistmaske nach E. KOBRAK für medizinische Zwecke.

i) Masken ohne Abschluß. Hierher gehören zahlreiche Geräte für Schweißer, Schmelzer u. s. w., die im Grunde als vergrößerte Schutzbrillen oder Schutzscheiben gegen Brand-, Strahlen- und Ätzwirkungen aufzufassen sind. Als Beispiel sei die hochklappbare Schutzmaske nach SPECHT und PLESSNER (Abb. 111) abgebildet. Die Mannigfaltigkeit der möglichen Formen ist natürlich auch hier sehr groß. Vgl. HARTMANN und VILLARET, Die Arbeiterschutzbrillen, ihre Arten, Konstruktionen und ihre Verwendung. Berlin 1900, C. Heymanns Verlag. Über kritische Versuche zur Erprobung neuerer Schutzgeräte für Elektroschweißer s. BERTHEAU, Arbeitsschutz **1931**, S. III/101—104.



Abb. 111 Hochklappbare Schutzmaske nach SPECHT-PLESSNER von J. SEIPP, Frankfurt a. M.

B. Einteilung nach dem Prinzip der Luftversorgung.

a) Filtergeräte. Die Luft wird von ihren schädlichen Bestandteilen in einem Atemfilter (Atemeinsatz, Atembüchse) befreit. Diese Geräte sind selbstverständlich nur dann anwendbar, wenn die Luft nach der Reinigung den sonstigen atemphysiologischen Erfordernissen entspricht, also wenigstens 15% Sauerstoff enthält, nicht zu hohen Kohlendioxydgehalt aufweist und eine erträgliche Temperatur hat. Sieht man von dieser Beschränkung ab, so kann die überragende Bedeutung der Filtergeräte für die chemische Industrie kaum genügend betont werden. Es sind Filter für alle praktisch in Betracht kommenden giftigen Stoffe verfügbar. Nur selten tritt eine solche Gasanhäufung auf, daß die Anwendbarkeit des Filterprinzips in Frage gestellt ist. Führende Arbeit auf dem Gebiete des Baues von Filtern für den Industrieschutz hat die DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-AUER-GES. (DEGEA), Berlin, in den Jahren nach dem Kriege geleistet; doch sind heute alle oder fast alle Filter auch von den Firmen DRÄGERWERK, Lübeck, SIEBE, GORMAN & CO., London, V. HORAK, Prag, u. a. zu erhalten.

Allgemeines über Atemfilter. Der Dispersitätszustand der abzufangenden Stoffe ist maßgebend für die Wahl des Filtermaterials. Zwischen den groben Stäuben und den molekulardispers verteilten Gasen stehen die Rauche und Nebel, deren stabilste Repräsentanten den Atemschutz lange Zeit vor eine besonders schwierige Aufgabe gestellt haben.

Staubfilter. Am besten bewähren sich Watteeinlagen oder Textilmaterialien. Grundsätzlich müssen bei sehr feinem Staub möglichst dichte und rauhfaserige Materialien angewandt werden, in denen die Luft zu einem vielfachen Richtungswechsel gezwungen ist. Dagegen besteht bei grobem, in großen Mengen auftretendem Staub die Gefahr, daß die Filter sich an ihrer Oberfläche dichtsetzen und die Atmung in unzulässigem Maße erschweren. In solchen Fällen sind

gröbere Gewebe besser am Platze. Es ist immer von Vorteil, wenn das Filtertuch in möglichst großer Oberfläche und in lockeren Falten, also nicht straff gespannt angeordnet wird, wie dies z. B. bei der KOBRAKschen Maske (s. S. 192) verwirklicht ist. Materialien mit verhältnismäßig groben und ungleichmäßigen Poren, wie z. B. Schwämme, sind trotz guter Leistung gegenüber gasförmigen Giften bei Staub- und Rauchgefahr nur brauchbar, wenn sie sehr feinporig sind (beste Levantiner Schwämme). VON ESMARCH (*Hyg. R.* **1905**, 1129) hat schon vor $2^1/_2$ Jahrzehnten festgestellt, daß Bakteriensuspensionen durch einfachste Mittel, wie z. B. ein zusammengeknäultes Taschentuch, vor allem aber durch Watte, viel besser abgefangen werden als durch Schwämme. Bei genauer Prüfung sieht man, daß es erstaunlich schwer ist, ein wirklich einwandfreies, leicht durchatembares Staubfilter-Material zu finden. Über die exakte Methodik der Staubbestimmung in strömenden Gasen s. E. ZIMMERMANN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **75**, 481 [1931].

SCHABLOWSKI (Ztschr. Hygiene **68**, 169 [1911]) gibt folgende Übersicht für die Leistung einiger Filtermaterialien, die unter vergleichbaren Bedingungen geprüft wurden.

Filtermaterial	Staubmenge, die vom Filter nicht zurückgehalten ist
Levantiner Schwamm, trocken	95%
" " mäßig stark angefeuchtet	54%
BRUNSSche Verbandwatte in einer Lage	22%
Taschentuch in doppelter Lage aus mittelfeinem Leinen	21%
Dasselbe Taschentuch, zusammengeballt	19%
Feiner Batist, Fadendicke 0,12 *mm*, in einer Lage straff gespannt	64%
Derselbe Stoff in lockeren Falten	21%
MÖLLER-Tuch in einer Lage straff gespannt	29%
MÖLLER- " " lockeren Falten	11%

Leider wird der Auswahl der Filter nur selten Aufmerksamkeit zugewandt. Oft bedienen sich die Arbeiter irgend welcher gerade verfügbarer Behelfe.

Das Filter ist seinem speziellen Verwendungszwecke möglichst gut anzupassen und dabei auch den physiologischen und psychologischen Bedingungen des Arbeiters Rechnung zu tragen. Es hat keinen Zweck, bei grobem und ungiftigem Staub allzu feine und die Atmung erschwerende Filter anzuwenden; die Folge ist dann meist, daß der Arbeiter den Respirator überhaupt nicht mehr trägt. Oft ist es besser sich mit einem 80- oder 90%igen Schutz zu begnügen, als Undurchführbares anzustreben. Liegen gefährliche Gifte vor, so wird der Arbeiter eher geneigt sein, eine Erschwerung der Atmung zu ertragen. Die DEGEA liefert daher für ihren Lix-Schützer (s. S. 189) ein dichteres, sehr gleichmäßig geschichtetes, auf einer Hilfsscheibe montiertes Wattefilter für feinen und giftigen Staub und ein die Atmung überhaupt nicht hemmendes Stoffbeutelfilter für gröberen oder ungiftigen Staub. Ersteres hat sich beispielsweise in Goldleistenfabriken und in Gelbgießereien (Gießfieber), letzteres in Gußputzereien bewährt.

Nebelfilter. Besondere Maßnahmen erfordert die Abfangung stabiler Nebel, deren Teilchendurchmesser zwischen 10^{-4} und 10^{-5} *cm* liegt.

Merkwürdigerweise sind für sie viel feinere, hinsichtlich Volumen und innerer Struktur viel stärker entwickelte Filter erforderlich als für die Erfassung der molekulardispers verteilten gasförmigen Stoffe, obwohl deren Teilchen doch um einige Größenordnungen kleiner sind. Dieses Paradoxon beweist deutlich, daß man sich die Abfangung der Nebel und Gase im Gegensatz zu derjenigen der Stäube nicht einfach als einen Siebeffekt vorstellen darf. Es findet nach einer von H. PICK gegebenen Deutung seine Erklärung in der geringen Eigenbewegung der Nebelteilchen und der dadurch verminderten Gelegenheit zum Aufprall auf die Wände des Filterkanals. Bei den in lebhafter kinetischer Bewegung befindlichen Gasmolekülen hingegen bestehen günstigere Bedingungen für den Anprall, dem alsdann die Fixierung des Teilchens durch Adsorption, Absorption oder chemische Bindung folgen kann. Bei gröberen Nebeln und Stäuben schafft die Fallbewegung einen Ersatz für die geringe kinetische Eigenbewegung, so daß hier wiederum günstigere Bedingungen für die Abfangung gegeben sind (vgl. ENGELHARD, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 590 [1925]; REMY und FINNEREN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **159**, 241 [1927]).

Für die Praxis der Nebelabwehr haben sich namentlich solche Filter bewährt, die dank ihrer Geräumigkeit (*D. R. P.* 479 159 [1925], DEGEA) oder Oberflächenentwicklung dem Gase längeren Aufenthalt in Ruhe oder bei kleiner linearer Strömungsgeschwindigkeit gewähren. Auf diesem Prinzip beruht die Nebelfilterbüchse Nr. 55

der DEGEA. Sie enthält einen massiven, im Querschnitt ungefähr elliptisch gestalteten Zylinder aus Baumwollstoff mit einem schlitzartigen Hohlraum (Abb. 112). Durch diesen tritt die Luft ein und streicht durch die Filtermasse radial nach außen.

Große Oberflächenentwicklung zeigt das Kolloidfilter der DEGEA, das aus einer Reihe scheibenförmiger Filterkammern zusammengebaut ist (Abb. 113).

Auch das Prinzip der elektrischen Staubabscheidung (COTTRELL-Verfahren [Band IV, 388]) hat man für die Atemfilter nutzbar zu machen versucht. Über diese interessanten Versuche, die allerdings noch keine praktische Verwertung gefunden haben, s. LAMB, WENDT und WILSON, *Trans. Amer. Elektr. Soc.* **35**, 357 [1921].

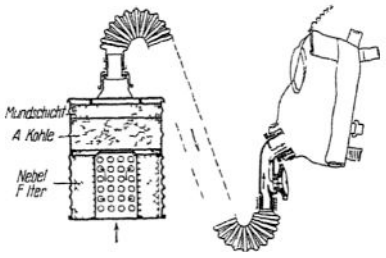


Abb. 112.
Nebelbüchse der DEGEA.

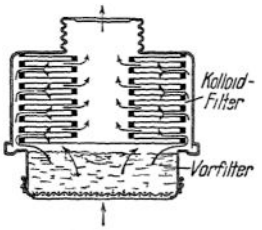


Abb. 113.
Kolloidfilter der DEGEA.

Gasfilter dürfen im Gegensatz zu den Nebelfiltern eine verhältnismäßig grobporige Struktur aufweisen. Kanäle von 0,1 bis 1 *mm* lichter Weite sind nicht bedenklich, wenn die Luftwege nur genügend verzweigt und zahlreich sind. So kommt man beispielsweise mit feinporigen Schwämmen, denen passende Reagenslösungen einverleibt sind, in vielen Fällen gut aus, d. h. man erreicht vollständige Reinigung. Zweckmäßiger ist es, harte, poröse Materialien passender Korngröße (etwa 1—3 *mm*) zu tränken und in möglichst dichter Lagerung in die Filterbüchsen zu füllen (*D. R. P.* 330 470 der GES. F. VERWERTUNG CHEM. PRODUKTE M. B. H., Berlin). Korngröße, Querschnitt und Schichtdicke des Filters müssen aufeinander so abgestimmt sein, daß die Atmung nicht zu sehr erschwert wird (s. S. 207) und die Leistung des Filters ausreicht, d. h. die Konzentration des Giftgases im Filtrat für längere Zeit zumindest unter die Grenze der Toxizität und möglichst auch unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit herabgedrückt wird. Die Wahl der Filtermaterialien und Tränklösungen hängt von der Natur der abzufangenden Gase ab.

Die Chemie der Respirationsfilter war bis zum Ausbruch des Weltkrieges noch sehr kümmerlich entwickelt. Erst die Bedürfnisse des Gaskampfes haben einen rascheren Fortschritt herbeigeführt. Die Erfahrungen, die gesammelt wurden, erstrecken sich nach 3 Richtungen.

1. Ermittlung körniger Trägermaterialien von großer Oberfläche und großem Saugvermögen für flüssige Reagenzien. Beim deutschen Heere wurden rheinischer Schwemmstein und einige künstliche Kieselgurerzeugnisse (Diatomit, Kalorit u. s. w.) verwendet. Mitunter ist auch Adsorptionskohle (s. unter 3) als Träger kleiner Mengen von Reagenzien, z. B. Pottasche, benutzt worden.

2. Ermittlung spezifischer Absorptionsreaktionen für gasförmige Gifte. Nur Reaktionen von hoher Geschwindigkeit kommen in Betracht. Da das Gas in Bruchteilen einer Sekunde durch die Filterbüchse streicht und auch in höchster Verdünnung quantitativ aufgenommen werden muß, erwiesen sich die meisten vom Reagensglas her bekannten Reaktionen als zu träge.

Die Schichtdicken der reagensimprägnierten Granula, die sich bei gegebenem Querschnitt der Filter und bestimmter Körnung des Trägers in der Praxis als notwendig erwiesen haben, sind bei den verschiedensten Absorbenzien und Absorbenden sehr ähnlich oder sogar gleich, also unabhängig von dem Chemismus des Absorptionsvorganges. Dies spricht dafür, daß nur solche Reaktionen für die Praxis in Betracht kommen, die vergleichsweise sehr schnell verlaufen, während die Kinetik des Filterprozesses durch die Diffusion und Konvektion der Gasmoleküle zur Filterwand beherrscht wird. Hierzu vgl. auch die Ausführungen zur Theorie der Schichtenfiltration von H. MECKLENBURG (und KUBELKA), *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 488—495 [1925] und *Kolloid-Ztschr.* **52**, 88—103 [1930]; ferner E. ENGEL, *Ztschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen*, Abt. Gasschutz **24**, 451, 495 [1929].

Die Anwendung ätzender Alkalien ist, sofern auf längeren Betriebsgebrauch der Filter Wert gelegt wird, bei ventillosen Geräten ausgeschlossen, da Alkali- und Erdalkalihydroxyde durch das

Kohlendioxyd der Atmosphäre und der Ausatmungsluft in Carbonate übergeführt werden; Ätzalkalien wirken überdies auf kieselsäurehaltige Materialien aufschließend, so daß die Filtermasse weich und schmierig wird. Für die Absorption des Chlors und der starken und mittelstarken gasförmigen Säuren hat sich die Imprägnierung mit Pottaschelösung bewährt.

Schwache Säuren, z. B. Blausäure, erfordern besondere Absorptionsmittel; beim französischen Heere (R. CORNUBERT, *Rev. gén. Chim. pure appl.* **31**, 45 [1920]) wurde anfangs basisches Nickelacetat (Vorschlag von PLATEFOL), später basisches Nickelcarbonat (LEBEAU) gegen Blausäure angewendet. Deutscherseits kamen feinverteiltes Quecksilberoxyd (auf Diatomitkorn aufgestaubt), später komplexe Zinksalze zur Anwendung. Auch die sauren Eigenschaften des Phosgens sind so gering, daß schwach basische (carbonatalkalische) Mittel zur restlosen Fortnahme nicht genügen. Bei hoher Konzentration des Phosgens wirkt zwar die auftretende Reaktionswärme begünstigend, doch kann man hierauf bei der praktischen Anwendung der Filter nicht rechnen. Beim französischen Heere wurde zur Phosgenabsorption anfänglich sulfanilsaures Natrium (KLING) angewendet, dem aber sehr bald das deutsche, einige Zeit zuvor von WILLSTÄTTER gefundene Anti-Phosgenmittel, das Hexamethylentetramin, beigegeben wurde.

Die französische Armee hat sich fast bis in die letzte Zeit des Krieges hinein nur solcher Maskentypen bedient, bei denen sämtliche Absorptionsmittel einem Maskenkörper aus Mull in flüssiger oder gelöster Form einverleibt werden mußten; für die Anwendung körniger Filtermaterialien war keine Möglichkeit vorhanden. Die französischen Chemiker sahen sich daher vor die Aufgabe gestellt, auch für die Aufnahme der organischen halogenhaltigen Reizstoffe, deren Bindung bei den deutschen, russischen und englischen Masken durch adsorptive, oberflächenaktive Mittel erfolgte, gelöste Reagenzien ausfindig zu machen. Nach dem Vorschlag von LEBEAU wurden einige der Mull-Lagen der Maske mit einer Emulsion von Ricinusöl und ricinusölsaurem Natrium imprägniert.

Alkalische Giftgase haben im Gaskrieg keine Anwendung gefunden; ein Bedürfnis nach besonderen Absorptionsmitteln für sie bestand daher nicht. Pyridin und in beschränktem Maße auch Anilin, Ammoniak u. s. w. werden, wie viele andere Stoffe (s. unter 3) durch Adsorptionskohle aufgenommen. Die Anwendung saurer Filter, wie man sie in manchen Katalogen von Respiratorenverkäufern empfohlen findet, bietet manche Nachteile (Angriff der Wände und Siebe des Behälters). Spezialreagenzien neutraler Natur sind vorzuziehen. Über Bindung von Ammoniak durch Metallsalzlösungen, z. B. Kupfersulfat, s. G. ST. J. PERROT, M. YABLICK, A. C. FIELDNER, *Ind. Engin. Chem.* **11**, 1013 [1919]. Ähnlich enthält der Spezialeinsatz *K* für Ammoniak der DEGEA Zinksalze.

Die Auffindung spezieller Absorptionsmittel wird umso schwieriger, je reaktionsträger der abzufangende Stoff bei gewöhnlicher Temperatur ist. So scheinen geeignete Bindungsreaktionen für Kohlenoxyd überhaupt nicht zu existieren. Über katalytisch wirkende Kohlenoxydfilter s. S. 197.

3. Unspezifische, adsorptiv wirkende Mittel. Stoffe, die weder sauren noch alkalischen Charakter haben oder wenig reaktionsfähig sind, werden — namentlich wenn ihr *Kp* nicht zu niedrig liegt — durch Oberflächen-Adsorption gebunden. Hierfür eignen sich manche Aktivkohlen (s. Bd. **VI**, 617), deren Entwicklung — allerdings zunächst nur für die Zwecke der Entfärbung — unmittelbar vor dem Kriege einen entscheidenden Fortschritt erfahren hatte. Entfärbungskraft und Eignung für Gasfilter gehen allerdings nicht parallel. Für die Zwecke des Gasschutzes kommt es vor allem auf Kohlen an, die sich durch hohe Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber Gasen auszeichnen; auch darf das Adsorptionsvermögen durch Gegenwart von Luft und Wasserdampf nicht allzusehr gemindert werden. Vielfach folgt auf die primäre Adsorption im Innern des Kohlekorns noch ein sekundärer Prozeß; so erleidet z. B. Phosgen, das zunächst adsorbiert wird, durch anwesenden Wasserdampf hydrolytische Zersetzung (Beispiel einer Adsorptionsreaktion). Dagegen kann man reaktionsträge Stoffe, wie z. B. Chlorpikrin, nachträglich durch einen Luftstrom wieder austreiben (Beispiel einer reinen Adsorption).

Pulverförmige Kohlen, wie sie meist zur Entfärbung benutzt werden, kommen nicht in Betracht; nur körnige Materialien nicht zu geringer Härte und Abreibbarkeit sind geeignet. Zur Füllung der Atemeinsätze des deutschen Heeres diente eine nach einem patentierten Verfahren (*D. R. P.* 290 656) des *Vereins* (s. auch Bd. **VI**, 621) hergestellte Holzkohle. Die amerikanische Armee benutzte Kohle aus Cocosnußschalen und Kirschkernen, die englische Armee Knochenkohle, später auch Kohle, die aus Birkenholz durch Verkoken gewonnen war. Die Überlegenheit der deutschen Kohle als Filtermaterial ist auch von Autoren der ehemals feindlichen Länder anerkannt worden (vgl. z. B. H. H. LOWRY und G. H. HULETT, *Amer. Chem. Soc.* **42**, 1393 [1920]). Diese Überlegenheit kam aber bei den Untersuchungen dieser Autoren nur zum Ausdruck, wenn man die Kohle im Strömungsverfahren, also dynamisch, auf ihren Filtereffekt, z B. gegenüber Chlorpikrin, prüfte. Die Verhältnisse kehrten sich zugunsten der englischen und amerikanischen Kohle um, wenn man die maximale Gasaufnahme im Gleichgewicht statisch ermittelte. Die Auswahl der deutschen Kohle war nach ganz speziellen, dem Verwendungszweck für Atemfilter angepaßten dynamischen Methoden erfolgt.

In den Nachkriegsjahren sind die Verfahren zur Herstellung von Gasmaskenkohlen (G-Kohlen) weiter verbessert worden. Das Chlorzink-Verfahren des *Vereins* wurde für die Aktivierung von Kernschalen ausgestaltet (Bd. **VI**, 622) und liefert eine sehr wirksame, harte Kohle G 1000 in guter Ausbeute (*D. R. P.* 485 825 und 507 524 [*Verein*]; 448 035 [METALLBANK]). Während bei den genannten Verfahren die unregelmäßige körnige Form des mit chemischen Aktivierungsmitteln imprägnierten,

grob zerkleinerten Rohstoffes weitgehend erhalten bleibt, bedienen sich andere Verfahren formgebender Operationen, z. B. der Strangpressenarbeit; hier sind zu nennen die *D. R. P.* 378 805 (*Bayer*) und 407 406 (*M. L. B.*), die beide chemische Aktivierungen betreffen, ferner die *D. R. P.* 504 636 (NORIT), 506 522 (CHEM. WERKE CARBON), *E. P.* 309 855 (NORIT), *E. P.* 266 673 und 266 674 (CHEM. WERKE CARBON). Die künstlich geformten Kohlen, so z. B. die Kohle Norit R, haben, namentlich wenn bei sehr hohen Drucken aus feingemahlenen Rohstoffen hergestellt, eine sehr regelmäßige, glatte Zylinderform.

Die körnigen Filtermaterialien sollen in der Filterbüchse in möglichst gleichmäßiger Schicht und Pressung lagern, damit nicht einzelne Stellen beim Luftdurchgang bevorzugt werden. Abb. 114 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den sog. Dreischichteneinsatz des deutschen Heeres.

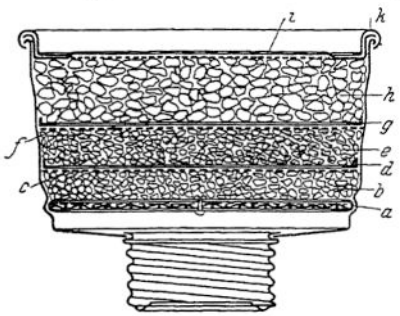


Abb. 114.
Schnitt durch den deutschen Atemeinsatz (Dreischichteneinsatz). Ausgebildet vom Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Unter dem Siebdeckelverschluß *k* befindet sich eine verhältnismäßig grobkörnige Schicht *h* (Außenschicht) von Bimskies oder Diatomit, getränkt mit 40%iger Pottaschelösung. Von der Mittelschicht *e*, die aus Körnern von A-Kohle gebildet wird, ist die Außenschicht durch ein feinmaschiges Sieb getrennt, das durch einen Klemmring *g* in seiner Lage gehalten und gegen die Einsatzwand abgedichtet wird. Die „Mundschicht" *b*, die auf dem Bodensieb *a* ruht und wiederum durch ein Feinsieb mit Klemmring gegen die Mittelschicht abgegrenzt ist, besteht aus etwas feinerem Diatomit- oder Bimskorn; der ebenfalls pottaschehaltigen Tränklösung dieser Masse ist eine kleine Menge von Hexamethylentetramin zur Abfangung der letzten Reste des Phosgens zugesetzt.

Die Anordnung des gegen Ende des Krieges angewandten „Zweischichteneinsatzes" war etwas einfacher. Auch die Füllung des sog. kleinen englischen Büchsenatmers hat im Laufe der Zeit manche Abänderung erfahren. Da der Büchsenatmer mit Ventil ausgestattet ist, war die Anwendung ätzender Alkalien und Erdalkalien möglich.

So enthielten die ältesten Büchsen folgende 3 Schichten: Außenschicht: 200 *g* schwach alkalisierte Knochenkohle; Mittelschicht: 140 *g* Natronkalk mit Permanganat; Mundschicht: 135 *g* schwach alkalisierte Knochenkohle. Später bestanden alle 3 Schichten aus einem körnigen Gemisch von Holzkohle (12% des Gesamtgewichtes) und Natronkalk, der mit Permanganatlösung getränkt war. Über Gasschutzgeräte der Ententemächte s. unter anderm DRÄGER-Hefte Nr. 55/56, S. 484, und Nr. 64/66, S. 571, **1917**.

Einen praktischen Einblick in die Mannigfaltigkeit der heute für Industrieschutzzwecke eingeführten Atemfilter möge die nachfolgende Übersichtstabelle geben. Die beiden führenden deutschen Firmen DEGEA und DRÄGERWERK haben sich erfreulicherweise auf eine einheitliche Bezeichnung (von der DEGEA stammend) und Farbenmarkierung geeinigt. Meistbenutzter Typ ist noch immer der Einsatz der Heeresmaske („Kleinfilter"). Doch werden alle Füllungen auch in mittelgroßen Büchsen („Mittelfilter" der Firma DRÄGER) und größeren Büchsen („Groß-Filter") für den Anschluß an Schlauchgeräte ähnlich dem englischen Box-Respirator geliefert.

Filterbezeichnung	Kennfarbe	Schutz gegen	Filterbezeichnung	Kennfarbe	Schutz gegen
A	braun	organ. Dämpfe, Lösungsmittel, Athylenoxyd	K	grün	Ammoniak
			L	gelb + rot	Schwefelwasserstoff
B	grau	saure Gase, Halogene und Halogenwasserstoffe, nitrose Gase	M	gelb + blau	Schwefelwasserstoff, Ammoniak
			O	gelb + grün	Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff
D	grau + gelb	Staub			
E	gelb	schweflige Säure	R	gelb + braun	Schwefelwasserstoff, sonst wie Einsatz A, aber schwächer
F	rot	Reizstoffe in Brandgasen (aber nicht für Kohlenoxyd!)			
			U	rot + grau	Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, sonst wie Einsatz B, aber schwächer
G	blau	Blausäure			
I	blau + braun	Cyklon B (Schädlingsbekämpfung)			

Über die Abfangleistung derartiger Atemeinsätze gibt die folgende Tabelle eine zahlenmäßige Vorstellung.

Als Einsatz A wurde das Kleinfilter mit etwa 260 cm^3 Aktivkohle, als Einsatz B ein ähnliches Filter, aber mit einer kleinen Schicht salzgetränkten Diatomits neben Kohle verwandt (nach SMOLCZYK, Gasmaske, **1**, 113 [1929]):

Atemgift	Aufnahme in *mg* Einsatz A	Einsatz B	Atemgift	Aufnahme in *mg* Einsatz A	Einsatz B
Chlorpikrin	30 400	15 200	Chlor	5 100	5 100
Tetrachlorkohlenstoff	19 000	9 600	Brom	31 800	26 900
Schwefelwasserstoff	10 000	–	Schweflige Säure	1 290	3 450
Aceton	11 000	6 600	Schwefelwasserstoff	300	450
Methylalkohol	12 800	12 600	Ammoniak	770	700
Phosgen	5 000	6 600	Formaldehyd	500	3 150

Gemessen wurde die Aufnahme bis zum Durchbruch merklicher Spuren des Giftstoffes; vgl. auch S. 208.

Katalytische Filter, Kohlenoxydfilter. Die bei gewöhnlicher Temperatur praktisch nicht eintretende Reaktion zwischen Kohlenoxyd und dem Sauerstoff der Luft $2\,CO + O_2 \rightarrow CO_2$ kann durch gewisse Katalysatoren, deren Auffindung amerikanischen Forschern zu verdanken ist, bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei Winterkälte zum glatten Ablauf gebracht werden (s. Katalyse, Bd. **VI**, 453, sowie DRAPER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 2637 [1928], PIETERS, *Chem. Weekbl.* **28**, 250 [1931]; B. NEUMANN, KRÖGER und IWANOWSKI, *Ztschr. Elektrochem.* **37**, 121 [1931], wo auch die gesamte ältere Literatur zitiert ist).

Unter den für diesen Zweck in Betracht kommenden Oxydgemengen haben sich Mischungen aus Mangansuperoxyd, Kobalt-, Kupfer- und Silberoxyd, nach bestimmten Verfahren gefällt und gekörnt, am besten bewährt. Die Masse wurde als Hopcalit (John Hopkins und California-University) bezeichnet (*A. P.* 1 345 323). Die erste Maske, die mit Hopcalit ausgerüstet war, dürfte der self-rescuer (Selbstretter) der MINE SAFETY APPLIANCES CO, Pittsburgh, Pa. (1924), gewesen sein. Er war ausschließlich zum Schutz gegen Kohlenoxyd im Bergbau bestimmt. Daneben wurde von der gleichen Firma die All-Service-Mask für industrielle (und wohl auch Feuerwehr-) Zwecke herausgebracht (vgl. *Ind. engin. Chem.* **22**, 1096 [1930]; Chemisch. Fabrik **4**, 222 [1931]).

Die Büchse weist, von unten nach oben, folgende Schichten auf:

Aktivierte Holzkohle, mit Kupfersulfat imprägniert	400 cm^3
Aktivierte Holzkohle	200 „
Ätznatron-Präparat	200 „
Baumwollfilter	
Wasserfreies Calciumchlorid	200 cm^3
Hopcalit	300 „
Wasserfreies Calciumchlorid	100 „
Baumwollfilter	

Die katalytische Wirkung des Hopcalits wird durch Wasser und Wasserdampf vernichtet. Daraus erklärt sich die Einfügung der $CaCl_2$-Schichten. Sobald deren Trockenwirkung erlischt, muß auch mit einem Durchbruch des Kohlenoxyds gerechnet werden. Das Kohlenoxydgerät der DEGEA (schematischer Aufbau s. Abb. 115) bedeutet insofern einen wesentlichen Fortschritt, als es dem Geräteträger die bevorstehende Erschöpfung durch einen Geruchsindicator (Acetylen) anzeigt (*D. R. P.* 444 486 [1926]); ähnlich nutzt DRÄGER den Anstieg des Atemwiderstandes als Warnsignal. Da die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds mit Verbrauch von Sauerstoff verbunden ist, dürfte die Anwendung der *CO*-Büchsen auf *CO*-Gehalte der Luft von maximal etwa 6% begrenzt sein. Die Praxis lehrt, daß diese Vorbedingung in sehr vielen Fällen

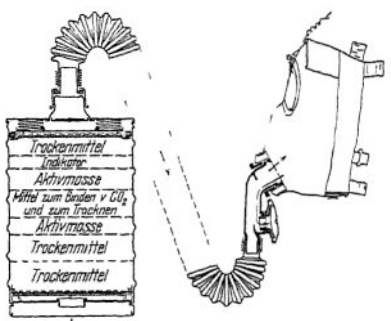


Abb. 115. Schema des DEGEA-Kohlenoxyd-Gerätes.

(Reparatur undichter Gasleitungen, Generatorenarbeit u. dgl.) durchaus erfüllt ist. Im Einzelfalle wird man genau zu prüfen haben, ob die Verhältnisse noch für die Anwendung eines Filtergerätes gegeben sind. Gelangt das Kohlenoxyd durch Beimischung, nicht aber durch unmittelbare Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanz in die Luft hinein, so trifft man auf höhere Sauerstoffgehalte und damit günstigere Vorbedingungen. Über einen Apparat zur thermischen *CO*-Messung vgl. G. STAMPE, DRÄGER-Hefte Nr. 148, 1803, 1804 [1930] und *Chem.-Ztg.* **1930**, 472.

Aus- und Einatmungsventile von Filtergeräten. Aufgabe der Ventile ist die Ausatmungsluft auf einem andern, möglichst kurzen Wege ins Freie zu leiten, als ihn die Einatmungsluft nimmt. Die damit angestrebten Vorteile sind: Schonung der Atemfilter vor Schädigungen durch die Ausatmungsluft, Verringerung der Kohlendioxydbelästigung unter der Maske (Verkleinerung des Totraumes). Eine Notwendigkeit zur Anbringung von Ventilen besteht dementsprechend nicht, wenn die Atemfilter unempfindlich gegen Wasserdampf und Kohlendioxyd sind oder sehr oft ausgewechselt werden können und wenn der Totraum der Maske nur klein ist. Beispielsweise konnte man bei der deutschen Heeresmaske ohne Ventile auskommen, nicht aber beim englischen Büchsenatmer, weil hier der Innenraum der Filterbüchse nebst Zuleitungsschlauch einen etwa 3mal so großen Raum einnahm als der Atemeinsatz des deutschen Gerätes.

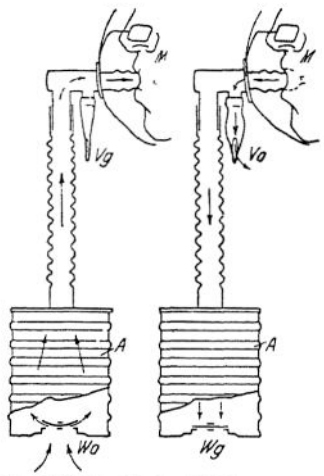


Abb. 116. Englischer Büchsenatmer.
A Filterbüchse; *M* Mundstück; *Vo* Ausatmungsventil offen; *Vg* Ausatmungsventil geschlossen; *Wo* Einatmungsventil offen, *Wg* Einatmungsventil geschlossen.

Ausatmungsventile dienen zur Ausstoßung der Außenluft aus der Maske ins Freie; sie müssen während der Einatmung absolut dicht schließen, da sie andernfalls zu einer Gefahr werden.

Einatmungsventile sind vor oder hinter den Atemfiltern in den Weg der Einatmungsluft einzuschalten. Sie sollen sich während der Einatmung möglichst leicht öffnen und dann der Luft keinen nennenswerten Widerstand entgegensetzen. Sie brauchen bei der Ausatmung nicht vollkommen zu dichten; es genügt, wenn der Widerstand so groß wird, daß die Hauptmenge der Ausatmungsluft das Ausatmungsventil und nur Spuren das Filter passieren. Ausatmungsventile von Masken, die keine Einatmungsventile haben, werden im Gebrauch meist nicht ansprechen, falls nicht der Eigenwiderstand des Atemfilters verhältnismäßig groß ist.

Eine fast vollständige Ausschaltung des schädlichen Raumes läßt sich durch Ventilsteuerung der Luft nur dann erreichen, wenn zwischen dem Ausatmungsventil und dem Mund (oder der Nase) des Maskenträgers eine unmittelbare Verbindung hergestellt ist (Mundstückatmung, wie z. B. beim englischen Büchsenatmer, Abb. 116).

Die technische Ausgestaltung der Einatmungsventile kann aus den angeführten Gründen sehr einfach, die der Ausatmungsventile dagegen kaum sorgfältig genug sein. Für die Einatmung genügen Plättchen- oder Klappenventile. Eine Zwischenform zwischen diesen beiden Typen stellt das im Boden des englischen Buchsenatmers (Abb. 116) angebrachte Einatmungsventil (*Wo* bzw. *Wg*) dar. Es besteht aus einem zentral befestigten kreisförmigen Gummiplättchen, das sich bei der Ausatmung ziemlich dicht gegen die Ränder der Eintrittsöffnung legt, bei der Einatmung hingegen sich nach innen biegt und der Luft den Weg freigibt.

Von den üblichen Ausatmungsventilen sind viele völlig wertlos. Manche Plättchen- und Klappenventile schließen nur, wenn der Träger der Maske aufrecht steht; Federn, welche die Plättchen in der Ruhelage andrücken, dürfen naturgemäß nur schwach sein und sind daher oft nicht zuverlässig. Vielfach bleiben die Plättchen, sowie sie durch die Atemfeuchtigkeit naß geworden sind, in halbgeöffnetem Zustande stehen und machen den Schutz des Gerätes völlig hinfällig. Der gleiche Mißerfolg kann durch Schmutzteilchen, die sich am Plättchen oder auf dem Ventilsitz festsetzen, hervorgerufen werden. Doch hat in letzter Zeit auch die Konstruktion der Plättchenventile aus Glimmer, die im Bau der Sauerstoffgeräte eine unbestrittene Rolle spielen, Fortschritte gemacht.

Erheblich zuverlässiger arbeiten Lippenventile aus Gummi. Bei diesen streicht die Luft (s. die Pfeile Abb. 117) zwischen zwei weichen, elastischen, mit den Rändern zum Teil aufeinandergeklebten Gummiplatten hindurch zu einer lippenartigen Austrittsstelle, die sich beim Nachlassen des inneren Luftdruckes wieder von selbst schließt. Abb. 117 zeigt Beispiele solcher Lippenventile mit 1- bzw. 2- bzw. 4fachem Auslaß. Die Dichtung erfolgt hier flächenhaft und ist daher sehr sicher.

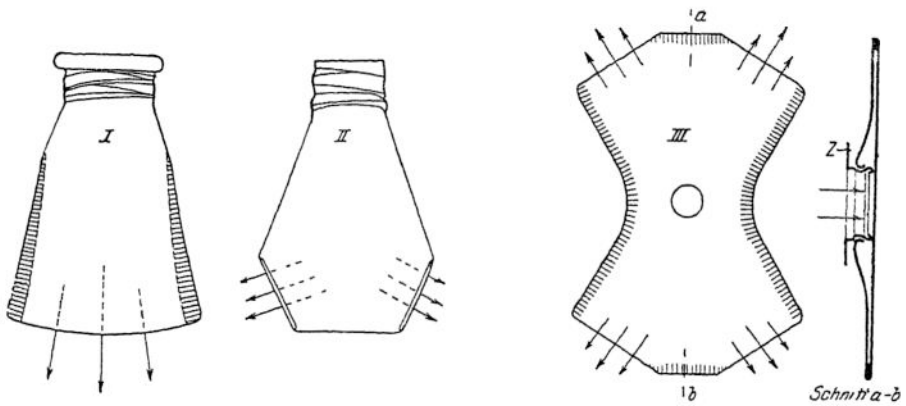


Abb. 117. Ausatmungsventile (Lippenventile) in $^1/_2$ der natürlichen Größe: *I* des TISSOT-Apparates (französisch) mit einfachem Auslaß; *II* des englischen Büchsenatmers mit 2fachem Auslaß; *III* der französischen A.-R.-S.-Maske mit 4fachem Auslaß.

Andererseits besteht die Gefahr des Zusammenklebens bei längerer Nichtbenutzung. Das französische Ventil, Abb. 117, *III*, bietet doppelte Sicherheit, da das Zuführungsrohr *Z* in der Ruhelage durch die Gummifläche wie bei einem Membranventil abgeschlossen wird. Abb. 118 zeigt ein Ausatmungsventil mit Klappe, das beim TISSOT-Gerät mit dem Ventil Abb. 117, *I*, in Serie geschaltet liegt. Der zwischen den beiden Ventilen — das Klappenventil liegt innen — verbleibende Raum erhöht die Sicherheit der Anordnung. Die scharfe, schneidenartige Form des Ventilsitzes beim Ventil Abb. 118 beugt dem Festsetzen von Schmutzteilchen vor.

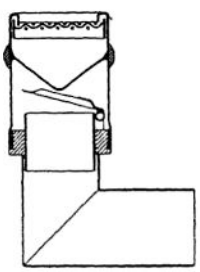


Abb. 118. Klappenventil für Ausatmung des französischen TISSOT-Apparates.

Eine konsequente Fortbildung des Schmetterlingsventils, Abb. 117, *III*, ist das Kalottenventil der DEGEA (*D. R. P.* 422 935, Abb. 119). Hier sind 2 gewölbte, kalottenartige Gummiplättchen aufeinandergelegt und nur an 3 Stellen miteinander verbunden, während die gesamte übrige Peripherie der Ausatmungsluft Durchtritt gewährt. Die Luft tritt durch das eine der Gummiplättchen zentral und vertikal zur Kugeloberfläche durch einen Gummiansatz ein. Trotz großer Sicherheit bietet das Ventil sehr günstige Atemwiderstandsverhältnisse.

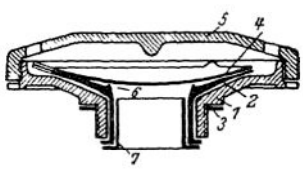


Abb. 119. *1* Gehäuse; 2 Ventilkörper; *3* Lederdichtung; *4* Ventildeckel; *5* Gehäusedeckel; *6* Hauptdichtungsfläche; *7* Ventilschelle.

b) Frischluft- oder Schlauchgeräte. Diese gehören wie die Atemschützer und Filtermasken zu den „offenen Geräten". Indessen entnimmt der Träger des Gerätes die Luft nicht unmittelbar aus seiner nächsten Umgebung, sondern aus entfernteren Räumlichkeiten oder Geländestellen, die von gefährlichen Stoffen frei sind. Eine dem speziellen Giftstoff angepaßte Filtration kann daher entfallen; höchstens ist für einen einfachen Schutz gegen zufällig eindringenden Staub oder Öltröpfchen (vom Gebläse) Sorge zu tragen. Frischluftgeräte gehören zu den ältesten Behelfen der Feuerwehren und Rettungsmannschaften. Längere Zeit etwas hintangesetzt, erfahren sie neuerdings wieder eine erfreuliche Entwicklung und finden im Anschluß

an Preßluftleitungen auch in Industriebetrieben Anwendung bei langwährenden, gesundheitsschädlichen Arbeiten, z. B. bei der homogenen Verbleiung oder beim Lackspritzen.

Man unterscheidet Saug- und Druckschlauchgeräte. Als Beispiel für erstere s. Abb. 120. Hier wird die Frischluft durch die Kraft der Lungen angesaugt und durch ein Ausatmungsventil abgestoßen. Da die Einatmung nicht zu sehr erschwert werden darf, ist die Schlauchlange und damit der Aktionsradius des Gerätes auf etwa 15 *m* beschränkt.

Bei den Druckgeräten kann der Luftschlauch bei geeigneter Wahl der Kompressionsvorrichtung beliebig verlängert werden. Die ältesten Geräte hatten einen Blasebalg oder eine Handluftpumpe zur Speisung. Man benutzt aber auch die Injektorwirkung einer Sauerstoff- oder Preßluftflasche zum Speisen des Schlauches; in diesem Falle ist die Schlauchlänge auf maximal 200 *m* beschränkt. Die Einschaltung eines Atemsackes zwischen Schraubventil und Schützer kann zur Pufferung der Atemstöße nützlich sein. Für stationäre Betriebe ist der Anschluß an die etwa vorhandene Preßluftleitung vorzuziehen (s. das DEGEA-Gerät Abb. 121). Die Luftzuführung ist am Leibriemen des Arbeiters befestigt; die Speisung wird mit einem einfachen Schraubventil auf schwache Überschußdosierung eingestellt. Der Luftüberschuß blast aus der Maske oder dem Schützer zum Ausatemventil heraus, gegebenenfalls auch an einigen weniger fest aufsitzenden Stellen der Dichtung. Die Maske wird also zweckmäßig nur auf leichten Sitz verpaßt, was manche Annehmlichkeiten mit sich bringt.



Abb. 120. Saug-Frischluft-Gerät des DRÄGERWERKS, Lübeck.

Eine Sandstrahlarbeiterhaube mit Preßluftanschluß s. S. 191. Über eine sehr praktische Anwendung der Preßschlauchatmung bei Gummischutzanzügen, die den gesamten Körper samt Kopf umschließen, siehe A. HOPMANN (*I. G.*), Ztrbl. f. Gewerbehygiene u. Unfallverhütung **17**, 12–14 [1930].



Abb. 121. DEGEA-Atemschutzgerät mit Druckluftzuführung.

c) Sauerstoffgeräte. Sie gehören fast sämtlich der Gruppe der geschlossenen Geräte an. Die wenigen Geräte ohne Regeneration der Atemluft (O. R.) kann man als halbgeschlossene Geräte bezeichnen. Die Atmungsorgane des Trägers und die Luftwege des Gerätes bilden bei den geschlossenen Geräten ein gegen die Außenatmosphäre fast abgeschlossenes System. Das im Anfang der Benutzung in den Atemorganen und den Luftwegen des Gerätes vorhandene Luftquantum muß somit ständig „regeneriert", d. h. von Kohlensäure und Wasserdampf befreit und zum Ersatz des verbrauchten Sauerstoffes mit reinem Sauerstoff angestärkt werden. Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureerzeugung des Menschen in der Zeiteinheit hängen in erheblichem Maße vom Körperbau und Ernährungszustande ab, vor allem aber von der jeweiligen mechanischen Arbeitsleistung des Geräteträgers. Der Mensch atmet in der Ruhe rund 500 *l* Luft in 1^{h} ein und aus. Da von den fast 21 % Sauerstoff der Luft nur $^{1}/_{5}$ von der Lunge aufgenommen wird, ist der Ruhesauerstoffbedarf etwa 25 *l* in 1^{h} oder 0,4 *l* in 1′. Diese Zufuhr kann sich bei extremer Arbeit auf das 10fache und darüber erhöhen. Maximale Bedarfszahlen kommen natürlich nur für kurze Zeitintervalle in Betracht, da Höchstleistungen nicht für die Dauer aufrechterhalten werden können.

Für Bemessung des Sauerstoffvorrates, der einem bestimmten Geräte beizugeben ist, sind demgemäß entscheidend die vorgesehene Benutzungsdauer (Halbstunden-

gerät, Einstundengerät [Kleingerät], Zweistunden- [Groß-] Gerät) und die Art der zu leistenden Arbeit. Im allgemeinen rechnet man für ein Halbstundengerät 60—70 *l*, für das Einstundengerät 120—150 *l*. Für die im Bergbau zugelassenen Zweistundengeräte gelten in Preußen besondere „Richtlinien", die vom Ausschuß für das Grubenrettungswesen in Preußen erlassen wurden; die Richtlinien sehen 300 *l* Sauerstoff für 2 h vor.

Während die Beseitigung der Kohlensäure (auf wenige Zehntelprozent, maximal 2,5 %, vgl. Richtlinien) in der Atemluft fast allgemein durch große Filterbüchsen mit Ätznatronkörnern (Alkalipatronen) erfolgt, hat man für die Sicherstellung des Sauerstoffbedarfes 3 recht verschiedene Wege beschritten: α) Verwendung von komprimiertem Sauerstoff in Druckflaschen aus Stahl oder Leichtmetall; β) Verwendung von verflüssigtem Sauerstoff; γ) Entwicklung von Sauerstoff aus Chemikalien („chemische Sauerstoffgeräte").

α) Sauerstoffgeräte mit komprimiertem Sauerstoff. Die Entwicklung dieser Geräte reicht bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurück. Ihr Grundtyp wurde im Jahre 1853 durch SCHWANN (Lüttich) in dem Aerophor geschaffen. Das Gerät zeigt bereits die Merkmale der späteren Sauerstoffgeräte mit Regeneration: Mundstück mit Ventilsteuerung, Druckflasche für Sauerstoff mit Manometer, alkalische Regenerationspatrone zur Bindung des Kohlendioxyds und einen Ausgleichssack zur Aufnahme der ausgeatmeten Luft (Gegenlunge).

Eine bemerkenswerte, aber inzwischen wieder aufgegebene Etappe in der Entwicklung der Sauerstoffapparate war das Injektorgerät von DRÄGER-GIERSBERG (1901). Hier setzte der den Stahlflaschen mit einer konstanten Dosierung von 2 *l*/Min. durch eine Düse entströmende Sauerstoff die Luft innerhalb des Gerätes mit einer Geschwindigkeit von 16 *l*/Min. in Umlauf (heute werden für Injektorschlauchgeräte 60 *l* gefordert), so daß der Mann unter dem Helm stets ein Gemisch von verbrauchter und regenerierter Luft einatmete.

BERNHARD DRÄGER, Lübeck, der diesen Gerätetyp seit 1904 konstruktiv ausbildete, gab das Injektorprinzip schließlich aus atemphysiologischen Gründen auf. Seine kurz vor dem Kriege auf Anregung des Bergrats TÜBBEN durchgeführte Konstruktion eines injektorfreien Lungenkraftgerätes, des Selbstretters (ein Halbstundengerät vom Gewicht 4½ *kg*), war ein durchschlagender Erfolg. Obwohl er heute durch die Fortentwicklung der Sauerstoffgeräte etwas in den Hintergrund getreten ist[1], sei das Gerät wegen der gewaltigen Verbreitung, die es im Kriege bei den Armeen der Zentralmächte gefunden hat, im folgenden beschrieben: Der Selbstretter DRÄGER-TÜBBEN (Abb. 122) war ein ventilloses Atmungsgerät ausschließlich für Mundatmung. Die Luft ging also auf ein und demselben Wege zwischen Lunge und Atemsack hin und her (Pendelatmung). Die Abb. 122 läßt erkennen das Mundstück *M* mit Nasenklammer *N*, den nicht knickenden Atmungsschlauch *L*, die Kalipatrone *P*, den Atmungssack *A* und den Sauerstoffzylinder *S* mit 60 *l* komprimiertem Sauerstoff. Während des Gebrauchs mußte das Ventil *U* der Sauerstoffflasche von Hand betätigt werden, ein etwas unbequemer Handgriff, der bei allen späteren Konstruktionen vermieden wurde. Der Atmungssack wurde auf der Brust, später auch an der Seite getragen, während die Gegenwart den Rückengeräten den Vorzug gibt.

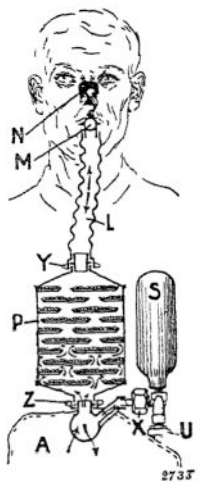


Abb. 122. Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Selbstretters DRÄGER-TÜBBEN.

Die neueste Entwicklung der injektorfreien Lungenkraftgeräte hat wieder zu Anordnungen mit ventilgeschalteter Zirkulation der Atemluft, also zur Aufgabe der Pendelatmung geführt. Auch hat man die Geräte für eine längere Benutzungsdauer, 1 oder 2 h, adjustiert.

Das noch im Kriege eingeführte H.-S.-S.- (Heeres-Sauerstoff-) Gerät von DRÄGER war ein Einstundenapparat mit konstanter O_2-Speisung; durch ein willkürlich zu betätigendes Druckknopfventil, durch sog. „Handzusatz" (das Ventil wird auch als By-pass bezeichnet), konnte man während erhöhter Arbeitsleistungen eine beliebige Zuschußmenge von Sauerstoff entnehmen.

---

[1] In Form des DRÄGER-Fluchtgerätes 1927 (DRÄGER-Hefte Nr. 129, S. 1441, 1928) neuerdings wieder erschienen.

In dem Klein-Gasschutzgerät DRÄGER 1928 (K.-G.) hat das ehemalige H.-S.-S.-Gerät eine für Zwecke der Industrie und Feuerwehr besonders glückliche,



a *b*

Abb. 123 *a* und *b*. Klein-Gasschutzgerat DRAGER 1928

friedensmäßige Form angenommen. Aus Abb. 123 *a* und *b* ist die Gesamtanordnung leicht zu ersehen. Es wird vorzugsweise als Rückengerät und in Kombination mit der Maske getragen. Der Sauerstoffvorrat beträgt 120 *l* bei 150 *Atm.* Anfangspressung. Konstante Sauerstoffdosierung 1,5 *l*/Min. Gesamtgewicht 8,85 *kg*.

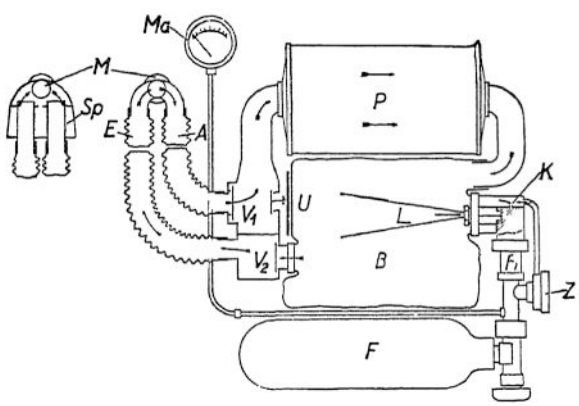


Abb. 124.
Schema des DEGEA-Audos-MR-1-Gerates, Modell 31. *A* Ausatmungsschlauch; *B* Atmungsbeutel, *E* Einatmungsschlauch; *F* Sauerstoffflasche; *K* konstante Dosierung; *L* Steuerhebel (Lungenautomat); *M* Masken- bzw. Mundstuckanschluß; *Ma* Manometer; *P* Alkali-(Regenerations-)Patrone; *R* Reduzierventil; *Sp* Speichelfanger; *Ü* Uberdruckventil; V_1 Ausatemventil; V_2 Einatemventil; *Z* Zuschußknopf.

Bei den Großgeräten wird die konstante Dosierung nach den in Preußen geltenden Richtlinien höher gehalten, meist auf 2,1 – 2,3 *l*/Min., in minimo auf 2,0 *l*.

Lungenautomatische Geräte. Die konstante Sauerstoffdosierung soll dem Benutzer die häufige Betätigung des Ventils ersparen. Nur im Augenblick von Atemkrisen wird das By-pass-Ventil betätigt. Immerhin muß der Mann seine Aufmerksamkeit von Zeit zu Zeit, vor allem aber gerade in den entscheidenden Momenten, dem Gerät zuwenden. Diesem Ubelstande sollen die lungenautomatischen Geräte begegnen. Bei ihnen wird der Sauerstoffzuschuß automatisch oder, richtiger gesagt, durch Wirkung der Atmung ausgelöst. Da bei fortschreitender Erschöpfung des im Gerät kreisenden Luft- oder Sauerstoffquantums ein Zusammensinken des Atemsackes stattfindet, läßt man die Auslösung des Zuschußventils durch die Wand

des Sackes betätigen. Bahnbrechend auf dem Gebiet der lungenautomatischen Geräte[1] war der Audosapparat, der von der HANSEATISCHEN APPARATEBAU-GESELLSCHAFT, Kiel, im Jahre 1920 herausgebracht und inzwischen von der AUER-GESELLSCHAFT übernommen und verbessert wurde.

Das Prinzip des Gerates ist aus der schematischen Abb. 124, nach Die Gasmaske **1931**, 28, zu ersehen, der neueste Typ aus Abb. 125. Im Atemsack *B* sind 2 Hebel *L* untergebracht, die normalerweise durch Federspannung eine gespreizte Stellung einnehmen. Fällt der Atemsack *B* infolge Sauerstoffmangels während der Einatmungsperiode zusammen, so drückt die Sackwand auf die rahmenartige Auflagefläche der Hebel *L* und bewirkt damit Öffnung des Sauerstoffventils. Neben der automatischen Speisung des Sauerstoffs ist ein konstanter Zufluß von 1,5 *l*/Min. vorgesehen.

Um einer Stickstoffanhäufung zu begegnen, ist ein Spülventil *Ü* angebracht, das ständig kleine Mengen der kreisenden Luft ins Freie entläßt. Bei den nicht lungenautomatischen Geräten begnügt man sich im allgemeinen mit einem Uberdruckventil, das nur zu Zeiten der Überdosierung wirkt und dann ebenfalls angehauften Stickstoff aus dem System entfernt.

Auch das DRÄGER-KG-Gerät (s. S. 202) ist neuerdings mit lungenautomatischer Dosierung versehen worden (KG-Gerät, Modell 1931).



Abb. 125. Neuester Typ des Audosgerätes der DEGEA, Deckel abgehoben. Im Gebrauch ist das Gerät vollkommen gekapselt.

Der Reinheitsgrad des Preßsauerstoffs soll zumindest 98% betragen; in besonderen Fällen sind sogar 99,8% verlangt.

Das relativ hohe Gewicht der Sauerstoffgeräte ist zu einem nicht geringen Anteil den stählernen Druckflaschen zuzuschreiben Dies erhellt aus folgender Tabelle, aus der auch der bedauerlich kleine Anteil der Nutzlast am Gesamtgewicht zu ersehen ist:

Rauminhalt *l*	0,8	1,3	2,0
Gewicht der Flasche *kg* . . .	2,5	3,2	4,3
Gewicht des O_2-Inhalts *kg* . . .	0,17	0,27	0,42
Prozent Nutzlast	6,8	8,4	9,8

Angesichts dieser Verhaltnisse bedeutet es einen großen Fortschritt, daß neuerdings[2] Flaschen aus Leichtmetall (Lautal), d. i. Aluminium mit 4% *Cu* und 2% *Si*, zum Gebrauch zugelassen werden. Das Gewicht beträgt für Flaschen von

l Inhalt	0,80	1,34	2,00
aus Stahl	2,5	3,2	4,3 *kg*
aus Lautal	1,35	1,85	2,65 *kg*

Leider ist der Preis der Lautalflaschen noch verhältnismäßig hoch.

Normblattentwürfe für Stahlflaschen bis 3 *l* Inhalt und Ventile (mit Schutzrohr) sind erschienen als Din-Entwurf 1 *E*, 3171 und 3175.

Wesentlich älter als die Bestrebungen nach Erleichterung der Gasflaschen sind die Bemühungen, sie vollständig überflüssig zu machen. In diesem Zusammenhange sind die Geräte mit flüssigem Sauerstoff und mit Sauerstoffentwicklung auf chemischem Wege zu erwähnen.

β) Geräte mit flüssigem Sauerstoff. Der Anwendungsbereich ist begrenzt, da der Sauerstoffvorrat nur einige Zeit ohne allzu großen Verdampfungsverlust gespeichert werden kann. Eine ortsfeste Luftverflüssigungsanlage oder zumindest ein großer Speicherbehälter müssen in der Nähe verfügbar sein. Der Aerolith der HANSEATISCHEN APPARATEBAUGESELLSCHAFT ist ein Vorkriegsgerät dieses Typs. Ein

---

[1] Als Vorläufer sind Konstruktionen von GARFORTHS 1907 und GIBBS 1917 zu nennen.

[2] Erlaß des Preuß Min. f. Handel u. Gewerbe vom 21. Februar 1929; s. auch A. CHRISTENSEN, DRÄGER-Hefte, Gasschutz-Mitteilungen 1929, S. 27–33.

DRÄGER-Gerät unter der Bezeichnung Drägerolith wurde 1920 der Öffentlichkeit übergeben (*Chem.-Ztg.* **1921**, 144); bei ihm diente die warme Ausatmungsluft zur Verdampfung des in einer porösen Füllmasse aufgesaugten Sauerstoffs.

Das eigentliche Anwendungsgebiet dieser Geräte ist der Kriegsfliegerdienst. Hier bedeutet die Stahlflasche mit komprimiertem Sauerstoff im Beschußfalle eine wesentliche Splittergefahr. Speziell für den Fliegerdienst bestimmt ist der Apparat der HEYLANDT-GES. F. APPARATEBAU M. B. H., Berlin-Mariendorf. Abb. 126 erläutert die Wirkung der Einrichtung.

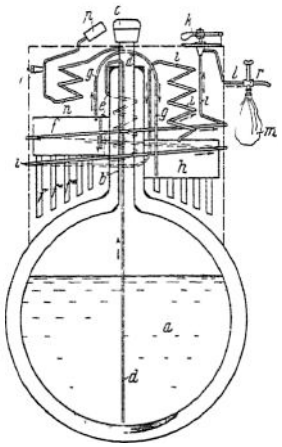


Abb 126. Gerät mit flüssigem Sauerstoff der HEYLANDT-GES. F. APPARATEBAU, Berlin-Mariendorf.

In der doppelwandigen Metallvakuumflasche befindet sich der flüssige Sauerstoff *a*. Das innere Kugelgefäß *b* ist oben mit einer Kappe *c* verschlossen. Der Sauerstoff wird siphonartig durch das Steigrohr *d* in die Höhe gedrückt und verdampft in den Vergaserräumen *f* und *h* mit den Wärmeaustauschrohren *f'* und *f''* u. s. w. Über Spiralrohrleitungen *i*, die zur weiteren Erwärmung dienen, gelangt der Sauerstoff zum Spezialventil *k* und zum Atemsack *m*, an den die Atemleitung für 1 oder 2 Personen angeschlossen wird. Die Ausatmung erfolgt wie bei Wiederbelebungsapparaten ins Freie; eine Regeneration der Luft findet also nicht statt. Durch Regelung des Ventils *k* wird der Apparat beim Abflug auf eine gewisse Sauerstoffabgabe eingestellt. Mit steigender Höhe des Flugzeugs wächst die Sauerstoffabgabe und geht beim Fallen wieder automatisch zurück, wie dies den praktischen Bedürfnissen des Flugdienstes entspricht.

γ) Geräte mit chemischer Sauerstoffentwicklung. Hier sind zwei grundsätzlich verschiedene Prinzipien zu unterscheiden: 1. Sauerstoffentwicklung durch die Ausatmungsgase, 2. Sauerstoffentwicklung durch von der Ausatmung unabhängige Vorgänge.

1. Sauerstoffentwicklung durch die Ausatmungsgase. Superoxydgeräte. M. BAMBERGER und F. BÖCK (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1426 [1904]) suchten als erste die Einwirkung der Ausatmungsprodukte, Kohlendioxyd und Wasserdampf, auf die Alkalisuperoxyde zur Luftregeneration im geschlossenen Atemgeräte zu verwenden. Die in Betracht kommenden Reaktionen kann man mit einiger Annäherung, wie folgt, darstellen:

$$\underset{\text{I}a}{2\,Na_2O_2 + 2\,H_2O = 4\,NaOH + O_2}; \qquad \underset{\text{I}b}{4\,NaOH + 2\,CO_2 = 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O};$$

$$\underset{\text{II}}{2\,Na_2O_2 + 2\,CO_2 = 2\,Na_2CO_3 + O_2}.$$

Eine mit Natriumsuperoxyd gefüllte Regenerationspatrone vereinigt also in sich die Funktion der Alkalipatrone und der Sauerstoffflasche. Reichlichere Sauerstoffentwicklung gewährt das Kaliumnatriumsuperoxyd.

Der Pneumatogen-Apparat von BAMBERGER und BÖCK, der nach diesem Prinzip arbeitete, hat die auf ihn gesetzten Hoffnungen nicht erfüllt, und auch die zahlreichen späteren Konstruktionen (Drägerogen-Geräte [DRÄGER] und Proxylen-[HANSEATISCHE APPARATEBAU-GES.]) konnten trotz umfangreicher wissenschaftlicher und praktischer Arbeiten nicht den billigerweise zu stellenden Anforderungen genügen. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag in der Anpassung der Superoxydpräparate an den speziellen Verwendungszweck. Seitens der AUER-GES. (vorübergehend vertreten durch die GES. FÜR VERWERTUNG CHEM. PROD. M. B. H.) und der *Scheideanstalt* wurden zahlreiche Patente genommen, die eine Sensibilisierung der Präparate anstreben. Kupfer- und Manganzusätze sowie partielle Hydratisierung (meist mit etwa 6% Wasser) geben den Präparaten in der Tat eine höhere Aktivität gegenüber den Ausatmungsgasen; auch erwies sich die poröse Form des Superoxydkornes als bedeutungsvoll. Störend blieb jedoch bei den bisher bekanntgewordenen Präparaten noch immer das langsame Anspringen der Masse; man mußte einige Minuten bei minimaler Arbeitsleistung „anatmen", sofern dem Gerät nicht eine kleine Sauerstoffzusatzflasche (Drägerogen-Modell 1928) oder eine willkürlich auslösbare Sauerstoffpatrone chemischer Art beigegeben war. Außerdem haftet aber diesen Geräten der

grundsätzliche Fehler an, daß den Schwankungen im Sauerstoffverbrauch, wie sie bei wechselnder Arbeit und bei psychischen Erregungen eintreten, nicht oder zu spät entsprochen wird. Schon die physiologische CO_2-Abgabe erfolgt später, oft sogar viel später als das gesteigerte Sauerstoffbedürfnis. Eine kritische Darstellung dieser ziemlich verwickelten Verhältnisse s. bei STAMPE, DRÄGER-Heft 1929, Nr. 139, S. 1616. Die neuere Literatur des Gegenstandes s. STAMPE und HORN, DRÄGER-Heft 1930, Nr. 148, S. 1815, über Prüfung von Superoxydgeräten: dieselben Autoren, *Chem.-Ztg.* **42**, 776 [1929].

Erfolge sind von der Luftregeneration mit Superoxyden sicher beim kollektiven Gasschutz zu erwarten, beispielsweise bei der Lufterneuerung in U-Booten.

Nach Mitteilungen der *Scheideanstalt* ist es ihr neuerdings gelungen, die Herstellung der Präparate so zu verbessern, daß ihre Verwendung auch für den individuellen Atemschutz sichergestellt ist. Während bei den älteren Erzeugnissen der *Scheideanstalt* (Alt-Proxylith) die Hydratisierung an gekörntem Material, also nur oberflächlich erfolgte, wird beim Neu-Proxylith das Wasser dem feingepulverten Superoxyd in sehr schonender Weise, sei es als Dihydrat, $Na_2O_2 \cdot 2\,H_2O$, oder Dampf einverleibt, und das bereits hydratisierte Präparat brikettiert und gekörnt. Einen Vorläufer dieses Verfahrens s. *D. R. P.* 305 066, insbesondere Anspruch 4 (CLEMENTE, AUER [1916]). Die in der einen oder anderen Weise mit einem Brutto-Wassergehalt von $^1/_3 - {}^3/_4$ *Mol.* H_2O per 1 *Mol.* Na_2O_2 versehenen Erzeugnisse werden durch Erwärmen auf 50—120° in völlig lager- und temperaturbeständige Massen übergeführt (*E. P.* 280 554, 305 101, 319 393, 320 985; *Schwz. P.* 134 784, 141 234, 142 021; *F. P.* 645 275, 672 272 [*Scheideanstalt*]). Neuzeitliche Proxylith-Geräte sind bereits auf einer Anzahl von Kauffahrteischiffen der HAPAG und des NORDDEUTSCHEN LLOYD im Gebrauch. Vgl. auch den Abschnitt „Natriumsuperoxyd", Bd. **VIII**, 92.

Die Geschwindigkeit des Anspringens wird noch bedeutend gesteigert, wenn man nach einem Vorschlage der AUER-GES. (*Ö. P. a.* 117 229 [1929], deutsche Priorität vom 7. November 1928) in den Kreislauf des Sauerstoffgerätes eine kleine CO_2-Patrone (TIMNER-Kapsel) einschaltet, die auf Druckbetätigung einmalig 4 *l* CO_2 abgibt. Kreislaufgeräte mit TIMNER-Kapsel und Neu-Proxylith-Patronen sollen in naher Zukunft dem Verkehr übergeben werden.

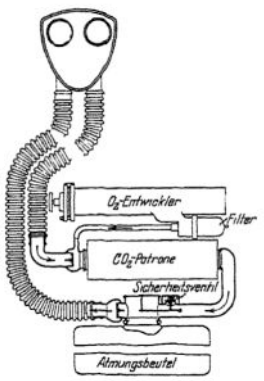


Abb. 127. Schaltungsschema des Einstunden-Naszogen-Gastauchers der INHABAD G. M. B. H., Berlin.

2. Sauerstoffentwicklung durch von der Ausatmung unabhängige Vorgänge. Das Naszogen-Gerät, das die INHABAD G. M. B. H., Berlin, im Jahre 1929 herausgebracht hat, soll die erwähnten prinzipiellen Mängel der Superoxydgeräte ausschalten. Zur Sauerstofferzeugung dient hier die Zersetzung eines speziell zusammengesetzten, brikettartig geformten Chlorat-Perchlorat-Körpers (*D. P. a.* J. 38341 Kl. 12 i 14 und *E. P.* 341 975 [1929]). Durch Beimengung von Katalysatoren, z. B. Kobaltoxyd, und von reduzierenden Metallpulvern ist die Zersetzungstemperatur des Chlorats auf 300° herabgedrückt. Nach lokaler Erwärmung durch Schlaginitiierung pflanzt sich die Reaktion in dem stabförmigen Körper mit einer konstanten Sauerstoffentwicklung von 2,5 *l*/Min. fort. Eine etwas stärkere O_2-Entbindung im Anfang hilft über die Anatmungsperiode hinweg. Für körperliche Spitzenleistungen bietet dank reichlicher Dauerdosierung der Inhalt des geräumigen Atemsackes (5—7 *l*) eine ausreichende Reserve. Die Wirkungsweise des Gerätes ist ohne weiteres aus Abb. 127 zu entnehmen. Vgl. auch A. HLOCH, *Ztschr. angew. Chem.* **43**, 732 [1930].

Über die praktische Bewährung der Naszogengeräte, die neuerdings in verschiedenen Ausführungsformen hergestellt werden, ist in Anbetracht der kurzen Zeit, die sie im Verkehr sind, wenig bekannt geworden. Sicher liegt hier eine beachtliche Idee für den Atemschutz vor. Der Vorteil der Chloratpatrone ist in ihrer

bequemen Lagerung, Haltbarkeit und durchaus automatischen Zersetzung nach einmal erfolgter Initiierung zu sehen. Andererseits schwelt das einmal in Gang gesetzte Brikett ohne Rücksicht auf geringeren O_2-Bedarf oder eine Unterbrechung der Geräteatmung zu Ende. Das Anwendungsgebiet ist also besonders dort zu suchen, wo mit Benutzung der Geräte von bestimmter Dauer (z. B. bei Höhenflügen, langwährenden Bergungsarbeiten u. dgl.) zu rechnen ist und auf geringes Gewicht der O_2-Munition Wert gelegt wird. Ein Halbstundenbrikett (80 *l* O_2) wiegt 500 *g*, ein Einstundenbrikett (150 *l* O_2) 800 *g*, ein Zweistundenbrikett (320 *l* O_2) 1,6 *kg*. Die bevorstehende Erschöpfung des Briketts wird durch ein Reizsignal (Camphergeruch) angezeigt. Die Briketts sind beschußsicher, was für den Kriegsdienst von Bedeutung ist.

Die O_2-Entwicklung aus Chlorat-Briketts ist an sich nicht neu (vgl. *D. R. P.* 184 268 [1904], 223 246 [1906], 194 327 [1906], 243 367 [1909], 247 093 [1909], 259 575 [1912], 244 839 [1910]); doch scheint es in der Anordnung des Naszogen-Gerätes erstmalig gelungen zu sein, auf diesem Wege einen für Atmungszwecke von Chlor und Chloroxyden hinreichend freien Sauerstoff zu erhalten.

C. Wahl des Gerätetyps.

Bei der Auswahl von Atemschutzgeräten für industrielle Zwecke wird häufig von der Betriebsleitung oder den Aufsichtsorganen die Art der abzuwehrenden Schädigung an erster Stelle in Rücksicht gezogen. Sehen wir von dem verhältnismäßig seltenen Falle ausgesprochenen Sauerstoffmangels ab, so ist dies unzweckmäßig, da man ja heutzutage praktisch alle Stoffe ebensogut durch Filtermasken wie mit Sauerstoffapparaten oder Frischluftgeräten abwehren kann. Entscheidend ist dagegen, welche Aufgaben dem mit Schutzgerät ausgerüsteten Manne zugedacht sind und unter welchen örtlichen Bedingungen er sie zu leisten hat. Damit ergibt sich sofort eine scharfe Trennung zwischen kurzen Zugriffen und Notstandsarbeiten (Schließen eines Ventils, Lüftung von Gaskammern), längeren, aber zeitlich begrenzten Reparaturen und Rettungsarbeiten (Dichtung einer Packung, Bergung Vergifteter, Feuerwehrdienst) und endlich dem vielstündigen, regelmäßig wiederkehrenden Dauerdienst unter der Maske (homogene Verbleiung, Lackspritzen, Goldleistenbronzierung). Gerade die letztere Alternative stellt den praktischen Gasschutz vor die schwierigste Aufgabe: Der Arbeiter wird unbequeme, die Arbeit erschwerende Geräte immer nur unwillig und nur so lange tragen, wie er unter Aufsicht steht. Verhältnismäßig am besten bewährt haben sich bei Dauerarbeiten Frischluftgeräte mit Preßluftzufuhr, weil sie eine widerstandslose Atmung ermöglichen und keinen dichten Sitz der Maske (Gesichts- und Kopfdruck!) erfordern. Grundsätzlich wird man einen Maskentyp wählen, der nur so viel vom Gesicht abdeckt, wie unbedingt erforderlich ist, möglichst also Augen und Kopf frei läßt. In Fällen schwerer, aber zeitlich begrenzter Gefahr hingegen wird der Arbeiter und Rettungsmann bereitwillig auch stärkere Belastungen (Gewicht, Kopfdruck u. s. w.) in Kauf nehmen, wenn er nur dafür die Gewähr voller Sicherheit hat.

Für Rettungsarbeiten, namentlich unter unbekannten Verhältnissen, bleibt der frei tragbare Sauerstoffapparat mit komprimiertem Sauerstoff nach wie vor Standardgerät. Dagegen findet das Filtergerät unter den mannigfaltigsten Bedingungen der Industrie, unter denen ein oder mehrere bestimmte Giftgase gelegentlich in störendem oder gefährlichem Maße auftreten, reiche Anwendung. Seine überaus einfache Wartung und Handhabung, die Möglichkeit schnellster Ingebrauchnahme, der sparsame Chemikalverbrauch bei schwach gifthaltiger Luft geben ihm in zahllosen Fällen einen Vorsprung vor dem schweren Sauerstoffgerät. Fälle von ausgesprochenem Luftmangel, die die Anwendung von Atemfiltern ausschließen (Gase in Brunnenschächten, Kanälen, Gärungskellern u. s. w.), sind verhältnismäßig selten. (Über die Zusammensetzung von Rauchgasen bei Bränden s. Rumpf, *Ztrbl.*

Gew. Hyg. **17**, 161 [1930].) Es ist verfehlt, den Gebrauch des Sauerstoffgeräts ohne wirklichen Zwang vorzuschreiben, wenn die von ihm erwartete „absolute Sicherheit" nur theoretische Bedeutung hat. Das Sauerstoffgerät bleibt dem wohlorganisierten Rettungs- und Feuerwehrdienst vorbehalten; es erfordert sorgfältige Behandlung und Kontrolle des Füllungszustandes, ständige Übung im Gebrauch, geeignete Aufbewahrungsstellen. Oft wird in der Praxis die einfache Handhabung des Filtergerätes der späteren Einführung von Sauerstoffgeräten für extreme Fälle den Weg ebnen, wenn erst einmal das genügende Verständnis für die Erfordernisse des Gasschutzes geschaffen ist.

D. Organisation des industriellen Gasdienstes.

Der richtigen Auswahl der Geräte muß eine sachgemäße Verpassung und Instandhaltung sowie die praktische Unterweisung der Benutzer folgen. Andernfalls bleiben die gemachten Aufwendungen nutzlos. Bei größeren Werken wird man diese Aufgabe der Leitung des Feuerwehr- oder Unfalldienstes zuweisen, für deren Mannschaften ja die sichere Handhabung von Masken, Sauerstoffgeräten und Wiederbelebungsapparaten besondere Bedeutung hat. In kurzen Zeitabständen sind die Geräte hinsichtlich ihrer sachgemäßen Aufbewahrung zu kontrollieren; auf äußerlich wahrnehmbare Schäden, Dichtigkeit des Maskenstoffes und Unversehrtheit der Bänderung ist zu achten, für rechtzeitige Auswechslung der Masken, vor allem der Filter, zu sorgen. Bei Sauerstoffgeräten ist der Füllungszustand der Gasflaschen, deren Ventile nicht immer dicht schließen, und die Unversehrtheit der Alkalipatronen festzustellen. Bei Filtergeräten wird oft seitens der Benutzer der Auswahl des Filters viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt und trotz wechselnder Arbeit und veränderter Gefahr der „bisher gut bewährte" Einsatz weiter benutzt. Wo irgend möglich, ist für Verpassung der Masken und Übungszwecke ein Gasraum vorzusehen. Im übrigen sei auf die umfangreiche Literatur betreffend Organisation des Gasschutzwesens verwiesen.

E. Prüfung und Beurteilung.

Während sich der Anwender der Geräte im allgemeinen auf den subjektiven Versuch im Gasraum und einige einfache Kontrollen beschränken muß, hat sich im Kreise der Konstrukteure und Hersteller, vor allem aber auch bei den Militärverwaltungen ein ganzes Prüfsystem entwickelt, das einerseits die technische Solidität und Leistung des Gerätes, andererseits aber auch seine atem- und arbeitsphysiologischen Wirkungen auf den Träger erfassen soll.

Die Dichtigkeit wird bei Sauerstoffgeräten in bekannter Weise durch Konstanz eines geringen Überdruckes bei Absperrung der Gasflasche sichergestellt. Bei Masken, Schläuchen u. s. w. Prüfung durch Einblasen von Rauch oder Wasser mit schwach ammoniakhaltiger Luft unter leichtem Überdruck; ein aufgelegter feuchter Lappen mit sehr verdünnter Phenolphthaleinlösung zeigt durch punktweise Rötung jede Undichtigkeit an (Methode ist etwas zu empfindlich!).

Von atemphysiologischer Bedeutung ist der Totraum des Gerätes, d. h. die Gesamtheit derjenigen Räume einschließlich des Raumes zwischen Maske und Gesicht, aus denen bereits einmal ausgeatmete Luft erneut eingeatmet wird. Die rein geometrische Auswertung dieser Räume kann praktisch zu hohe Werte liefern, da manche Winkel, z. B. im Augenteil der Maske, beim Hin- und Hergang der Atmung nicht oder nur unvollständig durchspült werden. Zur Messung des Totraumes kann man den Raum zwischen Gesicht und Maske mit Flüssigkeit ausgießen. Die Fortschritte, die hinsichtlich der Einschränkung des Totraumes in den letzten Jahren durch den Einbau von Innenmasken erzielt wurden, zeigt die nachstehende Übersicht nach STELZNER, DRÄGER-Heft Nr. 127, S. 1412 [1928]:

Gerät	Vollmaske + Einsatz	Vollmaske mit Innenmaske + Einsatz	Mundstück + Einsatz
cm^3	500 + 195 = 695	65 + 195 = 260	15 + 195 = 210

Das Gesichtsfeld wird mit dem sog. Apertometer, s. FRIES und WEST (Literatur), gemessen. Die Beobachtungsperson gibt an, welche äußersten Punkte der vor ihr stehenden Kugelinnenfläche eben noch am Rande des Gesichtsfeldes zu sehen sind. Die sehr bedeutenden Fortschritte der Nachkriegszeit zeigen Messungen von V. ETTEL (Vojensko-Technické Zprávy, **4**, 5 [1927], Praha II; vgl. auch STELZNER, DRÄGER-Heft Nr. 127, S. 1416 [1928]). Totraum und Apertur sind vom Kopfbau des Geräteträgers und der Stellung seiner Augen etwas abhängig.

Atemfilter und Regenerationspatrone sollen der Atmung einen möglichst geringen Widerstand (Atemwiderstand) entgegensetzen. Zur objektiven Messung werden Luftströme konstanter Geschwindigkeit durch ein Filter geschickt oder gesaugt und der Über- bzw. Unterdruck vor dem Filter in *mm* Wassersäule gegenüber der äußeren Atmosphäre gemessen (Durchflußwiderstand). Die vielfach in der Literatur vorkommenden Angaben über Atem- und Durchflußwiderstände ohne Erwähnung der speziellen Belastung der Filterfläche sind undefiniert und daher wertlos. Beim deutschen Heeresatemeinsatz von etwa 64 cm^2 freier Fläche wurden bei 30 *l* pro 1′ Durchflußwiderstände von 3–8 *mm* gemessen. Besser ist es, die Durchflußwiderstands-Charakteristik bei wechselnder Luftgeschwindigkeit (etwa 5 *l* bis 100 *l* pro 1′ für 64 cm^2) aufzunehmen. Ähnlich ist der Widerstand der Ventile zu prüfen, doch ist bei ihnen auch der Einfluß ihrer Lage gegen die Horizontale zu variieren und daneben ihre Dichtigkeit und ihr Öffnungswiderstand im trockenen und im feuchten Zustande zu messen.

Um die Schematisierung der wirklichen Atmung, die bei der Messung des Durchflußwiderstandes erfolgt, etwas abzuschwächen, hat man Atmungsapparate konstruiert, die hin und her pulsierende Luftströme erzeugen („künstliche Lunge"), s. z. B. DRÄGER-Heft 1930, Nr. 146, S. 1776.

Zur chemischen Bewertung der Filter und Regenerationspatronen werden künstliche Luftströme unter Zusatz von Gift- oder Reizstoffen bzw. Kohlendioxyd und Wasserdampf durch die Büchse geschickt und festgestellt, nach welcher Zeit (Resistenzzeit, service time) wahrnehmbare oder schädliche Mengen der Fremdgase durchtreten. Ist die Konzentration c des Prüfgases und die Geschwindigkeit v in l pro Minute des Luftstromes bekannt, so kann man die Menge m der nach Ablauf der Resistenzzeit t Minuten aufgenommene Giftmenge berechnen gemäß der Formel $m = c \cdot v \cdot t$. Für die praktische Benutzung des Einsatzes ist es innerhalb gewisser Grenzen annähernd belanglos, ob diese Menge rasch oder nur allmählich aufgenommen wird. Die Methodik zur Erzeugung von Luftströmen mit konstanter Beimengung geringer Giftstoffmengen ist neuerdings im Laboratorium des *I. G.*-Werkes Oppau von KUSS (Ztrbl. f. Gewerbehygiene **18**, 95 [1931]) sehr verbessert worden. Für die quantitative Beurteilung von Filtern, die zur Abfangung von feinen Flüssigkeitsnebeln dienen, hat KOBRAK (*Ztschr. Hygiene* **68**, 157 [1911]) eine subjektive Methode angegeben, die sich der Versprühung einer Bakteriensuspension bedient. Das Verfahren ist von SCHABLOWSKI (ebenda **68**, 169 ff. [1911]) für staubförmige Teilchen anorganischer Art umgestaltet worden. Die objektive Prüfung gegenüber hochdispersen Nebeln erfordert ultramikroskopische Auszählung der passierenden Teilchen oder Anwendung des Stufenphotometers von ZEISS zur nephelometrischen Messung (G. STAMPE, Ztschr. f. Instrumentenkunde, Bd. **51**, 400 [1931]).

Bei Sauerstoffgeräten wird im subjektiven Versuch die Luft im Atemsack während der Arbeitsdauer und bei verschiedenen Arbeitsbedingungen auf O_2- und CO_2-Gehalt geprüft und die Temperatur der Einatmungsluft gemessen.

Literatur: Zum näheren Studium sei in erster Reihe verwiesen auf: DRÄGER-Hefte, Periodische Mitteilungen des DRÄGERWERKS, Lübeck, und Die Gasmaske, Zeitschrift für Atemschutz, herausgegeben von der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHT-AUER-GESELLSCHAFT, Berlin, seit 1929. In beiden Zeitschriften finden sich nicht nur Beschreibungen der Geräte der genannten Firmen, sondern auch wertvolle wissenschaftliche Beiträge über Erprobung und Gebrauch der Geräte, ferner über Wiederbelebungsapparate, Narkosegeräte, Masken für therapeutische Zwecke, Tauchergeräte u. s. w., die in obigem Abschnitte nicht behandelt werden. – W. HAASE-LAMPE, Sauerstoff-Rettungswesen und Gasschutz. Bd. I und II, Gerätebau und Organisation bis 1923; Bd. III (erschienen 1929), Gerätebau und Organisation seit 1926, Rahtgens G. m. b. H., Lübeck. – G. RYBA, Die lungenautomatischen Gastauchgeräte sowie der lungenautomatische Sauerstoff-Wiederbeleber, System „Audos". Verlags-Buchdruckerei „Union", Teplitz-Schönau. – H. PICK, Abschnitt „Die Gasabwehrmittel" in SCHWARTES „Die Technik im Weltkriege", S. 293–302, Berlin 1920. – J. MEYER, „Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe", II. Autlage, Leipzig 1926. – R. HANSLIAN, „Der chemische Krieg", II. Auflage, Berlin 1927. – Richtlinien für die Zulassung von Gasschutzgeräten im Bergbau. Vom Ausschuß für das Grubenrettungswesen in Preußen; abgedruckt in „Der Kompaß", amtliches Organ der Knappschafts-Berufsgenossenschaft für das Deutsche Reich, Nr. 23, vom 5. Dezember 1925, Berlin. Vgl. auch HAASE-LAMPE, Bd. III, S. 152–158. – A. A. FRIES und C. J. WEST, „Chemical Warfare", London 1921. Enthält eine ausführliche Beschreibung aller im Kriege benutzten Gasmasken. – FLURY und ZERNIK, Schädliche Gase. Berlin 1931. – C. CHLOPIN, „Grundlagen des Gasschutzes", nach dem russischen Original bearbeitet von R. HANSLIAN, Verlag der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. München 1928. – RUMPF, „Die Industrie-Gasmaske". Zentralblatt für Gewerbe-Hygiene und Unfall-Verhütung, Bd. 14, S. 207 [1927] (Sonderheft). – Eine umfangreiche Liste ausländischer Arbeiterschutzgeräte s. „Revue Mensuelle de l'Union des Industries Métallurgiques et Minières", 1930, S. 131 f. *H. Pick.*

Schwarz für Öllack (*I. G.*), Nigrosin enthaltender Farbstoff für Leder. *Ristenpart.*

Schwarzfarben s. Erdfarben, Bd. **IV**, 481, und Kohlenstoff, Bd. **VI**, 628 ff.

Schwarzpulver s. Explosivstoffe, Bd. **V**, 738.

Schwefel, *S*, Atomgewicht 32,065, Ordnungszahl 16, tritt gleich dem verwandten Selen und Tellur in verschiedenen Modifikationen auf, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften charakteristisch unterscheiden. Die Verschiedenheit wird nicht nur durch die verschiedene Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome, sondern auch bei gleicher Atomzahl durch die Anordnungsart der Atome im Molekül bedingt. Zunächst ist zu unterscheiden zwischen dem krystallinen Schwefel $S\lambda$ und dem sog. amorphen $S\mu$.

Der krystalline Schwefel λ kommt selbst wieder in 2 Formen, dem rhombischen $S\alpha$ und dem monoklinen $S\beta$, vor, die im Verhältnis der Enantiotropie stehen, d. h. bei bestimmtem Druck gibt es eine bestimmte Temperatur, unterhalb deren nur rhombischer und oberhalb deren nur monokliner Schwefel beständig ist.

α-Schwefel, die bei gewöhnlicher Temperatur allein beständige Form, ist spröde und von hellgelber Farbe, krystallisiert rhombisch, hat das *spez. Gew.* 2,05–2,07 und eine Härte von 2,5. Die spezifische Wärme beträgt zwischen 0^0 und 100^0 0,771. Der Schwefel leitet Wärme und Elektrizität sehr wenig und wird durch Reiben stark negativ elektrisch. Er ist in Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

100 Tl. Schwefelkohlenstoff lösen bei

−11°	−6°	0°	15°	18,5°	22°	38°	48,5°	55°	
16,54	18,75	23,99	37,15	41,65	46,05	94,57	146,21	181,34	Tl.

In Benzol (bei 25° 1,835 *g*/100), Toluol (1,48 *g*/100), Alkohol, Äther, Chloroform, Phenol, Anilin und Terpentinöl ist er bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich, etwas mehr bei deren *Kp.* Größeres Lösevermögen für Schwefel haben die hydrierten Naphthaline (Tetralin, Dekalin, Hexalin) und gewisse Kohlenwasserstoffe des Urteers.

Zwischen 112 und 119,25° schmilzt Schwefel zu einer öligen, gelblichen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Läßt man diese zum Teil erstarren, durchsticht die erstarrte Kruste und gießt den flüssig gebliebenen Teil aus, so ist der Hohlraum mit Krystallen von monoklinem β-Schwefel ausgekleidet. β-Schwefel bildet dünne, nur schwach gelbliche, monokline Prismen vom *spez. Gew.* 1,957 und ist unter gewöhnlichem Druck oberhalb 95,6° stabil, geht aber unterhalb dieser Temperatur in α-Schwefel über, doch erfolgt diese Umwandlung sehr langsam. Sie kann durch Impfen mit einem Krystall von α-Schwefel oder Reiben beschleunigt werden. Der Umwandlungspunkt von 95,6° erhöht sich für je 1 *Atm.* um 0,05°. Die beim Übergang von β- in α-Schwefel entwickelte Wärmemenge beträgt für 32 *g* Substanz 76,8 *Cal.* nach BRÖNSTED.

Aus der heiß gesättigten Lösung von Schwefel in Terpentinöl oder Benzol erhält man beim raschen Abkühlen eine zweite Form des monoklinen Schwefels in perlmutterglänzenden, schwach gelblichen Blättchen (Schwefel ν von GERNEZ und MUTHMANN, Journ. Phys. [2] **4**, 349 [1885]). Eine weitere Modifikation, auch mit S_ϱ bezeichnet, wird von ENGEL beschrieben (*Compt. rend. Acad. Sciences* **112**, 866 [1891]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **6**, 12 [1891]).

α- und β-Schwefel besteht aus S_8-*Mol.*, wie die Siedepunktserhöhung in Schwefelkohlenstoff und die Gefrierpunktserniedrigung in Bromoform ergibt.

Der amorphe Schwefel $S\mu$ (oft γ-Schwefel genannt) ist ein lockeres Pulver, charakterisiert durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Gießt man hocherhitzten oder frisch destillierten Schwefel in dünnem Strahl in kaltes Wasser, so erhält man sog. plastischen Schwefel als gelb bis braun gefärbte elastische Masse. Sie besteht neben α-Schwefel bis zu 30% aus γ-Schwefel, der durch Behandlung des Produktes mit Schwefelkohlenstoff isoliert werden kann. Diese Modifikation ist auch in dem fein verteilten Schwefel (Schwefelblüte) enthalten, der durch Sublimation, Zersetzung von Thiosulfat, Chlorschwefel, Polysulfiden u. s. w. entsteht. Die Menge des unlöslichen Schwefels, der bei dieser Zersetzung gebildet wird, wird bei Anwesenheit von Luft, Schwefeldioxyd, Salzsäure, Phosphorwasserstoff, Campher, Naphthalin und Jod erhöht, während Alkalien, CO_2 und N_2, besonders aber H_2S und Ammoniak, sie vermindern.

γ-Schwefel geht beim Aufbewahren allmählich von selbst in α-Schwefel über, schneller beim Erwärmen. Aus der Schmelzpunktserniedrigung der Lösung des γ-Schwefels in krystallisiertem Schwefel berechnet man das *Mol.* zu S_5 und S_6.

Geschmolzener Schwefel ist zunächst ganz dünnflüssig und lichtgelb, färbt sich oberhalb von 160° dunkelgelb, wird dann viscos, bei 200° dunkelbraun und zähe wie Harz. Bei weiterer Temperatursteigerung — von etwa 250° ab — verringert sich die Viscosität wieder, so daß bei 400° völlige Dünnflüssigkeit eingetreten ist, die dann bis zum *Kp* bei 444,5° vorhält.

In dem flüssigen Schwefel befinden sich die beiden Modifikationen, der krystalline Schwefel $S\lambda$ und der amorphe Schwefel $S\mu$, in einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht (Dynamische Allotropie). Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht $S\lambda \rightleftarrows S\mu$ nach rechts. Das Gleichgewicht stellt sich meist mit sehr geringer Geschwindigkeit ein, die durch Katalysatoren beeinflußbar ist. Durch diese stetige Änderung des Gleichgewichtes erklärt sich die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften, besonders des *Schmelzp.* Der *Schmelzp.*

des reinen monoklinen $S\lambda$ liegt bei 119,25°. Je nach der thermischen Vorbehandlung — bedingt durch die Höhe und die Dauer des Erhitzens — sind wechselnde Mengen $S\mu$ beigemengt, durch die der *Schmelzp.* erniedrigt wird, doch nicht unter 112°. Mit steigender Temperatur werden die ursprünglichen S_8-Moleküle aufgespalten; beim *Kp* überwiegen S_6-Moleküle, im *S*-Dampf oberhalb 860° existieren fast nur S_2-Moleküle.

Kolloidaler Schwefel entsteht, wenn man langsam Schwefelwasserstoff in in eine möglichst konzentrierte kalte SO_2-Lösung einleitet und mit Kochsalz koaguliert, ferner aus Thiosulfaten beim Behandeln mit Säuren (RAFFO, *Kolloid-Ztschr.* **2**, 358 [1908]). Die Schwefelsole sind hellgelbe Flüssigkeiten; mit zunehmender Teilchengröße werden sie trübe und schließlich milchig weiß. In der Durchsicht sind sie mehr rötlich; es treten auch purpurne bis blaue Töne auf. Auch nach der Dispersionsmethode ist kolloidaler Schwefel dargestellt worden durch Zerreiben von *S* mit Traubenzucker. Dieser ist hydrophob im Gegensatz zu dem durch Fällung dargestellten. Über das unterschiedliche Verhalten gegen Elektrolyte s. FREUNDLICH und SCHOLZ (*Kolloidchem. Beih.* **16**, 234 und 267 [1922]).

Die Schwefelsole können durch Schutzkolloide haltbarer gemacht werden, s. Bd. **VI**, 716. Vorgeschlagen werden hierzu Gelatine, Eiweiß und dessen Abbauprodukte (*Heyden, D. R. P.* 164 664 und 201 371, Sulfidal, früher Sulfoid), Seife und Türkischrotöl (*BASF, D. R. P.* 358 700 und 401 049), Ricinusölsäure (PLAUSONS Forschungsinst., *D. R. P.* 388 022), Leim (THOMSON CHEMICAL COMP., *D. R. P.* 273 761), Zersetzung von Ammoniumpolysulfidlösungen (*I. G., D. R. P.* 431 505).

Man nimmt allgemein an, daß die blaue Farbe des Ultramarins und einiger anderer *S*-haltiger Stoffe von dispersem *S* herrührt (JOS. HOFFMANN, *Kolloid-Ztschr.* **10**, 275 [1912]; v. WEIMARN, ebenda **20**, 278 [1915] und *Kolloidchem. Beih.* **22**, 38 [1926]).

Über die Herstellung von fein verteiltem, aber nicht kolloidalem *S* s. Schwefelblumen S. 227.

Chemisches Verhalten. Schwefel verbindet sich direkt mit fast allen Elementen außer Stickstoff, Jod, den Edelgasen, Gold und Platin. Über die direkte Vereinigung von *S* mit Stickstoff unter dem Einfluß elektrischer Entladungen s. MOLDENHAUER, *B.* **62**, 2390 [1929]. Die Entzündungstemperatur des Schwefels liegt bei ungefähr 250°, in SO_2-haltiger Luft bedeutend höher. Er verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd; in geringer Menge bildet sich hierbei auch Schwefeltrioxyd. In trockenem Sauerstoff und unter erhöhtem Druck (40 *Atm.*) geht fast die Hälfte des *S* in Trioxyd über (W. HEMPEL, *B.* **23**, 1455 [1890]). Fein verteilter Schwefel oxydiert sich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit an der Luft zum Teil zu Schwefelsäure. Auch Salpetersäure, viel schneller Königswasser sowie Salzsäure und Kaliumchlorat oder Brom führen diese Oxydation herbei. *Konz.* Schwefelsäure wirkt in der Kälte kaum auf *S* ein; beim Erhitzen tritt Umsetzung zu Schwefeldioxyd ein: $2\,H_2SO_4 + S = 3\,SO_2 + 2\,H_2O$. Schwefeltrioxyd löst *S* mit grüner oder blauer Farbe zu sog. Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, das wahrscheinlich keine chemische Verbindung darstellt, sondern eine Lösung von amorphem *S* in Schwefeltrioxyd ist. Beim Kochen mit Wasser entwickelt *S* wenig Schwefelwasserstoff. Nach dem *D. R. P.* 352 186 der NITROGEN CORP. setzen sich Schwefeldämpfe und Wasserdampf bei 800° nach der Gleichung $S + 2\,H_2O = SO_2 + 2\,H_2$ um. Ammoniak wird von trockenem Schwefel absorbiert; beim Erhitzen entstehen Ammonsulfid und Stickstoff. Beim Erhitzen von wässerigem Ammoniak mit Schwefel entstehen Ammonpolysulfid und -thiosulfat. In flüssigem Ammoniak löst sich Schwefel zu Sulfammon $[S(NH_3)_3]_2$. Beim Schmelzen von *S* mit Alkalien entstehen Sulfide, Polysulfide und Thiosulfate. Beim Kochen mit wässerigen Lösungen von Alkalien und Erdalkalien bilden sich Polysulfide mit wechselndem Gehalt an Thiosulfat. Die meisten Metalloxyd-Suspensionen werden beim Kochen mit *S* unter Bildung von Sulfid, Thiosulfat und Sulfat zersetzt.

Geschichtliches. Schwefel ist, weil elementar vorkommend und leicht zugänglich, seit den ältesten Zeiten bekannt, so bei den Chinesen, Griechen und Römern. Er diente diesen als Arzneimittel, zum Bleichen und Räuchern. Die Alchimisten des Mittelalters studierten ihn viel als den

Träger der Verbrennung. Zur Zeit der Phlogiston-Theorie wurde er für eine Verbindung von Phlogiston mit einer Säure gehalten. LAVOISIER erkannte ihn als Element; aber noch 1809 hielt ihn G. DAVY für einen ähnlich wie die Harze zusammengesetzten Körper. Zu besonderer Wichtigkeit gelangte er zu Beginn des 12. Jahrhunderts durch die Erfindung des Schießpulvers. Seine technische Bedeutung begann mit der Entwicklung der Schwefelsäureindustrie in der Mitte des 18. Jahrhunderts.

Vorkommen. Schwefel ist auf der Erde weit verbreitet. Nach der Aufstellung von H. S. WASHINGTON ist er am Aufbau des Erdballs mit 0,64% beteiligt. Er kommt im elementaren Zustande als gediegener *S* und in gebundener Form als Sulfid und Sulfat vor, außerdem ist er ein wesentlicher Bestandteil der Eiweißstoffe. Bedeutung für die *S*-Gewinnung haben nur der gediegene Schwefel und die sulfidischen Erze, wie Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies, ferner das (in der Hauptsache pyritische) Vorkommen von *S* in der Kohle. Die Sulfate, besonders Gips oder Anhydrit, Schwerspat und Kieserit, sind weit verbreitet und oft leicht zu gewinnen, doch ist ihre Verarbeitung auf *S* meist unwirtschaftlich.

Gediegener Schwefel kommt hauptsächlich in sedimentären Gesteinsschichten tertiären Alters vor, ferner an Vulkanen, als Absatzprodukt schwefelwasserstoffhaltiger Quellen und in kleineren Mengen als Verwitterungsprodukt sulfidischer Erze.

In Europa ist die wichtigste Fundstätte Sizilien.

Die *S*-Lagerstätten Siziliens liegen ungefähr in der Mitte der Insel. Sie erstrecken sich bis an die Südküste bei Girgenti und östlich bis in die Gegend von Catania. Die Hauptlager sind in den Provinzen Agrigento, Caltanisseta, Enna, Palermo und Catania. Die Vorkommen sind nicht, wie man wegen der Nähe des Ätnas vermuten könnte, vulkanischen Ursprungs, sondern echt sedimentären Charakters. Die *S* führenden Schichten befinden sich eingelagert zwischen Gips, Kalk und Mergel in den Schichten des Obermiocäns. Sie sind oft parallel geschichtet und stark gestört; doch kommen auch Lager von 30–35 *m* Mächtigkeit vor. Der *S*-Gehalt schwankt stark, von etwa 8 bis 40% *S*, er soll im Durchschnitt etwa 24% betragen, seltener treten auch einzelne Nester mit 70–90% *S* auf. Die untere Abbauwürdigkeitsgrenze beträgt 8–10% *S*. Die Frage der Entstehung der Lagerstätten ist umstritten. Meist wird die Ansicht vertreten, daß sie aus Gips durch Reduktion mit Hilfe der auch heute noch nachzuweisenden Bitumina entstanden sind. Daneben wird auch die syngenetische Entstehung verfochten (s. auch *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 1431).

Weitere abbauwürdige Vorkommen sind auf dem italienischen Festlande in den Marken, der Romagna, in Campanien und Calabrien, ebenso in Spanien in den Provinzen Albacete, Murcia, Teruel und Alicante. Auch die *S*-Vorkommen auf dem italienischen Festlande gehören dem Obermiocän an.

Ferner sind *S*-Vorkommen bekannt in Deutschland (bei Staßfurt, in Oberschlesien) und Galizien (Swoszowice), Siebenbürgen (Borgóer Alpen), bei Radoboj in Kroatien, auf der Insel Milo, auf Cypern (Skouriotissa) und Island (Guldbringe Syssel) und in Rußland auf der Krim und bei Kertsch (N. Jahrb. f. Min. **1927**, Ref. B. I, 37). Sie sind alle bei den heutigen Verhältnissen nicht abbauwürdig, und der geringe Abbau, der an einzelnen Stellen, z. B. in Oberschlesien, früher erfolgte, ist längst eingestellt.

In Asien sind Vorkommen bekannt in der Karakorumwüste zwischen Gek Tepe und Chiwa und bei Daghestan zwischen dem Kaspischen Meer und dem Aralsee, über deren beabsichtigte Ausbeutung von russischer Seite oft berichtet wurde (N. Jahrb. f. Mineralogie **1927**, II B. Ref. 318); ferner bei Grosnyj im nördlichen Kaukasus, in Kleinasien bei Mossul, in Mesopotamien, am Roten Meer, in China (Provinz Schansi) und auf Java. Größere Bedeutung haben die *S*-Lagerstätten auf Formosa und in Japan, besonders auf der Insel Hokkaido.

Die japanischen Lager sind vulkanischen Ursprungs. Das wichtigste befindet sich auf der Insel Hokkaido, kleinere Vorkommen befinden sich auf den Hondo- und Kiuschiu-Inseln. Die Erze enthalten gewöhnlich 30 bis 40% *S*, die reichsten bis 90%.

In Afrika sind bisher nur geringe *S*-Vorkommen in Tunis, Algier, Ägypten und Kamerun bekannt geworden.

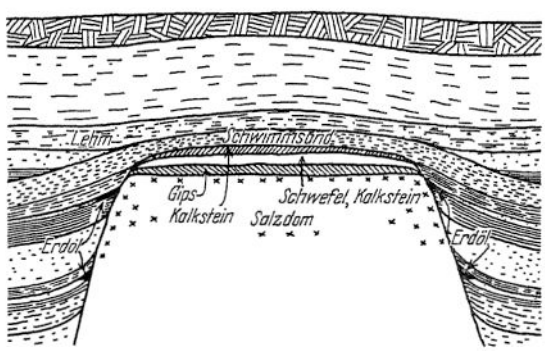


Abb. 128. Schnitt durch ein Schwefellager in Texas.

Nordamerika hat ausgedehnteste Lager in Louisiana und Texas, aus denen z. Z. die bedeutendste *S*-Produktion der Erde erfolgt, ferner in Nevada, in Californien, Utah und Wyoming. Auch in Canada sind Schwefellager gefunden worden. In Texas und Louisiana tritt der *S* an den sog. Salzdomen auf, die in einem etwa 120 *km* breiten Streifen längs des Golfs von Mexiko vorkommen. Bis zu großen Tiefen besteht in diesem Küstenstrich der Untergrund aus lockeren Tonen und Sanden jüngeren geologischen

Alters. In diese ragen aus dem Untergrund steil aufsteigende Salzkerne empor, die sog. Salzdome, die bis etwa 200 *m* unter die Oberfläche reichen und sich oft auch auf der Erdoberfläche durch kleine Bodenerhebungen bemerkbar machen. Die Salzkerne selbst reichen in Tiefen, die noch von keiner Bohrung erreicht wurden. Sie haben einen Durchmesser von einigen 100 bis über 3000 *m*. Ihre Kuppen sind von einer Schicht von Gips, Dolomit oder Kalkstein überlagert, dem sog. „cap rock", u. zw. liegen zunächst auf dem Salz undurchlässige Schichten von Anhydrit, die nach oben in Dolomit- oder Kalksteinschichten übergehen. Zwischen diesen befinden sich die *S* führenden Kalksteinschichten eingelagert (Abb. 128). In den einzelnen Domen schwankt ihre Mächtigkeit von 1 bis 75 *m* und ihr *S*-Gehalt von Spuren bis etwa 50%. An dieselbe geologische Formation ist auch das Vorkommen von Erdöl im Golfgebiet gebunden. Bei einer Ölbohrung wurden auch im Jahre 1869 diese *S*-Lager entdeckt. Die überlagernden Schwimmsandschichten machten zunächst einen Abbau unmöglich. Erst das geniale Verfahren von FRASCH ermöglichte die Ausbeutung. Zurzeit sind über 200 solcher Dome bekannt, doch nur 7 enthalten genügend Schwefel, um die *S*-Gewinnung lohnend zu machen.

In Südamerika besitzt Chile die größten *S*-Lager, meist vulkanischen Ursprungs, ferner sind Vorkommen bekannt in Ecuador, Peru und Argentinien.

In Australien besitzen Neuseeland *S*-Vorkommen, ferner einige Inseln.

Von volkswirtschaftlicher Bedeutung sind besonders die Lager in Sizilien, Texas, Louisiana und Japan. Die chilenischen sollen zu den 4 größten zählen, sind jedoch schwer zugänglich (4000 *m* Höhe!), so daß ein Abbau meist unwirtschaftlich ist. Zu den kleineren Schwefelproduzenten gehören das italienische Festland und Spanien. Eine geringe Produktion von lokaler Bedeutung haben Java und Neuseeland.

Man schätzt die Weltvorräte an Schwefel auf 56—121 Million. *t*. Als die bedeutendsten gelten die Vorkommen in Sizilien und den Vereinigten Staaten von Nordamerika. In Italien sind nach vorsichtiger Schätzung Reserven in Höhe von 25 Million. *t*, nach großzügigeren Schätzungen in Höhe von 84 Million. *t* vorhanden. Der Schwefelgehalt der amerikanischen Lager an der Golfküste wird auf etwa 40 Million. *t* geschätzt, ohne Berücksichtigung der in der letzten Zeit erbohrten neuen großen Lager. Ebenso sind hierbei die *S*-Vorkommen im Norden von Texas, Nevada u. s. w. nicht eingerechnet, die zum Teil auch sehr bedeutend sind und leicht abgebaut werden können. Chile besitzt in den Provinzen Tacna und Antofagasta etwa 5,5 Million. *t* Schwefelerze mit 70—96% *S*-Gehalt. Spaniens Reserven werden auf 0,5—1,75 Million. *t* Erze mit 15—30% *S*-Gehalt geschätzt. Über die japanischen Vorkommen ist wenig bekannt; sie dürften mehrere Million. *t S* enthalten.

Schwefelerze oder Sulfide finden sich ebenfalls in ausgedehntesten Lagern. Die wichtigsten sind Schwefelkies (Eisendisulfid, FeS_2), regulär krystallisiert Pyrit, rhombisch Markasit genannt (Bd. **IX**, 238), ferner Kupferkies (Bd. **VII**, 106), der ihn häufig begleitet, Zinkblende (s. Zink) und Bleiglanz (Bd. **II**, 400).

In Form von Sulfaten befindet sich die weitaus größte Menge des auf der Erde vorkommenden Schwefels. Am verbreitetsten ist das Calciumsulfat (Gips, Bd. **III**, 55). Auch Bariumsulfat (Schwerspat, Bd. **II**, 117) und Strontiumsulfat (s. Strontiumverbindungen) kommen in größerer Menge vor. Weitere größere Sulfatmengen befinden sich in den Kalirohsalzen (Bd. **VI**, 323) als Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$) und Polyhalit ($2\,CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$).

In den Kohlen befindet sich der Schwefel in Form von Pyriteinschlüssen oder als organische Verbindung. Jenes hauptsächlich bei Steinkohlen, dieses bei jüngeren Kohlen, wie Braunkohle. Der *S*-Gehalt von Steinkohlen beträgt etwa 0,5—4,2%, der von Braunkohlen bis zu 6%. (Ruhrkohle hat etwa 1,3%, mitteldeutsche Braunkohle 2,7% *S*). Zusammenstellung der *S*-Gehalte verschiedener Kohlen s. F. MUHLERT, Der Kohlenschwefel, Halle 1930.

Zu erwähnen ist noch das Vorkommen des Schwefels in H_2S-haltigen, natürlichen Mineralwässern. Interessant ist auch der hohe *S*-Gehalt der Eiweißstoffe (0,8 bis 5% *S*, Bd. **V**, 339).

Gewinnung. Die Haupterzeugungsländer sind Italien und Nordamerika.

I. Schwefelgewinnung in Sizilien.

In Sizilien findet der Abbau des mit *S* durchsetzten Gesteins teils in unterirdischem Bergbau, teils im Tagebau statt. Die Gruben sind etwa 150—250 *m* tief, als Zugang dienen schräg in den Fels gehauene Treppen. Der ganze Ab-

bau erfolgt in primitivster Weise. Das mit einfachen Werkzeugen losgeschlagene Erz wird meistens von Kindern in Körben auf dem Kopfe die Stufen heraufgetragen. Nur wenige große Gruben besitzen moderne Abbau- und Fördereinrichtungen. Schuld an diesen Verhältnissen trägt das herrschende Pachtsystem. Der Schwefel gehört den Grundbesitzern; diese verpachten ihren Besitz in kleinen Teilen auf kurze Fristen gegen einen bestimmten Anteil an der Produktion, der etwa 25—30% beträgt. Die Pächter haben daher kein Interesse an größeren Investitionen, sondern sind bestrebt, in der kurzen Zeit möglichst viel Schwefel abzubauen. Erst in den letzten Jahren ist durch Einschränkung der Kinderarbeit und Elektrifizierung der Gruben eine Besserung dieser Verhältnisse eingetreten; doch ist die Zahl der nach veralteten und unwirtschaftlichen Methoden arbeitenden kleinen Gruben immer noch groß. 1928 bestanden 208 Gruben mit einer Durchschnittsjahresproduktion von nur 200 *t*. Dagegen betrug die Durchschnittsproduktion der 5 größten Gruben je 16,000 *t*, die der 24 mittleren je 3000 *t*.

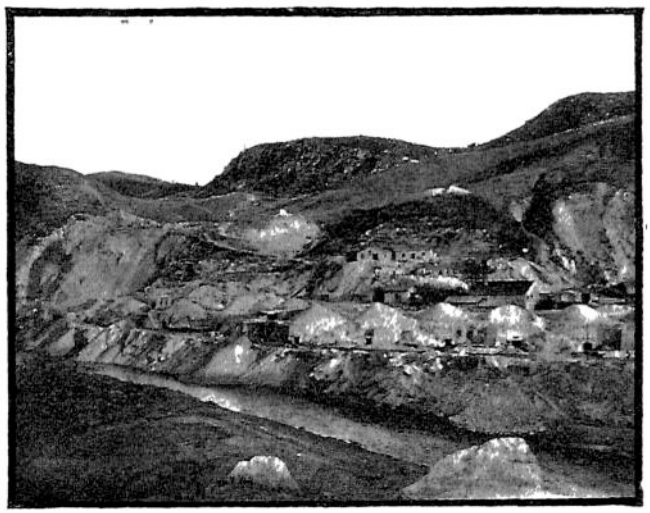


Abb. 129. Mine Tallarita. Calcaroni, zum Teil in Ausladung.

Aus den Schwefelerden wird der Schwefel durch Ausschmelzen gewonnen. Die hierzu erforderliche Wärme wird, da ein anderes billiges Brennmaterial fehlt, durch Verbrennen eines Teiles des Schwefels erzeugt. Bis gegen 1850 erfolgte dies in Calcarelli, d. h. in Erzhaufen, ähnlich unseren Kohlenmeilern mit geneigter Sohle. Sie wurden an der Spitze in Brand gesteckt; der ausgeschmolzene *S* sammelte sich an der tiefsten Stelle und wurde nach etwa 12^{h} ausgeschöpft. Dieses Verfahren zeichnete sich zwar durch Einfachheit aus, lieferte jedoch nur eine Ausbeute von etwa 33% Schwefel; der Rest verbrannte zu schwefliger Säure, welche die ganze Vegetation der Umgebung zerstörte.

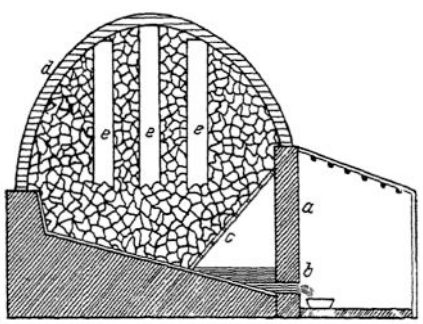


Abb. 130. Querschnitt durch einen Calcarone.

An Stelle der kleinen Calcarelli traten dann die großen Calcaroni (Abb. 129). Die Calcaroni haben auch die Form von Meilern. Sie sind an Abhängen angelegte, mit Gips ausgemauerte Gruben (Abb. 130) von etwa 10 *m* Durchmesser und einer Tiefe von 2,5 *m*, deren gestampfte Sohle gegen eine etwa 5 *m* hohe, mit Stichloch *b* versehene Mauer *a* geneigt ist, die den Rost *c* trägt. Man schichtet das schwefelführende Gestein auf unter Aussparung einiger Luftkanäle *e*, durch die auch der Meiler entzündet wird. Nach einigen Stunden werden die Luftschächte geschlossen und der Meiler mit einer Decke *d* aus Lehm versehen. Der Schwefel schmilzt nun allmählich aus dem Gestein aus, sickert durch den Rost *c* hindurch, sammelt sich in der Nische an und wird durch das mit Gips oder Lehm verschlossene Stichloch *b* (vgl. auch Abb. 131) 2—3mal innerhalb 24^{h} abgelassen. Zum Auffangen des

Schwefels dienen nasse Holz- und Eisenformen, worin er zu Blöcken (Balate) von 50—60 *kg* erstarrt. Wichtig ist, daß der Brand regelmäßig von oben nach unten fortschreitet. Bei unregelmäßigem Brand findet leicht ein Überhitzen von Schwefel statt, wodurch er zähflüssig wird und nicht mehr abfließt, sondern verbrennt. Das Ablassen des *S* muß bei einer Temperatur, die nur wenig über dem *Schmelzp.* liegt, erfolgen, damit er die bekannte hellgelbe Farbe erhält, die im Handel besonders geschätzt wird. Das Ausschmelzen eines Meilers von 200 m^3 dauert etwa 1 Monat, solche von 700 m^3 benötigen 2—3 Monate. Die Ausbeute an Schwefel beträgt etwa 60—65% bei Verwendung von 25%igem Schwefelerz. Aber auch diesen Öfen entweichen noch große Mengen schwefliger Säure. Mit Rücksicht auf die Vegetation ist daher der Betrieb der Calcaroni gesetzlich auf die Monate August bis Dezember beschränkt.

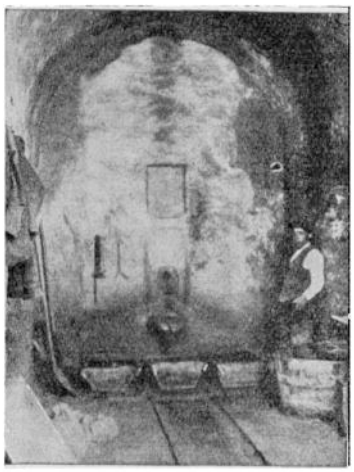


Abb. 131. Stichloch eines Calcarone.

Ein weiterer Fortschritt wurde durch Einführung der Öfen von GILL erzielt. Diese Fornelli oder Forni bestehen aus gemauerten Kammern mit gewölbter Decke, Einfüllöffnung für das Erz und Abzugskanal, von denen 4—6 zu einer Gruppe verbunden sind (Abb. 132). Auch in diesen Öfen wird die zum Ausschmelzen des Schwefels nötige Hitze durch Verbrennen eines Teiles des Schwefelerzes erzeugt; jedoch entweichen die heißen Verbrennungsgase nicht direkt ins Freie, sondern durchstreichen die darauffolgenden Kammern von oben nach unten, geben ihre Hitze an das darin befindliche Schwefelerz ab, um völlig abgekühlt in den Kamin zu gelangen. Die Verbrennungsluft tritt nur in den jeweilig ersten Ofen ein, in welchem der Abschmelzprozeß eben beendigt ist, und wird dabei vorgewärmt. Die Öfen haben also dasselbe Prinzip wie die Ringöfen der Ziegeleien. Die GILLsche Anordnung gestattet einen kontinuierlichen Betrieb. Da die mit viel *S*-Dampf beladenen Dämpfe nicht verlorengehen, ist das Ausbringen besser und beträgt etwa 75—80%. Auch die Wärmeausnutzung ist günstiger und die Röstschäden sind erträglicher.

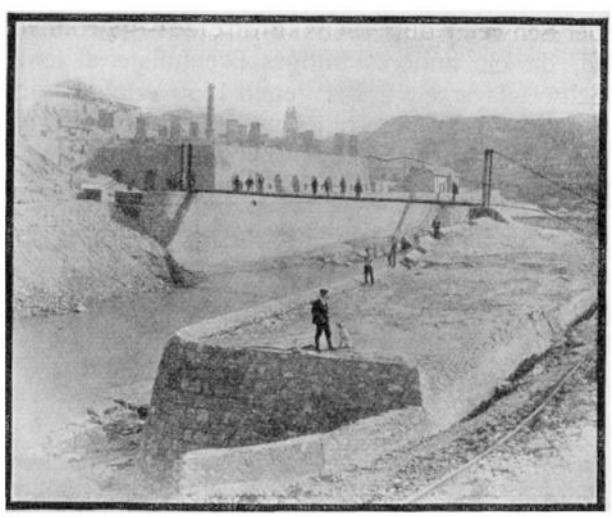


Abb. 132. Batterie GILLscher Ofen.

Ein fast quantitatives Ausbringen des *S* und Vermeidung aller Vegetationsschäden wäre durch Verwendung von Gefäßöfen möglich. Nach RICEVUTO und BUOGO (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 379) beträgt die zur *S*-Schmelze ausgenutzte Wärmeenergie bei den Calcaronen weniger als 3%, bei den GILL-Öfen 3,75%, dagegen bei Gefäßöfen mit Wärmequelle außerhalb der Schmelzkammern etwa 12,5%. Es sind viele Vorschläge zur Konstruktion solcher Ofen gemacht worden, die alle keine praktische Bedeutung erlangt haben.

Nur das Ausschmelzen mit Dampf nach THOMAS oder GRITTI hat sich in geringem Umfange eingebürgert. Es besteht darin, daß mit Schwefelerz beladene

kleine Wagen in eiserne Kammern oder Kessel geschoben werden, die dann verschlossen und mit Dampf von 3,5—4 *Atm.* beheizt werden. Der Schwefel schmilzt aus dem Erz aus, tropft durch die Gitter der Wagen und läuft in ein Reservoir. Einer allgemeinen Anwendung dieser Verfahren steht der größere Brennstoffaufwand entgegen, der die Herstellungskosten für *S* sehr erhöht, da man infolge völligen Mangels an Brennmaterial in Sizilien auf den Bezug ausländischer Kohle angewiesen ist. Die *S*-Erzeugung verteilte sich 1924 auf die verschiedenen Ofensorten wie folgt: Calcaroni 30%, GILL-Öfen 63%, Dampfschmelzöfen 7%.

In Spanien soll ein Dampfschmelzofen von ROCASOLANO Verwendung finden.

Andere Verfahren, wie Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff oder anderen organischen oder anorganischen Stoffen, haben sich nicht eingeführt. Auch die vielen vorgeschlagenen Verfahren zum direkten Abdestillieren des *S* haben wegen des hohen Brennstoffverbrauchs und großen Apparaturverschleißes keine Anwendung gefunden.

Durch Flotation läßt sich ein schwefelreicheres Konzentrat mit etwa 75% *S* gewinnen (*Chem.Ztrlbl.* **1919**, IV, 727; **1929**, II, 619; *E.P.* 177839; *A.P.* 1697402). Ausführliche Zusammenstellung sämtlicher Schwefelgewinnungsverfahren s. MARIO GATTO, Trattamento Mineralurgico dei Minerali di Solfo, Torino 1928.

Die industriell ausgebeuteten *S*-Vorkommen Japans befinden sich auf der Insel Hokkaido. Die Erze werden von der Grube aus mit der Bahn und zu Wasser nach dem Hafen Kushiro gebracht, in dessen Nähe sich große Steinkohlenlager befinden, und dort mittels Dampfs ausgeschmolzen.

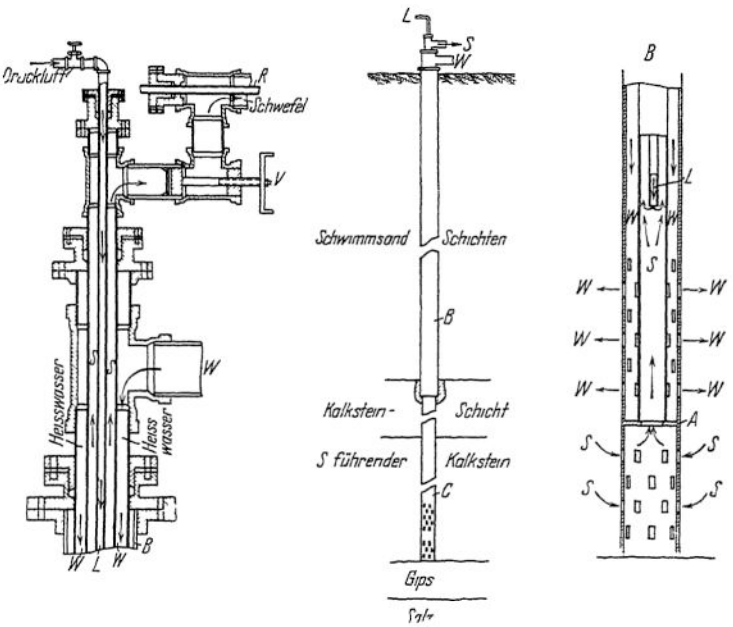


Abb. 133. FRASCHsche Schwefelpumpe.

II. Schwefelgewinnung in Nordamerika.

Die *S*-Gewinnung in Texas und Louisiana erschien zunächst unmöglich infolge der überlagernden Schwimmsandschichten, die Schachtbau ausschlossen. Erst durch die Arbeiten von FRASCH trat hier ein Umschwung ein, so daß sich dieses Gebiet in einigen Jahren zum größten *S*-Produzenten entwickeln konnte.

Das FRASCH-Verfahren (Abb. 133) besteht darin, daß in dem erbohrten Lager der *S* durch überhitztes Wasser geschmolzen und dann an die Oberfläche gepumpt wird. Zu diesem Zweck wird zunächst eine Bohrung bis durch die *S*-führenden Schichten getrieben, die gewöhnlich in einer Tiefe von 250—450 *m* angetroffen werden. In das Bohrloch werden dann mehrere ineinander gesteckte Rohre eingeführt. Als äußerstes Rohr dient das Bohrrohr *B* von 10 Zoll (″). Es reicht bis in die obersten Kalksteinschichten. In diesem Rohr befindet sich ein 8″-Rohr *C*, das durch die *S*-haltigen Schichten hindurch bis in die Gipsschichten führt. Die letzten 10—15 *m* seines unteren Endes sind mit Löchern versehen. In dem 8″-Rohr steckt ein 4″-Rohr, das auf einem Ring *A* im 8″-Rohr steht, der einige *m* über dem unteren Ende angebracht ist. In das 4″-Rohr wird noch ein $1^1/_2$″-Rohr eingeführt, das etwa 60 *m* kürzer ist als die anderen Rohre. Zwischen dem 8″- und dem 4″-Rohr wird

auf 165° erhitztes Wasser *W* mit einem Druck von 10—18 *Atm.* eingepreßt. Es tritt oberhalb des Ringes *A* in die *S*-haltige Schicht und bringt den Schwefel zum Schmelzen. Der geschmolzene Schwefel sammelt sich auf der undurchlässigen Gipsschicht und wird durch den im Bohrloch herrschenden Druck unten in das 4"-Rohr und in diesem zum Teil in die Höhe gedrückt. Da der Druck zum vollständigen Hochpumpen nicht ausreicht, wird durch das $1^1/_2$"-Rohr Druckluft *L* von 35 *Atm.* eingeblasen, die sich mit dem *S* mischt und ihn nach dem Prinzip der Mammutpumpe an die Oberfläche bringt. Durch das Ventil *V* kann die Pumpe geschlossen werden zur Erzeugung des Druckes im Innern; *R* ist ein mit überhitztem Dampf geheiztes Rohr, das den austretenden *S* flüssig erhält. Der geschmolzene Schwefel fließt in dampfgeheizte Bottiche, aus denen er mit Zentrifugalpumpen durch ebenfalls dampfgeheizte Rohrleitungen in große Vorratskasten („bins") gepumpt wird.

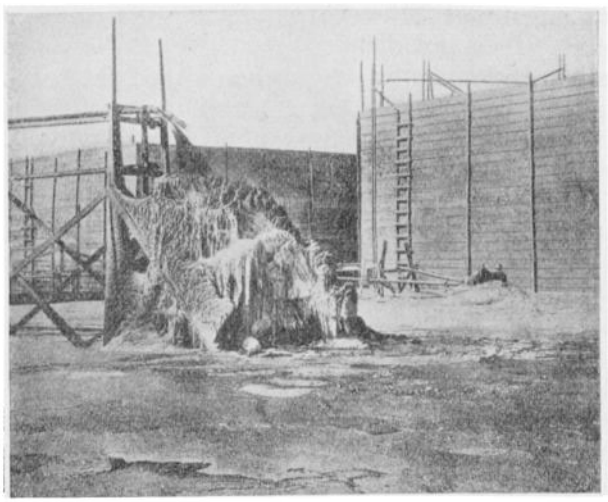


Abb 134 Ein Kasten (bin) wird mit *S* gefüllt.

Die aus Holzwänden hergestellten Vorratskästen (Abb. 134) haben eine Höhe von 12 *m*, eine Breite von 75 *m* und eine Länge von 200—300 *m* und fassen 100 000—200 000 *t* Schwefel. Nachdem der *S* in ihnen erstarrt ist, werden die Bretterwände abgerissen und mit Dampfbaggern der *S* in Eisenbahnwagen geladen, in denen er nach den mit den modernsten Verladeeinrichtungen versehenen Häfen Freeport und Sabine versandt wird.

1930 arbeiteten 3 Gesellschaften nach dem FRASCH-Verfahren. Die 6 Anlagen dieser Firmen, die alle in Texas liegen, sind: Gulf, New Gulf und Long Point der TEXAS GULF SULPHUR COMPANY, Bryan Mound und Hoskins Mound der FREEPORT SULPHUR COMPANY und Palangana der DUWAL TEXAS SULPHUR COMPANY. 98% der gesamten amerikanischen Produktion entfielen hierbei auf die ersten beiden Gesellschaften. Das zuerst ausgebeutete und früher oft genannte *S*-Vorkommen Sulphur-Mine in Louisiana der UNION SULPHUR COMPANY ist seit 1924 erschöpft.

Aus einem Bohrloch kann der Schwefel in einem Umkreis von 50—80 *m* gewonnen werden; es werden daher die Bohrungen in einem Abstand von etwa

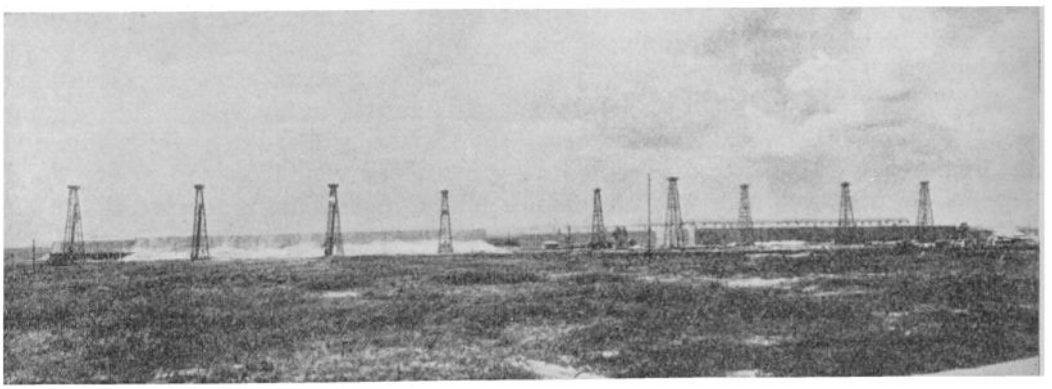


Abb 135. Schwefelbrunnen mit bins im Hintergrund.

100 *m* längs der mit geophysikalischen Methoden festgestellten Kuppe eines Salzdomes angesetzt (Abb. 135). Das einzelne Bohrloch ist gewöhnlich in 1 Monat erschöpft. Die tägliche Förderung beträgt 400—500 *t*. Die Lebensdauer von New Gulf und Long Point wird auf 40 Jahre geschätzt, die von Bryan Mound auf 3 und die von Hoskins Mound auf 12 Jahre.

Das in die Tiefe gepumpte überhitzte Wasser tritt zum Teil durch die Nachbarlöcher wieder zu Tage. Es ist noch etwa 80° warm und wird zum Vorwärmen von neuem Wasser benutzt. Eine direkte Wiederverwendung ist infolge des Gehaltes an Schwefelwasserstoff nicht möglich. Zum Heizen wird das in der Nähe vorkommende Naturgas benutzt. Der Verbrauch dieser Anlagen an Wasser, Dampf und Druckluft ist außerordentlich groß. Die großen Wasserenthärtungsanlagen in New Gulf sind im *Chem. metallurg. Engin.* **37**, 668 [1930] näher beschrieben.

Das Werk Hoskins Mound gewann 1929 rund 515 000 *t* Schwefel und verbrauchte täglich rund 18 000 m^3 Wasser und 340 000 m^3 Naturgas. Pro *t* gewonnenen Schwefels wurden je nach dem Vorkommen 10—15 *t* überhitzten Wassers verbraucht. Ohne das billige Naturgas wären also die Herstellungskosten nicht so niedrig.

Die ersten Patente nahm FRASCH 1891 (*A. P.* 461 429, 461 430, 461 431). Es mußten aber noch verschiedene technische Schwierigkeiten, besonders die der Pumparbeit, überwunden werden, und es verging noch über ein Jahrzehnt, bis das Verfahren seinen großen Aufschwung nahm und die alte sizilianische Industrie fast erdrückte. Weitere Verbesserungen des FRASCH-Verfahrens sind in den *A. P.* 799 642, 800 127, 870 620, 988 995 und 1 008 319 niedergelegt. Die Hauptpatente sind heute schon erloschen.

Seit dieser mächtigen Entwicklung der *S*-Industrie im Golfgebiet haben die anderen *S*-Vorkommen in Nevada, Californien u. s. w. jede Bedeutung verloren, obgleich es sich um zum Teil recht reiche Lager handelt. Nur an wenigen Stellen findet noch ein Abbau von lokaler Bedeutung statt. Aus den bergmännisch gewonnenen Erzen wird der *S* meist ausgeschmolzen. Über ein in Sulphur (Nevada) benutztes Flotationsverfahren s. *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 619.

III. Darstellung von Schwefel aus verschiedenen Rohmaterialien.

Die vielfachen Bemühungen, Schwefel aus anderen Rohmaterialien zu gewinnen, sind keineswegs durch Mangel an natürlich vorkommendem Schwefel bedingt, abgesehen natürlich von wirtschaftlich anormalen Zeiten, wie im Weltkriege. Eine *S*-Gewinnung aus anderen Rohmaterialien hat daher nur dort Interesse, wo es sich darum handelt, zwangläufig anfallenden Schwefel nutzbringend zu verwenden. In Betracht kommen hier in erster Linie die Gewinnung von *S* aus schwefelhaltigen Erzen, wie Pyrit, Blende u. a., entweder direkt oder aus dem SO_2 ihrer Röstgase, oder die Gewinnung des Schwefels der Kohle, meist aus den bei der Verkokung oder Verschwelung entstehenden Gasen, in denen er sich in Form von Schwefelwasserstoff vorfindet. Von untergeordneter Bedeutung ist die *S*-Gewinnung aus Sulfiten, Sulfiden, Thiosulfaten, den Sodarückständen nach dem LEBLANC-Prozeß und den Sulfaten.

a) Aus sulfidischen Erzen. Der Schwefel der sulfidischen Erze, wie Pyrit, Kupferkies, Zinkblende, wird meist direkt durch Abrösten auf SO_2 und weiter auf Schwefelsäure verarbeitet. Bei der Abröstung der Pyrite ist wohl meist die SO_2- bzw. Schwefelsäuregewinnung Hauptsache. Dagegen ist sie bei der Abröstung der anderen Metallsulfide, wie Kupferkies, Zinkblende oder Bleiglanz, Nebenprodukt. Hauptzweck ist die Gewinnung der Metalle, die dadurch von der Absatzmöglichkeit der Schwefelsäure abhängig ist; nur an wenigen Orten wird es noch möglich sein, das entstehende SO_2 direkt in die Luft zu lassen. Andererseits dient der Elementarschwefel heute wieder in steigendem Maße als Ausgangsmaterial zur Schwefelsäureherstellung, wozu er zweifellos viele Vorzüge besitzt. Die Abröst-

möglichkeit beliebiger Mengen sulfidischer Erze ist also in Frage gestellt, man schenkt daher der Frage der direkten *S*-Gewinnung aus diesen Erzen in der letzten Zeit wieder ganz besonderes Interesse. Bekannt ist, daß sich z. B. die RIO TINTO Co. in Spanien intensiv mit dieser Frage beschäftigt (*Chemische Ind.* **53**, 698 [1930]) und die ORKLA-KIES-GES. in Norwegen sogar schon 1930 etwa 60 000 *t* Schwefel aus Pyrit gewonnen hat.

Beim Erhitzen unter Luftabschluß gibt Pyrit bei Temperaturen über 600° Schwefel ab und geht in Magnetkies[1], bei längerem Erhitzen in *FeS* über. $FeS_2 \rightarrow FeS + S$.

Nach diesem Verfahren wurde bereits 1863 von der Firma J. D. STARCK in Böhmen das für die Herstellung von Eisenvitriol nötige Schwefeleisen gewonnen. Auch in den *A. P.* 1 103 081/2 von RIGG und der NEW JERSEY ZINC Co. wird es beschrieben. Bedeutung hat es nicht erlangt, da es wegen des hohen Brennstoffverbrauches unrentabel ist; außerdem wird nur $^1/_3$ des Schwefels gewonnen. Vielfach sind Ofenkonstruktionen vorgeschlagen worden, die eine bessere Wärmeausnutzung ermöglichen sollen (ST. GOBAIN, *F. P.* 107 820; LABOIS, *E. P.* 9761; WALTER, *D. R. P.* 192 472). Meist sucht man die Destillation mit der Röstung der Erze zu kombinieren, um die hierbei entstehenden beträchtlichen Wärmemengen auszunutzen.

A. WALTER (*D. R. P.* 192 518) beschreibt eine Art HERRESHOFF-Ofen (s. S. 241), in dessen unterem Teil Erz wie üblich abgeröstet wird, während im oberen Teil ein Glühen unter Luftabschluß erfolgt. Nach *D. R. P.* 294 912 von O. URBASCH wird Pyrit in einem besonders konstruierten Ofen mit sauerstofffreiem Generatorgas erst indirekt, dann direkt erhitzt und ein Teil des *S* abgetrieben; darauf wird durch Einblasen von Luft auf den heißen Rückstand der Rest des *S* als SO_2 gewonnen.

J. G. WHITBLOCK (*D. R. P.* 127 565) nimmt das Erhitzen in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre vor und mischt dem Gase nur die Menge Sauerstoff zu, die nötig ist, um das Eisen zu Fe_2O_3 zu verbrennen. Auch das Abrösten mit Kokszuschlag (PEDERSEN, *E. P.* 152 887), mit reduzierender Flamme (BRITISH SULPHUR Co., *D. R. P.* 326 586/7) oder im Wasserstoffstrom (*Austr. P.* 9933) wird vorgeschlagen. Viele Verfahren suchen die bekannte Reaktion $2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O$ zu verwerten. Der Schwefelwasserstoff wird hierbei meist durch Behandeln des erhitzten Erzes mit Wasserdampf gewonnen (CH. V. STICKNEY, *A P.* 475 824; E. F. PETERSON und S. FIELD, *E. P.* 206 207; EDW. E. HEDGES, *A. P.* 1 535 468; BIRKELAND, *A. P.* 1 121 606; R. F. BACON, *A. P.* 1 782 225/6), nach BUISINE (*D. R. P.* 73222, 79706) auch durch Behandeln von halbgeröstetem Kies mit Schwefelsäure. Hier muß erwähnt werden, daß Schwefeleisen, *FeS*, und, wenn auch schwerer, Pyrrhotit, Fe_7S_8, durch Säuren unter H_2S-Entwicklung zersetzt werden, nicht aber Pyrit, FeS_2, der nur von Salpetersäure angegriffen wird.

Viel beachtet wurde seinerzeit das HALL-Verfahren, wonach die Kiese in einem MCDOUGALL-Ofen (Bd. **VI**, 121, Abb. 159) in einer reduzierenden Flamme und unter Zusatz von Wasserdampf abgeröstet werden. Bei richtiger Einstellung der Brenner soll das Ofengas nur *S* ohne H_2S, SO_2 oder *COS* enthalten haben (*Met. and Chem. Eng.* **1914**, 718; *Chem.-Ztg. Repert.* **1905**, 159; *A. P.* 1 083 248 – 1 083 253).

Praktische Anwendung hat das Verfahren nicht gefunden; ebenso hatten die Vorschläge, sulfidische Erze mit SO_2 zu behandeln, um nach Gleichung $3\,FeS + 2\,SO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 5\,S$ Schwefel zu erhalten, keinen Erfolg (RHENANIA, *D. R. P.* 380 025, 400 301; W. S. MÜLLER, *E. P.* 256 638).

Die bei diesen Prozessen in Frage kommenden Reaktionen sind verschiedentlich näher studiert worden (THOMPSON und N. TILLING, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43**, 37; *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2469; L. WÖHLER, MARTIN und SCHMIDT, *Ztschr.*

---

[1] Magnetkies ist eine feste Lösung von *S* in *FeS* und entspricht ungefähr der Formel $Fe_7S_8 - Fe_{11}S_{12}$.

anorgan. allg. Chem. **127**, 273 [1923]). Meist erfolgen sie nicht mit der technisch notwendigen Geschwindigkeit, wie oft bei Umsetzungen zwischen festen Körpern und Gasen.

Praktischen Erfolg hatte bisher nur die ORKLA-GES. in Norwegen, die seit einigen Jahren in steigendem Maße Schwefel aus *Cu*-haltigen Pyriten gewinnt. Zu diesem Zweck werden die Pyrite mit Koks im Schachtofen niedergeschmolzen, wobei der Kokszusatz so bemessen wird, daß er in der niedergehenden Beschickung zur Reduktion des im unteren Teil des Ofens entwickelten SO_2 verbraucht wird und nur im Unterteil des Ofens ein Abrösten stattfindet. Ein Teil des Schwefels destilliert ab, der andere Teil fällt in einem Konzentrationsstein zusammen mit *Fe*, *Cu* und *As* an. Er wird zum Teil abgeröstet und das entstehende SO_2 mit dem Gebläsewind dem Schachtofen zur Reduktion wieder zugeführt (PAT. AKTIEBOLAGET GRÖNDAL-RAMÈN, *F. P.* 659095 [1928]).

Außerdem wurde Laugen der sulfidischen Erze in Gegenwart von Luft (MALZAC, *D. R. P.* 163473), Elektrolyse einer Chlorid-Pyrit-Schmelze (SWINBURN, *D. R. P.* 134734) u. a. vorgeschlagen. In neuerer Zeit wurde von LEVY und GRAY (RIO TINTO!) ein Verfahren (*E. P.* 307188, 307190; *D. R. P.* 510139) beschrieben, aus Pyrit durch Erhitzen unter Luftabschluß erhaltenes *FeS* mit *Cl* zu behandeln, wobei elementarer Schwefel gewonnen wird. Nach einer anderen Ausführungsform wird aus dem *FeS* durch Salzsäure H_2S entwickelt und dieser mit SO_2 zu *S* umgesetzt. Auch bei dem ASHCROFT-Verfahren werden sulfidische Erze, besonders Zinkblende, mit Chlor behandelt und hierbei *S* als Nebenprodukt erhalten (s. unter Zink).

b) Darstellung aus SO_2-haltigen Gasen. Schwefeldioxyd wird durch Kohle oder kohlehaltige Substanzen und *CO* zu Schwefel reduziert; die Ausbeute wird jedoch durch Nebenreaktionen, die zur Bildung von H_2S, CS_2 und *COS* führen, ungünstig beeinflußt. Erschwerend wirkt auch der meist sehr geringe SO_2-Gehalt der zu verarbeitenden Gase. Die Aussicht, auf diesem Wege die dünnen SO_2-haltigen Abgase, die sich zur Verarbeitung auf Schwefelsäure nicht mehr eignen, nutzbringend verarbeiten zu können, dürfte gering sein.

Zum ersten Male wurde der Vorschlag, das SO_2 des Hüttenrauches mit glühender Kohle zu *S* zu reduzieren, wohl 1833 von VIVIANI gemacht. HÄNISCH und SCHRÖDER haben anscheinend das Verfahren zuerst technisch durchgeführt (*D. R. P.* 33100; *Chem.-Ztg.* **1886**, 1039), indem sie *konz.* SO_2-haltige Gase durch einen mit Koks gefüllten, von außen geheizten Zylinder leiteten. Das entstehende Gasgemisch, bestehend aus *S*, SO_2, *CO*, CO_2, *COS* und CS_2, ließen sie durch einen zweiten, mit losen Ziegeln gefüllten, gleichfalls erhitzten Zylinder streichen, in dem ein weiterer Umsatz unter Bildung von *S* und CO_2 stattfand. Erfolg hatte das Verfahren, das eine Zeitlang in Oberhausen in Betrieb stand, nicht. Ebenso haben die vielen später noch vorgeschlagenen Verfahren zur Reduktion von SO_2 zu *S* keine technische Bedeutung erlangt (SOC. AN. METALLURG. PROCÉDÉS LAVAL, *D. R. P.* 196604; M. RUTHENBERG, *E. P.* 29030 [1912]; P. S. SMITH, *A. P.* 878569, 945111/2; TEED, SULMANN und PICARD, *E. P.* 14618 [1911]; LAMOUREUX und RENWICK, *A. P.* 1140310, 1169726, 1182915; BASSET, *F. P.* 472957; BENNER und THOMPSON *A. P.* 1710141; THOMPSON, *A. P.* 1695068; VADNER, *D. R. P.* 276568; KÜSTERMANN, *D. R. P.* 302966; AMERICAN SMELTING AND REFINING CO, übernommen von HOWARD, *A. P.* 1417068; *E. P.* 144306 [1918]; *Agfa*, *D. R. P.* 300715; RHENANIA und B. C. STUER, *D. R. P.* 305621, 352126, 372715, 380025, 400301).

Auch das seinerzeit viel beachtete Thiogenverfahren der PENNSYLVANIA MANUFACTURING CO., wonach das SO_2 des Hüttenrauches durch zerstäubtes Mineralöl bei Gegenwart eines eisenoxydhaltigen Schwefelcalcium-Katalysators reduziert wird, hat keine praktische Anwendung gefunden. Nach SCHIFFNER (*Metall. u. Erz* **11**, 257 [1914]) ist es auch nur auf Gase von mindestens 8% SO_2 anwendbar.

Zur Verarbeitung geringprozentiger SO_2-Gase wird auch vorgeschlagen, das SO_2 durch Zwischenabsorption anzureichern (R. F. CARPENTER, *A. P.* 871912, 925751; HOWARD, *A. P.* 1685231).

In neuerer Zeit wurden die bei diesen Prozessen in Frage kommenden Reaktionen von N. JUSCHKEWITSCH und N. KARSHAWIN (*Chem. Ztrlbl.* **1926** II, 365, 2675) näher studiert. Sie fanden, daß die Reduktion von SO_2 mit Kohle nach der Gleichung $2\,SO_2 + 2\,C \rightleftarrows 2\,CO_2 + S_2$ verläuft; die Reaktion verläuft oberhalb von 800° mit solcher Geschwindigkeit, daß auch bei hoher Strömungsgeschwindigkeit kein SO_2 in den abgehenden Gasen nachzuweisen war. Die Bildung von *CO* erfolgt sekundär aus CO_2; die Endgase enthalten außer *S*, CO_2 und *CO* noch H_2S, CS_2 und *COS*. Durch überschüssiges SO_2 lassen sich diese Nebenprodukte zu *S* oxydieren. Ferner ermittelten die genannten Forscher die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $2\,SO_2 + 4\,CO \rightleftarrows S_2 + 4\,CO_2$. Daraus errechneten sie, daß bei 800° 99% des SO_2 reduziert werden, bei höheren Temperaturen weniger. Die Versuche führten sie

derart aus, daß sie SO_2-CO-Gemische durch ein erhitztes Quarzrohr uber FeS als Katalysator mit solcher Strömungsgeschwindigkeit leiteten, daß der Gleichgewichtszustand sich einstellen konnte.

Es ist fraglich, ob die Einstellung des Gleichgewichtes mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit erfolgt und ob der Katalysator auch bei nicht ganz reinen Gasen seine Wirksamkeit behält.

Andere Erfinder wollen SO_2 mit H_2S nach der bekannten Reaktion in Schwefel umsetzen (HELLSING, *D. R. P.* 209 960; HARBURGER CHEM. WERKE SCHON & Co., *D. R. P.* 306 441, 307 081/2; *Bayer* und A. ENGELHARDT, *D. R. P.* 371 400 u. a.). BEMELMANS (*D. R. P.* 77335) gewinnt hierzu den Schwefelwasserstoff durch Reduktion des SO_2 mit Wasserstoff.

CH. HARNIST (*D. R. P.* 388 609; *E. P* 250 996 [1926]) schlagt vor, SO_2 mit Ammoniak zu Sulfiten bzw. Thiosulfaten zu binden und aus diesen durch Druckkochung Ammonsulfat und Schwefel herzustellen. Diese Reaktionen, und ebenso die Umsetzungen zwischen S und SO_2 in Losungen, spielen bei der Gewinnung des Gasschwefels eine größere Rolle und werden daher dort abgehandelt (S. 222).

Von allen vorgenannten Vorschlägen hat keiner Erfolg gehabt. Es ist nicht bekannt, daß irgendwo elementarer Schwefel in großerem Maßstabe aus Huttenabgasen gewonnen wurde

c) Aus Sulfaten. Mit dem Problem der Nutzbarmachung des Schwefels der natürlich vorkommenden Sulfate, wie Gips und Kieserit, hat man sich schon lange beschäftigt, da diese Ausgangsstoffe in großen Mengen billig zur Verfügung stehen. Besonders im Kriege spielte die Gewinnung von Schwefel aus Gips in Deutschland eine große Rolle.

Die Verwertung des S-Gehaltes des Gipses ist nach folgenden Verfahren möglich:

1. Aus dem Gips werden durch doppelte Umsetzung andere technisch und wirtschaftlich wertvolle Sulfate hergestellt (Gips-Ammonsulfat-Verfahren, Bd. **I**, 451).
2. Aus dem Gips wird durch geeignete Zusätze SO_2 ausgetrieben und dieses weiter auf Schwefelsaure verarbeitet (s. im Kapitel SO_2, *Bayer*-Zement-Schwefelsäure).
3. Aus Gips wird durch Erhitzen mit Reduktionsmitteln S ausgetrieben.
4. Gips wird zu Schwefelcalcium reduziert, aus diesem Schwefelwasserstoff gewonnen und dieser zu Schwefel verbrannt.

Hier interessieren nur die beiden letzten Verfahren, obgleich gerade sie nach Rückkehr normaler Verhältnisse nicht mehr wirtschaftlich durchführbar waren.

Gips zersetzt sich erst bei sehr hohen Temperaturen unter SO_2-Abspaltung. Dieser Weg ist daher praktisch nicht gangbar. Beim Erhitzen mit SiO_2, Al_2O_3 oder Kohle findet aber die SO_2-Abspaltung schon bei tieferen Temperaturen (etwa 1200°) statt (C. MARCHAL, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 874; TERRES, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 357 [1931]).

Das Verfahren der *BASF* beruhte darauf, daß Gips mit Brennstoff und geeigneten Zusätzen — um eine leichtflüssige Schlacke zu erhalten — im Schachtofen verblasen wurde. Die Schichthöhe wurde im Ofen so hoch gehalten, daß das entstehende SO_2 bereits im oberen Teil der Beschickung reduziert wurde. Der Schwefel wurde aus den Reaktionsgasen mit Wasser ausgewaschen (*D. R. P.* 302 433). Die Schlacke sollte als hydraulisches Bindemittel Verwendung finden. Mit der im großen Stile in Neckarzimmern während des Krieges errichteten Anlage wurde kein günstiges Ergebnis erzielt, da die Ausbeute an Schwefel sehr gering war und große Mengen von Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Kohlenoxysulfid entstanden, die bei den in Frage kommenden gewaltigen Mengen nicht bewältigt werden konnten, so daß die Anlage abgebrochen werden mußte. Über die Aufarbeitung der Abgase vgl. auch *D. R. P.* 300 715.

Ein ähnliches Verfahren beschreibt F. WEEREN im *D. R. P.* 301 712. Nach dem Verfahren der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GES. wurde ein Gemisch von Gips und Koks im Drehrostgenerator verblasen, um SO_2 zu gewinnen. Bei entsprechend geringer Luftzufuhr konnte auch S erhalten werden.

Der zweite für die Gewinnung von S aus Gips in Betracht kommende Weg war vorgezeichnet durch die schon lange geübte Herstellung von Schwefel aus Schwerspat (s. Bd. **II**, 105, 121 und S. 222) und das zur Gewinnung des Schwefels aus den Rückständen der LEBLANC-Soda (die im wesentlichen aus Calciumsulfid bestehen) ausgeübte Verfahren (s. S. 221).

Das während der Kriegszeit in den Jahren 1916—1920 von der DEUTSCHEN CLAUS-SCHWEFEL-G. M. B. H., Bernburg, und der SULFUR G. M. B. H., Walbeck,

durchgeführte Verfahren beruhte auf der Reduktion von Anhydrit zu Schwefelcalcium und der Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem Calciumsulfid mittels Magnesiumchlorids. Die Gewinnung von Schwefelcalcium erfolgte durch Reduktion von Anhydrit mit Kohle im Drehrohrofen bei 1000°. Als Vorbild diente hier das schon lange bekannte Verfahren der Reduktion von Schwerspat (Bd. **II**, 121). An Reduktionskohle wurden etwa 35% und als Brennkohle 15—20%, auf die Anhydritmenge berechnet, benötigt. Man erhielt auf diese Weise ein Schwefelcalcium mit rund 70% *CaS* und 20% *CaO*. Die unter Schwefelverlust eintretende Bildung von Calciumoxyd ließ sich beim Arbeiten im Drehrohrofen nicht vermeiden, da bei etwa 1000° Calciumsulfid durch Kohlendioxyd glatt in *CaO* und SO_2 zerlegt wird. Versuche, die Reduktion im Schachtofen vorzunehmen, ebenso der Vorschlag, die Sulfate mit Gasen zu reduzieren (APPARATE-VERTRIEBS-G. M. B. H.), sind nicht mehr praktisch durchgeführt worden.

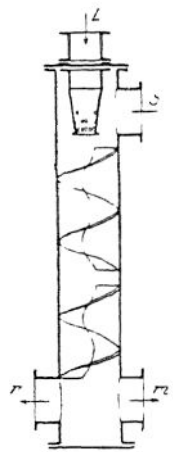


Abb. 136. Mischanlage für Schwefelwasserstoff und Luft

Für die Weiterverarbeitung des Calciumsulfids wurde das Verfahren nach SCHAFFNER und HELBIG (s. Bd. **VIII**, 14) gewählt, welches bereits in den Achtzigerjahren bei Aufarbeitung der LEBLANC-Soda-Rückstände versucht worden war. Damals scheiterte das Verfahren daran, daß man gezwungen war, das angewendete Magnesiumchlorid wieder zu regenerieren. Bei der neuen Fabrikation kamen die Chlormagnesiumlaugen (Endlaugen) der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit zur Anwendung, die in reichem Maße zur Verfügung standen, so daß man auf die Regenerierung des Magnesiumchlorids verzichten konnte. Die Zerlegung des Schwefelcalciums geschah in großen, etwa 40 m^3 fassenden, liegenden Rührwerkkesseln; die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs erfolgte durch Einleiten von Dampf. Der Schwefelwasserstoff wurde abgekühlt, um mitgehende Brüden niederzuschlagen, und dann in einen Gasbehälter geleitet. Aus diesem ging er nach einer Mischanlage (Abb. 136), wo die zu seiner Oxydation notwendige Luftmenge zugeblasen wurde. Luft wurde bei *L* eingeblasen, Schwefelwasserstoff bei *S* zugeführt; die Mischung erfolgte durch die Schnecke, und das Mischgas strömte bei *m* aus. Die Verbrennung des Mischgases erfolgte in dem in Abb. 137 dargestellten CLAUS-Ofen, u. zw. waren 4 Öfen hintereinandergeschaltet. In diesen wird das Mischgas von oben nach unten durch den Kontaktofen geführt, wo eine flammenlose Verbrennung des Schwefelwasserstoffs statt-

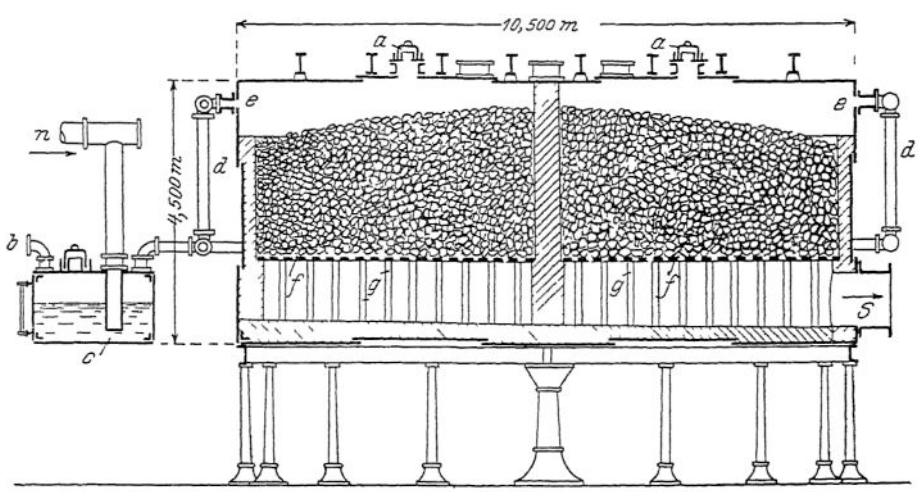


Abb. 137. CLAUS-Ofen. *a* Sicherheitsverschlusse; *b* Mischgasaustritt; *c* Wasserverschlußkasten; *d* Zuleitung zum Ofen; *e* Gaseintritt; *f* Sieb für den Bauxit; *g* Ziegel; *m* Zuführung des Mischgases; *S* Austritt der Abgase und des Schwefels.

findet, so daß der Schwefel sich abscheidet: $H_2S + O = H_2O + S$. Nach *D. R. P.* 173 239 (RHENANIA und PROJAHN) wird als Katalysator Bauxit benutzt. Der gewonnene Schwefel war sehr rein und im Durchschnitt 99,25 % ig. Die Abgase enthielten noch gewisse Mengen SO_2 und H_2S. Die in den Rührwerken zurückbleibende Chlorcalciumlauge, in der die Verunreinigungen des Schwefelcalciums und das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd suspendiert waren, wurden in Teichen geklärt und dann abgelassen.

Obgleich die beiden Werke während des Krieges etwa 26 000 *t* Schwefel produzierten, wurden sie nach Beendigung des Krieges stillgelegt und schließlich abgerissen, da das Verfahren nach Rückkehr normaler Verhältnisse nicht mehr wirtschaftlich war (O. F. KASELITZ, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 49 [1920]).

Eine Schwefelgewinnung aus Sulfaten findet heute noch statt im Zusammenhang mit der Herstellung von Bariumcarbonat aus Schwerspat ($BaSO_4$). Schwefel wird hierbei als Nebenprodukt gewonnen. Die Gewinnung erfolgt nach folgendem Schema: $BaSO_4 \rightarrow BaS \rightarrow BaCO_3 + H_2S \rightarrow S$. Schwerspat wird im Drehrohrofen zu Bariumsulfid (Bd. **II**, 120) reduziert. Dieses wird in den Bd. **VIII**, 12, Abb. 5, beschriebenen Laugeapparaten mit heißem Wasser ausgelaugt und die geklärte, Ätzbaryt und Bariumsulfhydrat enthaltende Lauge in Carbonisatoren (Bd. **VIII**, 24 ff.), die gleichfalls aus der LEBLANC-Soda-Industrie übernommen sind, mit Kohlendioxyd zersetzt. Das ausgefällte Bariumcarbonat wird vom Wasser durch Filterpressen abgetrennt und getrocknet. Der entweichende Schwefelwasserstoff, der nahezu 100 % ig ist, soweit man nicht aus bestimmten Gründen einen größeren Kohlendioxydüberschuß verwendet, wird zuerst in Gasbehältern gesammelt und dann in CLAUS-Öfen zu Schwefel verbrannt (S. 221). Die KALI-CHEMIE, Hönningen (früher CHEM. FABRIK HÖNNINGEN, dann RHENANIA), die dieses Verfahren seit vielen Jahren ausübt, benutzt hierzu die dort natürlich vorkommende Kohlensäure. Sie gewinnt jährlich etwa 3000—4000 *t S* nach diesem Verfahren.

Die *S*-Gewinnung aus den Rückständen des LEBLANC-Soda-Prozesses nach dem CHANCE-CLAUS-Verfahren, die vorstehend geschilderten Verfahren als Vorbild diente, ist unter Natriumcarbonat (Bd. **VIII**, 14) beschrieben. Während früher in England etwa 30 000—40 000 *t*, in Deutschland durch die RHENANIA 2000—3000 *t* Schwefel jährlich nach diesem Verfahren gewonnen wurden, ist es heute bedeutungslos.

d) Gewinnung des Schwefels der Kohle. Die Gewinnung des Schwefels der Kohle ist zunächst durch Abtrennung des Pyrits in der Schwimmaufbereitung (Flotation, Bd. **I**, 792) möglich. Doch führt dies nicht zu elementarem Schwefel. Ungleich wichtiger ist die Gewinnung des Schwefels aus den bei der Verkokung oder Verschwelung entstehenden Gasen. Beim Erhitzen von Steinkohle verflüchtigen sich 30—50 % des in ihr enthaltenen Schwefels, während der Rest in dem Koks zurückbleibt. Der Schwefel im Gase besteht zu 95—98 % aus H_2S, der Rest aus Schwefelkohlenstoff und geringen Mengen anderer *S*-Verbindungen, wie Thiophen, Mercaptan u. a. In Deutschland werden jährlich 35—40 Million. *t* Kohlen entgast und daraus etwa 11 Milliarden m^3 Gas erzeugt. Bei einem Durchschnitts-*S*-Gehalt von 7 g/m^3 sind dies 77 000 *t S*, eine unbedeutende Menge gegenüber der Weltproduktion von fast 3 Million. *t*. Doch würde sie den Bedarf Deutschlands an elementarem Schwefel von etwa 100 000 *t* fast decken können.

Trotzdem findet eine Entschwefelung des Gases nur da statt, wo eine zwingende Notwendigkeit dazu vorliegt; denn bei allen bisher bekannten Verfahren sind die Unkosten höher, als dem Wert des gewonnenen Schwefels entspricht. Dies hat seinen Grund darin, daß

1. Schwefel verhältnismäßig billig ist,
2. sehr große Gasmengen verarbeitet werden müssen (150000 m^3 Gas für 1 *t* Schwefel),
3. der Schwefel meist in nicht genügend reiner Form anfällt.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß es nicht genügt, die Hauptmenge des Schwefels aus dem Gase billig zu gewinnen, sondern daß Hauptzweck ist, das Gas möglichst vollständig und betriebssicher zu entschwefeln.

Eine Entschwefelung nehmen schon lange die Gasanstalten vor, da sonst die bei der Verbrennung des Gases entstehenden SO_2-Mengen die Verwendung in Wohnräumen unmöglich machen würden. Ebenso müssen die Kokereien den Teil ihres Gases, den sie als Stadtgas (Ferngasversorgung) abgeben, entschwefeln. Aus den Generator- oder Kokereigasen, die zu Synthesen (z. B. Ammoniak- oder Methanolsynthese) verwendet werden, muß der Schwefel ebenfalls entfernt werden.

Bei den Entschwefelungsverfahren ist zunächst zu unterscheiden zwischen Trocken- und Naßverfahren. Von den Trockenverfahren ist das bekannteste und lange Jahre praktisch allein ausgeübte Verfahren das der Reinigung mit eisenhydroxydhaltigen Massen (Raseneisenerz). Es ist unter Leuchtgas (Bd. **VII**, 335) näher beschrieben. In der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse befinden sich maximal 50% Schwefel in elementarer Form. Das Abrösten dieser Massen auf SO_2 und Schwefelsäure ist schwierig und mit hohen Salpetersäureverlusten verknüpft (s. Bd. **IX**, 241). Sie werden meist so gering bewertet, daß der Erlös nicht einmal die Kosten für die frische Masse deckt (etwa 2—4 RM. pro 100 *kg* *S*-Inhalt).

Es ist oft versucht worden, aus diesen Massen den Schwefel direkt durch Extraktion oder Ausschmelzen zu gewinnen. Als Extraktionsflüssigkeiten kommen hauptsächlich die schon erwähnten (S. 209) organischen Lösungsmittel für Schwefel in Frage, z. B. Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, gechlorte Benzole, hydrierte Naphthaline, Petroleum u. a. Schwefelkohlenstoff hat den Vorteil, daß nur sehr niedrige Temperaturen erforderlich sind, so daß die Gasmasse aktiv bleibt und mehrere Male wieder benutzt werden kann. Ein Nachteil dieser Verfahren ist, daß gleichzeitig die Teerbestandteile mitextrahiert werden, so daß der erhaltene Schwefel dunkel gefärbt und nur schwer verkäuflich ist. Auch bei Extraktion mit Sulfidlösungen, besonders Ammonsulfidlösung, und beim Ausschmelzen läßt sich die Verunreinigung durch Teer nicht ganz vermeiden. Es sind viele Verfahren angegeben worden, die diesen Übelstand vermeiden sollen; besonders im Anschluß an die Gasentschwefelung mit Aktivkohle hat man sich viel mit diesem Problem beschäftigt. Auch für die Gewinnung von Reinschwefel aus Rohschwefel haben sie Bedeutung. Sie werden auch dort (S. 226) besprochen.

Die Raseneisenerzreinigung war lange Zeit das klassische Trockenentschwefelungsverfahren. Andere Verfahren, wie Entschwefeln mit Kalk oder Zinkoxyd (*D. R. P.* 411 389), blieben praktisch bedeutungslos. Dagegen hat in den letzten Jahren die Trockenreinigung mit aktiver Kohle größere Bedeutung erlangt. Sie wird in Oppau und Leuna im größten Maßstabe angewendet, um Generator- oder Wassergas, das für die Ammoniaksynthese gebraucht wird, zu entschwefeln (Bd. **I**, 378). Die Aktivkohle, die nach verschiedenen Verfahren gewonnen werden kann (Bd. **VI**, 618), ist sehr porös und besitzt für Gase und Dämpfe ein großes Absorptionsvermögen. Gleichzeitig ist sie ein guter Katalysator. So wird der Schwefelwasserstoff des Gases zu *S* oxydiert ($2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$). Die Reaktion verläuft sehr schnell, besonders in Gegenwart geringer Mengen Ammoniak. Die Gase können also mit großer Geschwindigkeit durch die Aktivkohle geleitet werden und verlassen diese vollkommen frei von Schwefelwasserstoff. Nach A. ENGELHARDT (*Gas- und Wasserfach* **71**, 295 [1928]), der wesentlich an der Ausarbeitung dieses Verfahrens beteiligt war und dessen Ausführungen hier im wesentlichen gefolgt wird, zeigen gute Katalysatorkohlen eine Aufnahmefähigkeit von 400—500 *kg* Schwefel pro 1 m^3 (etwa 400 *kg* aktiver Kohle). Ist die Kohle mit *S* gesättigt, so muß der Schwefel gewonnen und die Kohle regeneriert werden. Von den hierfür in Betracht kommenden Wegen: Ausdämpfen oder Ausblasen des Schwefels mit Hilfe von heißen Gasen oder Wasserdampf, Ausziehen mit organischen oder anorganischen Lösungsmitteln, hat sich das

Herauslösen mit Ammonsulfidlösung als am wirtschaftlichsten erwiesen. Die auf diese Weise regenerierte Kohle wird für weiteres Entschwefeln benutzt.

Das Aufarbeiten der Polysulfidlösung auf Schwefel geschieht, indem man die Lösung zum Sieden erhitzt. Das Polysulfid zerfällt dann in Schwefel, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, von denen die beiden letzteren in Dampfform zusammen mit Wasserdampf abdestillieren, während der Schwefel als körniges Produkt in wässeriger Suspension zurückbleibt. Führt man dieses Verkochen des Polysulfids bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des Schwefels aus (*D. R. P.* 428 087), so kann man flüssigen Schwefel erhalten, welcher sich auf Brocken- oder Stangenschwefel verarbeiten läßt.

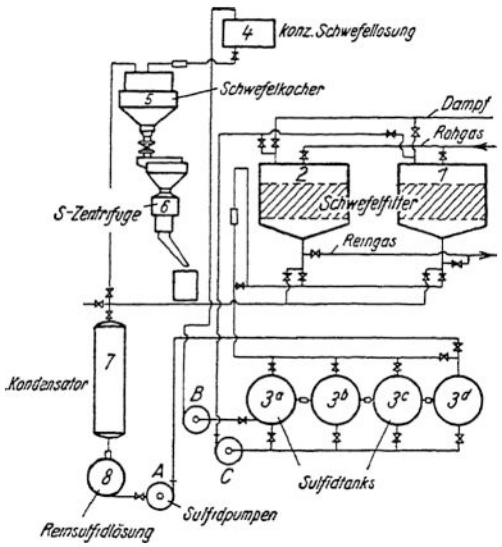


Abb. 138. Apparaturschema für das Entschwefeln von Gasen mit aktiver Kohle.

Das Prinzip des technischen Arbeitsganges zeigt Abb. 138. Das von Teer und Ammoniak befreite Gas mit 3–4 *Vol.-%* Luftgehalt, dem etwa 0,3 % Ammoniakgas pro 1 m^3 wieder beigemischt sind, wird durch die im Schwefelfilter *1* befindliche Schicht Aktivkohle geführt, welche es vollständig frei von H_2S verläßt. Zeigt sich H_2S im Abgas, so wird auf Filter *2* umgeschaltet und Filter *1* regeneriert. Zu diesem Zweck wird aus dem Sulfidtank *3a* mittels der Pumpe *C* 12–14 %ige Ammonsulfidlösung in Filter *1* befordert. Nach kurzer Zeit ist der Schwefel gelöst, und man läßt die entstandene Polysulfidlösung in den Tank *3a* zurückfließen. Diese Laugung wird dann nacheinander mit den Lösungen aus den Tanks *3b*, *3c*, *3d* wiederholt. Es wird so gearbeitet, daß die letzte Lösung auf *S*-freie Kohle trifft und nur *S*-freie Sulfidlösung an der Kohle haftenbleibt, die durch Ausdämpfen ausgetrieben wird. Ist die Lösung im Tank *3a* mit *S* gesattigt (sie enthält dann 200–300 *kg* Polysulfidschwefel in 1000 *l* gelöst), so wird sie in dem Schwefelkocher *5* mit direktem Dampf verkocht. Die dabei entstehenden Dämpfe werden in *7* kondensiert, während sich der *S* im unteren Teil des Kochers sammelt. Er wird nach beendetem Kochprozeß abgelassen und in der Zentrifuge *6* entwässert. Man erhält ein körniges Produkt mit etwa 1–2 % Feuchtigkeit. Die Mutterlauge des Schwefels wird im Kondensator *7* als Absorptionsflüssigkeit für das beim Ausdämpfen der *S*-Filter und Verkochen der Polysulfidlösung niederzuschlagende Ammoniak-Schwefelwasserstoff-Dampfgemisch benutzt.

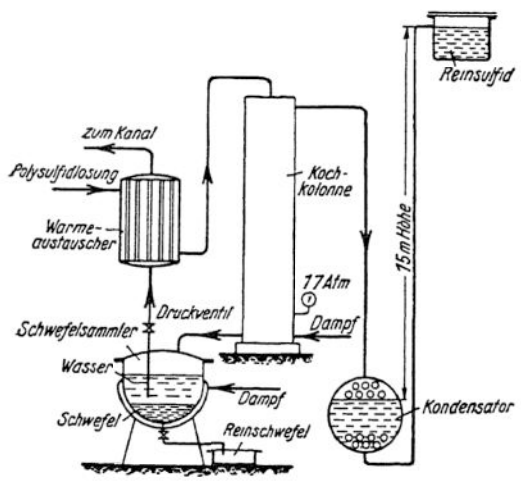


Abb. 139. Darstellung von Reinschwefel durch Verkochen von Polysulfidlösung unter Druck.

Will man auf den im Handel mehr gefragten Brockenschwefel arbeiten, so erfolgt das Verkochen der Polysulfidlösung unter Druck von 1,5–2 *Atm* bei einer Temperatur, die über dem *Schmelzp.* des Schwefels (114°) liegt (Abb. 139). Der in der Kochkolonne freiwerdende Schwefel fällt geschmolzen an und fließt in einen Sammelbehälter. Zur Aufrechterhaltung des Druckes steht die Apparatur unter dem Gegendruck einer Wassersäule von etwa 15 *m* Höhe, was dadurch erreicht wird, daß die sich unten im Kondensator sammelnde Reinammonsulfidlösung zu einem etwa 15 *m* hoch gelagerten Tank geführt wird. Der erhaltene Schwefel ist analytisch sehr rein, besitzt aber nicht die vom Handel geforderte hellgelbe Farbe. Um diese zu erreichen, erfolgt das Verkochen in Stufen nach *D. R. P.* 495 955.

Bei der Aktivkohleentschwefelung spielt der Lohnaufwand für die Regeneration der Kohle und die Schwefelgewinnung eine wesentliche Rolle, so daß das Verfahren nur bei sehr großem Gasdurchsatz rentabel ist. Nach ENGELHARDT kann es bei Gasmengen von 200 000 $m^3/24^h$ aufwärts mit den bisherigen Verfahren gut konkurrieren. Bei sehr großen Anlagen wird es sogar möglich sein, die Gesamtentschwefelungs-

kosten durch den Schwefelerlös zu decken. Es gibt aber nur sehr wenige Kokereien, die eine Gasproduktion von über 200 000 $m^3/24^h$ haben, weshalb bisher wohl auch die Anwendung des Verfahrens auf die Ammoniakwerke, wie Oppau, Merseburg und Toulouse (Abb. 140), beschränkt geblieben ist. Es werden dort täglich bis zu 5 Million. m^3 Gas entschwefelt und jährlich etwa 5000 t verkaufsfähigen Schwefels gewonnen.

Die Hauptnachteile der Trockenverfahren sind der große Raumbedarf und die hohen Anlagekosten. Bei den Kokereien im Industriegebiet ist der erforderliche Platz oft kaum zu beschaffen. Es ist daher immer wieder versucht worden, die Entschwefelung auf nassem Wege durchzuführen. Versuche, die trockene Reinigungsmasse im Gasstrom fein zu verteilen (RAFFLOER, *D. R. P.* 442514), scheiterten an der Schwierigkeit der nachher notwendigen Entstaubung. Das in neuerer Zeit von H. BÄHR und der *I. G.* entwickelte Verfahren der katalytischen Oxydation des H_2S führt zu SO_2 und weiter zu Ammonsulfit und nicht zu elementarem Schwefel (*D. R. P.* 510488; *E. P.* 340016).



Abb. 140. Schwefelabsorberraum im LEUNAWERK.

Es ist viel Arbeit und Scharfsinn auf die Ausarbeitung von Naßverfahren verwendet worden, ohne daß eines bisher allen Ansprüchen genügte und durchschlagenden Erfolg hatte. Immerhin werden einige schon im großen benutzt. Man kann die Verfahren, wie folgt, einteilen:

1. Verfahren mit alkalischen Flüssigkeiten.
2. Verfahren mit Schwermetallsuspensionen in alkalischen Flüssigkeiten.
3. Verfahren mit neutralen Metallsalzlösungen oder Suspensionen.
4. Verfahren, auf der Umsetzung von H_2S mit SO_2 beruhend.
5. Verfahren in Kombination mit Ammoniak zur direkten Ammonsulfatgewinnung.

Bei der Unzahl von Arbeiten auf diesem Gebiete ist es hier nur möglich, einen kurzen Überblick über die Verfahren zu geben, die zur Gewinnung von Elementar-Schwefel führen.

1. Die H_2S-Absorption mit Kalk oder Ammoniak scheitert an den im Gase gleichzeitig vorhandenen CO_2-Mengen. Praktisch verwirklicht wurde von alkalischen Verfahren die ursprünglich von PETIT (*D. R. P.* 396353) vorgeschlagene Absorption mit Alkalicarbonatlösungen und Wiederaustreibung des H_2S mit CO_2 (SEABORD-Verfahren, Neues PETIT-Verfahren mit K_2CO_3, s. Kokerei, Bd. **VI**, 702). Der ausgetriebene *konz.* H_2S wird in einer kleinen Trockenreinigung aufgefangen. Nach einer anderen Modifikation des Verfahrens wird der absorbierte Schwefelwasserstoff in der Sodalösung direkt durch Einblasen von fein verteilter Luft zu S oxydiert. Trotz Anwendung von Katalysatoren (*Ni*S) läßt sich die Bildung von Thiosulfat nicht ganz vermeiden.

2. Um diese Nebenreaktionen zu vermeiden, setzt die COPPERS CO. der Sodalösung Schwermetallsalze (*Ni*, *Mn*) oder eine Aufschlämmung von Eisenoxydhydrat zu. Es bilden sich zunächst die Metallsulfide, die beim Regenerieren der Flüssigkeit mit Luft in Metalloxyd und Schwefel zerlegt werden. BURKHEISER, der wohl zuerst mit alkalischer Aufschlämmung von Eisenoxydhydrat gearbeitet hat (*D. R. P.* 279262), löst den Schwefel mit Ammonsulfid heraus und verbrennt ihn zu SO_2, das mit Ammoniak zu Ammonsulfit umgesetzt wird. Erfolg hat das Verfahren nicht gehabt. Bei dem Verfahren der COPPERS CO. scheidet sich beim Regenerieren der Lösung mit Luft der Schwefel als Schaum ab und wird abgezogen und zentrifugiert. Das Verfahren der GES. FÜR KOHLENTECHNIK (GLUUD und SCHÖNFELDER, Ber. der Ges. f. Kohlentechnik, Bd. **II**, 2, S. 113 ff.) arbeitet in analoger Weise mit ammoniakalischer Lösung. Etwa 85% des H_2S werden als S gewonnen. Der Rest geht durch Weiteroxydation in Thiosulfat über. Der erhaltene Rohschwefel enthält noch etwa 10% Eisenhydroxyd. Um Reinschwefel zu erhalten, wird er aus der Masse herausdestilliert, was aber nur möglich ist, wenn der Schwefel wenig organische Verunreinigungen enthält. Ein anderer Weg – doch nur bei großen Anlagen gangbar – ist, den Schwefel in Ammonsulfitlösung zu Thiosulfat zu lösen. Dieses wird mit Schwefelsäure zu S und Ammonsulfat umgesetzt (*D. R. P* 415687):

$$3\,(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons 3\,(NH_4)_2SO_4 + 4\,S + H_2O.$$

Die Ammonsulfitlösung wird hergestellt aus Ammoniakwasser und SO_2, das durch Verbrennen eines Teiles des Schwefels oder Abrösten von Pyrit u. s. w. gewonnen wird. In diesem Falle läßt sich auch die beim Frischen entstehende Thiosulfatlösung mitverarbeiten. Das Verfahren wird in einer auf der Zeche Mont Cenis von der Firma C. STILL erbauten Anlage im großen ausgeübt.

Die *I. G.* (*BASF*) hat versucht, das Eisenhydroxyd durch organische Zusätze, wie Oxalsäure, Weinstein, Melasse, in Lösung zu halten, um die Abtrennung des Schwefels zu erleichtern. Die betreffenden *D. R. P.* 299 163, 302 555, 303 292, 331 322, 333 755, 334 524, 334 525, 342 795, 348 409, 348 410, 368 245 sind aber schon wieder erloschen, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering war.

Außer mit Eisen hat man auch mit ammoniakalischen *Ni*- oder *Cu*-Losungen gearbeitet. Bei der Regeneration werden hierbei aus den Metallsulfiden lösliche Metallsalze erhalten, was die Abtrennung des Schwefels erleichtert. Für die Praxis verlaufen aber die Reaktionen zu langsam. Nach GLUUD (*B.* 55, 952; 56, 899) lassen sich Schwefelzink, -cadmium, -kobalt oder -mangan überhaupt nicht mit Luft unter *S*-Abscheidung oxydieren. Über das von FISCHER (*Brennstoff-Chem.* 8, 122 [1928]) vorgeschlagene, aber zu teure Verfahren, den H_2S mit Hilfe alkalischer Ferricyankaliumlösung auszuwaschen, s. Bd. VI, 702.

3. Durch neutrale oder schwach saure Ferrisalzlösungen wird H_2S zu S oxydiert; doch verläuft die Reaktion sehr langsam (FR. FISCHER, *Brennstoff-Chem.* 8, 221 [1927]); außerdem läßt sich die entstandene Ferrosalzlösung nicht einfach zu Ferrisalz regenerieren. Besonders oft wurde die Verwendung von *Cu*-Salzen vorgeschlagen (COBB, *D. R. P.* 275 453; PINTSCH, STRACKE, HILLER, *D. R. P.* 286 374; BURSCHELL, *D. R. P.* 144 004; FRISCHER, *D. R. P.* 350 271); doch waren die angegebenen Regenerationsmethoden zu umständlich oder zu verlustreich. Die interessante Umsetzung: $CuS + CuCl_2 \rightleftarrows Cu_2Cl_2 + S$ sucht MUHLERT (*D. R. P.* 423 395) zur Gasentschwefelung zu verwerten. Durch Zusatz von $NaCl$ bilden sich lösliche Doppelsalze. Die erhaltene Cuprosalzlösung, z. B. $Cu_2Cl_2 . 2\,NaCl$, kann durch Einblasen von Luft leicht zu Cuprisalzlosung zurückoxydiert werden. Der erhaltene Schwefel ist aber durch nur sehr schwer abzutrennende Kupferspuren stark verfärbt und schlecht verkäuflich.

4. Selbstverständlich hat man auch versucht, die bekannte Reaktion: $SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$ zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs nutzbar zu machen. Das SO_2 wird hierbei durch Verbrennen von jeweils $^1/_3$ des anfallenden Schwefels gewonnen. Die Schwierigkeiten dieser Reaktion liegen darin, daß *a)* nur unter gewissen Bedingungen die Reaktion schnell genug verläuft, um die Auswaschung vollständig zu machen, *b)* durch Nebenreaktionen Thioschwefelsäure und Polythionsauren entstehen, *c)* im Betrieb die genaue Einhaltung des Verhältnisses $SO_2 : 2\,H_2S$ nicht möglich ist. Von den Vorschlägen zur praktischen Durchführung dieser Reaktion (ESTCOURT, *D. R. P.* 45948; BEHRENS, *D. R. P.* 300 036; APPARATEVERTRIEBSGESELLSCHAFT, *D. R. P.* 309 159; BERGFELD, *D. R. P.* 290 509; FRITSCHE, *D. R. P.* 250 243, 251 353) ist keiner verwirklicht worden.

5. Den größten Teil des anfallenden Ammoniaks verarbeiten die Kokereien auf Ammonsulfat, indem sie die erforderliche Schwefelsäure hierzu ankaufen. Es erschien daher schon immer als eine besonders reizvolle Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das gestattet, den *S*-Gehalt der Gase direkt zur Ammoniakbindung nutzbar zu machen. Hauptzweck dieser Verfahren ist die Gewinnung von Ammonsulfat; doch fällt nebenbei auch Schwefel an, da in den Kohlendestillationsgasen im allgemeinen mehr Schwefel vorhanden ist, als zur Bindung des Ammoniaks erforderlich ist (LORENZEN, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 768 [1929]). Der Grundgedanke der auf diesem Gebiete vorgeschlagenen Verfahren ist immer die bekannte Reaktion zwischen H_2S und SO_2. Es wird daher stets ein Teil des anfallenden Schwefels verbrannt, um das nötige SO_2 zu erhalten. Das bekannteste ist das Polythionat-Verfahren von WALTER FELD. Nach ihm werden H_2S und NH_3 gleichzeitig in Polythionatlösungen aufgenommen und dann zu Ammonsulfat oxydiert (Bd. I, 450). Es scheiterte neben Materialfragen an der Empfindlichkeit gegenüber schwankenden Zusammensetzungen des Gases. Trotzdem hat das Interesse für dieses Verfahren nie aufgehört. Es scheint, daß es in neuester Zeit der *I. G.* durch Waschung in mehreren Stufen gelungen ist, das Verfahren doch noch praktisch brauchbar zu gestalten (OVERDICK, *Ztschr. angew Chem.* **43**, 1048 [1930]).

Das Verfahren von BURKHEISER (Bd. I, 449) arbeitete in seiner letzten Form mit Eisenhydroxydsuspension; es führte nur zu Ammonsulfit; die Oxydation des Sulfits zu Sulfat gelang auf einfachem Wege nicht.

In neuester Zeit wurde von HANSEN und COPPERS das sog. C.-A.-S.-Verfahren (Cyan-Ammoniak-Schwefel) entwickelt und eine größere Anlage hiernach auf der Zeche EWALD in Betrieb genommen. Es arbeitet mit ammoniakalischen Eisenthionatlösungen. Durch Zersetzen der Polythionat- und Rhodansalzlösung im Autoklaven werden Ammonsulfat und Schwefel erhalten (*D. R. P.* 504 777).

e) Die Gewinnung von Schwefel aus Sulfiten und Thiosulfaten hat ein gewisses Interesse wegen der Regenerierung von Schwefel aus den thiosulfathaltigen Ablaugen, die bei der Herstellung von Schwefelfarbstoffen entstehen. Die in Betracht kommenden Umsetzungen mit SO_2, Schwefelsäure oder durch Erhitzen unter Druck sind meist schon bei den Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Gasen beschrieben. Immer wird nur ein Teil des Schwefels in elementarer Form erhalten, der andere fällt als Sulfat an (*Bayer, D. R. P.* 264 920, 265 167; *Agfa, D. R. P.* 295 859; *BASF, D. R. P.* 270 379, 273 306, 270 574; HARNIST, *D. R. P.* 388 609).

Reinigen des Rohschwefels. Der nach dem FRASCH-Verfahren gewonnene amerikanische Rohschwefel bedarf keiner weiteren Reinigung; denn er enthält 99,6 % *S*; ebenso ist der durch Verbrennen von H_2S nach CHANCE-CLAUS erhaltene Schwefel sehr rein und enthält oft 99,25 % *S*. Der sizilianische Rohschwefel, wie er aus den Schwefelerzen erschmolzen ist, enthält dagegen noch wechselnde Mengen Sand und andere Verunreinigungen eingeschlossen. Seine Farbe schwankt daher von

bernsteingelb bis zu der 5% Asche enthaltenden braunen 3. Sorte. In Italien findet meist nur ein Läutern durch Umschmelzen statt, die eigentliche Raffination durch Destillation dagegen in Marseille.

Der Gasschwefel muß meist auch einer besonderen Reinigung unterzogen werden. Oft sehr hochprozentig, ist er durch Teerreste oder durch Spuren der bei den Absorptionsverfahren benutzten Metallsalze stark verfärbt. Beim Kauf wird aber auf die Farbe großer Wert gelegt. Sicher ist die reine Farbe für viele Verwendungszwecke belanglos, und die entsprechenden Anforderungen beruhen zum Teil auf unberechtigten Vorurteilen. Andererseits ist zu bedenken, daß z. B. die Verbrennbarkeit des Schwefels durch äußerst geringe Mengen von Verunreinigungen leidet. Die Verfahren zur Reinigung von Gasschwefel beruhen fast stets darauf, daß der Schwefel geschmolzen oder in einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel gelöst wird. In diesem Zustande sucht man dann durch Filtration oder Behandlung mit Chemikalien die Verunreinigungen zu entfernen. Das im *D. R. P.* 495 955 beschriebene Verfahren (Lösen mit Ammonsulfid und stufenweises Verkochen) wird im Anschluß an das Aktivkohleverfahren, (s. S. 223) praktisch ausgeübt.

Große Mengen Schwefel werden durch Destillation auf raffinierten Schwefel verarbeitet, um als Rebschwefel Absatz zu finden. In Marseille wird hauptsächlich sizilianischer, in Antwerpen amerikanischer Schwefel verarbeitet; doch sind auch auf dem italienischen Festland und Sizilien mehrere Raffinerien in Betrieb. Durch Destillation können entweder Stangenschwefel oder Schwefelblumen erzeugt werden.

Stangenschwefel ist destillierter Schwefel, der in flüssigem Zustande in konische, mit Wasser befeuchtete Hohlformen gegossen und in ihnen krystallinisch erstarrt ist; er ist von rein hellgelber Farbe und völlig in Schwefelkohlenstoff löslich.

Schwefelblumen oder Schwefelblüte entstehen durch rasche Abkühlung von Schwefeldämpfen bei Temperaturen unterhalb des Schwefelschmelzpunktes. Sie bestehen aus einem Gemisch von krystallinischem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel und amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel. Die erste Anlage zur Destillation von Rohschwefel und Gewinnung von Schwefelblumen wurde 1805 von MICHAEL in Marseille erbaut. Sie bestand aus einer gußeisernen, etwa 500 *kg* Schwefel fassenden Muffel und einer sich anschließenden großen gemauerten Kühlkammer von 100 m^3 Inhalt, in der sich die Schwefeldämpfe kondensierten. Das Prinzip ist auch später beibehalten worden, und die von FEISSAT, PARRY-SIGNORET und LAMY eingeführten Abänderungen bezweckten nur eine bessere Wärmeausnutzung des Brennstoffs durch Verwendung der Abhitze der Feuerung. Andere Ofenkonstruktionen sind im *D. R. P.* 196 371 sowie *D. R. P.* 444 894 beschrieben.

Will man auf Schwefelblumen arbeiten, so muß die Destillation langsam vorgenommen und dafür gesorgt werden, daß die Temperatur in den Kammern möglichst niedrig, auf alle Fälle unter 112° bleibt. Man kann unter Benutzung der gleichen Apparate in 24^h nur etwa $^1/_4$ der Rohschwefelmenge auf Schwefelblumen verarbeiten. Die Kammern werden ausgeräumt, wenn die auf dem Boden der Kammern befindliche Schicht Schwefelblumen eine Höhe von 50—60 *cm* erreicht hat. Auch bei vorsichtiger Destillation ist die Bildung von geschmolzenem Schwefel natürlich nicht zu umgehen; er setzt sich auf der Kammersohle in der Nähe des Eintrittes der Retorte an (candi, hartgewordener Schwefel) und wird auf Stangenschwefel verarbeitet oder direkt verwendet.

Verzichtet man auf die Herstellung von Schwefelblumen, so können die Kammern in Wegfall kommen, und die Destillationsblase kann mit dem Auffanggefäß durch ein 2 *m* langes Knierohr von etwa 1 *m* Durchmesser verbunden werden, das als Luftkühler wirkt.

Rebschwefel ist der Schwefel, der im Weinbau verwendet wird, u. zw. kommt unter dieser Bezeichnung sowohl sublimierter Schwefel als auch feinst gemahlener, amerikanischer Rohschwefel oder raffinierter italienischer Schwefel in den Handel.

Die Herstellung von gemahlenem Schwefel erfolgte früher, als noch keine so großen Ansprüche an die Feinheit des Materials gestellt wurden, ausschließlich auf Kollergängen. Heute werden Spezialkonstruktionen aller möglichen Mühlenarten, wie Trommel-, Kugel-, Schlagkreuz-, Desintegratormühlen oder schnellaufende Mahlgänge benutzt. Infolge der reibungselektrischen Eigenschaften des Schwefels treten leicht explosive Entzündungen auf. Außer guter Erdung aller Metallteile ist daher ein Arbeiten im inerten Gasstrom (Kohlensäure oder Stickstoff) erforderlich. Zum Beispiel wird bei der in Italien vielfach benutzten Zentrifugalmühle von D. GUSEV der vorgebrochene Schwefel durch eine schnell rotierende horizontale Scheibe (etwa 1200 Umdrehungen pro 1′) gegen einen Zahnkranz geschleudert, und das hierdurch fein gepulverte Material wird durch einen aufwärtsgehenden inerten Gasstrom, meist Rauchgas, nach einem Windsichter fortgeführt. Der erhaltene, feinst verteilte Schwefel hat etwa 90° CHANCEL.

Analytisches. Der sizilianische Rohschwefel kommt in Broten von etwa 30 *kg* in den Handel, die infolge ihrer Sprödigkeit gewöhnlich auf dem Transport zerbrochen sind. Die beste Sorte („firsts", „prima Lercara" oder „prima Lecata") besteht aus großen glänzenden, bernsteingelben Stücken. Die 2. Sorte („seconds", „seconda vantaggiata") ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb. Die Hauptmenge geht im Handel als 3. Sorte („third", „terza vantaggiata"); sie hat eine matte Farbe und ist nicht mehr ganz reingelb, enthält aber oft nur $^1/_2$% und selten über 2% Asche, ausnahmsweise 4% und darüber. Die 4. Qualität ist graugelb und kann große Mengen (bis 25%) erdiger Substanzen enthalten. „Zolfo ventilato" ist gemahlener, durch einen Luftstrom fortgeblasener und dadurch in feinster Zerteilung erhaltener Schwefel (Rebschwefel, Ventilierter *S*). Arsen und Selen sind im sizilianischen Schwefel so gut wie gar nicht enthalten, sondern nur in den aus Pyriten hergestellten Sorten, die sich aber nicht mehr im Handel vorfinden. Der amerikanische Louisiana-Schwefel kommt in Brocken in den Handel und enthält 99,6% *S*.

Die chemische Prüfung des Schwefels erstreckt sich auf die Bestimmung der Asche und der Feuchtigkeit nach den hierfur üblichen Methoden. Über die Bestimmung von Arsen, Selen und Eisen vgl. *Lunge-Berl* **1**, 316. Schwefelblumen sind nicht so rein wie Stangenschwefel und enthalten, wenn sie nicht besonders ausgewaschen sind, geringe Mengen von schwefliger Säure und Schwefelsäure, auf die man nach bekannten Methoden prüft. Für die Verwendung für Schwarzpulver und für Feuerwerkssätze muß der Schwefel vollständig säurefrei sein.

Wichtig ist bei der Untersuchung des Rebschwefels die Bestimmung des Feinheitsgrades. Dies geschieht mittels des Sulfurimeters von CHANCEL. Es besteht aus einem mit Glasstöpsel versehenen, einseitig geschlossenen, kalibrierten Rohr von etwa 329 *mm* Länge und 12,68 *mm* innerer Weite (H. FRESENIUS und PIBECK, *Ztschr. analyt. Chem.* **42**, 21 [1903]). Zur Untersuchung wird der gepulverte Schwefel in dem Rohr mit Äther geschüttelt. Die Höhe der beim Absetzen entstehenden Schicht steht im Verhältnis zur Feinheit der Mahlung, die in Graden CHANCEL direkt abgelesen werden kann. Gewöhnlicher gemahlener Schwefel zeigt 50–55°, feinere Qualitäten 70–75°, Zolfo ventilato 90–95°. Rebschwefel soll mindestens 75° haben.

Zur Bestimmung des sublimierten Schwefels kann man ebenfalls das Sulfurimeter benutzen, indem man Schwefelkohlenstoff an Stelle von Äther anwendet. Der gewöhnliche gemahlene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff völlig löslich, während der sublimierte einen Absatz von amorphem Schwefel hinterläßt, dessen Volumen zwischen 24 und 40° CHANCEL schwankt.

Gasschwefel ist die Bezeichnung für den in der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse enthaltenen Schwefel. Die von Ammoniumsalzen und Cyanverbindungen befreite Gasreinigungsmasse enthält meist über 50% freien Schwefel, daneben Eisenoxyd, Sägespäne, teerige Substanzen und Kalk. Letzterer bindet bei der Verbrennung der Masse zu Schwefeldioxyd einen Teil des Schwefels, und man bestimmt daher für gewöhnlich nur den verwertbaren Teil des Schwefels. Dies erfolgt durch Verbrennen im Sauerstoffstrom, Oxydation des gebildeten Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure mittels Hypobromits oder Wasserstoffsuperoxyds und Bestimmung der entstandenen Schwefelsaure (s auch RINCK und KAEMPF, *Gas- und Wasserfach* **72**, 1269 [1929]).

Verwendung. Die Hauptmenge Schwefel wird zur Herstellung von SO_2 für Schwefelsäurefabrikation (Bd. **IX**, 277) oder für Sulfitzellstoffabrikation (Bd. **VI**, 196) verwendet. Schwefel wird ferner in größeren Mengen benutzt zur Erzeugung von Schwefelkohlenstoff (Bd. **IX**, 263), der besonders für Viscosekunstseide (Bd. **VII**, 57) Verwendung findet, zur Vulkanisation des Kautschuks (Bd. **VI**, 511, 521) oder als sog. Rebschwefel zur Bekämpfung von Traubenkrankheiten. Die Frage, welche Schwefelsorte hierzu am geeignetsten ist, ist umstritten. Jedenfalls ist aber eine gewisse Mindestfeinheit Bedingung. Einige Länder haben Normen für den Verbrauch von Rebschwefel festgesetzt (Italien, *Chemische Ind.* **49**, 32 und 47 [1926]; Jugoslawien, ebenda **50**, 186 [1927]).

Der Gebrauch von Schwefel für die Herstellung von Schwarzpulver (Bd. **IV**, 738) ist in Abnahme begriffen, desgleichen seine Verwendung für Zündhölzer,

Feuerwerkskörper u. s. w. Für anorganische Farben, besonders für Ultramarin und Zinnober (Bd. **VIII**, 627), sowie zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen (Bd. **IX**, 256) wird Schwefel verwendet. Das Schwefeldioxyd, das zum Bleichen von Gelatine (Bd. **V**, 592), zum Schwefeln des Hopfens und der Weinfässer, zum Bleichen und Entflecken von Wolle und Seide (Bd. **II**, 485) gebraucht wird, dürfte meist durch Verbrennung von Schwefel hergestellt werden. Auch für Raumdesinfektion (Bd. **III**, 568) und zur Vertilgung von Ungeziefer (s. Schädlingsbekämpfung, Bd. **IX**, 119) wird Schwefel verbrannt bzw. Schwefelkohlenstoff verdampft. Schwefel dient endlich zur Herstellung von Chlorschwefel (Bd. **IX**, 230), Schwefelleber (Bd. **VI**, 383) für Schwefeleisen (Bd. **IV**, 332), für Kitte (Bd. **VI**, 554, 556), in der Medizin (Schwefelsalben, Schwefelmilch u. s. w.).

In neuester Zeit wird geschmolzener Schwefel in Kombination mit Sand, Zement, Kohle u. s. w. auch zur Herstellung korrosionsbeständiger Kunststoffe benutzt (Lavasul, Petrasul, Fibresul). Wertvoll ist die Widerstandsfähigkeit gegen heiße Ferrichloridlösungen sowie Flußsäure (RABALD, Werkstoffe und Korrosion, 2, 371).

Wirtschaftliches. Bis zum Jahre 1830 sind in Sizilien etwa 2 Million. *t* und von da bis 1879 weitere 4 Million. *t* Schwefel gewonnen worden. Als im Jahre 1838 der König von Neapel der Marseiller Firma PAIX & CO. ein Monopol für die Ausfuhr von sizilianischem *S* erteilte und diese sofort den Preis pro 1 *t S* von etwa M. 100,– auf M. 280,— erhöhte, kam zum ersten Male die Verwendung von Pyriten zur Schwefelsäureherstellung auf. England, dessen gerade aufblühende Sodaindustrie durch diese Preiserhöhung empfindlich getroffen wurde, erzwang zwar bald durch diplomatischen Druck die Aufhebung dieses Monopols, aber die Vorherrschaft des Schwefels war gebrochen, und im Lauf von wenigen Jahrzehnten war die Verwendung von Pyriten und Blenden an Stelle von Schwefel bei fast allen Schwefelsäurefabriken verbreitet. Dieser Konkurrenzkampf besteht heute noch. Trotzdem stieg die jährliche Produktion Siziliens infolge der zunehmenden Industrialisierung schnell weiter. 1870 betrug die jährliche Produktion etwa 200 000 *t* und stieg innerhalb der nächsten 20 Jahre auf 370 000 *t*, jedoch bei ständig fallenden Preisen

Als im Jahre 1895 der Schwefelpreis in Sizilien auf 55 Lire pro 1 *t* gesunken war und damit seinen niedrigsten Stand erreicht hatte, wurde die ANGLO SICILIAN SULPHUR CO. gebildet, um die Schwefelindustrie zu sanieren. Durch Trustbildung wurde die Produktion eingeschränkt und der Schwefelpreis auf 78 Lire pro 1 *t* erhöht. An diesem Abkommen waren auch die englischen Produzenten von Soda, die nach dem CHANCE-CLAUS-Verfahren ihre Rückstände aufarbeiteten, interessiert, da bei dem niedrigen Preis von 55 Lire die Schwefelregenerierung sich nicht mehr rentierte. Die englische Produktion durfte nach dem Abkommen nicht über 40 000 *t* pro Jahr betragen.

Um die Jahrhundertwende stand die sizilianische Schwefelindustrie auf ihrem Höhepunkt. Im Jahre 1900 wurden 521 497 *t S* aus Sizilien ausgeführt, von denen 147 000 *t* nach den Vereinigten Staaten, 98 000 *t* nach Frankreich, 30 000 *t* nach Deutschland, 20 000 *t* nach England und 86 000 *t* nach dem italienischen Festland gingen. Diese Entwicklung wurde jäh unterbrochen, als 1903 in Louisiana die Großproduktion nach dem FRASCH-Verfahren einsetzte.

Im Jahre 1904 begann der Export nach Amerika nachzulassen; 1905 erschien die erste Schiffsladung von 3000 *t* Louisiana-Schwefel in Marseille, und jetzt begann der Abstieg der sizilianischen Schwefelindustrie. 1907 war in Sizilien bereits ein Vorrat von 600 000 *t* Schwefel. In Marseille wurde amerikanischer Schwefel zu 65 Lire pro 1 *t* verkauft, während sizilianischer Schwefel 100 Lire kostete. Dazu kam noch, daß der Schwefelkies immer mehr zur Herstellung von Schwefelsäure herangezogen wurde und den Schwefel verdrängte. Schwere Krisen brachen über die italienische Schwefelindustrie herein, und die italienische Regierung mußte wiederholt Maßregeln zu ihrem Schutz ergreifen. 1906 wurde ein Verkaufskartell (Consorzio Solfifero) zunächst für 12 Jahre errichtet, das bisher 2mal (1918 und 1930) um weitere 12 Jahre verlängert wurde. Auch der Krieg brachte außer einer beträchtlichen Verringerung der Bestände keine Besserung, da die Gewinnungskosten außerordentlich stiegen und der Export fast lahmgelegt war. Als nach Beendigung des Krieges die Bestände wieder rasch stiegen (1922 wieder 274 900 *t*), begann man Verhandlungen mit den Amerikanern. 1923 kam es zu einem Vertrag mit der amerikanischen SULPHUR EXPORT ASSOCIATION, durch den eine Aufteilung der Absatzgebiete und eine Verständigung über die Preise erfolgte. Sizilien erhielt eine bestimmte Quote am Absatz in Europa. Der Verkauf von raffiniertem Schwefel blieb außerhalb des Vertrages. Sizilien wurde hierdurch der Export von jährlich 200 000 – 300 000 *t S* ermöglicht. Trotzdem blieb die finanzielle Lage der Schwefelgruben schlecht, da sie im Verhältnis zu den Amerikanern zu teuer produzierten. Daher schlossen sich 1925 die sizilianischen Rohschwefelproduzenten und Raffineure zu einer Gesellschaft (F.O.R.Z.A. = Fabbriche, Opifici, Raffinerie, Zolfi, Affini) zusammen, um durch Verbesserung der Gewinnungsmethoden eine Herabsetzung der Gestehungspreise zu erzielen. Hiermit besserten sich, wenn auch langsam, die Verhältnisse, so daß man Ende 1930 die Lage der sizilianischen *S*-Industrie bedeutend günstiger beurteilte (*Chemische Ind* **54**, 8 [1930]). Die italienische Produktion betrug 1930 etwa 350 000 *t*, von denen etwa 100 000 *t* von den Gruben des Festlandes stammten. Diese sind zu 90% in Händen des MONTECATINI-KONZERNS, der auch in Sizilien größeren Besitz hat. Hauptverbraucher des sizilianischen Schwefels sind die europäischen Länder, besonders Frankreich, England, Rußland und die nordischen Staaten. Eine größere Menge nimmt seit einigen Jahren auch Britisch- und Holländisch-Indien auf. Die Ausfuhr nach Deutschland beträgt nur einige 1000 *t* jährlich.

Die Schwefelgewinnung der Vereinigten Staaten setzte mit dem Jahre 1903 mächtig ein, als durch das FRASCH-Verfahren die Ausbeutung der Lager in Louisiana und Texas gelang. Die Produktion, die vorher nur wenige 1000 *t* jährlich betrug, stieg in diesem Jahre auf 67 000 *t*, um sich im nächsten Jahre wieder zu verdoppeln. Bis zum Beginn des Krieges hatte sie fast eine halbe Million *t* erreicht. Im Kriege und nach dem Kriege setzte sich diese Entwicklung noch schneller fort. 1923 überschritt die Jahresproduktion bereits die zweite Million. Da der Absatz mit dieser Riesenproduktion nicht ganz Schritt hielt, wurde 1924 die Förderung wieder auf 1,2 Million. *t* gedrosselt, stieg aber dann schnell wieder und hält sich seit 1927 über der 2-Million.-*t*-Grenze. Den Hauptanteil an dieser Produktion (etwa 97—98%) haben die TEXAS GULF SULPHUR COMPANY und die FREEPORT SULPHUR COMP. Außerdem produzieren noch die DUVAL TEXAS SULPHUR COMPANY und außerhalb des Golfgebietes die HUMBOLDT SULPHUR COMPANY in Sulphur, Humboldt County (Nevada), und die UTAH SULPHUR INDUSTRIES in Sulphurdale, Beaver County (Utah).

Weltproduktion an Schwefel in 1000 metr. *t* (*Chemische Ind.* **55**, 8 [1931]).

Jahr	U.S.A.	Italien	Japan	Chile	Spanien	Insgesamt
1900	3	526	14	1	0,7	545
1910	243	416	40	3	3	710
1912	775	377	53	4	4	1205
1913	483	374	58	6	7	938
1920	1235	255	38	13	12	1560
1922	1800	161	34	12	13	2020
1924	1200	285	46	9	9	1550
1926	1860	262	47	8	9	2182
1927	2079	295	60	12	10	2460
1928	1950	286	68	15	10	2328
1929	2322	318	70	16	10	2720
1930	2525	349	60	10		

Zwei Drittel der Produktion werden in den Vereinigten Staaten selbst verbraucht. Ein wesentlicher Teil der Ausfuhr geht nach Canada für Sulfit-Zellstoff. Auch nach Europa, besonders Frankreich, Holland und Deutschland, gehen größere Mengen, wo die Amerikaner verschiedene größere Raffinerien errichtet haben, um die als Weinbergschwefel benutzten gemahlenen, ventilierten oder sublimierten Schwefelqualitäten herzustellen. Die deutsche Einfuhr an amerikanischem Schwefel wird für 1929 mit 169 000 *t* angegeben. Der durchschnittliche Marktpreis in Texas war 1929 etwa 18 $ per *t* fob Grube.

Die Verschiebung des Anteils der einzelnen Länder an der Weltproduktion zeigt folgende Tabelle:

	1900	1910	1920	1929
U.S.A. . . .	0,5%	34,2%	79,72%	85,4%
Italien . . .	96,3%	58,7%	16,4 %	11,6%

Gegenüber diesen Zahlen spielt die geringe Produktion einiger anderer Länder keine Rolle. Die als Nebenprodukt auf Rösthütten oder Kokereien und Gasanstalten anfallenden Schwefelmengen sind statistisch nicht erfaßt. Sie dürften aber kaum 5% der Weltproduktion erreichen.

Über den Anteil der einzelnen Industrien am Schwefelverbrauch liegen nur aus den Vereinigten Staaten Zahlen vor. Demnach wurden verbraucht in Prozenten des Gesamtverbrauchs: Zur Herstellung von: Schwefelsäure 72,4%, Sulfitzellstoff, Papier und Kunstseide 12,9%, Chemikalien 2,8%, Sprengstoffen 2,8%, Kautschuk (Vulkanisieren) 2,4%, Mitteln zum Bestäuben und Bespritzen von Obstbäumen und Gemüsen (Schädlingsbekämpfung) 3,2%, Mitteln zum Begasen und Bleichen (Desinfektion) 1,2%, Verarbeitung von Melasse 1,0%.

Der Hauptabsatz für Schwefel ist die Schwefelsäureherstellung. Während hierfür als Schwefelausgangsmaterialien die Pyrite und Blenden im Jahre 1900 noch zu $^4/_5$ den Markt beherrschten, ist ihr Anteil heute auf die Hälfte gesunken. Der elementare Schwefel hat sich in dieser Industrie wieder einen großen Teil seiner früheren Stellung erobert. Die Weltproduktion von Schwefel ist von 0,5 Million. *t* im Jahre 1900 auf 2,7 Million. *t* im Jahre 1929 gestiegen, während die Menge der abgerösteten Pyrite im gleichen Zeitraum nur von 4 Million. *t* auf 6,2 Million. *t* gestiegen ist. Vor dem Kriege wurden in U. S. A. nur 2—3% der Schwefelsäure aus *S* gewonnen, heute über $^2/_3$ der Produktion. Auch in England beträgt der Anteil des *S* wieder 20% (s. auch *Chemische Ind.* **1931**, 74). Um den nötigen Absatz zu behalten, sind daher die großen Pyritproduzenten (RIO TINTO Co. z. B. in Spanien und ORKLA in Norwegen) bestrebt, aus ihren Erzen direkt elementaren Schwefel zu gewinnen (*Chemische Ind.* **53**, 698 [1930]; S. 217). Andererseits steht die Schwefelsäureindustrie selbst vor einer Krise (S. 217). Vorteilhaft für den Schwefelabsatz ist die erhöhte Zellstoffabrikation infolge des vermehrten Kunstseidenverbrauchs.

Literatur: B. WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. Braunschweig 1930. — ING. MARIO GATTO, Trattamento Mineralurgico dei Minerali di Solfo. Torino 1928. — MINISTERO DEI LAVORI PUBLICI (ING. RICCARDO FUGARDI), Impostazione del Problema della Industria Solfifera Siciliana. Palermo 1930. — F. MUHLERT, Der Kohlenschwefel. Halle 1930. — W. GLUUD, Handbuch der Kokerei. Bd. II. Halle 1928.

E. Thieler.

Schwefelchloride. Von den Verbindungen des Schwefels mit Chlor ist das Schwefelchlorür, S_2Cl_2, das technisch wichtigste Produkt. Schwefeltetrachlorid, SCl_4, ist ebenso wie das sog. Schwefeldichlorid, SCl_2, ohne Bedeutung.

I. Schwefelchlorür (Schwefelmonochlorid), Chlorschwefel, S_2Cl_2, Strukturformel wahrscheinlich $S^{II} : S^{IV} \vdots Cl_2$ (B. HOLMBERG, *A.* **359**, 181 [1909], O. RUFF und E. GEISEL, *B.* **37**, 1573 [1904]; OLIN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 167 [1926]), ist ein dunkelgelbes, an der Luft etwas rauchendes Öl von unangenehm erstickendem Geruch, das nach dem Erstarren bei —80° schmilzt (O. RUFF und F. FISCHER, *B.* **36**, 418 [1903]); Kp_{760} 137,7°; *D* 1,70. Es gehört zu den am stärksten lichtbrechenden

Flüssigkeiten. Beim Erhitzen findet teilweise Dissoziation statt. Schwefelchlorür mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen und ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Brom, Jod, viele anorganische Salze und organische Verbindungen. In Wasser unlöslich, zersetzt es sich langsam mit ihm nach der Gleichung: $S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + SO_2 + 2HCl$, wobei H_2S und SO_2 in der wässerigen Lösung weiter reagieren unter Bildung von Thioschwefelsäure, Polythionsäuren und Abscheidung von Schwefel (E. NOACK, *Ztschr. anorgan. Chem.* **146**, 239 [1925]; B. NEUMANN, E. FUCHS, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 277 [1925]). Im übrigen wirkt S_2Cl_2 chlorierend auf viele Metalloide und Metalle, z. B. *P*, *As*, *Sb*, *Al*, *Sn*, *Hg* und, wenn auch langsam, auf *Fe*. Auf organische Verbindungen wirkt es teilweise chlorierend, teilweise schwefelnd. Schwefelchlorür wirkt stark reizend, besonders auf die oberen Atemorgane (s. Bd. **V**, 737).

Bildung und Darstellung. Schwefelchlorür bildet sich direkt aus den Elementen schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Einleiten von trockenem Chlorgas in geschmolzenen Schwefel; ebenso beim Erhitzen von Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid mit Schwefel. Auch beim Erhitzen leicht dissoziierbarer Metallsulfide, z. B. Erdalkalisulfide, im Chlorstrom entsteht S_2Cl_2 (*D. R. P.* 162913, *Consortium*), ferner bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Sulfurylchlorid; $SO_2Cl_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2Cl_2 + S$.

Zur Darstellung im großen wird Schwefel in eisernen Kesseln geschmolzen und trockenes Chlor eingeleitet, wobei man einen Überschuß an Gas vermeidet und schließlich rektifiziert. Man kann die Destillation umgehen, wenn man die Apparatur so einrichtet, daß das rohe, noch Schwefel enthaltende Schwefelchlorür zunächst mit Chlor zusammentrifft, bevor dieses mit frischem Schwefel (Brockenschwefel, der nicht erwärmt wird) in Berührung kommt (CHEM. FABRIK RHENANIA, *D. R. P.* 298581). Dieses Verfahren hat sich sehr bewährt und kann auch dazu dienen, um chlorhaltige Abgase von organischen Chlorierungen auszunutzen.

Über eine Modifikation des vorstehenden Verfahrens s. LEGELER, *D. R. P.* 368160 [1921]; über die Herstellung aus *Cl* und H_2S s. VOLLBERG, *D. R. P.* 365681 [1921]; *Bräuer D'Ans* II, 327. Über die Herstellung von Chlorschwefel im halbtechnischen Maßstabe s. E. TERLINK (*Chem.-Ztg.* **51**, 861 [1927]).

Analytisches. Zur Untersuchung destilliert man den Chlorschwefel in der für die Benzolprüfung (Bd. **II**, 365) üblichen Apparatur. Die Vorlage trägt eine zweifache Teilung von 0–105 und 0–5 *cm*³. Man verwendet 105 *cm*³ zur Analyse und notiert den Abfall des ersten Tropfens in die Vorlage. Dann sollen 5 *cm*³ Zersetzungsprodukte als Vorlauf übergehen und darauf innerhalb 3–4° 95% des Produktes. Die Dichte soll bei Zimmertemperatur 1,678–1,690 betragen. Zur chemischen Kontrolle füllt man in eine 100 *cm*³ fassende, mit Glaspfropfen und Hebelverschluß versehene Flasche 10–15 *cm*³ rauchende Salpetersäure (*D* 1,5) und 1 Stück Silbernitrat, gibt ein Wägekügelchen mit 0,2–0,5 *g* Chlorschwefel hinzu, schüttelt kräftig und erwärmt $^1/_2$ h im Wasserbade. Das erhaltene Chlorsilber wird gesammelt, in Ammoniak gelöst und mit Säure wieder ausgefällt. Man findet nach diesem Verfahren bei reinem Chlorschwefel 98,99–99,78% S_2Cl_2 (FRANK und E. MARCKWALD, *Gummi-Ztg.* **28**, 1580 [1914]) Natürlich kann man auch die gebildete Schwefelsäure bestimmen oder schließlich einfach den Chlorschwefel mit Ammoniak zersetzen (P. NICOLARDOT, *Compt. rend. Acad. Sciences*, **147**, 1304 [1908]).

Fast stets ist der aus der Fabrik bezogene Chlorschwefel einwandfrei und enthalt Chlor und Schwefel im richtigen Verhältnis. Beim Lagern scheidet er aber meist Schwefel ab, bis zur Halfte seines Gehaltes, u. zw. nicht nur infolge chemischer Einflüsse, sondern auch durch bloßen Einfluß niedriger Temperatur. Manche Sorten setzen schon bei 8°, alle aber bei 0° Schwefel ab. Hierbei bleibt die Flüssigkeit klar; sie raucht aber stark an der Luft und enthält freies Chlor. Durch Rektifikation über Schwefelblumen kann sie wieder gereinigt werden. Man soll Chlorschwefel niemals im Freien aufbewahren und muß ihn, ohne Stopsel zu verwenden, vor dem Zutritt von Feuchtigkeit schützen. Nicht zersetzter Chlorschwefel ist in Benzol klar löslich (*Gummi-Ztg.* **23**, 1043, 1076 [1909]).

Verwendung. Hauptverwendung findet Chlorschwefel zur Kaltvulkanisation des Kautschuks (Bd. **VI**, 508, 509). Man unterscheidet die Vulkanisation im S_2Cl_2-Dampf und die nasse Vulkanisation in einer Lösung von S_2Cl_2 in Benzin, seltener in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol. Erstere Art der Vulkanisation kommt meist für gummierte Stoffe, letztere für getauchte Artikel (Sauger, Handschuhe u. s. w.) in Frage. Weiter dient Schwefelchlorür zur Herstellung von weißem Faktis (s. Bd. **VI**, 542) und zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff (s. d.

sowie Bd. **III**, 328). Im Krieg wurden große Mengen S_2Cl_2 zur Darstellung des sog. Senfgases (Dichlordiäthylsulfid) aus Äthylen verbraucht.

$$2\,CH_2:CH_2 + S_2Cl_2 \rightleftharpoons (ClCH_2 \cdot CH_2)_2S + S$$

(Bd. **VI**, 428). Gewisse Bedeutung hat die Verbindung zum Chlorieren organischer Verbindungen, z. B. zur Herstellung von Chlorhydrinen (Bd. **III**, 320, 328), als Schweflungsmittel zur Gewinnung von o-Aminothiophenolen nach HERZ (Bd. **VI**, 282), zur Darstellung der Katanole (Bd. **VI**, 491). Die Darstellung von Essigsäureanhydrid mittels S_2Cl_2 s. Bd. **IV**, 693.

Den nach *D. R. P.* 162913 gewonnenen Chlorschwefel kann man zur Zersetzung der gleichzeitig entstehenden Erdalkalipolysulfide in Gegenwart von Wasser verwenden. Es wird hierbei der Schwefel beider Reagenzien als solcher abgeschieden: $BaS_3 + S_2Cl_2 = BaCl_2 + 5\,S$. Man muß dann die trockene Chlorierung der Sulfide nur so weit treiben, daß nur etwa $^1/_3$ des Gesamtschwefels in Chlorschwefel übergeht und diesen dann mit den Polysulfiden umsetzen, eine Reaktion, die glatt verläuft, aber technisch nicht angewendet wird. Nach P. BUDNIKOFF wird durch Einwirkung von S_2Cl_2-Dampf auf ein Gemisch von $BaSO_4$, SiO_2 und C bei 1000° Bariumchlorid erhalten (*D. R. P.* 392457, Bd. **II**, 109). Verwendung als Reagens auf Bitumen, Teer, Gasmaschinenol, Asphalt u. s. w. s. J. V. MEIGS, *Journ. engin. Chem.* **9**, 655 [1917]. Schließlich sei die Verwendung gegen Schadlinge, wie Ameisen u. s. w., erwähnt. (J. VOSSELER, Der Pflanzer **3**, 61 [1907])

2. Schwefeldichlorid, SCl_2. Dieses wird von E. BECKMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **51**, 103 [1906]; **65**, 289 ff. [1909]) für eine einheitliche Verbindung gehalten, ist aber wahrscheinlich nur eine Lösung von Schwefeltetrachlorid, SCl_4, und Chlor in Schwefelchlorur (O. RUFF und G. FISCHER, *B.* **36**, 418 [1903]). Es bildet eine dunkelrotbraune Flussigkeit vom *spez. Gew.* 1,622 bei 15°, die bei 59–60° siedet und sich mit Wasser langsam zersetzt. Man erhält das Produkt durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Schwefelchlorur oder Schwefel oder aus berechneten Mengen der Komponenten bei Gegenwart eines Katalysators (Eisen) (*F. P.* 460555). Die Verbindung ist unwichtig; man hat sie zur Darstellung von Essigsäureanhydrid (Bd. **IV**, 693) empfohlen und benutzt sie zur Herstellung von Schwefelstickstoff.

3. Schwefeltetrachlorid, SCl_4, ist eine hellbraune Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt, welche bei −30° schmelzen. Sie dissoziiert schon bei Zimmertemperatur fast ganz in Chlor und Schwefelchlorür und zersetzt sich mit Wasser zu Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff: $SCl_4 + 2\,H_2O = SO_2 + 4\,HCl$. Darstellung aus Schwefelchlorür durch Sattigen mit Chlor bei −20 bis −22° (A. MICHAELIS und O. SCHIFFERDECKER, *B* **5**, 924 [1872]; **6**, 999 [1873]; *A.* **170**, 1 [1873]; O. RUFF, *B.* **37**, 4513 [1904]). Entsteht auch aus Phosgen durch Einwirkung von Schwefeldioxyd: $SO_2 + 2\,COCl_2 = SCl_4 + 2\,CO_2$ (CHEM. FABRIK BUCKAU, *D. R. P.* 284935), findet keine technische Verwendung.

E. Thieler (G. Cohn).

Schwefeldioxyd, SO_2 (Schwefligsäureanhydrid), in der Technik meist schweflige Säure genannt, ist ein farbloses Gas von eigentümlichem, stechendem Geruch und saurem Geschmack, welches stark reizende Wirkung auf die Atmungsorgane ausübt.

Physikalische Eigenschaften s. Bd. **V**, 526, Bd. **VI**, 393. Spezifische Wärme (Wasser = 1) 0,1544 oder, auf Luft = 1 bezogen, zwischen den Temperaturen −20° und +130° = 0,3172 + 0,0003507 t + 0,000000676 t^2. Die Bildungswärme für 1 Mol. SO_2 (64,06 g) aus rhombischem Schwefel ist nach THOMSEN 71080 *Cal.*, nach BERTHELOT 69260 *Cal.* Nach neuen Arbeiten scheint der Wert von THOMSEN der richtigere zu sein.

Reines SO_2 hat nebenstehende Dampfdrucke (F.W. BERGSTROM, *Journ. physical Chem.* **26**, 358).

t	p	t	p	t	p	t	p
− 5 . .	947	−30 . .	286	−55 . .	62	−75 . .	12,1
−10 . .	762	−35 . .	217	−60 . .	43	−80 . .	8,8
−15 . .	607	−40 . .	162	−65 . .	30	−85 . .	4,0
−20 . .	478	−45 . .	120	−70 . .	19,9	−90 . .	2,5
−25 . .	373	−50 . .	87	fest . .	–		

Die kritische Temperatur beträgt 157,2°, der kritische Druck 77,7 *Atm.* SO_2 läßt sich leicht zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichten. Diese Flüssigkeit ist mischbar mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und flüssigem Schwefelsäureanhydrid ferner; löst sie etwas Phosphor, Schwefel, Brom, Jod, Kolophonium und andere Harze, saure Öle und Fette.

Von Wasser wird SO_2 in beträchtlichen Mengen absorbiert, wovon man technisch bei der Reinigung des SO_2 und der Herstellung von flüssigem SO_2 Gebrauch macht. Nach J. CH. HUDSON (*Journ. chem. Soc. London* **127**, 1340 [1925]) ist SO_2 in 100 g Wasser bei 760 *mm* Druck löslich, wie folgt:

t^0	10	15	20	29,9	40	48,15	60	70	80	90
$g\,SO_2$	15,39	12,73	10,64	7,58	5,54	4,39	3,25	2,61	2,13	1,805

Die Lösung von SO_2 in Wasser verhält sich so, als ob in ihr die schweflige Säure H_2SO_3 enthalten wäre. Das SO_2 ist durch Kochen vollständig aus dem Wasser zu entfernen; beim Gefrieren der Lösung entweicht es nicht. In Alkohol, Glycerin, Aceton u. s. w. ist SO_2 erheblich löslich. 1 Tl. Alkohol löst bei 0° und 760 *mm* 328 *Vol.* SO_2, Campher absorbiert das 308fache, Eisessig das 318fache seines Volumens. Tetrahydronaphthalin absorbiert fast kein SO_2. 1 m^3 Holzkohle (130—170 *kg*) nimmt nach HARPFF (s. Literatur) 165 m^3 (474 *kg*) SO_2 auf. Aktivkohle und Silicagel absorbieren SO_2 beträchtlich. Man hat sowohl die Lösungs- als auch die Absorptionsmittel zur Anreicherung dünner SO_2-Gase (Hüttenrauch) vorgeschlagen, um auf dem Wege der Zwischenabsorption zu einer Verwertung dünner SO_2-Gase zu gelangen, hat jedoch bis jetzt keine wirtschaftlich befriedigende Lösung auf diesem Wege finden können. Über die Verwendung von Silicagel in Kältemaschinen s. Bd. **VI**, 410.

Chemisches Verhalten. Im chemischen Sinne ist SO_2 dadurch gekennzeichnet, daß es einerseits leicht zu SO_3 zu oxydieren und andererseits zu Schwefel und Schwefelwasserstoff zu reduzieren ist. Durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes oder hoher Temperaturen bei gleichzeitig starkem Druck findet Autoxydation unter Abscheidung von S nach der Formel: $3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$ statt. In wässeriger Lösung verläuft unter Druck bei 160° die analoge Reaktion unter Zwischenbildung von Thionsäuren:

$$3\,SO_2 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + S.$$

Über das Verhalten von SO_2 zu Sauerstoff und HNO_3 wird im Abschnitt Schwefelsäure berichtet. Mit Halogenen reagiert SO_2 in wässerigen Lösungen unter Bildung von H_2SO_4 und den entsprechenden Halogenwasserstoffen, z. B. $H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl$. Man hat diese Reaktion zur Vernichtung von SO_2 und Chlor vorgeschlagen (NEUMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 377). Die wässerige Lösung von SO_2 geht beim Stehen in Gegenwart von Sauerstoff langsam in H_2SO_4 über. Infolge seiner leichten Oxydierbarkeit wirkt SO_2 auf Stoffe reduzierend, die leicht Sauerstoff abspalten. So werden z. B. PbO_2 und MnO_2 durch SO_2 in Sulfate überführt. Permanganat und Bichromat sowie Mercurichlorid und Goldlösungen werden reduziert, letztere unter Abscheidung von Gold.

Die Alkalimetalle sowie Magnesium, Calcium und Aluminium reduzieren das SO_2 in der Hitze. Auf Eisen wirkt gasförmiges oder flüssiges SO_2 nicht ein, wenn es völlig trocken ist. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit findet bei erhöhter Temperatur Korrosion statt. Durch nascierenden Wasserstoff wird SO_2 bis zu H_2S reduziert. Schwefelwasserstoff reagiert mit SO_2 nicht, wenn beide Gase völlig trocken sind. Bei Anwesenheit von H_2O findet Schwefelbildung statt nach der summarischen Gleichung: $SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$. Kohle setzt sich bei 850° mit Schwefeldioxyd zu Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid, Kohlensäure sowie Schwefelkohlenstoff um, wobei folgende Gleichgewichte beobachtet wurden:

$$2\,SO_2 + 3\,C \rightleftharpoons 2\,CO + CO_2 + 2\,S;\quad CO + S \rightleftharpoons COS;\quad 2\,COS \rightleftharpoons CO_2 + CS_2.$$

Basen werden durch Einwirkung von Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser in Sulfite übergeführt.

Die physiologische Wirkung auf den menschlichen Organismus s. Bd. **V**, 737.

SO_2 ist ein Reizgas mit Wirkung vornehmlich auf die oberen Atemwege. Die Giftwirkung kommt dadurch zustande, daß auf der feuchten Oberfläche der Schleimhaut SO_2 gelöst und zu Schwefelsaure oxydiert wird. Bei geringen Dosen kommt es zur Reizung bzw. Anätzung der Gewebe, bei längerer Einwirkung sogar bis zur Entzündung mit Blutungen (blutiges Lungenödem). Beim Menschen wirken schon sehr geringe Konzentrationen reizend auf alle äußeren Schleimhäute. Heiserkeit, Beklemmung auf der Brust sind die Folge, Sprechen und Schlucken ist bisweilen unmöglich. Akute tödliche Vergiftungen sind selten. Die individuelle Empfindlichkeit ist sehr verschieden (s. F. FLURY und F. ZERNIK, Schädliche Gase. Berlin 1931). Eine Gewöhnung an das Gas ist möglich. Arbeiter in Sulfitcellulosefabriken ertragen eine Konzentration von 0,03—0,05‰ dauernd ohne Beschwerden, etwa das 4fache der Dosis, die an SO_2 nicht gewöhnte Menschen schon als lästig empfinden.

Rauchschäden. Die Pflanzen sind ebenfalls gegen SO_2 sehr empfindlich. Da SO_2 bei vielen metallurgischen Prozessen als vorwiegender Bestandteil des sog. Hüttenrauches anfällt, ist die Einwirkung auf die Vegetation eingehend studiert worden. In Industriegegenden, wo viel pyrithaltige Kohle verwendet wird, gelangen ganz außerordentlich große SO_2-Mengen, allerdings sehr stark

verdünnt, in die Atmosphäre. Die Beurteilung der Flurschäden durch SO_2 ist sehr schwierig; die Erscheinungen ähneln den Schädigungen, die durch Frost, herbstliches Abwelken, Pilzkrankheiten, Dürre oder Überwipfelung hervorgerufen werden. Nadelhölzer leiden stärker unter der schädlichen Einwirkung des SO_2, weil die Nadeln auch im Winter ihre assimilierende Tätigkeit ausüben. Es kommt hinzu, daß in den kühleren Jahreszeiten den Nadeln eine Feuchtigkeitsschicht anhaftet, in der sich SO_2 löst, wodurch dann die Schädigungen umso stärker hervorgerufen werden. Das Wachstum der Vegetation, besonders der Bäume, ist nur dann durch Hüttenrauch zweifellos beeinträchtigt, wenn sichtbare Schädigungen der Blätter (Gelbfärbung, Braun- oder Schwarzränderung, Schwarz- oder Braunfleckigkeit) zu beobachten sind. Behalten die Blätter oder Nadeln ihre natürliche grüne Farbe, so hat die Vegetation einen wirklichen Schaden noch nicht erlitten, selbst wenn durch die chemische Analyse die Gegenwart von Säure und vermehrtem Sulfatgehalt noch nachgewiesen werden kann (s. auch *Ztschr. angew. Chem.* **1913**, 207; Rauch und Staub **1913**, 162; JURISCH, *Ztschr. angew. Chem.* **1902**, 393).

Literatur: HERING, Die Verdichtung des Hüttenrauchs. Stuttgart 1888. – HASELOFF und LINDAU, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Leipzig 1903. – WIELER, Einwirkung von schwefliger Säure auf Pflanzen. Berlin 1905. – J. STOKLASA, Die Beschädigungen der Vegetation durch Rauchgase und Fabriksexhalationen. Berlin 1923. – H. WISLICENUS, Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden. Berlin 1908, Heft 1–11. – F. W. NEGER, Die Krankheiten unserer Waldbäume und der wichtigsten Gartengehölze. Stuttgart 1919. – NIGGEMEYER, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch mit besonderer Berücksichtigung des rheinisch-westfälischen Industriegebietes. Diss. Münster i. W. 1915. – NOACK, Die Rauchgasschäden der Vegetation im Lichte der Stoffwechselpathologie. *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 3024 [1926].

Zur Verhinderung der Schädigung der Vegetation durch die geringen, nicht mehr verwertbaren Mengen Schwefeldioxyd, auch diejenigen, welche durch die Feuerungen in die Luft gelangen, verdünnt man die sie enthaltenden Gase mit großen Luftmengen, indem man sie unter Anwendung hoher Kamine (über 50–130 *m*) in höhere Luftschichten strömen läßt. Gut wirksam erweisen sich dabei die Dissipatoren (Bd. **IV**, 45).

Im allgemeinen noch empfindlicher als die Vegetation sind die niederen pflanzlichen Organismen, weshalb dem Schwefeldioxyd eine gewisse desinfizierende Wirkung zukommt (s. Bd. **III**, 568, sowie Schädlingsbekämpfung, Bd. **IX**, 119).

Vorkommen. Schwefeldioxyd findet sich in der Natur in den dampfförmigen Exhalationsprodukten mancher Vulkane und in dem Wasser von benachbarten Quellen.

Bildung. Schwefeldioxyd bildet sich bei der Verbrennung von Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und beim Abrösten von Metallsulfiden. Ferner entsteht es bei der Einwirkung starker Mineralsäuren auf Sulfite, Thiosulfate und Polythionate. *Konz.* Schwefelsäure wird durch Schwefel und Kohle beim Erhitzen reduziert und entwickelt SO_2. Viele Sulfate spalten beim Glühen primär SO_3 ab, das sekundär diesem Gleichgewicht entsprechend in SO_2 und O zerfällt.

Technische Darstellung. Schwefeldioxyd und SO_2-haltige Gasgemische werden gewonnen durch Verbrennung von: 1. Schwefelwasserstoff, 2. Schwefel, 3. durch Rösten oder Verblasen von Metallsulfiden, 4. durch Zersetzung von Sulfaten.

Man erhält bei allen diesen Prozessen ein Gasgemenge von SO_2, vermischt mit Stickstoff und Sauerstoff je nach den Röstbedingungen. Der SO_2-Gehalt der Röstgase ist bei der Verbrennung von Schwefel am höchsten. Vgl. auch die Ausführungen S. 249. Man erreicht mit modernen Öfen im normalen Betrieb Gase mit 18 *Vol.-%* SO_2 (86% d. Th.), was für manche Prozesse (Herstellung von Sulfiten) von Vorteil ist. Lediglich aus historischen Gründen sei erwähnt, daß man früher *konz.* SO_2-Gase dadurch herstellte, daß man 75%ige Schwefelsäure in eisernen Kesseln mit Kohle oder Schwefel bei hoher Temperatur reduzierte.

1. Verbrennung von Schwefelwasserstoff. Die Verbrennung findet nach der Gleichung: $H_2S + 1^1/_2\, O_2 = SO_2 + H_2O$ statt und liefert wegen der Oxydation des Wasserstoffs eine erhebliche Verbrennungswärme. Man verbrennt den Schwefelwasserstoff in Kammeröfen, die mit Schamottesteinen gitterförmig ausgesetzt sind. Das Ofengewölbe und die Gitter werden in kurzer Zeit glühend; an den Wandungen entzündet sich der Schwefelwasserstoffstrom wieder, falls er einmal zufällig verlöschen sollte, ohne daß Explosionen stattfinden können.

Ferner benutzt man Öfen (Abb. 141), die nach dem Prinzip des Bunsenbrenners gebaut sind. Es sind liegende oder stehende, etwa 10 *m* lange, schamottegefütterte Zylinder *E*. Die beiden Ventilatoren *B* und *C* saugen Luft und Schwefelwasserstoff an; durch das Rohr *F* ziehen die etwa 1000° heißen Verbrennungsgase ab. Ihr Wärmeinhalt kann auf verschiedene Weise nutzbar gemacht werden. Nach der

Verbrennungsgleichung enthalten die Gase auf 1 *Mol.* SO_2 1 *Mol.* H_2O-Dampf, was für die Weiterverarbeitung wesentlich ist; bei der Verarbeitung auf Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren läßt man die Gase nicht in den Glover treten, sondern leitet sie direkt in die Kammern, denen dementsprechend weniger Wasser zugeführt wird.

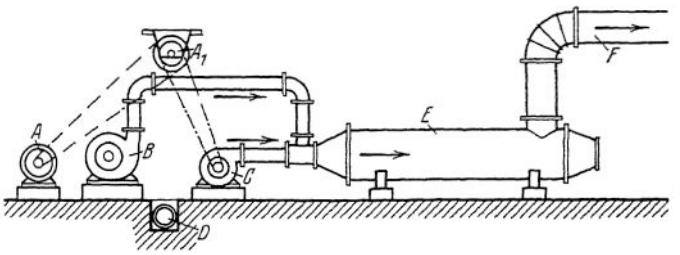


Abb. 141. Schwefelwasserstoff-Verbrennungsofen nach WAESER.

2. Verbrennung von Schwefel. Gestützt auf die sehr reichen Schwefelvorkommen in Nordamerika hat die Verbrennung von Schwefel zu SO_2 in den letzten Jahren stark zugenommen. Man erhält auf diesem Wege leicht hochprozentige Gase, die fast flugstaubfrei sind und nur sehr geringe Mengen As_2O_3 und SO_3 enthalten, was für die Weiterverarbeitung auf Kontaktschwefelsäure und Calciumbisulfitlauge von großem Vorteil ist. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn in den Vereinigten Staaten, in England, in den nordischen Staaten und schließlich auch in Deutschland die Verwendung von Schwefel unter Verdrängung des Pyritschwefels zugenommen hat. Der Kampf dieser beiden Rohstoffe drückt sich in folgenden statistischen Zahlen aus. In Nordamerika wurden im Jahre 1912 etwa 2,5% der Schwefelsäure aus Schwefel hergestellt, im Jahre 1929 etwa 67%, wobei zu berücksichtigen ist, daß 1912 die Gesamtproduktion an 100%iger H_2SO_4 etwa 2,65 Million. *t* betrug, während sie jetzt auf über 4,5 Million. *t* gestiegen ist (WAESER). Neuerdings hat jedoch durch Preisherabsetzung auch hier der Pyritverbrauch wieder zugenommen.

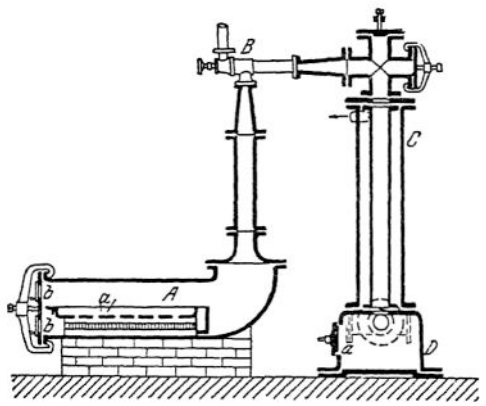


Abb. 142. Schwefelofen von GEBR. KÖRTING, Körtingsdorf bei Hannover.

Über die früher gebrauchten Schwefelöfen gibt LUNGE eingehend Auskunft, so daß hierauf nur hingewiesen zu werden braucht. Nachstehend sind einige der noch jetzt gebräuchlichen Typen beschrieben.

Bekannt ist für kleine Schwefeldurchsätze der Schwefelofen von GEBR. KÖRTING, Körtingsdorf bei Hannover (Abb. 142), bei dem ein kleiner Dampfstrahlinjektor aus Hartblei die Verbrennungsluft ansaugt. Gebaut wird der Ofentyp in drei Größen für 5, 10 und 15 *kg* Schwefeldurchsatz in der Stunde.

In der Retorte *A* ist diese durchlöcherte Schale *a* angebracht, auf welche der frisch beschickte Schwefel sich auflagert. Durch einen KÖRTINGschen Injektor *B* aus Hartblei wird mittels der Löcher *b b* die Verbrennungsluft über den entzündeten Schwefel gesaugt. Das entwickelte Gas und die Wasserdämpfe gelangen durch das Kühlrohr des Kühlers *C* und den Absetzkasten für sublimierenden Schwefel *D* in die Gasfortleitung. Das entwickelte SO_2 ist naturgemäß sehr feucht.

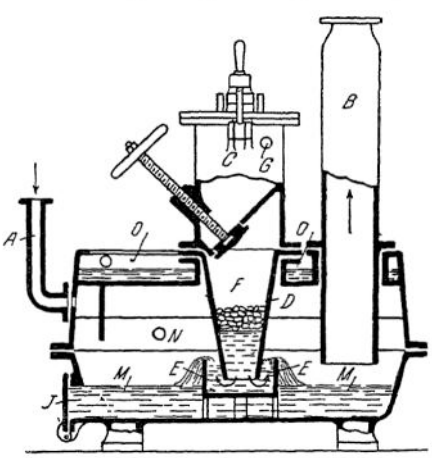


Abb. 143.
Schwefelofen der MAKO MASCHINEN CO. G. M. B. H., Erfurt.

Die MAKO MASCHINEN CO. G. M. B. H., Erfurt, baut einen Schwefelofen (Abb. 143), bei dem sich der Schwefel in einer gußeisernen Wanne *J* ge-

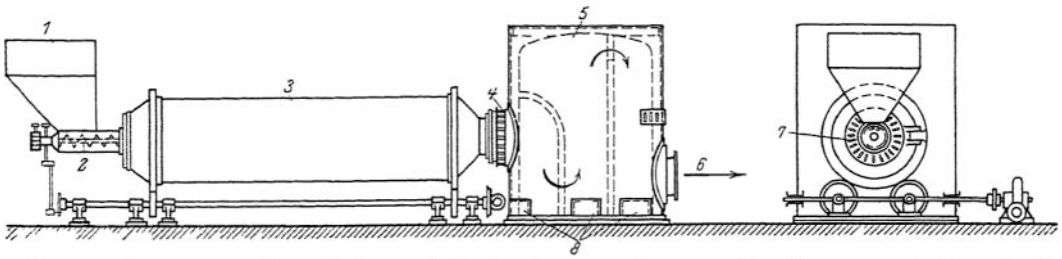


Abb. 144 Rotierender Schwefelofen mit Nachverbrennungskammer der MASCHINENFABRIK A. G VORM. WAGNER & CO, Kothen (Anhalt) *1* Beschickungsbehalter; *2* Beschickungsschnecke, *3* rotierender Ofen; *4*, *7* Luftregulierung, *5* Nachverbrennungskammer, *6* Gasabzug, *8* Reinigungsturen

schmolzen befindet. Durch den Stutzen *C* wird Schwefel nachchargiert; das untere Ende von *C* taucht in den geschmolzenen Schwefel ein, wodurch ein gasdichter Abschluß *E* erzielt wird. Die Zündung erfolgt durch *N*. Mittels eines Gebläses wird die Luft durch *A* eingeblasen; durch das Kühlrohr *B*, das auch zur Kondensation des sublimierten Schwefels dient, entweichen die Verbrennungsgase. Der ganze obere Teil des Ofens *O* ist wassergekühlt.

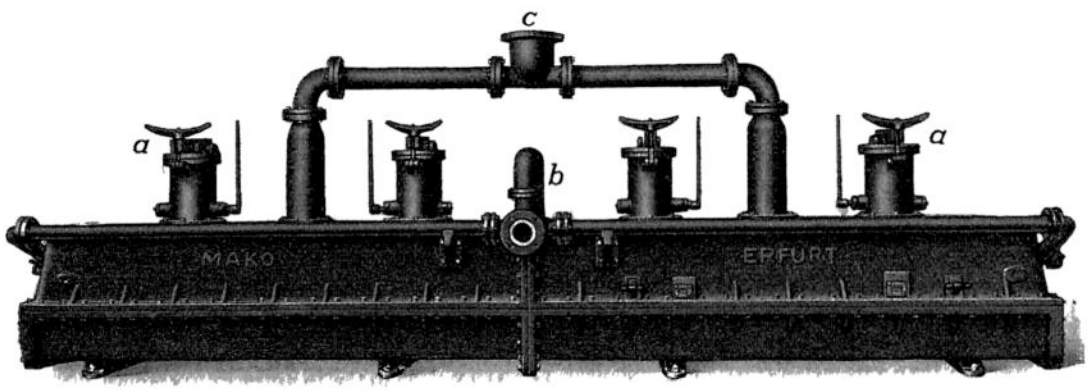


Abb. 145 Schwefelverbrennungsofen der MAKO MASCHINEN CO, G M B H, Erfurt. *a* Schwefelzufuhrungsstutzen; *b* Zuleitung der Verbrennungsluft; *c* Ableitung fur SO_2.

Einen viel benutzten rotierenden Ofen baut die MASCHINENFABRIK A. G. VORM WAGNER & CO., Köthen. Der aus Eisenblech hergestellte Ofen (Abb. 144) wird mechanisch an dem Stirnwandende mittels einer Schnecke beschickt; Klapptür mit Schauloch und Luftregulierung befindet sich daneben. Die Gase treten hinter dem rotierenden Ofen in eine mit säurefesten Steinen ausgemauerte Nachverbrennungskammer mit gemauerten Zwischenwänden ein, in der der sublimierte Schwefel restlos verbrannt wird. Der Ofen setzt bei einem Kraftbedarf von 4—5 *PS* 5 *t* Schwefel pro Tag durch.

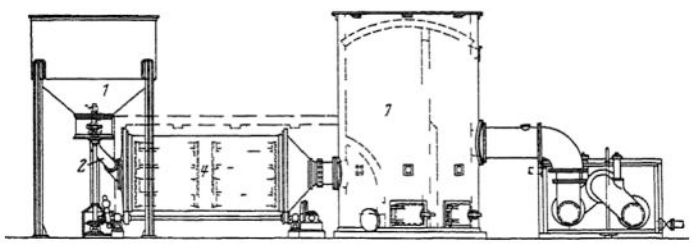


Abb. 146. Schwefelverbrennungsofen der KARLSTADS MEKANISKA WERKSTAD, Karlstad (Schweden). *1* Schmelzgefaß fur Schwefel; *2* Zuleitung; *4* Einsatzkorper, *7* Nachverbrennungskammer

Bei einer anderen Konstruktion der gleichen Firma befindet sich auf der Nachverbrennungskammer *5* eine Schwefelschmelzpfanne mit Regulierung, worin der Schwefel geschmolzen und durch ein Rohr dem rotierenden Ofen zugefuhrt wird.

Ferner bauen in Deutschland Schwefelöfen die MASCHINENFABRIK E. BABROWSKI, Grünberg i. Schl, der S. 248 beschrieben ist, die MASCHINENFABRIK GREVENBROICH, Grevenbroich, die MAKO MASCHINEN CO., Erfurt (Abb. 145), die MASCHINENFABRIK

HUMBOLDT, Köln-Kalk, u. a. Eine Zusammenstellung der Patentliteratur für Schwefelöfen gibt WAESER in seinem Handbuch für Schwefelsäureindustrie (**1**, 628 u. s. w.).

In Schweden baut die KARLSTADS MEKANISKA WERKSTAD, Karlstad (Schweden), einen Schwefelofen (Abb. 146), der viel benutzt wird. Es ist ein Trommelofen, der die Verbrennungsfläche des Schwefels noch dadurch vergrößert, daß der rotierende Trommelofen mit einem Zylinder (Abb. 147) mit Leisten, Rillen und Schöpfrinnen versehen ist, so daß sich auf ihm der geschmolzene Schwefel verteilen kann. In einer Nachverbrennungskammer wird eine praktisch vollkommene Schwefelverbrennung erzielt. Der Ofen wird für Leistungen von 3000—9000 *kg* Schwefel Tagesdurchsatz gebaut und liefert ein Gas mit 16—18 *Vol.-%* SO_2.



Abb. 147. Einsatzkörper des Schwefelverbrennungsofens der KARLSTADS MEKANISKA WERKSTAD, Karlstad (Schweden).

Während alle diese Öfen darauf beruhen, dem Schwefel eine möglichst große Verbrennungsoberfläche zu geben, wobei die Gefahr besteht, durch die Verbrennungswärme Schwefelsublimation zu erhalten, wird nach WITTENBERG geschmolzener Schwefel zerstäubt und verbrannt; Schwefelsublimation ist hierbei ausgeschlossen. Abb. 148 gibt ein Bild von diesem Ofentyp. In dem Schwefelschmelzkessel *A* wird der Schwefel durch Dampf geschmolzen; er fließt durch das Rohr *D* der Düse *C* zu. Durch die Düse *C* wird Preßluft in genau einstellbaren Mengen eingeblasen, die den Schwefel in den Ofen *H* hineinstäubt, in der der Schwefel restlos verbrennt. Bei größeren Anlagen wird durch eine Pumpe bei *D* der Schwefel flüssig gefördert.

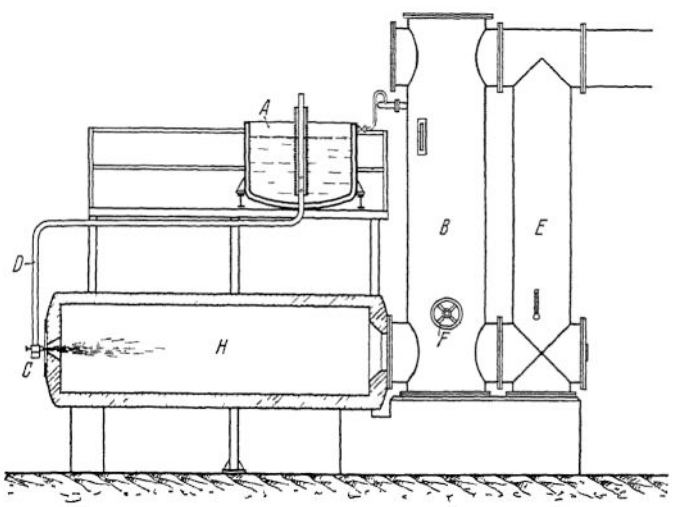


Abb. 148. WITTENBERG-Ofen, Bauart SCHWÄRZEL und FRANK, Frankfurt a. M.

A Schmelzgefäß für Schwefel; *B* Dampferzeuger; *C* Düse; *D* Zuleitungsrohr für Schwefel; *F* Regulierung; *H* Schwefelverbrennungsofen.

Auf dem gleichen Prinzip beruht ein Schwefelofen, der in Amerika große Verbreitung gewonnen hat. Er wird von der CHEMICAL CONSTRUCTION CO., Charlotte, N. C. (U. S. A.) erbaut (Abb. 149). Der Schwefel wird durch Dampf geschmolzen; eine kleine Druckpumpe drückt ihn durch eine Düse in den Ofenkopf, wo er konusartig versprüht wird. Der Ofen ist ein mit Schamotte ausgemauerter Zylinder mit 2 Feuerbrücken. Die Luft wird für die Herstellung von Kontaktschwefelsäure vorgetrocknet und in einem Koksturm vorgereinigt. Die heißen Abgase, die mit Hilfe des Gebläses auf einen bestimmten SO_2-Gehalt eingestellt werden können, dienen zur Erzeugung des Dampfes für das Schwefeleinschmelzen (vgl. Abb. 148). Die Öfen werden für Tagesleistungen von 5—50 *t* Schwefel gebaut. Vor Inbetriebnahme werden sie mittels Ölbrenner angeheizt. Diese Großöfen haben sich sehr bewährt, da sie wenige Reparaturen und geringe Arbeitskosten verursachen. Das *A. P.* 1 464 527 schützt ihre Arbeitsweise.

3. Herstellung von SO_2-Luft-Gemischen durch Rösten oder Verblasen von Sulfiden. Auf diesem Wege wird weitaus die größte Menge an SO_2 erzeugt. Eine große Anzahl von Schwermetallen, wie Blei, Zink, Kupfer, Eisen, kommt in der Natur als Sulfid vor; zur Gewinnung dieser Metalle führen fast alle hüttenmännischen Prozesse über die Röstung dieser Erze unter Erzeugung von SO_2-haltigen Gasen, den sog. Röstgasen.

Unter den Schwefelerzen steht das Eisendisulfid FeS_2 an erster Stelle (Bd. **IV**, 333). Es kommt in 2 Modifikationen, als Pyrit und Markasit, vor, mit einem theoretischen Gehalt von 46,6% *Fe* und 53,5% *S*. Beide Erze entzünden sich an der

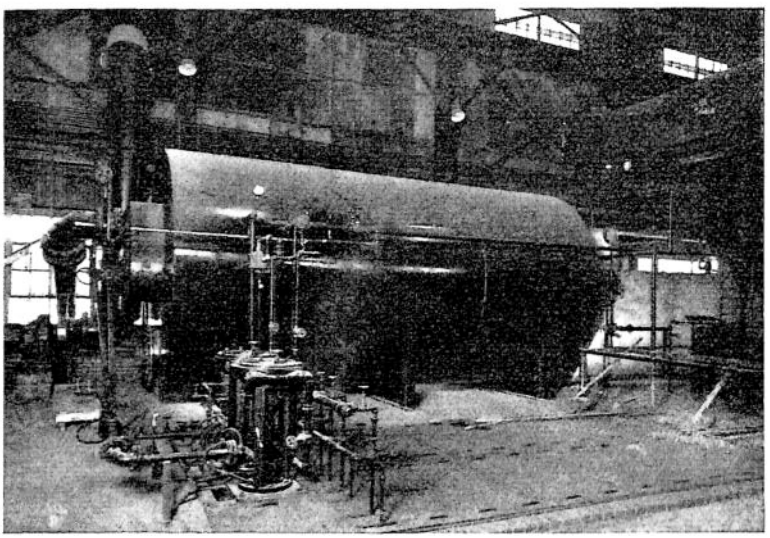


Abb. 149. Schwefelofen der CHEMICAL CONSTRUCTION Co., Charlotte, N.C.

Luft bei 400—500°; sie verbrennen ohne weitere Wärmezufuhr zu Eisenoxyd und Schwefeldioxyd. Beim Lagern an der Luft ist der Pyrit ziemlich beständig; der Markasit oxydiert sich jedoch besonders in feuchter Atmosphäre unter Bildung von Ferrosulfat, Ferrisulfat und Schwefelsäure.

Beide Sulfide treten häufig in Sedimentbildungen aller Formationen, auch in den Steinkohlenlagerstätten, auf. Der derbe Handelspyrit zeigt meist schiefergraue Farbe und ist häufig mit anderen Sulfiden, besonders Kupferkies, vermengt. Die Pyrite der verschiedenen Fundorte unterscheiden sich durch die Verschiedenheit der Begleitmetalle und Verunreinigungen. Neben der Gangart werden *As, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn, Bi, Sb, Se, Te, Th, Ag* und *Au* angetroffen. Die gewaschenen spanischen Kiese enthalten außerdem noch geringe Mengen von Sulfaten und Chloriden. In den letzten Jahren hat die Aufbereitung von Pyriten durch Flotation (Bd. **I**, 793) stark an Bedeutung gewonnen; man trennt z. B. den Pyrit vom Kupferkies und gewinnt reinen Pyrit und ein stark angereichertes Kupferkonzentrat.

Pyrit kommt auf der ganzen Welt in zum Teil ganz außerordentlich bedeutenden Lagern vor. In Europa steht das Pyritvorkommen in Spanien und Portugal an erster Stelle; es ist zugleich das größte bekannte Vorkommen auf der Welt. Es erstreckt sich vom Westen der Provinz Sevilla parallel der Sierra Morena bis zum Atlantischen Ozean in einer Länge von 170 *km* und einer Breite von 20—30 *km*. In linsenförmigen Einlagerungen erreichen die Lagerstätten eine Mächtigkeit von 40—60 *m*. An den Stellen, wo sie von Felsitporphyren und Quarziten durchbrochen sind, liegen sie zu Tage, so daß sie vielfach durch Tagbau ausgebeutet werden können. Der Gehalt an Kupfer schwankt gewöhnlich zwischen 2—2,5%. Einzelne Stellen sind mit kleinen vertikalen Zonen von „schwarzem Pyrit" durchsetzt, der 10—14% *Cu* enthält. Dieses Material wurde schon von Phöniziern, Karthagern und Römern auf Kupfer verarbeitet. Zu den Hafenplätzen Huelva, Sevilla, Setubal, San Juan, La Joya und Pomaron, von wo aus die Verschiffung vorgenommen wird, führen Eisenbahnen, die die Grubengesellschaften errichteten.

Die Hauptproduzenten sind ausschließlich englische und französische Gesellschaften. Es verschifften im Jahre 1929:

Rio Tinto Co. Ltd., London	2 500 000 *t*	Förderung
	1 500 000 „	Verschiffung
Tharsis Sulphur and Copper Co. Ltd., Glasgow	780 000 „	„
Société Française des Pyrites de Huelva, Paris	300 000 „	„
Pena Copper Mines Ltd., London	90 000 „	„
Esperanza Copper Sulphur Comp., London	55 000 „	„
United Alkali Co. Ltd., Liverpool	60 000 „	„
Sociedad Minera del Guadiana (St. Gobain), Paris	60 000 „	„
Seville Sulphur and Copper Co. Ltd., London	75 000 „	„

Die Kiese werden heutigen Tages in geringen Mengen (10%) als Stückkiese, im übrigen als Feinkiese gehandelt. Die „gewaschenen" Kiese sind bereits nach dem Bd. **VII**, 178 beschriebenen Verfahren entkupfert. Dieses Erz kommt in den Handel mit 2,5–3,0% Wasser und 49,5 *S* sowie 0,2–0,5% *Cu*, bezogen auf die Trockensubstanz. Die spanischen Kiese sind bekannt wegen ihres leichten und guten Abröstens; etwas unbequem ist bisweilen ihr Arsengehalt.

In Deutschland existiert nur ein Vorkommen von Bedeutung, nämlich das Pyritvorkommen in Meggen (Westfalen). Die Förderung durch die Gewerkschaft Sachtleben beträgt bei normalen Wirtschaftsverhältnissen etwa 300–330 000 *t* pro Jahr. Der Kies ist arsenarm (0,06%); er enthält etwa 8–9% *Zn*; charakteristisch ist ein geringer Gehalt an Thallium. Vor dem Kriege wurde das Erz nur in bescheidenem Maße abgebaut; während des Krieges wurde das Lager aufgeschlossen und hat seitdem seine Bedeutung nicht nur behalten, sondern sogar in beträchtlichem Maße steigern können. Das Erz läßt sich auch mit Erfolg flotieren. Die anderen Vorkommen in Deutschland bei Schwelm (Westfalen), bei Goslar, bei Maybach (Schlesien), auf der Insel Wollin u. a. sind ohne Bedeutung.

Skandinavien ist reich an Pyriten. Schweden besitzt Pyrite in Falun und Skelleftea; der Export ist jedoch sehr gering. In Norwegen sind ergiebige Lager von kupferhaltigen und arsenarmen Kiesen vorhanden. Am bekanntesten sind die Kiese von Orkla und Sulitelma. Die Kiese sind derb, hart, schwer zu zerkleinern, rösten sich jedoch gut ab. Der Export ist beträchtlich; er betrug 1929 543 421 *t*, von denen 390 573 *t* nach Deutschland geliefert wurden.

Italien ist ein bedeutender Pyritproduzent; im Jahre 1929 wurden 698 550 *t* gefördert. Exportiert wurden rund 222 348 *t*. Die Förderung liegt zum größten Teil in der Hand der Montecatini-Gruppe. Die bekannteste Grube ist die von Gavorrano; andere befinden sich im Val d'Aosta sowie in Brosso bei Ivrea.

England besitzt keine Lager von Bedeutung, desgleichen Belgien.

In Frankreich finden sich Lagerstätten an der Rhone, wo auch schwach kupferhaltige Kiese vorkommen, sowie im Süden im Département Gard und in der Ardèche. Viele französische Pyrite sind fluorhaltig.

Die österreichischen Pyritvorkommen (Steiermark und Salzburg) sind klein und nur von lokaler Bedeutung. Auch Ungarn hat nur unbedeutende Lagerstätten, da die ehemals beträchtlichen an die Tschechoslowakei abgetreten worden sind. Es ist dies das Lager von Schmöllnitz. Die böhmischen Vorkommen gelten als schwefelarm.

Rußland verfügt über Pyritvorkommen im Ural, im Kaukasus und in Zentralrußland. Die Lagerstätten sollen reich und von ausgezeichneter Beschaffenheit sein. Einige Uralkiese sind jedoch minderwertig. Sie zerfallen beim Abrösten, stauben stark und enthalten nur 30% *S* neben Kohlenstoff, so daß die Verarbeitung auf Kontaktschwefelsäure Schwierigkeiten bereitet.

Cypern exportiert einen kupferhaltigen, aber arsen- und zinkfreien Kies, der in Deutschland viel abgeröstet wird. Die Verschiffungen betrugen im Jahre 1929 293 000 *t*.

Griechenland liefert den bekannten Kassandrakies; die Förderung belief sich auf 131 000 *t* im Jahre 1929.

Die Vereinigten Staaten verfügen über eine ganze Reihe von Pyritgruben; doch ist die Einfuhr von spanischen Kiesen nach Amerika beträchtlich.

Canada besitzt einige bedeutende Minen, so die Albert-Mine und Crown-Mine, die während des Krieges eine beträchtliche Bedeutung gewannen.

Die südamerikanischen Angaben über Pyritvorkommen sind ungewiß; das gleiche trifft für die asiatischen Vorkommen, insbesondere für die sibirischen, zu. Japan verfügt über einige recht gute Gruben und deckte mit einer Förderung von 313 000 *t* im Jahre 1925 seinen eigenen Bedarf (1929: 655 000 *t*).

Die Förderung in der ganzen Welt betrug im Jahre 1929 etwa 7 000 000 *t*; die Förderung in Spanien erreichte im gleichen Jahre etwa 4 000 000 *t*, woraus die Bedeutung der spanischen Lager zu entnehmen ist. Die Erzreserven sind beträchtlich, so daß ein Pyritmangel in absehbarer Zeit nicht eintreten wird.

Der deutsche Bedarf an Pyrit beträgt etwa 1 500 000 *t* jährlich, von denen nur etwa 300 000 *t* durch eigene Förderung gedeckt werden. Die Einfuhr verteilte sich im Jahre 1928 auf folgende Länder: Spanien und Portugal 640 000 *t*, Norwegen 360 000 *t*, Cypern 94 000 *t*, Italien 44 000 *t*, Griechenland 18 000 *t*.

Die Tabelle auf S. 240 gibt einen Überblick über die Analysen von Handelspyriten verschiedener Vorkommen.

Die **Zinkblende**, *ZnS* (theoretisch 32,6% *S*) hat für den Schwefelmarkt weitaus geringere Bedeutung als der Pyrit. Während Pyrit z. B. in der Zellstoffindustrie in bedeutendem Maße als Ersatz für Schwefel zur SO_2-Gewinnung herangezogen wird, ist in der Blende das Zink Hauptprodukt und der Schwefelgehalt der Blende nur notwendige Beigabe (s. Zink). Über **Bleiglanz**, *PbS*, s. Bd. **II**, 440.

Bezeichnung	*S*	*Fe*	*Cu*	*Zn*	*As*	*Pb*	Diverse	Gangart
Deutschland								
Meggen	42,3	33	–	8,5	0,06	0,75	*Mn, Co, Ni* Spuren	6
Spanien								
Rio Tinto, kupferhaltig	48–48,5	40–41	2,4	2,0	0,50	1,2	–	3,45
„ „ Waschkies	48–49	42–43,55	0,4–0,5	0,8	0,3	1,30	–	4,0
Tharsis	49–50	42–44	0,7	0,2–0,4	0,5	0,3–0,5	–	2,6
Perrunal	49,5–51	45	0,5	0,1–0,2	0,2–0,3	0,15–2	–	–
Platon, kupferhaltig	45,5–46,2	42	1,18	0,75	0,29	0,17	–	–
„ kupferarm	46,85	41,9	0,35	0,4	0,2	0,08	–	–
Pena	47–47,26	42,3–43	0,22	0,30–0,5	0,08	0,12–0,25	–	5,60
Sevilla	45	40,0	0,6	2,81	0,5	2,01	–	–
Portugal								
Pomaron	48,5	42,5–43	0,52–0,70	1,2–1,8	0,50	0,7	–	1,3
Italien								
Montecatini	47–48	43–44	–	–	Spuren	Spuren	–	2,14
Agordo	45	39	1	0,5–1,25	0,2	0,5	–	–
Skandinavien								
a) Norwegen								
Orkla	43–45	38–39	3	1,65	0,05	0,03	–	10–12
Sulitelma	45	43	2,8	2,0	0,06	0,03	–	5–6
Foldal	47	42	1,9	0,2	Spuren	Spuren	–	5,6
Röstvangen	39–41	42	2,5–3,0	0,9	0,01	–	–	–
Bossmo	49,42	43,81	0,38	1,8	0,0056	–	–	–
b) Schweden								
Falun	41,42	39	0,32	4,60	0,012	1,19	–	10
Frankreich								
Saint Bel	49	43	Spur	Spur	0,02	0,08	–	–
Tschechoslowakei								
Schmöllnitz	45,2	39	0,56	0,8	0,19	0,27	*Ca, Mg* Spur	–
Serbien								
Maidanpek	40	42,1	0,83	0,31	0,04	0,01	–	–
Griechenland								
Kassandra	49	44	0,025	0,2	0,25	0,2	–	–
Cypern	48–49	44,5	2–2,5	Spuren	0,01–0,03	Spuren	–	1,33
Vereinigte Staaten								
New Hampshire (Milanmine)	46	40	3,75	4	Spuren	–	–	6,25
Virginien	49,5	43,5	0,5	–	–	–	–	6,4
Sulphur Mines Co. of Virginia	40,6	37,3	1,0	1,9	Spuren	–	–	10,5
Davis Sulphur Ore Co, Franklin Co. (Mass.) 1891	42,1	35,4	1,4	5,5	„	–	–	6,1
Capelton, Canada	40,21	35,2	5,10	–	„	–	8,0	12,0

Bemerkenswert ist noch, daß viele Blenden fluor- und quecksilberhaltig sind; an Verunreinigungen sind weiterhin vorhanden: *As, Sb, Ag, Pb, Cd, Fe, Bi, Ga, In* u. a. zum Teil seltene Metalle. Auf dem Markt erscheinen in steigendem Maße Flotationsblenden, die sich leichter totrösten lassen als Setzblende.

Schließlich sei als Schwefelquelle noch die **Gasreinigermasse** (Bd. **VII**, 335, und Bd. **IX**, 223) aufgeführt, obwohl es sich hierbei um kein eigentliches Sulfid handelt. In Deutschland fallen jährlich etwa 80 000–90 000 *t* Gasmasse an, die etwa 35–50% und mehr *S* enthalten. Gasmasse wird nur ungern von Schwefelsäurefabriken abgeröstet, da ihr Cyan- und Rhodangehalt ungünstig auf den Salpetersaureverbrauch einwirkt und Teerbestandteile häufig zur Bildung einer schwarzen Säure führen.

Röstöfen. Das Abrösten der Sulfide sowie der Gasmasse findet je nach der Art des Arbeitsganges und nach der Beschaffenheit des Erzes auf der zweckmäßigsten Apparatur statt (vgl. auch Öfen, chemische, Bd. **VIII**, 154 ff.).

a) Stückkiesöfen. Das Prinzip dieser Öfen ist Bd. **VII**, 118 ff., eingehend beschrieben. Die verwandten Pyrite müssen möglichst wenig feines Material enthalten; die Stückgröße beträgt etwa 5–8 *cm*. Die Öfen liefern ein gleichmäßiges und vor allem staubarmes Gas, was in der Schwefelsäureindustrie vor der Erfindung der elektrischen Gasreinigung von Bedeutung war. Da heutigen Tages nur etwa 10% der Erze als Stückkiese auf den Markt kommen, haben diese altbewährten Öfen nur noch geringes Interesse.

b) Feinkiesöfen. Schliche und Feinkiese (Stückgröße etwa 3–10 *mm*) wurden früher auf den von Hand betriebenen Plattenöfen abgeröstet, von denen der bekannteste der MALETRA-Ofen war, der in Band **VII**, 120 ff., abgebildet und beschrieben ist. Dort findet sich auch die Beschreibung der Entwicklung der Feinkiesöfen vom MALETRA-Ofen über den MCDOUGALL- zum HERRESHOFF-Ofen und zu den modernen Typen, die aus den letzteren hervorgegangen sind.

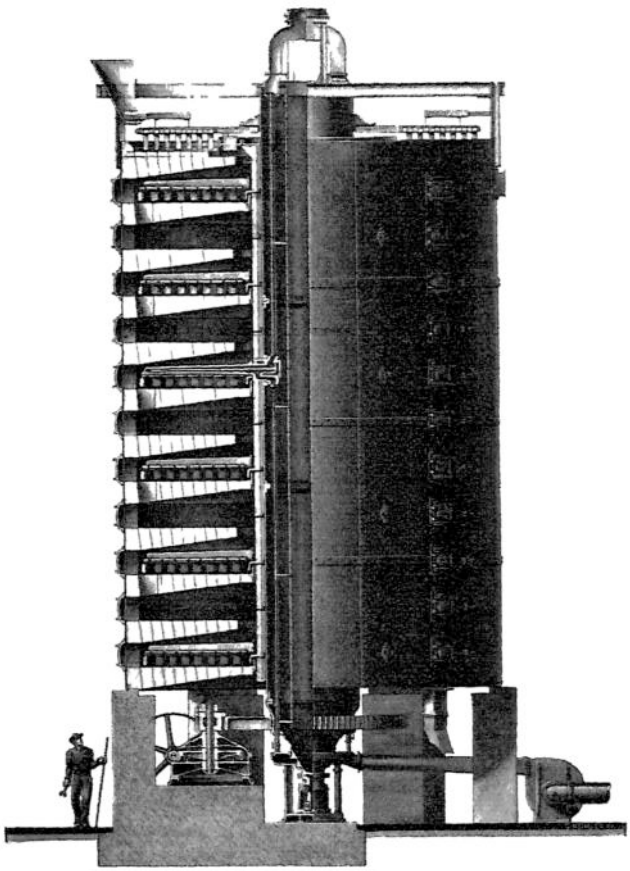


Abb. 150. LURGICHEMIE-Ofen der LURGI-GES. F. CHEMIE & HÜTTENWESEN M. B. H., Frankfurt a. M.

HERRESHOFF und nach ihm viele andere Konstrukteure (WEDGE, KAUFMAN, O'BRIEN u. a.) haben im wesentlichen die Mängel des MCDOUGALL-Ofens behoben und die Konstruktion geschaffen, die heute von der LURGI, der ERZRÖSTGESELLSCHAFT und der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT gebaut wird. Die Typen WAGNER, RAMÉN, RIDGE, LÜTJENS & LUDEWIG u. s. w. sind weniger verbreitet und im wesentlichen auf Spezialfälle beschränkt geblieben. Auf die ältere Literatur im LUNGE und die neuere im WAESER (s. Literatur) sei hingewiesen. In der neuesten Zeit ist die Entwicklung der Ofentypen gekennzeichnet durch die Vergrößerung der Herdflächen und die Verbesserungen in der Kühlung und Konstruktion der Rührarme. Die Vergrößerung der Ofentypen hat die Wärmeausnutzung derart gesteigert, daß auch schwefelärmere Erze, wie Flotationsblende, ohne Zusatzfeuerung totgeröstet werden können. Die allgemeine Einführung der elektrischen Gasreinigung (Bd. **IV**, 388)

hat auch die Lösung der Flugstaubfrage für so feine Materialien, wie Flotationskiese und Blenden, gebracht, die bei den Feinkiesöfen auf rein konstruktivem Wege nicht zu finden war.

Die Abb. 150 zeigt die Konstruktion eines großen LURGICHEMIE-Ofens, der von der METALLGESELLSCHAFT neben dem WEDGE-Ofen aus dem alten HERRESHOFF-Typ entwickelt worden ist.

Der Ofen hat einen Durchmesser von 7 *m*; er besitzt 11 Röstherde mit einer Rostfläche von 280 m^2, die von den Rührarmen bestrichen werden. Die Leistung betragt 32–35 *t* Kies pro 24^h, der Kraftbedarf 12–15 *PS*. Die Kühlluft wird durch ein Gebläse (150 m^3/Min.) der Welle und den Armen zugeführt. Die Röstluft und das Erz bewegen sich nach dem Gegenstromprinzip. Gas und Erz haben Durchgangsöffnungen, die so groß gewahlt sind, daß die Gasgeschwindigkeit niedrig ist. Durch diese Maßnahme wird die Staubentwicklung möglichst gering gehalten. Die luftgekühlten Rührarme sind an der Welle durch einen einfachen, aber sinnreichen Bajonettverschluß befestigt, der die Kühlluft gasdicht abschließt. Die Arbeit des Auswechselns nimmt wenig Zeit in Anspruch; auch die Zähne sind einzeln schnell auszutauschen. Die großen Typen (uber 18 *t* Pyrit pro Tag) haben eine besteigbare Hohlwelle, deren lichte Weite 1400–1750 *mm* beträgt. Die Hohlwelle selbst kann aus starkem Schmiedeeisen oder auch aus Gußeisen hergestellt werden; sie ist außen mit feuerfestem Ziegelmauerwerk umkleidet, so daß das Eisen gegen die sauren Gase vollkommen geschützt ist. Die LURGI-Ofen sind Universalöfen; sie können mit gleich gutem Erfolg fur die Abröstung von Pyriten, Blenden, Kupferkonzentraten oder auch für die chlorierende Röstung benutzt werden.

Bei den WEDGE-Öfen (Bd. **VII**, 123, Abb. 61, 62) ist etwa die gleiche Konstruktion mit stark dimensionierter Hohlwelle angewendet mit dem Unterschied, daß Arme und Welle wassergekühlt sind, was an und für sich von Vorteil ist. Jedoch bilden sich bei Benutzung von nicht ganz reinem Wasser leicht Ansätze, die durch Querschnittsverengung die Kühlwirkung mindern und schließlich den Bruch des Armes herbeiführen. Die Auswechslung der Arme ist nicht ganz so einfach wie bei den luftgekühlten Öfen, weil naturgemäß die Verschraubung der Kühlwasserleitung gelöst werden muß. Die Röstgase treten etwa 650° heiß aus den Öfen heraus; bei den modernen Typen kann man ein Röstgas bis zu 12 *Vol.-%* SO_2 erzielen, während der normale Gehalt 7,5 % SO_2 beträgt. Die Konstruktion eines anderen Großtyps des „HUMBOLDT-Ofens" ist in Bd. **VII**, 121, Abb. 60, dargestellt und beschrieben.

Die modernen mechanischen Öfen sind sehr betriebssicher; Temperaturen über 850° sollen auf der heißesten Etage vermieden werden, weil sonst die Arme zu stark beansprucht werden. Die Regulierung der Feuerzone, die möglichst auseinandergezogen werden soll, geschieht durch die Einstellung der Luftzuführung. Wichtig ist für die Abröstung die Korngröße des Kieses; das feine Korn röstet leicht und besser ab als das grobe. Man erreicht bei gutartigen Kiesen ohne besondere Schwierigkeiten einen Abbrand mit sehr geringem Schwefelgehalt; doch hängt dies stark von den Verunreinigungen des Erzes ab. Der Schwefelgehalt im Abbrand gibt stets Aufschluß über den Verlauf der Röstarbeit. Je nach der Anwesenheit von Zink, Blei, Kupfer, Kalk und Magnesia kann der Schwefelgehalt in den Abbränden sich auf 2–4 % und darüber unter beträchtlicher Sulfatbildung steigern.

In fast allen Anlagen wird die Röstkapazität durch Aufstellung mehrerer Öfen unterteilt. Dies geschieht sowohl aus wirtschaftlichen Gründen, um sich den Marktverhältnissen besser anpassen zu können, als auch aus technischen Gründen der Betriebssicherheit. Störungen und Ausfälle machen sich bei Aufstellung von 3 oder mehreren Öfen weniger bemerkbar. Eine Norm, wie weit man bei dieser Aufteilung zu gehen hat, kann nicht gegeben werden, da sie völlig von den örtlichen Bedingungen abhängt.

Zinkblende röstet schwieriger als Pyrit ab. Sie enthält an und für sich schon weniger Brennstoff in Form von Schwefel; denn ihr theoretischer Gehalt beträgt nur 32,9 % *S* gegen 53,5 % im Pyrit. Andererseits benötigt das intermediär auftretende $ZnSO_4$ zu seiner Zerlegung eine höhere Temperatur als $FeSO_4$; der Dampfdruck im Gleichgewicht $2\,ZnSO_4 \rightleftharpoons 2\,ZnO + SO_3 + SO_2 + {}^1/_2\,O_2$ erreicht bei 720° erst 24 *mm*, bei $FeSO_4$ hingegen schon bei 721° 750 *mm*. Schließlich muß aber gerade Zinkblende, die auf Metall weiterverarbeitet werden soll, möglichst weitgehend abgeröstet werden, da jedes Schwefelatom in der Muffel ein Zinkatom

zurückhält, also die Ausbeute verringert. Aus diesem Grunde sind die Blenderöstöfen mit einer Zusatzfeuerung versehen. Die älteren Typen, wie RHENANIA-Ofen, DELPLACE-Ofen u. s. w., sind Bd. **VII**, 126, beschrieben. Die modernen Öfen entsprechen den Feinkiesöfen, wie sie bei den Pyritöfen beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß die untersten Etagen gemuffelt sind. In Bd. **VII**, 128, ist ein solcher Ofen der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT gezeichnet und beschrieben. Die LURGI GES. FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN baut für Zinkblenderöstung ihre bewährten oben beschriebenen Öfen, deren unterste Etagen zu diesem Zweck mit direkter Heizung versehen sind. Die Hilfsheizung geschieht mit Generatorgas oder Öl. Wie erwähnt, rösten die großen Ofentypen bei schwefelreicher Blende infolge ihrer günstigen Wärmeverhältnisse ohne Zusatzfeuerung bis unter 1,0% Sulfidschwefel ab, was einen wesentlichen Fortschritt bedeutet.

Die bekannten SPIRLET-Öfen, die die ERZRÖSTGESELLSCHAFT KÖLN baut, weichen von den beschriebenen Ofentypen ab. Bei ihnen wird das Erz nicht durch Rührarme bewegt, die an einer zentralen Welle befestigt sind, sondern die ganze Herdsohle rotiert, u. zw. wechselt immer ein feststehender Herd mit einem beweglichen ab. Sie werden eingehend bei Zink beschrieben.

DWIGHT-Apparat. In der neuesten Zeit hat als Röst- und Sinterapparatur, besonders für Zinkblende, der DWIGHT-LLOYD-Apparat steigende Bedeutung gewonnen. Das Prinzip ist Bd. **II**, 430, dargestellt. Vgl. wegen seiner Verwendung Zink. Der DWIGHT-Apparat wird nicht nur zur Röstung von Blende, sondern auch von Mischerzen und neuerdings auch von Flotationskiesen benutzt, wobei man in einem Arbeitsgang ein für den Hochofen fertiges Eisenoxyd erhält. Vom betriebstechnischen Standpunkt aus ist der DWIGHT-Apparat außerordentlich einfach zu bedienen. Alle beweglichen Teile liegen offen und sind leicht zugänglich, desgleichen das Röstgut; Störungen des Prozesses sind also schnell zu erkennen und zu beheben.

Drehrohr. Den alten Vorschlag, Pyrite im Drehrohr abzurösten, griff KAUFFMANN 1918 wieder auf, und es gelang ihm, die praktische Lösung der Aufgabe zu finden. Bekanntlich spaltet FeS_2 bei dem Röstprozeß zuerst 1 Atom S ab, und dann wird FeS oxydiert. Das FeS schmilzt leicht; bei nicht richtiger Luftzufuhr kommt es zur Sauenbildung und mangelhafter Abröstung. Die teilweise Überhitzung war im Drehrohrofen unvermeidlich, solange die Luftzufuhr lediglich vom Kopfende erfolgt. KAUFFMANN verteilte die Luftzuführung über die ganze Rohrlänge und bekam dadurch den Röstprozeß in die Hand. Der Einbau von Stauringen und Balken- bzw. Schaufelwendern steigerte den Durchsatz der Drehrohre, der durch Querschnitt, Umdrehungs- und Gasgeschwindigkeit gegeben ist. Der auf Abb. 151 dargestellte Ofen hat 2 *m* Durchmesser und 24 *m* Länge; seine Tagesleistung beträgt 22 *t* Meggener Kies. Er röstet diesen Kies auf 4—5% S ab; das Gas enthält 8—10 *Vol.-%* SO_2. Der Staubanfall ist höher als bei den mechanischen Öfen; er beträgt etwa

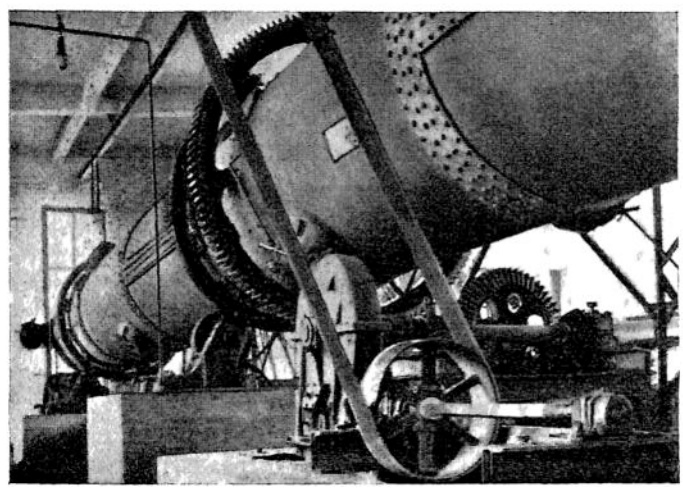


Abb. 151. KAUFFMANN-Ofen der LURGI-GES. FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN, Frankfurt a. M.

10% der Erzaufgabe. Diese Öfen, die von der Firma GRÖPPEL zusammen mit KAUFFMANN und DEBUCH entwickelt worden sind, werden von der LURGI-GES. FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN gebaut. Die Öfen arbeiten besonders wirtschaftlich bei ganz großen Kiesdurchsätzen.

FREEMANN-Ofen. In allerneuester Zeit hat in Amerika FREEMANN das alte Problem in Angriff genommen, Feinkiese oder Flotationskiese nach Art der Kohlenstaubfeuerung zu verarbeiten, d. h. den staubförmigen Kies in eine Verbrennungskammer zu blasen, die auf 1000° erhitzt wird, und ihn dort mit von unten eintretender Sekundärluft — schwebend — zu verbrennen. Die heißen Reaktionsgase sollen dann nach Ausnutzung ihres Wärmeinhaltes unter Dampfkesselrohren in der üblichen Weise weiterverarbeitet werden. Der Abbrand soll leicht gesintert anfallen. Zur Zeit wird das Verfahren im Großversuch geprüft; definitive Zahlen sind noch nicht bekannt.

Hingewiesen sei ferner auf das Verfahren der THREE RIVERS CANADA, welches in einem Schachtofen mit daran anschließender Verbrennungskammer den Flotationskies einem heißen Luftstrom entgegentreibt (*Canadian chem. Metallurgy* **1930**, 176).

4. Gewinnung von SO_2-haltigen Gasen durch Zersetzung von Sulfaten. Als Ausgangsmaterial kommt im wesentlichen nur $CaSO_4$ in Frage. Während des Weltkrieges hat der Schwefelmangel in Deutschland zu einer großen Anzahl von Vorschlägen geführt, die großen Anhydritlagerstätten auf Schwefel (s. S. 220) oder SO_2 zu verarbeiten. Es existieren über dieses Gebiet zahllose Patente und eine fast überreiche Literatur (Übersicht s. NEUMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1537). Die reine thermische Zerlegung (bei 1000° 8 *mm* SO_2-Druck, bei 1230° 98 *mm*) erfordert einen viel zu großen Energieaufwand, um wirtschaftlich zu sein, und es hat sich deshalb eigentlich nur ein Verfahren in normaler Zeit behaupten können, das ein wertvolles Nebenprodukt gewinnt, nämlich das *Bayer*-Zementverfahren (W. J. MÜLLER, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 169). Es beruht auf der Erkenntnis, daß bei Anwesenheit von Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 und Reduktionskohle die Dissoziation des $CaSO_4$ stark begünstigt wird. Die Zuschläge werden so gewählt, daß das Reaktionsprodukt ein Portlandzementklinker (Bd. **VII**, 681) ist, der direkt oder zu einem Mischzement vermahlen werden kann. Hierin liegt der wirtschaftliche Erfolg des Verfahrens; denn das Nebenprodukt Zement ist hochwertig genug, um einen Teil der Kosten der thermischen Zerlegung des Anhydrits zu decken. Es hat jahrelange Bemühungen gekostet, um den Prozeß technisch sicher auszuführen. Die Zersetzung des Anhydrits wird in Leverkusen in 2 Drehrohren von 50 *m* Länge und 2,5 *m* Durchmesser vorgenommen. Als tonhaltiger Zuschlag wird Steinkohlenschiefer verwendet; der Möller setzt sich zusammen aus 100 Tl. Anhydrit, 18 Tl. Steinkohlenschiefer und 8 Tl. Koksabfälle. An Heizmaterial für die Öfen werden etwa 7% Kohlenstaub auf den Einsatz verbraucht. Die Atmosphäre ist schwach oxydierend, um die Bildung von *COS* in den Gasen und *CaS* im Klinker zu vermeiden. Die Gase enthalten etwa 6—7 *Vol.-%* SO_2 und 21—23% CO_2; sie werden mit Luft gemischt (45%) und gehen dann mit 4—4,8 *Vol.-%* SO_2 in die Kontaktanlage.

Schließlich sei das Verfahren von DIEHL erwähnt, das während des Krieges auf der GUTE-HOFFNUNGS-HÜTTE, Oberhausen, ausgearbeitet wurde und zur Herstellung von Natriumsulfit benutzt wurde. Hochofenschlacke enthält 1—2,25% Schwefel in Form von Calciumsulfid. DIEHL schlug vor, die flüssige Schlacke mit Luft unter Gewinnung von SO_2 zu verblasen. Die Reaktion spielt sich nach der Gleichung ab: $CaS + 3\,O + CaSiO_3 = Ca_2SiO_4 + SO_2$. DIEHL hat zur Verbesserung des Verfahrens weiterhin vorgeschlagen, in die flüssige Schlacke Gips (Anhydrit) einzutragen, wobei der Schwefel des $CaSO_4$ ebenfalls als SO_2 nach der Gleichung: $CaS + 3\,CaSO_4 + 4\,CaSiO_3 = 4\,Ca_2SiO_4 + 4\,SO_2$ gewonnen wird. Man erhält Gase mit 6—8 *Vol.-%* SO_2. Das Verfahren ist beschrieben in *Stahl u. Eisen* **1921**, Nr. 25. Es wird heute nicht mehr ausgeführt; seine wirtschaftliche und technische Bedeutung

lag in der Ausnutzung der Wärme der flüssigen Hochofenschlacke zur SO_2-Gewinnung; sein Hauptnachteil war der Umstand, daß der Betrieb diskontinuierlich und von dem Hochofenbetrieb völlig abhängig ist. Es ist denkbar, daß das Verfahren unter anderen wirtschaftlichen Bedingungen wieder bedeutungsvoll werden kann.

Reinigung und Kühlung der SO_2-haltigen Gase. Für die Kontaktschwefelsäurefabrikation ist eine spezielle Reinigung der Röstgase erforderlich, die später beschrieben wird. Für die Herstellung von Sulfiten ist bei der Verwendung von Louisiana-Schwefel eine Reinigung kaum erforderlich; man kühlt die Gase direkt in Waschtürmen, die mit Wasser berieselt werden, und entfernt hierbei zugleich etwaigen sublimierten Schwefel. Einen solchen Waschturm zeigt die Abb. 152.

Die Waschtürme der ERZ-RÖSTGESELLSCHAFT (Abb. 152) sind runde oder viereckige, etwa 6 *m* hohe Reaktionstürme aus Bleiblech, welche mit Lavahartgestein oder Granit in der Weise, wie unter Reaktionstürmen (Bd. **VIII**, 650) angegeben, ausgesetzt sind und bei welchen ähnlich wie beim GLOVER-Turm (Bd. **IX**, 290) auf einem entsprechenden Rost eine Turmfüllung ruht. Die gleichfalls vom Ofen auf kürzestem Wege den Gaswaschern zugeführten Gase treten unten bei *B* ein und dem durch die Rohre *H* zugeführten und auf den Prallplatten *I* gut verteilten Waschwasser entgegen. Dieses sammelt sich nach Passieren des Turmes in einem Schlammbassin *D*. Durch eine Scheidewand *E* wird bewirkt, daß nur die über dem Schlamm stehende klare Flüssigkeit in die Zirkulationspumpe *G* gelangt.

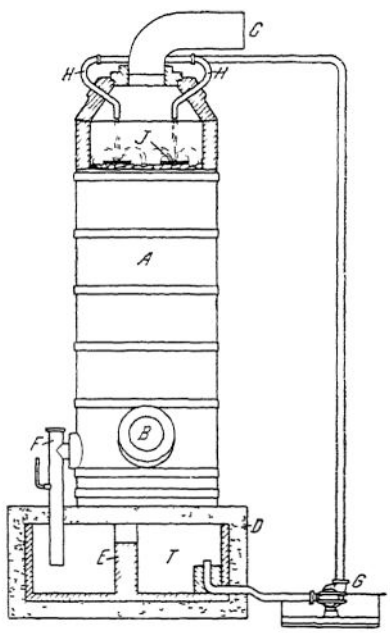


Abb. 152. Gaswäscher zur Sulfitlaugenbereitung der ERZ-RÖSTGESELLSCHAFT M. B. H., Köln a. Rh.

Diese Kühlung hat den Vorteil, daß das Wasser von etwa 60° nur sehr wenig SO_2 zu lösen vermag, hingegen die Verunreinigungen gut entfernt, da das Wasser unten beim Gaseintritt teilweise verdampft und sich oben im Turm wieder kondensiert. Die Kondensation findet auf den Staubteilchen statt und schlägt sie durch Gewichtsvergrößerung besser nieder. Das Verfahren hat den Nachteil, daß die Gase feucht werden, d. h. mit Wasserdampf, entsprechend der Austrittstemperatur des Gases, gesättigt werden. Dies vermeidet die indirekte Kühlung. Man teilt den Gasstrom in einem verbleiten Röhrenkühler in eine Anzahl von Teilströmen auf und kühlt durch Wasserberieselung der Rohre von außen. Diese Röhrenkühler können stehend oder liegend angeordnet werden; die stehenden sind besser zu reinigen.

Bei der Herstellung von Röstgasen aus Kiesen und Blenden erhält man je nach dem verwendeten Erz und den Röstbedingungen ein mit Flugstaub mehr oder weniger verunreinigtes Gas. Die Zusammensetzung des Flugstaubes richtet sich nach dem Erz; diejenigen Bestandteile, die als Metall, Oxyd oder Sulfid flüchtig sind, reichern sich im Flugstaub an. Es ist dies in erster Linie Arsen, dann aber auch *Hg*, *Sb*, *Bi*, *Pb*, *Cd*, *Th* u. s. w. Die Abscheidung des Staubes bei Feinkiesen war ein schwieriges Problem, das die Einführung der mechanischen Öfen erschwert hat.

Direktes Waschen mit Wasser führt zum Ziel, kühlt jedoch die Gase ab, was nicht immer zweckmäßig ist, z. B. bei dem Bleikammerbetrieb, und liefert den Flugstaub als Schlamm, was häufig unerwünscht ist. Man hat deshalb früher die Gase filtriert oder Staubkammern gebaut, in denen die Abscheidung durch Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit und eingebaute Prallflächen erzielt wird. Die bekannteste Bauart war die HOWARD-Staubkammer, die recht gut arbeitete. Der Gasstrom tritt bei diesem System in eine geräumige Kammer ein; seine Geschwindigkeit wird stark herabgesetzt. Durch Einbauen horizontaler Absatzflächen wird die Fallhöhe der Staubteilchen abgekürzt und damit eine verhältnismäßig gute Reinigung erzielt. Die feinsten Staubteilchen kann man jedoch auf diese rein mechanische Art

nicht entfernen, da diese Teilchen schweben, d. h. ihre Fallbeschleunigung aufgehoben wird durch die Reibung an ihrer Oberfläche (STOKESsche Formel). Die Lösung für die Flugstaubfrage brachte erst die elektrische Gasreinigung (Bd. **IV**, 388). Eine moderne Sulfit-Laugebereitungsanlage, wie sie die LURGI G. M. B. H. baut, ist S. 250 wiedergegeben.

Flüssiges Schwefeldioxyd. Das zur Verflüssigung erforderliche reine Schwefeldioxyd wird industriell heute fast nur nach dem Verfahren von HÄNISCH und SCHRÖDER (*D. R. P.* 26181, 27581, 36721) gewonnen (*Ztschr. angew. Chem.* **1888**, 448). Dieses wurde von der A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILH. GRILLO in ihren Zinkhütten zu Hamborn zwecks nutzbarer Verwendung der Blenderöstgase aufgenommen. Das Verfahren beruht darauf, daß aus den Röstgasen durch Wasser das Schwefeldioxyd in einem Koksturm absorbiert und aus der so gewonnenen, dünnen, wässerigen Lösung unter Zuhilfenahme von Dampf in einer Weise ausgetrieben wird, daß man dazu nur eine relativ geringe Menge Kohle verbraucht. Die für das Verfahren gebräuchliche Apparatur ist schematisch in Abb. 153 dargestellt.

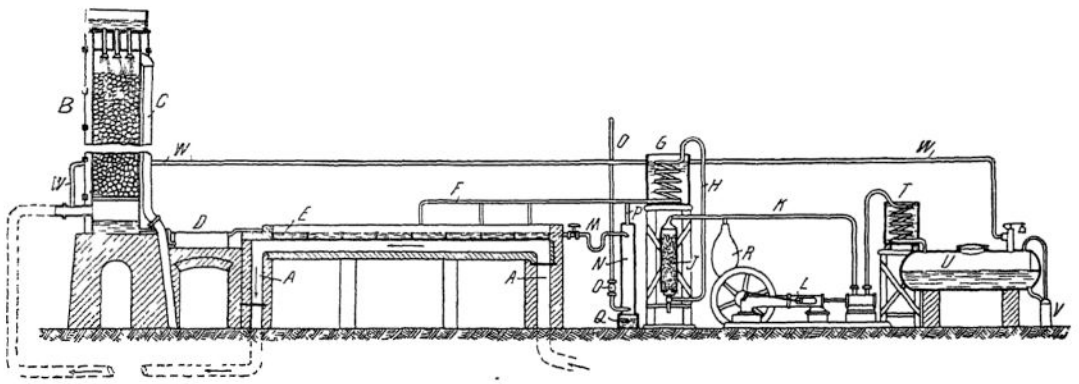


Abb. 153. Schema der Apparatur zur Herstellung von schwefliger Säure nach HÄNISCH und SCHRODER.

Die bei *A* eintretenden Röstgase gelangen unter die Bleipfanne *E*, an welche sie ihre Wärme zum Erhitzen der Schwefligsäurelösungen abgeben, und dann in den hohen Koksturm *B*. Durch Berieselung mit genügend kaltem Wasser wird das in den Gasen enthaltene Schwefeldioxyd so vollkommen absorbiert, daß die durch *C*, nötigenfalls unter Verwendung von Ventilatorzug, in den Kamin entweichenden Abgase nur noch 0,05 *Vol.-%* SO_2 enthalten. Die resultierende wässerige Lösung enthält 10 *kg* SO_2 im m^3. Sie fließt in die langgestreckten, weitlumigen, von heißer Ablauge im Gegenstrom umspülten Schlangenröhren des Vorwarmeapparates *D*, unten ein- und oben austretend.

Die vorgewärmte Flüssigkeit fließt in die gasdicht abgedeckten Bleipfannen *E*, deren Erhitzung mittels der im Gegenstrom durch den Kanal *A* ziehenden Röstgase erfolgt. In den Pfannen, die dem Gaseintritt am nächsten liegen, erreicht die Flüssigkeit ihren Siedepunkt. Die entweichenden Gas- und Wasserdämpfe gelangen durch Rohr *F* in die wassergekühlte Spiralschlange *G* und dann durch Rohr *H* in den kleinen Trockenturm *J*. In diesem werden die letzten Reste Feuchtigkeit durch trockenes Chlorcalcium oder besser durch mit Schwefelsäure berieselten Koks entfernt. Das völlig trockene Gas gelangt durch Rohr *K* in den Kompressor *L*. Die aus den heißesten Bleipfannen *E* abfließende Flüssigkeit enthält, selbst bei der bis zum Siedepunkt erfolgenden Erhitzung, immer noch geringe Mengen Schwefeldioxyd. Sie wird deshalb durch ein mit Hahnregulierung und ein als Flüssigkeitsabschluß U-förmig gebogenes Rohr in die Kolonne *N* geleitet, wo sie mit Hilfe von genau reguliertem Wasserdampf, der durch Rohr *O* entgegenströmt, völlig von Schwefeldioxyd befreit wird. Die Wasserdämpfe werden durch Einführen von fein verteiltem Wasser, welches von der Decke der Kolonne aus ihnen entgegenrieselt, kondensiert (s. u.). Das in der Kühlschlange *G* kondensierte Wasser fließt ebenfalls in den Kolonnenapparat *N* und gibt dort sein Schwefeldioxyd ab. Die heiße unerschöpfte Lauge fließt durch Rohr *Q* der Kolonne ab und wird mittels Rotationspumpen in den Vorwärmeapparat *D* gepumpt, wo sie zur Vorwärmung der aus Turm *B* kommenden Lösungen dient. Über die Konstruktionseinzelheiten des mit Kühlmantel versehenen Kompressors *L* s. Bd. **V**, 530 und Bd. **VI**, 397. Zur besseren Regulierung der Kompression des gasförmigen Schwefeldioxyds wurde früher häufig ein imprägnierter Taffetsack *R* benutzt, nach dessen Größe die Bewegung des Kompressors *L* gerichtet wurde. Zur Verflüssigung des Schwefeldioxyds genügt infolge seiner hohen kritischen Temperatur (s. Bd. **V**, 683) je nach der Jahreszeit ein Druck von 2–3,5 *Atm.* Das komprimierte Gas gelangt in die Schlange *T*, wird dort verflüssigt und läuft in den starkwandigen schmiedeeisernen Kessel *U*, aus dem die Flüssigkeit in eiserne Flaschen *V* oder in Kesselwagen übergefüllt wird. Die immer mitgerissenen Mengen Stickstoff und Sauerstoff gelangen durch das mit Sicherheitsventil über dem Kessel versehene Rohr *W* in den Absorptionsturm.

Der als Kolonnenapparat *N* bezeichnete Teil der geschilderten Einrichtung ist ein wichtiges Glied derselben, da er die schwierige Aufgabe erfüllt, Schwefeldioxyd von großen Mengen beigemengten Wasserdampfes durch direktes Einspritzen von kaltem Wasser zu trennen.

Gehalt gesättigter Lösungen von SO_2:

bei 20°	8,6% SO_2	bei 50°	4,9% SO_2	bei 90°	0,9% SO_2
„ 40°	6,1% „	„ 70°	2,6% „	„ 100°	0,1% „

Neuerdings ist von der A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILH. GRILLO, Hamborn a. Rh., eine Anlage gebaut worden, die nach dem Patent von SCHRÖDER-GRILLO (*D. R. P.* 421 725) arbeitet. Bei dieser Arbeitsweise wird das Gas auf 4—5 *Atm.* komprimiert und mit Wasser unter Druck ausgewaschen. Bei 4 *Atm.* werden 30 *kg* SO_2 von 1 m^3 Wasser gelöst. Leitet man das unter Druck gesättigte Wasser über einen Turm und entspannt es dort unter Erhitzen auf 90—100°, so wird SO_2 abgegeben; man erhält auf diese Weise ein sehr reines SO_2-Gas beliebiger Konzentration. Einzelheiten dieses sehr interessanten Verfahrens sind nicht bekannt, doch arbeitet eine Anlage nach Angaben der Firma recht befriedigend.

Untersuchung. Qualitativer Nachweis. Durch den charakteristischen Geruch lassen sich selbst außerordentlich geringe Mengen von Schwefeldioxyd erkennen. Bei Gegenwart stark riechender Substanzen absorbiert man die Gase in Natriumcarbonatlösung und analysiert diese systematisch. Empfindliche, jedoch nicht eindeutige Reagenzien auf Schwefeldioxyd sind Kaliumjodatstärkepapier und Kaliumferricyanid-Ferrichloridpapier. Sehr empfindlich ist die Methode der Reduktion von Schwefeldioxyd durch reines, am besten granuliertes Zink zu Schwefelwasserstoff und Nachweis dieses letzteren mittels Nitroprussidnatriums oder Bleiacetatpapiers. Diese Methode wird zum Nachweis von Schwefeldioxyd in geschwefelten Cerealien, Hopfen u. dgl. benutzt und ist auch zum Nachweis von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verwendbar.

Quantitative Bestimmung. Bei Titrationsverfahren ist zu berücksichtigen, daß sich Lackmus nicht benutzen läßt, mit Methylorange der Umschlag genau bei Bildung von $NaHSO_3$ eintritt (1 cm^3 *n*-Natronlauge = 0,06406 *g* SO_2), während mit Phenolphthalein nach Bildung des normalen Salzes Na_2SO_3 der Farbenumschlag erfolgt (1 cm^3 *n*-Natronlauge = 0,03203 *g* SO_2). Dieses Verhalten wird auch verwendet, um Schwefeldioxyd neben starken Mineralsäuren zu bestimmen, indem man eine Probe mit Methylorange, eine weitere mit Phenolphthalein titriert und aus der Differenz der bei beiden Titrationen verbrauchten cm^3 *n*-Alkalilauge die Menge des SO_2 berechnet.

Schweflige Säure in wässeriger Lösung kann auch mit $^n/_{10}$-Permanganatlösung und $^n/_{10}$-Jodlösung bestimmt werden. Gewichtsanalytisch läßt sich die Bestimmung durch Oxydation mit Halogen (am bequemsten Jodlösung) sowie mit Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure und Fällung dieser als Bariumsulfat durchführen. Bestimmung von Schwefeldioxyd in Oleum s. S. 345 und *Chem.-Ztg.* **38**, 601 [1914], Bestimmung von Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff (z. B. in den Abgasen des CLAUS-Ofens) s. LUNGE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **9**, 1018 [1890].

Für die Bestimmung des Schwefeldioxyds in den Röstgasen benutzt man meist die Methode von REICH. Bei dieser wird das Gas durch ein gemessenes Volum von Jodlösung, der etwas Stärkelösung zugesetzt ist, so lange durchgesaugt, bis die blaue Färbung verschwindet. Aus dem Volum des durchgesaugten Gases im Verhältnis zu den angewendeten Jodmengen läßt sich der Prozentgehalt an Schwefeldioxyd berechnen nach Gleichung: $2J + SO_2 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4$.

Der ursprünglich von REICH benutzte Apparat wurde von LUNGE wesentlich verbessert (s. LUNGE-WAESER, Handbuch) und erlangte außerordentliche Verbreitung besonders in der Schwefelsäureindustrie. Weitere Verbesserungen erhielt der Apparat durch WINKLER und durch H. RABE (s. *Chem. Apparatur* **1914**, 20) besonders durch Einführung eines Zweiweghahnes, welcher bequem die Einführung des zu prüfenden Gases in den Apparat gestattet.

Die neue Methode von SANDER zur Bestimmung des Schwefeldioxyds beruht auf der Bildung von Chlorquecksilbersulfonsäure und Salzsäure bei Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Natriumbisulfitlösung: $NaHSO_3 + HgCl_2 = NaHgSO_3Cl + HCl$ (*Chem.-Ztg.* **45**, 261 [1921]). Automatischer SO_2-Registrierapparat der U. S. NAVAL-SULFURICACID PLANT s. *Ind. engin. Chem.* **1931**, 563. Schwefeldioxyd-Messer der *Agfa* s. *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 1169.

Verwendung. SO_2 wird in größtem Maßstabe zur Schwefelsäurefabrikation (s. d.) und zur Sulfitzellstoffabrikation (Bd. **VI**, 196) benutzt. Flüssiges Schwefeldioxyd wird in der Kälteindustrie gebraucht, speziell beim Betrieb von Kaltluftmaschinen und Kaltdampfmaschinen (Bd. **VI**, 391). Von Bedeutung ist auch das EDELEANU-Verfahren zur Reinigung von Erd- und Petrolölen mit flüssigem SO_2 (Bd. **IV**, 571). Beträchtliche Mengen werden auch zur Herstellung von schwefligsauren Salzen (Bd. **IX**, 248) benötigt. Als Antichlor dienen Schwefeldioxyd und seine Salze bei der Chlorbleiche von Wolle, Stroh, Papier u. s. w. Von der reduzierenden Wirkung des SO_2 macht man beim Bleichen (Bd. **II**, 478, 485, 493) vielfach Gebrauch, so z. B. beim Bleichen von Maismehl, von Malz und Rohrzucker. Als Reduktionsmittel wird SO_2 häufig bei der Herstellung chemischer Produkte angewandt, z. B. bei der

Herstellung von Chromalaun (Bd. **III**, 426) und Kupferchlorür (Bd. **VII**, 234, s. auch Reduktion Bd. **VIII**, 678). Die gärungs- und fäulnishemmende Wirkung des SO_2 benutzt man beim Schwefeln der Wein- und Bierfässer und zur Konservierung von Hopfen, Därmen, Körben und komprimierten Gemüsen) (s. auch Desinfektionswirkung, Bd. **V**, 587). Über die Verwendung zur Ungeziefervernichtung ist im Kapitel Schädlingsbekämpfung (Bd. **IX**, 119) berichtet. *W. Siecke (Wolff).*

Salze der schwefligen Säure. Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache zweibasische Säure und bildet daher 2 Reihen Salze, die primären, sauren, Bisulfite ($MeHSO_3$), und die sekundären, neutralen, Sulfite (Me_2SO_3). Sie reagieren im Sinne der beiden tautomeren Formeln I und II: I. $(NaO)_2SO$, II. $Na(NaO)SO_2$. Die Sulfite sind relativ beständig; umso leichter zersetzen sich die Bisulfite, wobei stets Schwefeldioxyd entweicht. Von den neutralen Salzen sind nur die Alkali- und Ammoniumverbindungen in Wasser leicht löslich, besonders schwer löslich sind Bariumsulfit und Bleisulfit. Die Bisulfite lösen sich sämtlich leicht in Wasser. Durch Säuren werden alle schwefligsauren Salze unter Bildung von Schwefeldioxyd zerlegt. Reduktion zu Hydrosulfit s. Bd. **VI**, 211; Bildung von Thiosulfaten aus Sulfiten Bd. **VIII**, 98.

Von technischer Bedeutung sind nur die Alkali-, Ammonium- und Calciumsalze, welche aus ihren Carbonaten oder Hydroxyden und Schwefeldioxyd gewonnen werden. Vielfach verwendet man dazu die schwefeldioxydhaltigen Restgase aus anderen chemischen Prozessen. Während die Sulfitzellstoffindustrie Calciumbisulfit in größtem Umfange für den Eigengebrauch herstellt, erfolgt die Fabrikation der anderen Sulfite um ihrer selbst willen meist nur in kleineren Betrieben. Hier kommt das Schwefeldioxyd, wenn die örtlichen Verhältnisse (Bahnanschluß) und die Preislage es gestatten, als wasserfreie, flüssige, schweflige Säure zur Anwendung und wird in Spezialkesselwagen geliefert. Der Bezug in kleineren Stahlflaschen gestaltet sich zu teuer. Während sich mit dem 100%igen, reinen, verflüssigten Gase sehr bequem und rasch arbeiten läßt, müssen große Mengen Schwefel verbrannt werden, um in der gleichen Zeit dieselbe Wirkung zu erzielen. Die Verbrennungsgase werden nur in stark verdünntem Zustande hergestellt, da eine ideale Schwefelverbrennung praktisch nicht durchführbar ist. Über die betrieblichen Gesichtspunkte bei der Herstellung von Schwefeldioxyd durch Schwefelverbrennung und Pyritröstung s. Bd. **IX**, 235 ff., wo die modernen Öfen zum Verbrennen von Schwefel und zur Röstung von Pyriten und Blende beschrieben sind. Hier soll nur noch der Schwefelverbrennungsofen von E. BABROWSKI Erwähnung finden, der von den kleineren Öfen wohl am vollkommensten wärmetechnisch durchkonstruiert sein dürfte.

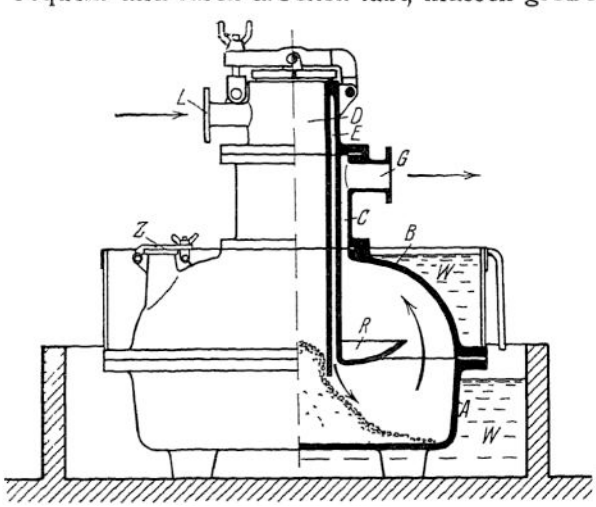


Abb. 154. Patent-Rund-Schwefelofen von E. BABROWSKI, Grünberg (Schlesien). Ansicht und Schnitt.

Der Patent-Rund-Schwefelofen von E. BABROWSKI, Grünberg, Schlesien, Abb. 154, liefert Gasgemische von hohem Prozentgehalt an SO_2 bei weitestgehender Schwefelausnutzung. Dem unteren schüsselartigen Ofenteil *A* wird der Schwefel durch das Füllrohr *D* zentral zugeführt. Die Verbrennungsluft gelangt durch das Rohr *L* in den Ofen und trifft am unteren Ende des Füllrohrs in einem konzentrischen Kreis auf brennenden Schwefel. Hierdurch findet im Ofen eine abgetönte Verbrennung statt, die dauernd von der Mitte her radial nach außenhin verläuft. Die SO_2-Gase wälzen sich im natürlichen Strom und gelenkt durch den Fächerboden *R* an den außengekühlten Wänden des Ofenoberteils *B* mit mäßiger Geschwindigkeit entlang und strömen wiederum zentral

der Ofenmitte zu. Sie umspülen das kühle Luftzuführungsrohr konzentrisch, heizen dadurch die Luft an und gelangen durch den Rumpfaufsatz *C* zum Austrittstutzen *G*. Das betriebsmäßige Heißgehen der unteren Ofeneinbauten, besonders des Fächerbodens, bildet sozusagen eine Vergrößerung der Brennfläche in Anordnung auf höherer Stufe. Sublimierter Schwefel findet dort Gelegenheit zu verbrennen, wodurch ein höherer SO_2-Gehalt erreicht wird. Die äußeren Ofenteile werden vollkommen von Wasser *W* umspült. Im Mantel von *A* befindet sich noch ein Lochverschluß für die Reinigung, der aus der Abbildung nicht ersichtlich. Das Anzünden des Schwefels erfolgt durch ein Schauloch *Z*. Der Ofen kann sowohl mit Druck- als auch mit Saugluft betrieben werden. Abb. 155 zeigt die Gesamtanlage in schematischer Darstellung.

Da die atmosphärische Luft 21 *Vol.-%* Sauerstoff enthält, müßte man, rein theoretisch gedacht, auch ein Gasgemisch mit 21 % SO_2 erzeugen können, wenn man die Luft dem Schwefel im richtigen Verhältnis zuführt. Dies ist jedoch praktisch nicht möglich, und man erreicht höchstens eine Konzentration von 15—18 % SO_2. Bei anderen Ofensystemen verzichtet man lieber auf hohe Konzentration der Gase und arbeitet mit Luftüberschuß, um die Sublimation von Schwefel möglichst einzuschränken. Die Verbrennungsgase enthalten dann meist nur 8—10 % SO_2. Man sucht ferner der Sublimation des Schwefels dadurch Herr zu werden, daß man hinter dem eigentlichen Schwefelofen einen Nachverbrennungsraum anordnet (vgl. Bd. **IX**, 236, Abb. 144), der zur Zuführung von sekundärer Verbrennungsluft eingerichtet ist. Über Reinigung und Kühlung der SO_2-haltigen Gase s. S. 245.

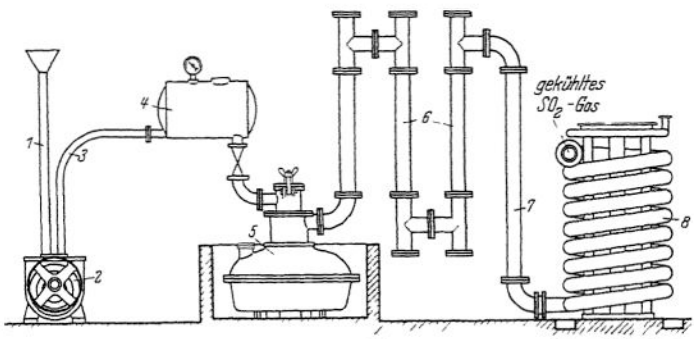


Abb. 155. Anlage zur Erzeugung von gasförmigen SO_2 von E. BABROWSKI, Grünberg (Schlesien).
1 Saugleitung; *2* Kapselgebläse; *3* Druckleitung; *4* Windkessel; *5* Schwefelofen; *6* Antisublimator; *7* Gasleitung; *8* Gegenstromkühler.

Aluminiumsulfit. Es ist nur ein basisches Salz bekannt, welches beim Erwärmen leicht Wasser und Schwefeldioxyd verliert und Aluminiumhydroxyd hinterläßt. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, das suspendiertes, frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd enthält, entsteht eine mattgraue Lösung, welche beim Eindampfen ein graues, feinkörniges Pulver ausscheidet. Es besitzt die Zusammensetzung $Al_2O_3SO_2 + 3\,H_2O$ (*Journ. prakt. Chem.* **37**, 37 [1888]). Dasselbe Salz entsteht beim Behandeln von Aluminiumsulfat und krystallisiertem Natriumsulfit mit möglichst wenig Wasser bei Wasserbadtemperatur, u. zw. bleibt zunächst das entstehende Aluminiumsulfit in Lösung, während Natriumsulfat auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge desselben scheidet sich bei 74° das Aluminiumsulfit aus.

Ammoniumsulfit, $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$. Farblose, dünne, monosymmetrische, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. An der Luft beginnt sehr bald Oxydation zu Ammoniumsulfat. Das Salz wird hergestellt durch Einleiten von Schwefeldioxyd in stark gekühlte *konz.* Ammoniakflüssigkeit bis zur Neutralisation und Auskrystallisierenlassen. Unterläßt man die Kühlung, so steigt durch die Reaktionswärme die Temperatur bis nahe an 100°, und aus der Lösung krystallisiert ein dem Kaliummetabisulfit analoges Ammoniumsalz (*Journ. prakt. Chem.* [2] **37**, 217 [1888]) in rhombischen, an der Luft sehr zerfließlichen Krystallen aus. Im großen wird Ammoniumsulfit zur Darstellung von Naphthylamin aus Naphthol verwendet (Bd. **VII**, 807).

Über die Gewinnung von Ammoniumsulfit aus Leucht- und Kokereigas und seine Umwandlung in Ammoniumsulfat durch Luft s. Bd. **I**, 449 ff.; *D. R. P.* 273 315 *BASF*; *D. R. P.* 453 686 *I. G.*

Da die Reaktion jedoch zu träge verläuft, um zur technischen Darstellung von Ammoniumsulfat und elementarem Stickstoff benutzt zu werden, beschleunigen D. VORLÄNDER und A. LAINAU (*Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 647 und *D. R. P.* 519 235) die Oxydation des Ammoniumsulfits durch einen Kobaltkatalysator, den sie in Form des wasserlöslichen Sulfitammoniak-Komplexes zur Anwendung bringen, wodurch sie bei gewöhnlicher Temperatur eine ebenso rasche Sauerstoffaufnahme erreichen wie durch Phosphor oder durch alkalische Pyrogallollösung.

Bariumsulfit, $BaSO_3$, entsteht durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von Bariumcarbonat in Wasser oder durch Sättigen von Barytlösung mit Schwefeldioxyd, ferner durch Fällen von Bariumsalzen mit Natriumsulfitlösungen. Farb- und geruchlose Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in schwefliger Säure.

Bleisulfit, $PbSO_3$, s. Bd. **II**, 530.

Calciumbisulfit, $Ca(HSO_3)_2$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Sie wird als Sulfitlauge benutzt, s. Holzzellstoff, Bd. **VI**, 196 ff., wo auch Angaben über die Herstellung und Zusammensetzung der Laugen gemacht sind. Eine moderne Anlage zur Herstellung von Calciumsulfitlauge der LURGI GES. F. CHEMIE UND HÜTTENWESEN M. B. H., Frankfurt a. M., ist in Abb. 156 dargestellt.

Aus dem mechanischen Ofen *1* treten die Gase etwa 480° heiß in die elektrische Gasreinigung 2 ein, worin alle staubförmigen Bestandteile abgeschieden werden. Das austretende etwa 430° heiße Gas, das nur noch SO_3, H_2SO_4, As_2O_3 u. dgl. enthält, soweit diese Verunreinigungen bei 430° dampfförmig sind, wird in dem Röhrenkühler *3*, dessen verbleite Rohre von außen mit Wasser gekühlt werden, auf etwa 40° heruntergekühlt, wobei sich As_2O_3 und H_2SO_4 staub- und nebelförmig ausscheiden. Die Gase gelangen dann in die kalte elektrische Gasreinigungskammer *4*, worin sich diese nebelförmigen Bestandteile in Form einer arsenhaltigen H_2SO_4 von 10–12° *Bé* abscheiden. Das gereinigte Gas tritt dann durch den Ventilator *5* in die mit Kalkstein gefüllten Türme *7*, worin die Sulfitlauge erzeugt wird, welche die Pumpe *6* in Umlauf hält.

Gegenüber der Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der neueren Turmsysteme ist das KELLNERsche Bottichverfahren, bei welchem eine größere Anzahl von Bottichen stufenweise zur Anwendung gelangte, heute ohne jede Bedeutung und wird nirgends mehr angewandt. Ebenso hat sich die Verwendung von Kammern an Stelle von Türmen nicht bewährt. Die Absorption von schwefliger



Abb. 156. Sulfitlaugenbereitungsanlage der LURGI G. M. B. H., Frankfurt a. M.

Säure in Kalkmilch nach FRANK beschränkt sich aus wirtschaftlichen Gründen wohl nur auf besondere Fälle. Auch in Amerika, wo dieses Verfahren in weit größerem Umfang als in Europa als BARKERsches Kalkmilchverfahren zur Anwendung kam, soll immer seltener darnach gearbeitet werden. Das Verfahren bietet dem Techniker nichts Besonderes; mehrere geschlossene Bottiche werden mit Kalkmilch gefüllt und SO_2 hindurchgeleitet. Der jeweils auf die richtige Konzentration gelangte Bottich wird entleert.

Bei den mit Kalkstein arbeitenden Verfahren muß seine Eignung durch einen praktisch durchgeführten Versuch geprüft werden, da die analytische Zusammensetzung allein keinen genügenden Anhalt für die Beurteilung ergibt.

Das Calciumbisulfit verdankt seine ausgiebige Verwendung in der Sulfitzellstoffindustrie seiner Eigenschaft, das Lignin des Holzes in lösliche Form überzuführen. Es wird auch in kleineren Mengen als Lösung von 10–12° *Bé* und 13–14° *Bé* gehandelt.

Calciumsulfit, $CaSO_3 + 2H_2O$, s. Bd. **III**, 58. Calciumsulfit wird als weißes, kaum in Wasser lösliches Pulver, das auch in Form kleiner und großer Tabletten im Handel ist, gewonnen. Man läßt hierzu schweflige Säure auf pulverförmigen gelöschten Kalk einwirken, wobei aber ein Säureüberschuß zu vermeiden ist. Es gibt auch ein basisches Calciumsulfit, $Ca_6S_5O_{16}$, welches durch Überleiten von schwefliger Säure über Calciumoxyd bei 400° erhalten werden kann.

Chromsulfit, $Cr_2(SO_3)_3$, entsteht durch Auflösen von Chromoxydhydrat in wässeriger schwefliger Säure oder durch Behandeln von Chromalaun, Chromsulfat,

Chromchlorid bzw. Chromoxydhydrat mit Natriumsulfit. Mit Natriumbisulfit, Calciumbisulfit oder einem Überschuß von schwefliger Säure resultiert das saure Salz, welches in Lösung, 20° *Bé* stark, in der Färberei als Chrombeize verwendet wird, da es leicht Chromoxyd an die Gewebefaser abgibt.

Eisensulfit, Ferrosulfit, $FeSO_3$, erhält man neben Ferrothiosulfat beim Behandeln von metallischem Eisen mit wässeriger schwefeliger Säure oder durch Lösen von frischgefälltem Eisencarbonat in schwefliger Säure. Beim Eindampfen der Lösung entsteht ein Salz in fast farblosen oder glasgrünen Krystallen. Es existieren auch Ferrisulfitverbindungen, welche leicht zersetzlich sind. Beständiger sind ihre Kaliumdoppelsalze.

Kaliumsulfit, $K_2SO_3 + 2\,H_2O$, krysallisiert in farblosen, monosymmetrischen, an der Luft zerfließlichen, in Wasser sehr leicht löslichen, in Alkohol fast unlöslichen Krystallen, die aber nur sehr selten verlangt werden. Dagegen wird eine 45° *Bé* starke Lösung des Salzes in größerem Umfange für Färbereizwecke hergestellt. Als basisches Ausgangsmaterial dient sowohl Kalilauge als Pottasche, für deren Wahl preisliche Gesichtspunkte maßgebend sind. Kalilauge enthält jedoch meist mehr Eisen als Pottasche, weshalb letzterer der Vorzug gegeben wird. Zur Herstellung der technischen Lösung leitet man bei gewöhnlicher Temperatur in verbleiten Bottichen oder sonstigen Gefäßen, von denen gegebenenfalls mehrere hintereinandergeschaltet werden können, schweflige Säure in Kalilauge von 50° *Bé*, bis das Aräometer 45° *Bé* anzeigt und Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Pottaschelösung von 37,5° *Bé*, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und Neutralisation der so erhaltenen Bisulfitlösung mit der berechneten Menge fester Pottasche kann die gewünschte Grädigkeit ebenfalls erreicht werden. Man läßt zwecks Klärung absitzen und bringt von einem geringen Eisengehalt herrührende Gelbfärbung durch längeres Hineinhängen von Weißblechstreifen in die Lauge zum Verschwinden. Die wasserhelle, klare Kaliumsulfitlösung kommt in Glasballons oder geeigneten Kannen zum Versand. Sie dient in der Druckerei als Ätz- und Reservemittel (Bd. **III**, 733 ff.).

Kaliumbisulfit, $KHSO_3$, bildet große, klare, monosymmetrische Krystalle, die sich in Wasser leicht und in Alkohol fast gar nicht lösen. Technisch besitzt es keine Bedeutung. Man kann es in analoger Weise wie das Natriumbisulfit herstellen. Zuweilen wird eine 28–30° *Bé* starke Lösung von Kaliumbisulfit gehandelt. Auch das nach *E. P.* 5882 und 5883 sowie *F. P.* 373 457 durch Einleiten von SO_2 in siedende Lösungen von Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat und -bicarbonat dargestellte sog. Kaliumhydrometa- oder Kaliumisobisulfit scheint irgend welche Bedeutung nicht gewonnen zu haben.

Kaliummetabisulfit, Kaliumpyrosulfit, $K_2S_2O_5$, ist das bei weitem am meisten hergestellte und gebrauchte Kaliumsalz der schwefligen Säure. Es krystallisiert in wasserfreien, überaus harten und scharfkantigen, glänzenden, durchsichtigen, monosymmetrischen Krystallen, für welche der Handel die Bezeichnung große und kleine Krystalle und Pulver kennt und einen Gehalt von 53–57% SO_2 fordert. Für die Weinkonservierung werden auch Tabletten in Größen bis zu 25 *g* Gewicht, auch mit Tannin kombiniert, hergestellt, die eine sehr bequeme und genaue Dosierung gestatten. Das Salz ist in Wasser langsam und in Alkohol sehr schwer löslich. An der Luft ist es recht beständig, bei 100° zersetzt es sich noch nicht.

Die Herstellung des Kaliummetabisulfits erfordert einige Sorgfalt, da hinsichtlich Reinheit, weißer Farbe und Krystallform hohe Ansprüche gestellt werden. Das Salz muß sich klar lösen und wird bei der geringsten Gelbfärbung zurückgewiesen. Das gleiche gilt, wenn der Prozentgehalt 53% SO_2 unterschritten wird. Aus diesem Grunde konnte sich auch das gegen 1920 als gelbliches, nicht ganz klar lösliches Pulver auf den Markt gebrachte Produkt, das analog dem Natriumsalz nach dem trockenen Trommelverfahren hergestellt war, nicht halten, und man mußte diese einfache Herstellungsart wieder verlassen.

Zur Erzielung eines einwandfreien Produktes erhitzt man Kaliumsulfitlösung von 45° *Bé* auf mindestens 80° und leitet schweflige Säure ein, bis die heiße Lösung 41–42° *Bé* spindelt. In 100 Gewichtsteilen derselben sind 60–62,5 Gewichtsteile $K_2S_2O_5$ enthalten. Sie wird durch Beutelfilter filtriert und in mit Bleiblech ausgekleideten

Holzkästen oder besser homogen verbleiten eisernen Kästen von mindestens 1 m^3 Inhalt zur Krystallisation gebracht. Um besonders schön ausgebildete Krystalle zu bekommen, hängt man etwa 5 *mm* starke Bleistäbe oder auch starke Bindfäden in die Lösung, wodurch Krystallbäume von etwa 6 *cm* Durchmesser erhalten werden, aus denen die Krystallenden wie scharfe Dolchspitzen herausragen. Zur Krystallisation werden im Winter 5—7 Tage, im Sommer einige Tage mehr benötigt. An den Wänden und Böden der Kästen sitzt eine steinharte festkrystallinisch zusammengefügte Schicht des Salzes, in welche gut ausgebildete Krystallindividuen eingebettet sind. Die Krystallmasse läßt sich nur schwierig aus den Kästen entfernen, was hohe Löhne erfordert. Dabei werden nicht nur die schön ausgebildeten Krystalle zerschlagen und viel Grus gebildet, sondern auch die Bleiwandungen der Kästen ruiniert. Man erhält eine größere Menge bestverkäuflicher Krystalle bei Anwendung von sog. Konglomeratrinnen (Bd. **VI**, 825, Abb. 309), in welche man die Kaliummetabisulfitlösung mit einer Temperatur wenig über dem Krystallisationspunkt einlaufen läßt. Durch Hauen einer Mittelgasse in der Längsrichtung der Rinne lassen sich die andern Krystallkonglomerate leicht vom Boden der Rinne ablösen. Was die zur Herstellung von Kaliummetabisulfit zu verwendende schweflige Säure anbetrifft, so ist vielfach behauptet worden, die Säure müsse möglichst konzentriert sein. Das ist keineswegs notwendig und man kann ein ebenso gutes Produkt mit verdünnteren Gasen herstellen wie mit flüssigem SO_2. Die Mutterlaugen der Krystallisation stellen praktisch eine Kaliumbisulfitlösung dar; sie können nach Neutralisation und Bestimmung ihres Gehaltes mehrfach wieder benutzt werden.

Zur Überwachung des Betriebes ist neben der Spindelung eine analytische Prüfung unerläßlich. Wichtig ist das Fernhalten von Eisen, das schon in den geringsten Mengen die Ware durch Gelbfarbung unverkäuflich machen kann. Um die Herstellung zu verbilligen, sind vielfach Vorschläge gemacht worden, die darauf hinausgehen, Calciummetabisulfit zu bilden und dieses mit wohlfeilen Kaliumsalzen umzusetzen. Die Vorschläge kranken jedoch daran, daß die Lösungen für eine Krystallisation zu verdunnt anfallen, wodurch die weitere Verarbeitung zu umständlich und teuer wird.

Kaliummetabisulfit findet Verwendung in der Photographie, Bd. **VIII**, 412, in beschränktem Maße in der Färberei bzw. Druckerei, ferner in der Bierbrauerei des Auslands, wo es den Maischen und Würzen sowie dem fertigen Exportbier zugesetzt wird. Die Hauptmengen aber werden vom Weinbau aufgenommen, um nach der Lese die Entwicklung schädlicher Pilze und falscher Hefen auf den Beeren hintanzuhalten und zur Konservierung des Weins selbst, wozu es auch in Deutschland seit 1926 zugelassen ist.

Kupfersulfite. Gut charakterisiert ist das rote komplexe Cuprocuprisulfit, $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$, das als Endprodukt sowohl aus Cuprihydroxyd und schwefliger Saure als auch aus Cuprisalzlösungen, Natriumbisulfit und Schwefeldioxyd entsteht. Es wurde vorgeschlagen zum Ersatz des Diazorestes durch die SO_2H-Gruppe (*D. R. P.* 100 702), blieb aber ohne technische Bedeutung.

Magnesiumsulfit, $MgSO_3 + 6H_2O$, bildet farblose, hexagonale, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Die Lösung oxydiert sich leicht beim Stehen an der Luft. Das Salz löst sich leicht in wässeriger schwefliger Saure. Aus den Lösungen krystallisiert jedoch nur neutrales Sulfit aus. Die Herstellung des Salzes geschieht durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, in welchem Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd fein suspendiert ist. Es existiert noch ein Magnesiumsulfit mit geringerem Krystallwassergehalt. Auch sind Mischsalze mit Alkali- und Ammoniumsulfiten bekannt. Manche Zellstoffabriken bevorzugen die Verarbeitung von Dolomit an Stelle von Kalkstein und wenden Magnesiumbisulfit als Sulfitlauge an.

Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, krystallisiert in kleinen, farblosen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Prismen; es wird als weißes Pulver mit 56—58% und 60—62% SO_2-Gehalt sowie als Natriumbisulfitlösung von 38—40° *Bé* (26—27% SO_2) auf den Markt gebracht. Schon ganz geringe Mengen Eisen färben Salz und Lösung mehr oder weniger gelb. Der Handel bevorzugt ein reinweißes Produkt von 60—62%. Für gärungsgewerbliche Zwecke werden auch Tabletten von 7—10—25 *g* Gewicht, vielfach mit Tannin kombiniert, hergestellt.

Als basisches Rohmaterial wird heute allgemein eisenfreie SOLVAY-Soda angewandt. Zur Herstellung der handelsüblichen Bisulfitlösung läßt man schweflige Säure von einer *konz.* Sodalösung absorbieren. Man benutzt hierzu Gefäße aller

Art, welche verbleit oder auf andere Art säurefest ausgekleidet sein müssen, und schaltet zweckmäßig mehrere hintereinander, damit auch bei lebhaftem Gasdurchgang das SO_2 restlos absorbiert wird. Die Absorptionsgefäße werden mit einer bei 30° gesättigten Sodalösung angefüllt, welche 27,9% Na_2CO_3 (365 kg/m^3) enthält und ein *spez. Gew.* von 1,308 (34° *Bé*) besitzt. Die Reaktion vollzieht sich unter Kohlensäureentwicklung ohne Wärmezufuhr; sie ist exotherm. Der Prozeß ist beendet, wenn die Spindel 38—40° *Bé* anzeigt, was einem *spez. Gew.* von 1,375 und 43% Bisulfit entspricht (585 kg/m^3). Man kann die Sodalösung auch in Steinzeugtürmen herabrieseln lassen und ihr die schwefligsauren Gase von unten entgegenführen. Dieses Verfahren wird namentlich zur Absorption von Restgasen aus anderen Fabrikationen angewandt. Gegebenenfalls muß man die Lauge mehrmals wieder hochpumpen, bis sie genügende SO_2-Konzentration erreicht hat.

E. SCHÜTZ (Die Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten, S. 36 ff.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von festem Bisulfit, welches in der Hauptsache darauf beruht, eine 38—40° *Bé* starke Bisulfitlösung mit SO_2 zu übersättigen und dann periodisch eine dem jeweiligen Überschuß von SO_2 entsprechende Menge feste Soda einzutragen. Das gebildete Bisulfit muß sich dann aus der bereits gesättigten Lösung sofort fest ausscheiden. Die Beschickung mit Soda ist nur durch eine doppelt verschließbare, fülltrichterartige Öffnung ohne Verlust möglich und erscheint umständlich. Ohne besondere Fabrikationskniffe dürfte das Verfahren nicht durchführbar sein. Es ist auch sehr zu bezweifeln, ob das Produkt ohne Trocknung mit 60—62% SO_2-Gehalt sofort versandbereit, wie angegeben, von der Schleuder kommt.

Über ältere Methoden der Darstellung von festem Natriumbisulfit s. V. HÖLBLING, Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien und des Ammoniaks. Berlin, J. Springer 1905.

Trotz der hohen Dampfkosten ist vielfach noch die einfache Methode im Gebrauch, Bisulfitlösungen in verbleiten Vakuumapparaten mit Salzabscheidern bis zur Ausscheidung des Salzes einzudampfen, zu schleudern und zu trocknen. Das so gewonnene Bisulfit kann auf einen höheren SO_2-Gehalt gebracht werden, indem man es im Vakuum erhitzt. Es tritt alsdann aus 2 *Mol.* $NaHSO_3$ 1 *Mol.* Wasser aus, und man erhält Natriumpyrosulfit, auch Natriummetabisulfit genannt, $Na_2S_2O_5$, mit 62% SO_2 und darüber.

Wirtschaftlich und praktisch ist allen anderen Verfahren das sog. Trommelverfahren überlegen, das darauf beruht, daß man in einer langsam rotierenden Trommel schweflige Säure auf calcinierte Soda in Gegenwart einer ganz bestimmten Menge Wasser einwirken läßt. Am besten funktioniert das Verfahren bei Anwendung von wasserfreiem flüssigem Schwefeldioxyd. Der Prozeß verläuft unter erheblicher Wärmeentwicklung und liefert ein tadelloses, reinweißes, trockenes Bisulfit von 60—62% SO_2-Gehalt, das allerdings in der Hauptmenge aus Natriumpyrosulfit besteht. Das Verständnis des Mechanismus der Reaktion ist für die Betriebsführung maßgebend. Zuerst bildet sich Natriumbisulfit, welches sich mit vorhandenen überschüssigen Mengen Soda zu Natriumsulfit umsetzt. Dieses addiert in der Wärme ein weiteres *Mol.* SO_2 und man erhält Natriumpyrosulfit, $Na_2S_2O_5$. Am Ende des Prozesses ist kein Wasser mehr vorhanden. Die Zuführung der richtigen Menge Wasser ist für das Gelingen der Reaktion ausschlaggebend. Deshalb kann man auch nach dem *E. P.* 4512 [1882] von E. CAREY und F. HURTER, welche trockenes oder nahezu trockenes Natriumcarbonatmonohydrat mit Schwefeldioxyd unter Rühren behandeln, kein hochprozentiges Natriumbisulfit herstellen; denn bei diesem Prozeß ist zuviel Wasser vorhanden. Herstellung auf trockenem Wege s. *D. R. P.* 80390.

Der Versand dieses wichtigen Sulfits geschieht in mit Pergamentpapier ausgelegten (vorher natürlich ausgedämpften, ev. mit Soda gut ausgekochten und ausgelaugten) Petroleumfässern, die luftdicht verschlossen werden müssen. Für weiteren Export haben sich eiserne, innen mit Ölfarbe gestrichene Trommeln, die wiederholt benutzt werden können, bewährt.

Verwendung. Natriumbisulfit ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wird in der Färberei, in der Druckerei, zur Reduktion organischer Verbindungen, in der Bleicherei (Bd. **II**, 485), zum Bleichen von Stroh (Bd. **II**, 493), zum Bleichen und Haltbarmachen von Gerbstoffextrakten (Bd. **V**, 676) und zur Gewinnung von Jod (Bd. **VI**, 279 ff.) benutzt. Wichtig ist seine Verwendung zur Herstellung von Natriumhydrosulfit (Bd. **VI**, 213), zum Reinigen von Aldehyden (Bd. **I**, 194) und Ketonen, mit denen es gut krystallisierende Verbindungen von der Formel $R \cdot COH + NaHSO_3$ bildet (vgl. auch Riechstoffe, Bd. **VIII**, 804). Eine umfangreiche Verwendung findet es ferner, auch in Gemenge mit Natriumsulfit, um schwerlösliche Quebrachoextrakte in kaltwasserlösliche überzuführen. Vielfach braucht man es auch zur Zerstörung überschüssiger chlorhaltiger Bleichmittel in der Papierfabrikation. In der Kunstseidenindustrie wird es den Fällbädern bei Herstellung der Viscoseseide zugesetzt. Auf Sumatra bleicht man damit den natürlichen Kautschuk.

Natriumsulfit, Na_2SO_3, wird in großen, mittleren und kleinen Krystallen mit einem Gehalt von 21 und 23–24% SO_2 und als wasserfreies Pulver mit 40–44 und 46–48% SO_2 gehandelt. Das krystallisierte Produkt, $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$, wird in der Technik durch Neutralisation einer Natriumbisulfitlösung von 38–40° *Bé* mit der berechneten Menge einer bei 30° gesättigten Sodalösung in runden oder viereckigen Gefäßen erhalten. Nach dem Entweichen der Kohlensäure krystallisiert das Salz in weißen, monosymmetrischen, ziemlich gut luftbeständigen Krystallen aus. Zur Krystallisation größerer Mengen Natriumsulfit in kontinuierlichem Betrieb bedient man sich mit Vorteil der Wulf-Bockschen Krystallisierwiegen, wobei sich das Salz in ideal ausgebildeten Krystallformen und ohne jeden Einschluß von Mutterlauge ausscheidet (s. Bd. **VI**, 827). In neuerer Zeit wird auch die Anwendung des Zahnschen Rohrkrystallers empfohlen und als besonderer Vorzug des Verfahrens gerühmt, daß sich die Laugen trotz der Abkühlung mit Luft praktisch nicht oxydieren (*Chem. Fabrik* **1928**, 431). Das geschleuderte Salz deckt man mit wenig kaltem Wasser auf der Schleuder und trocknet es an der Luft, auf Horden, mit und ohne Erwärmung in Kammern oder Schränken, am besten im Vakuum.

Die wässerige Lösung des reinen Natriumsulfits reagiert auf Methylorange alkalisch, auf Phenolphthalein neutral. Die meisten technischen Natriumsulfite enthalten jedoch einen geringen Überschuß an freier Soda (s. auch *Ztschr. analyt. Chem.* **1926**, 28 und *Chem.-Ztg.* **1930**, 502).

Das Eindampfen der Natriumsulfitlösungen muß bei niedriger Temperatur erfolgen, oder man erhält bei Temperaturen von annähernd 100° aus den Konzentraten das wasserfreie Salz. Auf dieser Tatsache beruht auch eine technische Darstellungsmethode des letzteren, und man braucht hierzu nur die Ausgangslösungen in der Hitze zusammenzubringen und die Neutralisiergefäße heizbar einzurichten. 100 *g* Wasser lösen bei 0° 14,1 *g*, bei 20° 28,7 *g*, bei 40° 49,5 *g*, aber bei 100° nur 33 *g* wasserfreies Natriumsulfit auf. Eine andere Methode der Herstellung des wasserfreien Salzes ist die, das krystallisierte Salz in erwärmten Trockenschränken unter ständiger Lufterneuerung verwittern zu lassen. In manchen Fabriken stellt man auch wasserfreies Natriumsulfit her, indem man trockene Soda in der berechneten Menge mit soeben nach dem unter Natriumbisulfit erwähnten Trommelverfahren fertig gebildetem, noch heißem und nicht ganz trockenem Natriumbisulfit zusammenbringt. Das so gewonnene Produkt kommt jedoch selten auf mehr als 42–43% SO_2-Gehalt und ist stets stark sodahaltig. Es enthält selbstverständlich alle Verunreinigungen der Soda, die bei Herstellung auf nassem Wege in den Restlaugen verbleiben, und es wird deshalb nicht so gerne gekauft wie die hochprozentigen Produkte. Schließlich sei an dieser Stelle derjenigen Verfahren gedacht, welche die gleichzeitige Herstellung von Natriumsulfit und Salmiak bezwecken und von dem wohlfeilen Kochsalz an Stelle von Soda ausgehen (s. Bd. **I**, 432). Intermediär bildet sich bei allen diesen Verfahren Ammoniumsulfit. Das so erhaltene Natriumsulfit ist

stets durch Eisen verunreinigt, sieht infolgedessen schlecht aus und ist nicht ohne Rückstand löslich, obwohl es einen Gehalt von 46–48% SO_2 zeigt. Es ist deshalb schwer verkäuflich, und man dürfte von der fabrikmäßigen Herstellung wieder abgekommen sein. Im *D. R. P.* 304 867 (*Bayer*) ist die Herstellung von festem Natriumsulfit aus Bisulfitlösung und fester Soda beschrieben.

Verwendung. Das Natriumsulfit wird gebraucht in der Photographie (Bd. **VIII**, 412), zur Einführung von Sulfogruppen, z. B. bei Herstellung der Benzaldehyd-o-sulfosäure (Bd. **II**, 215), in der Sulfitzellstoffindustrie, wo es an Stelle von Calciumbisulfit verwendet wird und neuerdings an Bedeutung zu gewinnen scheint. Beim Benetzen der Baumwolle setzt man Natriumsulfit zu, um die Bildung von Oxycellulose durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern. Manchmal wird es auch als Reduktionsmittel benutzt, z. B. bei der Herstellung von Druckschwarz. Es wirkt konservierend auf Zuckersäfte und findet in der Weißgerberei zum Haltbarmachen von Eigelb Verwendung. Setzt man gehacktem und geschabtem Fleisch eine Kleinigkeit Natriumsulfit zu, so bleibt die rote Farbe des Fleisches zwar lange Zeit erhalten, aber die Zersetzung schreitet weiter fort. Aus diesem Grunde und weil es selbst grau gewordenem, verdorbenem Fleisch wieder eine normale Farbe geben kann, ist sein Gebrauch zur Konservierung von Lebensmitteln seit 1902 in Deutschland verboten (s. auch *Ztschr. angew. Chem.* **1900**, 1036; **1910**, 125, sowie Bd. **VI**, 740); es wird aber trotzdem vielfach unter dem Namen Konservesalz angewandt. Schlachthausblut, das zur Herstellung von Blutalbumin (Bd. **IV**, 362) dient, wird für den Bahntransport mit Natriumsulfit oder Bisulfit und geringen Mengen *HCl* versetzt. Nach *Ztschr. angew. Chem.* **1908**, 906, ist das Sulfit in Nahrungsmitteln schädlich, weil die Nieren zu sehr angestrengt werden, um das Gift wieder abzuscheiden. Auch als Antichlor zur Entfernung der letzten Spuren Chlors aus gebleichten Stoffen wird es sehr viel in der Textil- und Papierindustrie benutzt. Es wird ebenso wie das Natriumbisulfit in der Viscoseseideindustrie den Fällbädern zugesetzt. Während des Krieges wurde es in großen Mengen bei der Herstellung des Gärungsglycerins (Protol, s. Bd. **V**, 803) gebraucht. Über die Bildung von Natriumthiosulfat durch Verschmelzen oder Kochen mit Schwefel s. unter Natriumverbindungen, Bd. **VIII**, 100.

Nickelsulfit wird ebenfalls nach den allgemeinen Bildungsweisen erhalten, und es sind Salze der Formel $NiSO_3 + 4\,H_2O$ und $NiSO_3 + 6\,H_2O$ bekannt, ebenso auch gut charakterisierte Nickelammoniumsulfit-Doppelsalze. Eine wässerige Lösung von Nickelbisulfit dient oft an Stelle von Nickelacetat als Beize in der Farberei und Druckerei.

Zinksulfit. Es bildet kleine, prismatische, wahrscheinlich asymmetrische Krystallnadeln und ist in Wasser schwer und in wässeriger, schwefliger Säure leicht löslich. Mit den schwefligsauren Alkalisalzen bildet es Doppelsalze, welche sich als schwer lösliche weiße Krystallpulver abscheiden. Durch Einwirkung von wasseriger schwefliger Säure auf fein verteiltes Zinkoxyd und Krystallisierenlassen der erhaltenen Lösung erhält man ein Salz von folgender Zusammensetzung: $2\,ZnSO_3 + 5\,H_2O$. Durch Umsetzung von Zinksulfat mit Natriumsulfit in molekularen Mengen in wässeriger Lösung entsteht ein Salz mit 2 *Mol.* Krystallwasser. Es bildet sich schließlich noch durch Überleiten von Wasserdampf und Röstgasen über geröstete Zinkerze (*D. R. P.* 63085) und kann durch Wasser ausgelaugt werden. Nach dem *D. R. P.* 57761 wird aus dieser Zinksulfitlauge mittels des elektrischen Stromes metallisches Zink abgeschieden. Zinksulfit fand als antiseptisches Mittel zur Konservierung von Kadavern Verwendung. Das Zinkbisulfit wird als Beize für Alizarinblau verwendet.

Literatur: A. HARPF, Flüssiges Schwefeldioxyd. *Chem. Vorträge* **1900**. – LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. **1916**. – LUNGE-WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. **1930**. – REMMLER, Herstellung der Sulfitlauge. Berlin, Verlag der Papierzeitung. – SCHUTZ, Darstellung von Sulfiten und Bisulfiten. Halle 1911. – H. KIRMREUTHER, Über die Sulfitlaugenbereitung. *Papierfabrikant* **1930**, 449; Sulphite and Bisulphite. *Chem. Trade Journ.* **1926**, 389. *A. Wirsing* (*J. Wolff*).

Thionylchlorid, das Chlorid der schwefligen Säure, $SOCl_2$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Kp_{746} 78°; D^0 1,675. Zersetzt sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd; Alkalien verseifen noch schneller. Die Verbindung bleibt bis 230° unverändert. Mit Schwefel auf 180° erhitzt, liefert sie Schwefelchlorür; mit Schwefelwasserstoff zersetzt sie sich bei 60° nach der Gleichung: $2\,SOCl_2 + 2\,H_2S = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S$. Salpetersäure oxydiert zu Schwefelsäure.

Bildung Thionylchlorid bildet sich bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefeldioxyd (H. SCHIFF, *A.* **102**, 111 [1857]), Sulfurylchlorid (A. MICHAELIS, Z. f. Chemie [2] **6**, 460 [1870]) oder Sulfite. Es entsteht aus Schwefeltrioxyd und Schwefeltetrachlorid ($SO_3 + SCl_4 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$) in einer Ausbeute von 80% (A. MICHAELIS und O SCHIFFERDECKER, *B.* **5**, 924 [1872]; *A.* **170**, 16 [1873]) oder Schwefeldichlorid (A. MICHAELIS, *A.* **274** 185 [1893]; W. MAJERT, *D. R. P.* 136 870), aus Schwefeldioxyd und Phosgen ($SO_2 + COCl_2 = SOCl_2 + CO_2$) (CHEM. FABR. BUCKAU, *D. R. P.* 284 935), ferner aus SO_2, Chlor und Phosphor neben $POCl_3$ (ELKO CHEMICAL CO., *A. P.* 1 753 754 [1926]) oder aus SO_2Cl_2 und PCl_3 neben $POCl_3$ (*Heyden, D. R. P.* 415 312).

Darstellung. Hierfür kommt wohl hauptsächlich das *D. R. P.* 139 455 von *Griesheim* in Betracht, wonach man auf Schwefelchlorür Schwefelsäureanhydrid bei 75–80° einwirken läßt und den bei dieser Reaktion $SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$ gebildeten Schwefel sofort wieder durch Einleiten von Chlor in Schwefelchlorür verwandelt (vgl. auch *D. R. P.* 338 851 von *Bayer*). Das *D. R. P.* 275 378 von *Bayer* benutzt Schwefeldichlorid zur Umsetzung mit Schwefelsäureanhydrid unter Zugabe von Katalysatoren. Im *D. R. P.* 279 076 der gleichen Firma ist die Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit den Schwefelchloriden bei Gegenwart von Katalysatoren wie Antimonchlorid oder Quecksilberchlorid beschrieben. Da man früher manchmal Zinn im käuflichen Thionylchlorid nachgewiesen hat, ist anzunehmen, daß Zinnverbindungen ($SnCl_4$ oder $SnCl_2$) auch gelegentlich als Katalysatoren gebraucht wurden (E. BESTHORN, *B.* **42**, 2697 [1909]; vgl. H. MEYER und R. TURNAU, *B.* **42**, 1766 [1909]). Solche katalytisch wirkende Substanzen können bei organischen Arbeiten erhebliche Reaktionsstörungen auslösen. Man tut dann gut, das käufliche Produkt durch Destillation über Chinolin zu reinigen (BESTHORN; MEYER und TURNAU; MEYER und K. SCHLEGL, *Monatsh. Chem.* **34**, 569 [1913]). Durch Destillation über Leinöl und ev. Bienenwachs kann man Thionylchlorid völlig farblos erhalten.

Die Verbindung dient in beschränktem Umfange als Chlorierungsmittel (Bd. **III**, 331).

Bringt man sie mit p-Toluolsulfosäure bei 250° in Reaktion, so wird nicht nur die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt, sondern auch die Methylgruppe erschöpfend chloriert, so daß man bei nachfolgender Verseifung glatt p-Chlorbenzoesäure gewinnt (*M. L. B., D. R. P.* 282 133). Auch aromatische Nitroverbindungen lassen sich mittels Thionylchlorids in Chlorderivate verwandeln (H. MEYER, *Monatsh. Chem.* **36**, 719, 723). Ferner braucht man Thionylchlorid zur Darstellung von Säurechloriden: $CH_3 \cdot CO_2H + SOCl_2 = CH_3 \cdot COCl + SO_2 + HCl$ (H. MEYER, ebenda **22**, 415 [1901]; M. M. RICHTER, *B.* **49**, 1026 [1916]). Hier hat es den Vorzug, daß es die Hydroxylgruppe von Phenolen nicht angreift, so daß man z. B. Salicylsäurechlorid leicht erhalten kann (E. KOPETSCHNI und L. KARCZAG, *D. R. P.* 262 883; *B.* **47**, 235 [1914]), daß es nur gasförmige Nebenprodukte liefert (HCl, SO_2) und labile Säuren nicht umlagert (R. STOERMER und H. STOCKMANN, *B.* **47**, 1788 [1914]). Gewinnung von Salicylosalicylsaure (Diplosal) s. Bd. **III**, 700. *W. Siecke (G. Cohn).*

Unterschweflige Säure, hydroschweflige Säure, $HO \cdot S \cdot O \cdot SO \cdot OH$, s. Bd. **VI**, 211.

Schwefelfarbstoffe ist die Bezeichnung für eine große Zahl von Farbstoffen, die durch Schwefelung bestimmter organischer Verbindungen dargestellt werden.

Die Einführung von Schwefel in aromatische Verbindungen (s. u.) verursacht eine Verschiebung des Farbtones, eine Erhöhung der Farbintensität und der Affinität zur pflanzlichen und tierischen Faser (vgl. Katanol, Bd. **VI**, 491). Seine Anwesenheit im Farbstoffmolekül bedingt die technische Verwendbarkeit, d. h. die färberischen Eigenschaften. Die Schwefelfarbstoffe gleichen in ihrer Anwendung den Küpenfarbstoffen, weil sie sich nur auf Zusatz von Reduktionsmitteln (Natriumsulfid, Hydrosulfit, Glucose u. s. w.) und Alkali lösen bzw. in Leukoverbindungen überführen lassen, die auf die Faser aufziehen und durch Oxydation (Luft) wieder die Ausgangsmaterialien liefern; einige sogar sind reine Küpenfarbstoffe, z. B. Hydronblau u. a. m.

Eine große Zahl schwefelhaltiger, künstlicher Farbstoffe wird nicht als Schwefelfarbstoffe betrachtet, weil ihr Schwefel derartig im *Mol.* gebunden ist, daß er nicht Ursache der färberischen Anwendung, d. h. der Reduktion und Reoxydation, sein kann, wie z. B. bei den Thioindigoiden, Thiazolfarbstoffen, gewissen Azo-, Cibanon- und Indanthrenfarbstoffen.

Geschichtliches. Der erste Schwefelfarbstoff wurde von CROISSANT und BRETONNIÈRE 1873 dargestellt und als Cachou de Laval in den Handel gebracht. Er entsteht als schwarzes, übelriechendes Pulver beim Erhitzen von organischen Abfallprodukten, wie Sägespanen, Blut, Kleie, mit

Schwefelnatrium auf 300° (*F. P.* 98915; O. N. WITT, *B.* **7**, 1530, 1746; WICHELHAUS, *B.* **40**, 126; **43**, 2926). Die durch Färben und Nachbehandeln mit Bichromat erhaltenen braunen Töne auf Baumwolle sind farbschwach und unscheinbar. Lange Zeit blieb diese Erfindung unbeachtet, bis H. VIDAL 1893 die allgemeine Anwendbarkeit der Schwefel- bzw. Polysulfidschmelze auf aromatische, meist stickstoffhaltige Verbindungen zur Darstellung von Farbstoffen erkannte und in der Folge auch zutreffende Ansichten über die Konstitution dieser Körper äußerte (*D. R. P.* 84632, 85330, 91719). Die färberischen Echtheiten der VIDALschen Farbstoffe, ihr einfaches Färbeverfahren, die billige Darstellungsmethode und deren Anwendbarkeit auf fast alle aromatischen Verbindungen bildeten den Anstoß zu einer äußerst intensiven Bearbeitung dieses Gebietes seitens aller Farbenfabriken. Trotz des Umfanges und des empirischen Charakters der Arbeiten fanden sie bereits 1908 in technischer Hinsicht einen gewissen Abschluß, um erst in neuerer Zeit wieder an Interesse zu gewinnen. Die wichtigsten Daten in der raschen Entwicklung seien kurz erwähnt: 1897 Immedialschwarz FF, V (KALISCHER), 1899 Schwefelschwarz T (PRIEBS, KALTWASSER), 1901 Immedialreinblau (WEINBERG und HERZ), 1902 Immedialgelb (WEINBERG), 1903 Thionalgrün (BÖNIGER), 1908 Hydronblau (HAAS und HERZ), 1926 Indocarbon CL, SN (*I. G.*). Siehe auch Bd. **V**, 109.

Die technische Darstellung der Schwefelfarbstoffe erfolgt durch Erhitzen der betreffenden Ausgangsmaterialien mit Schwefel auf 200–300° oder mit *konz.* Natriumpolysulfidlösung auf 80—200° (oft werden beide Operationen hintereinander für ein und denselben Farbstoff ausgeführt), seltener mit Chlorschwefel, Thiosulfat oder Sulfurylchlorid.

Die wichtigste Methode ist die Polysulfidschmelze, die unter den mannigfaltigsten Bedingungen ausgeführt werden kann, da die Schwefelung abhängig ist vom Polysulfid, dessen Konzentration, sowie von der Temperatur und Dauer der Schmelze. Anfänglich war die Arbeitsweise folgende: In offenen eisernen Rührkesseln wurde bis zum Zähwerden geschmolzen, dann auf Bleche geschöpft und im Backofen bei 140—180° zur Trockne erhitzt und pulverisiert. Den rohen Farbstoff brachte man direkt in den Handel. Bald erwies sich eine Reinigung als notwendig, da die Produkte sonst nicht lagerecht sind. Zu diesem Zweck wird die rohe Schmelze in heißem Wasser unter Zusatz von Natriumsulfid gelöst; die Lösung wird filtriert und durch Oxydation mit Luft (Ausblasen) oder durch Ausfällen mit Kochsalz, Säuren der Farbstoff wieder abgeschieden. Von Bedeutung war eine Modifikation dieser Methode durch PRIEBS und KALTWASSER. Sie fanden, daß bei Erniedrigung der Bildungstemperatur (100—110°) auf Kosten der Reaktionsdauer (24—48 h) reinere Farbstoffe entstehen, ja oft Produkte erhalten werden, die sich auf andere Weise nicht bilden. Dieses Verfahren, zuerst für Schwefelschwarz T ausgeführt (*D. R. P.* 127 835), führte sich bald ganz allgemein in der Technik ein, vor allem für zahlreiche blaue und schwarze Schwefelfarbstoffe. Wohl lassen sich hinsichtlich Dauer, Temperatur und Mengenverhältnisse der Schwefelschmelze keine allgemeinen Angaben machen — sie müssen für jeden Fall auf das sorgfältigste ausprobiert werden —, doch gelten für einige technische Verfahren folgende Bedingungen: 1 Tl. Substanz, 5 Tl. $Na_2S + 9\,H_2O$, 2 Tl. *S*, Erhitzen während 48 h auf 105°. Verschiedentlich ist ein Arbeiten bei erhöhter Temperatur im Autoklaven von Vorteil.

Eine weitere Modifikation besteht in der Vornahme der Schwefelung in alkoholischer Lösung unter Rückfluß, wobei durch die niedrige Temperatur bei empfindlichen Farbstoffen Zersetzungen oder Schwefelung in unerwünschter Richtung vermieden werden. Auf diese Weise werden die wichtigen Hydronblau (Bd. **VI**, 211) gewonnen. Bei der wässerigen Polysulfidschmelze der gleichen Ausgangsmaterialien entstehen andere, schwefelnatriumlösliche Produkte.

Sehr oft werden bei der Polysulfidschmelze Zusätze gemacht, unwirksame, wie Glycerin, Naphthole u. a. m., um die Schmelze leicht flüssig zu halten; wirksame, wie Kupferverbindungen, um die Nuancen zu ändern, vgl. S. 262.

Eine zweite Darstellungsmethode vor allem für gelbe und braune Schwefelfarbstoffe besteht im Erhitzen mit Schwefel auf 200—300°. Das Reaktionsprodukt wird mit Schwefelnatriumlösung behandelt (seltener mit Schwefelkohlenstoff), wobei sich überschüssiger Schwefel und Farbstoff lösen; durch Ausblasen gewinnt man den Farbstoff. Diese Arbeitsweise eignet sich für alkaliempfindliche und unlösliche Ausgangsmaterialien. Oft unterwirft man die rohe Schwefelschmelze nachträglich einer Polysulfidschmelze.

In neuerer Zeit findet auch Chlorschwefel Verwendung zur Darstellung von Schwefelküpenfarbstoffen und schwefelhaltigen Zwischenprodukten (s. S. 259, 260), während Thiosulfat u. a. m., die oft Gegenstand für Umgehungsverfahren waren (Claytonschwarz, Thionalschwarz), wohl kaum mehr gebraucht werden.

Die Synthese von Schwefelfarbstoffen, wie sie früher von GREEN, BERNTHSEN, FRIEDLÄNDER u. a. angestrebt wurde, hatte vorerst nur geringen technischen Erfolg. Sie führte aber FRIEDLÄNDER zur Entdeckung des Thioindigo und gewinnt neuerdings wieder Interesse durch die Arbeiten von HERZ.

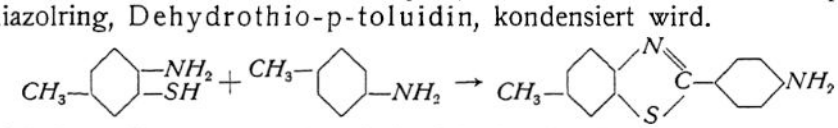
Chemische Eigenschaften. Die Schwefelfarbstoffe bilden amorphe Substanzen; nur ganz wenige sind krystallisiert oder krystallisierbar. Sie sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Schwefelnatrium und Hydrosulfit reduzieren sie zu löslichen, gefärbten Leukoverbindungen, die leicht durch Luftsauerstoff reoxydiert werden. Starke Reduktionsmittel und verdünnte Mineralsäuren spalten Schwefelwasserstoff ab, starke Oxydationsmittel zerstören sie (die Färbungen sind daher chlorunecht). Die Farbstoffe sind meist unrein, nicht selten Gemische und enthalten elementaren Schwefel (addiert oder adsorbiert), der beim Lagern und auf der Faser langsam zu Schwefelsäure oxydiert wird und hie und da Farbstoff und Faser zerstört.

Konstitution. Den Schwefelfarbstoffen liegen unlösliche Di- oder Polysulfide zugrunde, die bei der Reduktion in alkali- oder schwefelnatriumlösliche Mercaptane übergehen, die leicht durch Luftsauerstoff wieder zurückoxydiert werden. Die Anwesenheit von Disulfid- oder Mercaptangruppen bedingt jedoch in einer aromatischen Verbindung noch keine intensive Färbung. *S-S* (*S-S-S*) und *SH* sind nur wenig wirksame chromophore bzw. auxochrome Gruppen. Es müssen daher noch gefärbte Komplexe, die meist ihrerseits Schwefel enthalten, vorhanden sein, an denen sich *SH* bzw. *S-S* gebunden befinden (P. FRIEDLÄNDER, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 616).

Die erste Phase bei der Schwefelung von aromatischen Amino- oder Oxyverbindungen ist demnach wohl der Ersatz eines Kernwasserstoffatomes durch *SH*, das bei neutraler oder alkalischer Schwefelung in o-Stellung zur vorhandenen NH_2- oder *OH*-Gruppe tritt. Durch die dehydrierende Wirkung des Schwefels gehen die Mercaptane in Disulfide bzw. Polysulfide, ev. auch durch H_2S-Abspaltung in Sulfide über; ein benzoider Kern wird zu einem chinoiden oxydiert und dieser durch *SH*- bzw. *S-S*-Gruppen substituiert. Des weiteren bilden sich, wenn die Möglichkeit dafür vorliegt, z. B. bei o-Aminomercaptanen, sehr beständige ringförmige schwefelhaltige Komplexe, so der 5gliedrige Thiazol- und der 6gliedrige Thiazinring. Mit anderen Worten: die meisten Schwefelfarbstoffe leiten sich von 2 Grundkörpern ab, *a)* vom Thiazolring bei gelben und braunen, *b)* vom Thiazinring bei blauen, grünen und schwarzen Farbstoffen; oft sind wohl beide Ringsysteme im gleichen *Mol.* vertreten.

Diese, von vielen Forschern vermuteten, von P. FRIEDLÄNDER erstmals klar zusammengefaßten, aus Analogie abgeleiteten Bildungsmöglichkeiten der Schwefelfarbstoffe fanden eine glänzende Bestätigung durch die ausgezeichneten synthetischen Arbeiten von R. HERZ.

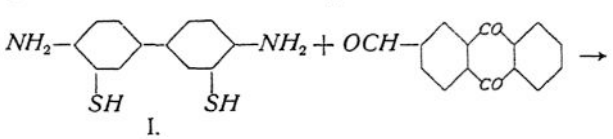
Thiazolderivate. Die meisten gelben und braunen Schwefelfarbstoffe werden dargestellt durch Erhitzen von aromatischen Basen und deren in der Aminogruppe substituierten Derivaten mit Schwefel auf 180—300°. Ohne Zweifel werden die primären Reaktionen den bei der Schwefelung von p-Toluidin auftretenden gleichen. Zunächst entsteht hier das o-Aminomercaptan, das mit einem weiteren *Mol.* p-Toluidin zum Thiazolring, Dehydrothio-p-toluidin, kondensiert wird.



Bei höherer Temperatur wiederholt sich derselbe Vorgang unter Angliederung eines weiteren Thiazolringes und Bildung von Bis-dehydrothio-p-toluidin oder Primulinbase (vgl. Bd. **III**, 554 und Bd. **VIII**, 507). Ob noch höher molekulare

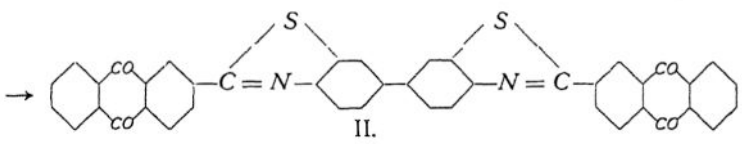
Komplexe entstehen, ist fraglich. Diese Körper sind noch keine Schwefelfarbstoffe; werden sie aber weiter mit Polysulfid geschwefelt, so entstehen unter Einführung von *S-S-* bzw. *SH*-Gruppen braune bis olive Schwefelfarben (*Bayer, D. R. P.* 97285). Verwendet man an Stelle von p-Toluidin das reaktionsfähige m-Toluylendiamin und seine Derivate, so vollzieht sich die Schwefelung und Thiazolringbildung wesentlich leichter, ohne daß sich die einzelnen Phasen fixieren lassen; es entstehen die wichtigen Immedialgelb und -orange (Bd. **VI**, 221, 222). Ebenso leicht wie die Toluylendiamine gehen die Acetyl-, Formyl-, Harnstoff- oder Thioharnstoffderivate, ferner die Benzyl- und Benzylidenverbindungen aromatischer Basen bei der Schwefelschmelze in durch Disulfidgruppen substituierte Thiazolverbindungen über, d. h. also in gelbe bis braune Schwefelfarbstoffe (vgl. Thiazolderivate, A. W. HOFFMANN, *B.* **12**, 2359, **20**, 1798).

Am Zustandekommen eines Thiazolringes beteiligen sich oft auch Benzidin und p-Phenylendiamin. So entstehen durch Schwefelung aus p-Toluidin + Benzidin, Dehydrothio-p-toluidin + Benzidin gelbe Schwefelfarbstoffe. Ebenso erhält man aus 2-Methylanthrachinon + Benzidin einen gelben Küpenfarbstoff, Indanthrengelb GF. An diesem Beispiel hat R. HERZ die Thiazolreaktion synthetisch verfolgt.



I.

Läßt man auf Benzidin Chlorschwefel einwirken, so erhält man über einen Thiokörper das o,o'-Dimercaptan I. Durch Kondensation mit 2 *Mol.* Anthrachinon-2-aldehyd und Oxydation der intermediär gebildeten Dibenzylidenverbindung entsteht der Thiazolfarbstoff II, identisch mit dem



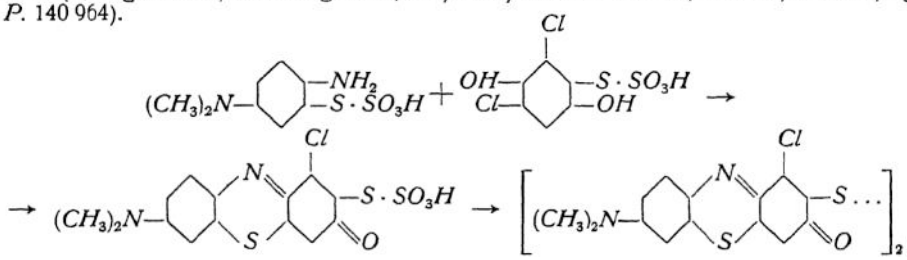
II.

Schwefelungsprodukt von Methylanthrachinon + Benzidin (vgl. Bd. **VI**, 253; A. WEINBERG, *B.* **63**, A 117).

Unzweifelhaft ist diese Reaktion ganz allgemein. Zusammenfassend läßt sich sagen: Weitaus die meisten gelben und braunen Schwefelfarbstoffe sind Thiazolderivate, die durch *S-S-* (*S-S-S*)- bzw. *SH*-Gruppen substituiert sind.

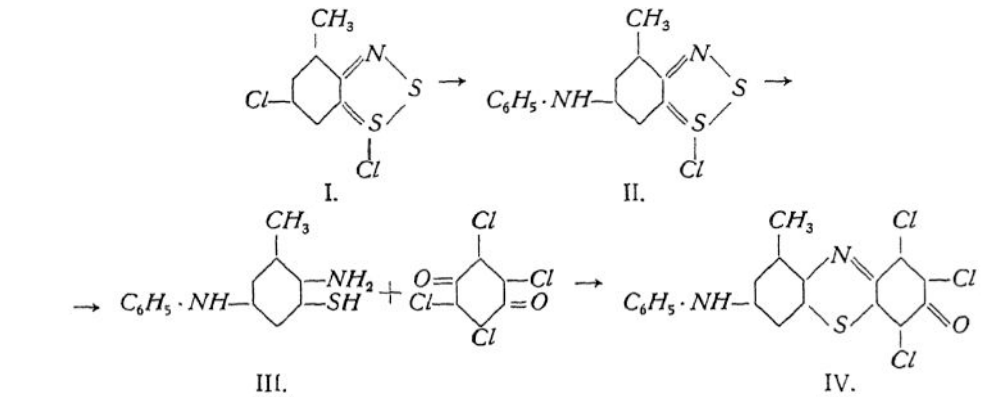
Thiazinstruktur besitzen fast alle blauen, grünen und schwarzen Schwefelfarbstoffe.

Bereits VIDAL hat dies bei seinen ersten theoretischen Untersuchungen vermutet (*Moniteur* **11**, 655; **17**, 427; **19**, 25; *D. R. P.* 84632, 99039), gestützt auf die Thiodiphenylaminbildung beim Schwefeln von Diphenylamin. Seine Auffassung fand eine gewisse Bestätigung durch die Arbeiten von GNEHM, der durch Abbau und Bromierung von Immedialreinblau ein Tetrabrommethylenviolett erhielt (*B.* **37**, 2618; *A.* **230**, 173). In Anlehnung an die Methylenblaudarstellung von BERNTHSEN wurde eine Reihe von Versuchen zur Synthese von thiazinringhaltigen Schwefelfarbstoffen unternommen. GREEN und PERKIN kondensierten Mono-, Di- und Tetrathiosulfosäuren des p-Phenylendiamins mit p-Aminophenol bei Gegenwart eines Oxydationsmittels; durch Verkochen in saurer Lösung entstehen schwarze Farbstoffe (*Journ. chem. Soc. London* **83**, 1201; *D. R. P.* 120 560, 127 440, 106 030, 127 856). Zu einem ähnlichen Resultat gelangte BERNTHSEN durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure und Dihalogenhydrochinonthiosulfosäure, wobei blaue Schwefelfarbstoffe sich bilden (Katigenblau, *Chem.-Ztg.* **1908**, 956; 1203; *D. R. P.* 167 012, 178 940, 179 225; vgl. auch *D. R. P.* 140 964).



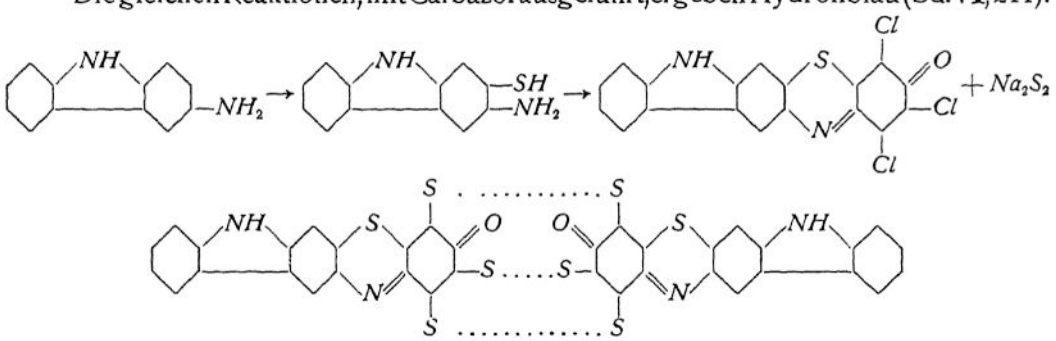
Diese synthetischen Farbstoffe hatten mehr theoretisches als technisches Interesse, da sie in ihren Echtheitseigenschaften noch wesentlich von den üblichen Handelsprodukten abwichen.

Zu einer Aufklärung der Konstitution einiger blauer Schwefelfarbstoffe führten die Arbeiten von R. HERZ (A. WEINBERG, *B.* **63**, A 117). Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf o-Toluidin entsteht ein in p-Stellung zum Stickstoff chlorsubstituierter Thiokörper I (Thiazthioniumchlorid), der mit Anilin die entsprechende Anilidoverbindung II liefert, welche mit Alkalien zum o-Aminomercaptan III verseift wird. Dieses läßt sich mit Chloranil zu einem Thiazin IV kondensieren. Durch Ersatz der reaktionsfähigen Chloratome durch *S*-*S* bzw. *S*-$(S)_x$-*S* mittels Na_2S_2 entsteht ein blauer Schwefelfarbstoff, der in allen färberischen und physikalischen Eigenschaften demjenigen der Polysulfidschmelze von Phenylamino-oxyphenyltolylamin gleicht (Immedialindone, Bd. **VI**, 222; *D. R. P.* 477 697; vgl. Bd. **VI**, 252).



I. II. III. IV.

Die gleichen Reaktionen, mit Carbazol ausgeführt, ergeben Hydronblau (Bd. **VI**, 211):



Ganz analog wird wohl eine Reihe anderer blauer, grüner und schwarzer Schwefelfarbstoffe, die Indophenole bzw. deren Leukoverbindungen als Ausgangsmaterial haben, aufgebaut sein.

Andererseits sind wir bei vielen Schwefelfarbstoffen über ihre Konstitution noch ganz im unklaren, wie z. B. bei denjenigen aus 1,8-Dinitronaphthalin oder aus *N*-freien aromatischen Verbindungen, wie Kresolen, Naphtholen, Anthracen u. a. m. Vielleicht kommen hier ganz andere Schwefelbindungen und -Ringsysteme als die bis dahin besprochenen vor, wie sie früher rein spekulativ von verschiedenen Forschern für die Schwefelfarbstoffe angenommen wurden; z. B. Thiozonide, H. ERDMANN, *A.* **362**, 133; Thianthrene, H. EDINGER, *B.* **33**, 3769, **35**, 96; Phenoxthine, *B.* **38**, 1411; **39**, 1340; Thiopyronine, H. APITZSCH, *B.* **43**, 1259; Thiobenzidine, WICHELHAUS, *D. R. P.* 38795; Piazthiole und Acrithiole, RIS, *B.* **33**, 796, *D. R. P.* 126 964; Polysulfide, G. SCHULTZ, *B.* **42**, 743.

Schwefelfarbstoffe werden von fast allen Farbenfabriken in ganzen Serien in den Handel gebracht. Es seien genannt:

Immedialfarbstoffe (*I. G.*), Bd. **VI**, 221, Schwefelfarbstoffe (*I. G.*), Bd. **IX**, 263, Auronalfarbstoffe (*I. G.*), Bd. **I**, 806, Universalfarbstoffe (*I. G.*), Bd. **III**, 790, Katigenfarbstoffe (*I. G.*), Bd. **VI**, 491, Kryogenfarbstoffe (*I. G.*), Bd. **VI**, 813, Thiogenfarbstoffe (*I. G.*), Pyrogenfarbstoffe (*Ciba*), Bd. **VIII**, 580, Thiophenolfarbstoffe (*Ciba*), Eklipsfarbstoffe (*Geigy*), Bd. **IV**, 371, Thionalfarbstoffe (*Sandoz*). Ferner gehören dazu einige Hydronfarbstoffe (*I. G.*), Bd. **VI**, 211, Indanthrenfarbstoffe (*I. G.*) und einige Cibanonfarbstoffe (*Ciba*).

Gelbe Schwefelfarbstoffe. Sie haben als Grundkörper meist den Thiazolring, als Ausgangsmaterial aromatische Basen und deren Derivate, allein oder im Gemisch mit p-Diaminen. Die Darstellung erfolgt durch Schmelzen mit Schwefel, ev. nachträglich ein zweites Mal mit Polysulfid. Einige wichtige seien erwähnt. Es liefert:

Ausgangsmaterial:	Farbstoff:
m-Toluylendiamin bei 190°:	Immedialgelb D (Bd. **VI**, 221)
m-Toluylendiamin bei 250°:	Immedialorange C (Bd. **VI**, 222)
Diformyl-m-toluylendiamin:	Eklipsgelb G, 3 G (Bd. **IV**, 371)
Benzyliden-m-toluylendiamin:	Pyrogengelb M (Bd. **VIII**, 581)
m-Toluylendiaminthioharnstoff:	Kryogengelb (Bd. **VI**, 813)
Aminomethylbenzimidazol:	Kryogengelb R, Pyrogengelb 2 G (Bd. **VIII**, 581, *D. R. P.* 142155)
Dehydrothiotoluidin + Benzidin:	Immedialgelb G (*D. R. P.* 180162)
Acet-o-toluidin + Benzidin:	Schwefelgelb G (Bd. **IX**, 263)

Von Interesse sind auch die Farbstoffe aus *N*-Acetylcarbazol + Benzidin (*D. R. P.* 293578), aus 3-Amino-4-acettoluid + Benzidin (*I. G., D. R. P.* 472358) und aus 2-Nitro-4-acettoluid + Benzidin (*I. G., D. R. P.* 472357).

Braune Schwefelfarbstoffe sind oft ebenfalls Thiazol-, vielleicht einige auch Thiazinderivate. Als Ausgangsmaterialien finden die verschiedensten Körper Verwendung. Die Darstellung erfolgt einerseits durch Schwefelschmelze, andererseits mit Polysulfiden, seltener werden beide Operationen nacheinander ausgeführt.

m-Toluylendiaminoxamide:	Eklipsbraun R, G, B (Bd. **IV**, 371)
Dinitroxylolsulfosäure:	Schwefelkorinth R (*D. R. P.* 113945)
2,4-Dinitro-3'-chlor-4'-oxydiphenylamin	Schwefelkorinth B (Bd. **IX**, 263)
2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamin	Immedialbraun B, BR, G (Bd. **VI**, 221)
1,8-Dinitronaphthalin	Kryogenbraun A (Bd. **VI**, 813)
β-Oxy-α-naphthochinonanilsulfosäure	Thionalbraun (*D. R. P.* 136618)

Ebenfalls einen echten rotbraunen Farbstoff ergibt die Schwefelschmelze der Benzylidenverbindung von 4,4'-Aminooxydiphenylamin (*I. G., D. R. P.* 435612).

Blaue Schwefelfarbstoffe entstehen ganz allgemein aus Indophenolen bzw. deren Leukoverbindungen oder aus Körpern, die mit Natriumsulfid in solche übergehen. Es sind Thiazinderivate (s. S. 259). Ihre Darstellung erfolgt durch Polysulfidschmelze in wässeriger oder alkoholischer Lösung.

4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamin:	Immedialblau C (CB, CR) (Bd. **VI**, 221)
4-Oxy-3'-methyl-4'-aminodiphenylamin:	Immedialindon R (RR, BS, 3 B) (Bd. **VI**, 222)
4-Oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin:	Pyrogenreinblau G (Bd. **VIII**, 581)
4-Oxy-4'-anilidodiphenylamin:	Pyrogenindigo (GK, GW, 5 G) (Bd. **VIII**, 581)
4,4'-Dioxydiphenylamin:	Schwefelindigo B (*D. R. P.* 149637)
4-Oxy-3-chlor-2',4'-dinitrodiphenylamin:	Schwefelblau L (Bd. **IX**, 263)

Ferner entsteht aus dem Indophenol aus Tetrahydronaphthylamin + p-Aminophenol ein echtes rotstichiges Blau (*D. R. P.* 342351), aus demjenigen aus Äthylbenzylanilin + p-Aminophenol ein grünstichiges Blau (*D. R. P.* 392001).

Eine eigenartige Stellung in der Reihe der blauen Schwefelfarbstoffe nimmt das von Haas und Herz aus dem Indophenol aus Carbazol und p-Nitrosophenol durch Schwefelung mit Polysulfid in Alkohol dargestellte Hydronblau R ein. Es ist nur sehr schwer natriumsulfidlöslich, dagegen leicht in Hydrosulfit und wird darum aus der Küpe gefärbt (Bd. **VI**, 211; vgl. ferner L. Haas, *Chem.-Ztg.* **1909**, Rep. 15; *E. P.* 15417/08, P. Karpuchin, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I 649; *Du Pont, A. P.* 1662062, 1637868). Aus Äthylcarbazol entsteht das analoge Produkt Hydronblau G. Die Schwefelung läßt sich auch in Gegenwart von Benzidin ausführen (*Ciba, E. P.* 199360).

Theoretisch und praktisch von großem Interesse ist das Schwefelungsprodukt, das aus Anthracen mit S_2Cl_2 bei nachträglicher Behandlung mit Na_2S erhalten wird. Es wird aus der Hydrosulfitküpe gefärbt und die Färbung noch vor der Oxydation, d. h. sofort, mit Indophor A (Leukotrop O, Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid) alkyliert; man erhält eines der echtesten Küpenblau, Indanthrendunkelblau GBE (*I. G., D. R. P.* 396401). Der Farbstoff enthält weder Stickstoff noch Sauerstoff.

Grüne Schwefelfarbstoffe. Durch Zusatz von Kupfersalzen, wie Kupfersulfat, gelingt es, aus fast allen Schwefelblaus bei der Polysulfidschmelze grünblaue bis blaugrüne Töne zu erhalten. Rein grüne Farbstoffe entstehen aber erst, wenn Indophenole der Naphthalinreihe bzw. deren Leukoverbindungen, meist 1,4-Diphenylnaphthylendiamine und Derivate, der Polysulfid- (Kupfer-) Schmelze unterworfen werden; diese Farbstoffe sind ebenfalls Thiazinderivate. Was für eine Rolle dabei das Kupfer spielt, ist ungewiß; wahrscheinlich bildet es Komplexverbindungen, entstanden durch Addition von Kupfersulfid an die *S*...*S*-Brücken der Farbstoffe.

Der wichtigste Vertreter ist das Thionalgrün (*Sandoz, D. R. P.* 162 156), erhalten aus 1-Anilino-4-p-oxyphenylaminonaphthalin-8-sulfosäure. Durch Substitution der beiden Benzolkerne lassen sich die verschiedensten Nuancen darstellen, Thionalgrün BB, GG, Thionalbrillantgrün GG. Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn man von unsulfurierten 1,4-Diaryl-(alkyl)-naphthylendiaminen ausgeht; vgl. *Bayer, D. R. P.* 246 020, 259 519, *Ciba, D. R. P.* 459 297, *I. G., F. P.* 639 859. Werden der Schmelze an Stelle von normalen, komplexe Kupfersalze zugesetzt, so sollen reinere Töne erhalten werden (*I. G., D. R. P.* 435 803, 435 612).

Diese Wirkung des Kupfers bei Schwefelfarbstoffen wurde bereits 1895 von R. LEPETIT entdeckt und technisch ausgenutzt im Verde Italiano, dem Produkt der Schwefel-Natronlauge-Schmelze von p-Nitro- oder p-Aminophenol in Gegenwart von Kupfersulfat (*D. R. P.* 101 577). Ähnliche Farbstoffe sind Pyrogengrün B, Pyrogendunkelgrün B, 3 B (Bd. **VIII**, 581, *D. R. P.* 148 024).

Rote und violette Schwefelfarbstoffe. Es sind verschiedene im Handel; ihre Nuancen sind aber weit von reinen Tönen entfernt, ihre Echtheiten meist unter den üblichen der Schwefelfarbstoffe; ihre technische Verwendung ist darum nur gering. Sie werden dargestellt durch Polysulfidschmelze von Aminooxyphenazinen oder Phenylphenazoniumderivaten, seltener Indophenolen bzw. deren Leukoverbindungen, oftmals in Gegenwart von Kupfersalzen. Die Konstitution der Azinabkömmlinge ist nicht sicher gestellt; doch ist wahrscheinlich, daß der Azinring bei der Schwefelung intakt bleibt. Die Indophenolabkömmlinge sind sicher Thiazinderivate.

3-Oxy-6-aminophenazin:	Immedialbordeau G, Immedialmarron B (Bd. **VI**, 221)
3-Oxy-6-amino-phenyl(äthyl)phenazoniumchlorid:	Thiogenviolett V, B, Thiogenpurpur (*D. R. P.* 168 516, 181 125)]

Ähnliche Farbstoffe sind Kryogenviolett 3 RX (Bd. **VI**, 813).

4,4'-Dioxy-2 5-dimethyldiphenylamin:	Immedialbrillantviolett (*D. R. P.* 191 863)
4-Alkylamino-3,5-dichlor-4'-oxydiphenylamin:	reines Violett (*I. G., D. R. P.* 419 082)

Wie wir gesehen haben, befriedigen die roten und violetten Schwefelfarbstoffe den Praktiker nicht. Es wurden daher viele Versuche ausgeführt, diesen Mangel zu beheben, jedoch ohne Erfolg. Vgl. *Ciba, D. R. P.* 161 462; P. FRIEDLÄNDER, *Ztschr. Farbenind.* **3**, 333; C. SCHWALBE, *Ztschr. angew. Chem* **20**, 433; E. B. WATSON, *Journ chem. Soc. London* **121**, 1939, 2414. Ob die neueren Schwefelungsprodukte des Binaphthylendioxyds und seiner Halogenderivate, die auf der Faser mit Indophor A alkyliert werden und rote Töne erzeugen, besser sind, bleibt abzuwarten (*I. G., D. R. P.* 477 698, 478 351, 510 484, 513 229).

Schwarze Schwefelfarbstoffe werden erhalten durch Polysulfidschmelze der verschiedensten aromatischen Verbindungen, wie Nitrokörper, Nitrophenole, Nitrosophenole, Aminophenole, Nitrodiphenylamine und Carbazolderivate. Über ihre Konstitution ist man noch im unklaren, doch ist anzunehmen, daß die meisten vom Thiazinring als Grundkörper sich ableiten. Das wichtigste Produkt ist Schwefelschwarz T, es wird in sehr bedeutenden Mengen, einigen Tausend *t* im Jahr, fabriziert.

Dinitrophenol:	Schwefelschwarz T, TV (Bd. **IX**, 263)
9 Tl. Dinitrophenol + 4 Tl. Dinitrooxydiphenylamin:	Auronalschwarz N, Thionalschwarz (Bd. **I**, 807, *D. R. P.* 136 016)
	Schwefelschwarz 2 B (Bd. **IX**, 263)
Dinitrooxydiphenylamin:	Immedialschwarz V (Bd. **VI**, 222)
Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure:	Katigenschwarz (*D. R. P.* 112 182)
Dinitroaminodiphenylamin:	Auronalschwarz (*D. R. P.* 140 610, 144 119)
Nitrosophenol:	Claytonschwarz D (*D. R. P.* 106 030)
p-Phenylendiamin:	Vidalschwarz (*D. R. P.* 85330)

Wird die Hydronblau-Polysulfidschmelze in Gegenwart von Kupfersalzen ausgeführt, so entstehen sehr lichtechte Schwarz, Indocarbon S, SF, die merkwürdigerweise wieder leicht natriumsulfidlöslich sind und darum mit Schwefelnatrium gefärbt werden. Wichtiger sind die neueren Marken, die chlor- und indanthrenechten, aus der Hydrosulfitküpe zu färbenden Indocarbon CL, SN (Bd. **VI**, 254). Sie enthalten kein Kupfer, sind aber auch Carbazolderivate (vgl. *D. R. P.* 422 168, 431 221, 432 177; *S. P.* 118 380, *I. G.*).

Die Schwefelfarbstoffe haben sich in den Jahren 1897 bis 1908 ungewöhnlich rasch entwickelt. Sie verdrängten viele der unechten substantiven Benzidinfarben. Ebenso rasch aber ist ihr Rückgang in den letzten 10 Jahren erfolgt, zugunsten der echten Direktfarbstoffe und Küpenfarbstoffe. Es scheint, daß momentan und in Zukunft das größte Interesse den küpenfärbenden Schwefelfarbstoffen, ähnlich Hydronblau, Indocarbon CL, Indanthrendunkelblau GBE, entgegengebracht wird.

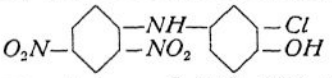
Über die Verwendung von Schwefelfarbstoffen für Färberei und Druckerei vgl. Bd. **III**, 790, Bd. **V**, 46.

Literatur: O. LANGE, Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung. Leipzig 1925. – H. E. FIERZ-DAVID, Kunstliche organische Farbstoffe. Berlin 1926. – A. WEINBERG, *B.* **63**, A 117.

A. Krebser.

Schwefelfarbstoffe (*I. G.*) werden aus schwefelalkalischem Bade auf Baumwolle gefärbt und entsprechen den Auronalfarbstoffen (Bd. **I**, 806).

Schwefelblau L extra, 1902, wird aus Dinitro-chloroxydiphenylamin



erhalten (*Fierz*, 394). Schwefelbraun A *konz.*, G, 2 G, 1902, 6 G extra 1908; brillantblau CLB, 1922. Schwefelcatechu R, 1903. Schwefelkorinth CLB, 1914. Schwefeldunkelgrün B extra, 1913. Schwefelgelb, 1905; G extra, 1907 aus Acet-o-toluidin und Benzidin verschmolzen (*Fierz* 391); 4 G, 1909, R extra. Zur vollständigen Entwicklung des reinen, lebhaften Tones von 4 G muß zum Schluß mit Essig- oder Ameisensäure abgesauert werden. Schwefelgrau GL, Schwefelgrün G extra, 1904, Schwefelkorinth B, 1903; Schwefelolive FF extra, 1909, leicht löslich; Schwefelschwarz T extra, von PRIEBS und KALTWASSER erfunden, ist gleich Auronalschwarz (Bd. **I**, 807); 2 B extra, 1901; 4 B extra, 1903; A extra 60, 1904; AWL extra pat., 1912, EG extra; FAG extra; FT extra. Schwefelschwarzbraun N extra *konz.*; NR extra *konz.* 1912.

Ristenpart.

Schwefelkies s. Bd. **IV**, 333, und **IX**, 238.

Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid, CS_2, früher Schwefelalkohol genannt, ist eine sehr leicht flüchtige, farblose, neutrale, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, chloroformähnlichem, ätherischem Geruch. Das unreine Produkt ist mehr oder weniger gelblich gefärbt, je nach dem in ihm gelösten Schwefel und polymeren Produkten, und riecht nach faulem Kohl. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt bei -116^0 und schmilzt bei $-112{,}8^0$. Im Vakuum verdampft, gibt er eine Temperaturerniedrigung bis zu -60^0. Kp_{760} 46,04°. D_4^0 1,2922, D_4^{20} 1,2634. *Spez. Gew.* des Dampfes (Luft = 1) 2,670. 1 m^3 Schwefelkohlenstoff-Dampf wiegt bei 46° und 760 *mm* 2,901 *kg*. Spez. Wärme bei 30° 0,238; Sättigungsdruck bei 20° 296 *mm*, 30° 433 *mm*, 40° 617 *mm*, 50° 859 *mm*, 100° 3383 *mm*. Ein auf die Oberfläche von CS_2 in einem Glasgefäß geleiteter, kräftiger Luftstrom bewirkt schon bei einigen Graden über 0°, daß sich an den Glaswänden fester CS_2-Schnee (CS_2-Hydrat) niederschlägt, worauf die Temperatur auf -17 bis -18^0 fällt. Diese Eigenschaft spielt hauptsächlich bei der Kondensation der CS_2-Gase im Fabrikationsbetriebe eine Rolle. Nach FAUST (*Ztschr physikal. Chem.* **113**, 482) beträgt die Verdampfungswärme des CS_2 6,60 *Cal./Mol.* Der Dampf des CS_2 ist in sehr hohem Grade elektrisch erregbar, vgl. S. 275. Nach REX (*Ztschr. physikal. Chem.* **55**, 355 [1906]) lösen 100 *g* Wasser bei 0° 0,258 *g*, bei 10° 0,239 *g*, bei 20° 0,201 *g*, bei 30° 0,195 *g* CS_2. Die wässerige Lösung tötet Bakterien und verhindert alle Gärungen. CS_2 besitzt ein großes Lösungsvermögen für Fette und Öle, Wachse, Harze, ätherische Öle, Kautschuk, Schwefel, farblosen Phosphor und Jod und für eine große Anzahl anderer anorganischer Substanzen, wie Quecksilbernitrat (H. ARCTOVSKI, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **6**, 255). Mit vielen der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel mischt er sich in jedem Verhältnis, und auch wässerige Äther-, Chloroform- und Phenollösungen sind mit CS_2 mischbar (FÜHNER, *B.* **42**, 887). Über die Absorption von CS_2-Dämpfen durch Holzkohle und die Absorptionsisothermen s. A. S. COOLIDGE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46**, 496; G. SCHMIDT und B. HINTELER, *Ztschr. physikal. Chem.* **91**, 103.

Im Lichte und bei Luftabschluß geht der CS_2 in Schwefel unter Abscheidung von polymerem Kohlenmonosulfid $(CS)_x$ (?) über (SIDOT, *Compt. rend. Acad. Sciences*

74, 179; **81**, 32; *B.* 8, 981). Letzteres ist ein geruchloses, kastanienbraunes, sehr hoch schmelzendes Pulver, das sich in Wasser, Alkohol, H_2SO_4 und *HCl* nicht löst. Es entsteht ferner, wenn man Eisen längere Zeit mit CS_2 in geschlossenem Glasrohr in Berührung läßt: $2\,CS_2 + Fe = FeS_2 + 2\,CS$. Diese Umsetzung tritt auch in Rohrleitungen der CS_2-Fabrikationsanlagen auf. Bei Rotglut zerfällt CS_2 in *S* und *C*. In Gegenwart von Kohle tritt diese Zersetzung nicht ein.

CS_2 ist sehr leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Die unterste Grenze seiner Entflammbarkeit liegt bei einem Gehalt von 0,063 *g* CS_2-Dampf im *l* Luft. Die Entzündungstemperatur von CS_2-Luftgemischen liegt bei 236°. Die Explosionsgrenzen von Luft-CS_2-Dampfgemischen erstrecken sich von 4% bis nahezu zum Sättigungspunkt (KUBIERSCHKY, *Ztschr. angew. Chem.* **1901**, 129; s. auch BERL und FISCHER, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 29). CS_2 entzündet sich, wenn man ihn mit einem heißen Glasstabe in Berührung bringt, während sich Äther unter den gleichen Bedingungen nicht zu entzünden vermag (MERZ und WEITH, *B.* **13**, 718). Diese Eigenschaft verursacht sehr häufig Brände, namentlich bei der Rektifikation im Großbetriebe bei etwaigen Flanschundichtheiten; hier entzündet sich der gasförmig ausströmende oder der austropfende, flüssige Schwefelkohlenstoff schon an der heißen Oberfläche der Destillationsblasen oder Dampfleitungen, daher ist gerade hier größte Vorsicht geboten. Es ist zweckmäßig, CS_2 nur in Gefäße zu füllen, aus denen die Luft durch Wasser oder indifferente Gase, wie Stickstoff oder Kohlensäure, vertrieben ist; doch läßt sich dies im Großbetriebe nicht immer genau durchführen. Die Beförderung durch Luftdruck ist außerordentlich gefährlich; am besten erfolgt sie durch Wasser oder indifferente Gase (H. BERGER, *Chem.-Ztg.* **51**, 370).

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen mit H_2O bildet sich *COS*; bei 400—500° entstehen CO_2 und H_2S. Wässerige Alkalien lösen CS_2 langsam unter Bildung von Carbonaten und trithiokohlensauren Salzen. Die letzteren Salze entstehen auch mit Alkalisulfiden. Bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf CS_2 in Gegenwart von Alkohol bildet sich quantitativ Ammoniumrhodanid. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht xanthogensaures Kalium (s. Xanthogenate). Salpetersäure ist ohne Einwirkung. Schwefelsäureanhydrid gibt bei 100° *COS*, SO_2 und *S*. Nascierender Wasserstoff ($Zn + HCl$) liefert polymerisierten Thioformaldehyd $(CH_2S)_3$. Hypochlorite und heiße Permaganatlösung oxydieren CS_2 zu CO_2 und H_2SO_4. Chlor, besonders bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, liefert Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelchlorür. Eisen und Kupfer werden von CS_2 nur sehr wenig angegriffen. Mit *Pt* gibt CS_2-Dampf bei 400° $PtCS_2$; daher reagiert Leuchtgas mit *Pt* (MYLIUS und HUTTNER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **95**, 297).

Über die physiologischen Wirkungen s. Gifte, gewerbliche, Bd. **V**, 737; CS_2 wirkt tödlich auf Nagetiere und rasch auf Fische.

Geschichtliches. Der CS_2 wurde im Jahre 1796 von LAMPADIUS entdeckt, als er Schwefel über glühende Kohlen leitete. 1802 stellten CLEMENT und DESORMES fest, daß das so entstandene Produkt kohlenstoffhaltig ist. BERTHOLLET, VAUQUELIN und THENARD stellten die Zusammensetzung des CS_2 fest.

Darstellung. 1829 beschrieb C. BRUNNER (*Poggendorf Ann.* **17**, 484) eine Apparatur, welche die Erzeugung einiger *kg* CS_2 gestattete. Diese bestand aus 2 mit den Rändern durch Abschleifen genau aufeinandergepaßten Graphittiegeln, in deren oberem durch den Boden ein tönernes Rohr eingesetzt ist, das zum Einbringen des *S* diente und bis auf den Boden des Tiegels reichte. An dem oberen Tiegel befand sich ferner das Gasableitungsrohr für den gebildeten CS_2. Der Tiegel wurde mit Holzkohle gefüllt und im Windofen auf Rotglut erhitzt; dann wurde Schwefel durch das Rohr eingetragen. Man verschloß das Rohr jedesmal nach Einbringen eines Stückes Schwefel, wartete dann 1′ und gab darauf weiteren Schwefel zu. Der sich bildende CS_2 destillierte in die mit Schnee oder kaltem Wasser beschickte Vorlage.

BRUNNER weist schon auf die Möglichkeit der Beschaffung größerer analoger Apparate hin, und in der Tat ist diese Anordnung umso interessanter, als sie die Grundlage zu allen späteren Herstellungsweisen und Apparaturen bildet, soweit die Fabrikation des CS_2 nach diesem Prinzip in Retorten mit Außenbeheizung betrieben wird.

Fast 30 Jahre nach BRUNNER, im Jahre 1858, konstruierten GALY und CAZALAT und A HUILLARD (Paris) einen vollkommeneren Apparat zur Herstellung von CS_2 (London Journ. Arts **1858**, 276; *Dinglers polytechn. Journ.* **149**, 31), nachdem SCHRÖTTER die seinerzeit von BRUNNER angewandten Graphittiegel durch selbsthergestellte Tonretorten von etwa 26 *cm* Durchmesser und etwa 70 *cm* Höhe ersetzt hatte. Der aus feuerfesten Ziegeln gebaute zylindrische Ofen, dessen Wände an der Feuerstelle herum verdickt waren, hatte einen aus feuerfestem Ton bestehenden Rost, dessen Öffnungen und Stangen abwechselnd angebracht waren. 1861 wurde die Apparatur von E. DEISS in ARMENGAUDS Génie industriel, S. 14, veröffentlicht (*Dinglers polytechn. Journ.* **159**, 436).

Es wurden hier schon 4 Zylinder aus feuerfestem Ton oder auch schon aus Metall durch Feuergase direkt beheizt. Jede Retorte wurde durch feuerfeste Tonplatten in 2 Kammern geteilt. In die untere wurde der Schwefel in Papierpaketen durch ein Rohr eingeführt und geschmolzen. In den oberen Teil wurde die Holzkohle alle 6^h gefüllt und ausgeglüht. Durch ein Rohr wurde der gebildete CS_2 zur Verflüssigung abgeführt. Rohschwefelkohlenstoff enthielt 10–12% *S* gelöst; er wurde im Wasserbade rektifiziert. Um das Zerspringen der Retorten zu vermeiden, mußten sie dauernd auf Reaktionstemperatur gehalten werden. Schon DEISS schützte die bereits bis 2 *m* hohen Retorten durch Schamotte oder Schamotteemaille vor dem Angriff des Schwefels (*Dinglers polytechn. Journ.* **140**, 133). CHANDELON benutzte Retorten aus grauem Roheisen in Höhe von etwa 70 *cm*, die von außen beheizt wurden (*Dinglers polytechn. Journ.* **199**, 353), und empfiehlt, die Holzkohle vorzutrocknen, da sich sonst Schwefelwasserstoff als lästiges Nebengas bildet.

PERONCEL führt in seiner Apparatur den Schwefel durch ein durch die ganze Höhe der auf Reaktionstemperatur gehaltenenen Kohleglut hindurchführendes Rohr ein. Die Ausbeute ist daher gut, weil durch diese Anordnung, ohne daß PERONCEL die erst viel später gefundenen Vorteile der Wärmetönung bekannt waren, schon eine Überhitzung des Schwefels infolge der exothermischen Bildung des CS_2 stattgefunden hat. Seine Anlage lieferte pro Tag 200 *kg* CS_2. Der Reaktionszylinder hält jedoch nur 5–8 Tage; deshalb versucht PERONCEL, die Zylinder mit Glashäfenton auszufüttern und ihre Innenflächen mit Glasfirnis zu überstreichen bzw. zu überziehen. SEYFERTH (*Dinglers polytechn. Journ.* **148**, 269 [1858]) benutzte eine mit Schamotte ausgefütterte Retorte oder einen Zylinder aus Ton und heizte von außen auf Rotglut. Zum Einführen des Schwefels diente ein Rohr, in dem der geschmolzene Schwefel so hoch gehalten wurde, daß er das Ausströmen von Gas hinderte. Hier hat jedenfalls die Reaktion mit großem Überdruck stattgefunden, was auch vielfach bei den späteren, modernen Anlagen der Fall ist, bei welchen die beim Einschwefeln beschäftigten Arbeiter stark belästigt und vielfach auch verbrannt wurden. An Schwefel hatte der Erfinder 5% Verlust. Eine derartige Anlage war in der chemischen Fabrik von JULIUS KAHLERT, Braunschweig, in Betrieb.

PERONCEL wandte dann später gußeiserne Zylinder oder eine elliptisch geformte Tonretorte an, die innen glasiert war, wie solche vorher schon von GÉRARD, PAYEN, PRÉCIS vorgeschlagen wurden. Die Konstruktion des Ofens, in der diese etwa 2 *m* hohen und 200 *mm* weiten Retorten auf Reaktionstemperatur erhitzt werden, ist vollkommener, und die Temperatur läßt sich auch beliebig regulieren. Nennenswerte Abweichungen oder auch besondere Erfindungen, die für die Fabrikation von besonderem Vorteil wären, kommen bei diesem Verfahren nicht in Betracht. PERONCEL schmilzt den Schwefel in einem gußeisernen Kessel außerhalb des Ofens und läßt ihn durch ein Rohr mit konischem Ventil fließen das ihn auf den Boden der Retorte beförderte. Die Holzkohle führt er ebenfalls durch ein oberes verschließbares Rohr ein; Gase im Überdruck läßt er durch ein neben dem Rohr für die Holzkohleeinfüllung befindliches Ventilrohr, das durch Heben und Senken eines Hebelverschlusses geöffnet oder geschlossen werden konnte, entweichen, damit vor allem die an dem Ofen beschäftigten Arbeiter nicht belästigt werden. Er führt ebenfalls den gebildeten gasförmigen CS_2 durch ein an- und absteigendes Rohr in eine besondere Kammer ab, wo er mitgerissenen Schwefel abscheidet, und kondensiert dann das Gas in einer Kühlvorrichtung, die im wesentlichen auf dem Prinzip des bekannten LIEBIGschen Kühlers beruht. Die noch nicht verdichteten Gase leitete er durch ein besonderes Rohr weiter in ein etagenartiges Gefäß, das übereinanderstehende trogartige Becken enthielt, durch die von oben her vegetabilisches Öl floß. Von diesem wurde der nicht kondensierte CS_2 absorbiert und später durch Destillation vom Öl wieder abgetrieben. Die nicht absorbierten Restgase, die hauptsächlich aus CS_2 bestanden, wurden dann in ein Gefäß mit Kalk und Eisenoxyd geleitet, wo sie gebunden werden sollten. Auch PERONCEL trocknet die anzuwendende Holzkohle in einer kleinen besonderen Retorte aus, die durch Abgase des Ofens beheizt wird. Er stellte pro Tag 4–5 Zentner CS_2 her. Alle 5′ wurden während 7^h $^1/_2$–1 *kg* Schwefel eingeführt; der Verlust an Kohle betrug etwa 50%.

Von A. NAVRATIL (*Dinglers polytechn. Journ.* **227**, 289 [1879]) und WINKLER (ebenda **228**, 366 [1880]) wurde die Anlage in Swoszowice bei Krakau eingehend beschrieben. Die Retorten hatten eine Höhe von 2,25 *m* und waren elliptisch, 1,33 · 0,95 *m*, wodurch eine schnellere Erhitzung der Holzkohle erzielt wurde. Das Reinigen der Retorten, das alle 14 Tage vorgenommen werden mußte, stieß auf Schwierigkeiten und war für die damit beschäftigten Arbeiter sehr belästigend, zumal die Luft mit entweichenden Schwefelkohlenstoffgasen erfüllt wurde (*Dinglers polytechn. Journ.* **232**, 86–87). PH. SCHUBERG (Ztschr. Apparatenkunde **1**, 10) beschreibt das Verfahren von ECKELT. Dieser benutzte große Schamotteretorten, in denen er die Kohle durch Generatorgas besonders erhitzt. In einem zweiten Schacht getrennt davon erhitzte er den Schwefel und führte dessen Dämpfe von unten her in die Retorte ein. Derartige Anlagen soll ECKELT in Amerika ausgeführt haben. Wesentlich ist, daß ECKELT nicht die Erhitzung der Kohle mit dem Schwefel zusammen in einer Retorte vornimmt, da das Retortenmaterial durch überhitzte Schwefeldämpfe stark angegriffen wird.

Eine Skizze einer neueren Anlage stellt die Abb. 157 dar.

Die in einem Generator *A*, der auch als Druckgasgenerator ausgebildet werden kann, erzeugten Heizgase werden (im Sinne der Pfeilrichtung) nach einem Kanal *a* und durch darüber befindliche Ventile in einen Ofen eingeführt; die Gase wärmen die durch *f* eingeführte Luft und den Gegenstromvorwärmer *g* vor und gehen in einem U-förmigen Ringkanal durch senkrechte Kanäle aufwärts. Das zugeführte Gas und die vorgewärmte Luft dienen zum Erhitzen einer in bestimmter Weise eingemauerten, stehenden Schamotteretorte *B*. Als kohlenstoffliefernde Rohmaterial dienen hauptsächlich Holzkohlen, welche mit Hilfe von in Schamottezylindern befindlichen Blechzylindern in den Abgaskanälen (neben *g*) vorgeglüht, durch Hebevorrichtungen gehoben und durch *t*, *c*, *s* und *b* in die Retorte *B* gebracht werden. Der Schwefel kommt in Grießform in einen Trichter *d* und wird durch eine Schnecke in einem Fallrohr *u* zum Vergaser *e* befördert. Dieser ist in einem zweiten Schacht desselben Ofens eingemauert. Der Schwefeldampf geht aus dem Vergaser durch das unter ihm befindliche Rohr in die Retorte *B* über und tritt dort mit der glühenden Kohle in Reaktion. Nach einer größeren Zahl von Chargen muß man die Retorte *B* „leer brennen" lassen, die letzten im Vergaser *e* befindlichen Schwefelmengen aufarbeiten und den geringen Rest von Kohle durch Herausziehen eines nachher wieder einzusetzenden Raumstutzens *S* entfernen. Dann öffnet man die oberen Raumstutzen und stößt von den Wänden der Retorte die Kohlenasche (Kieselsäure u. s. w.) ab, da diese als schlechter Wärmeleiter die Wärmezufuhr beeinträchtigen würde. Der in der Retorte *B* gebildete Schwefelkohlenstoffdampf wird verflüssigt (Kühlrohr *h*, Vorlagen *C*, *D*; s. auch SCHEUER, *Ztschr. angew. Chem.* **1901**, 152) Die nicht kondensierbaren Gase, darunter auch Kohlenoxysulfid (Sicherheitsvorrichtung *l* und *o*), werden verbrannt. Der gewonnene rohe Schwefelkohlenstoff, der durch Wasser (Vorlage *C*), von gebildetem *COS* größtenteils befreit ist, wird aus den Vorlagen *C* und *D* durch Heber *k* in ein weites Gefaß *E* abgelassen und durch *O* nach dem Rektifizierapparat *F* (Kühler *G*) gedrückt. Bei der Rektifikation wird ein großer Teil des H_2S entfernt. Der *S*, der sich aus dem Rohschwefelkohlenstoff im Rektifizierapparat abscheidet, wird durch Erhöhung der Dampftemperatur verflüssigt, in besondere Behälter abgelassen und nach dem Erkalten dem Betriebe wieder zugeführt.

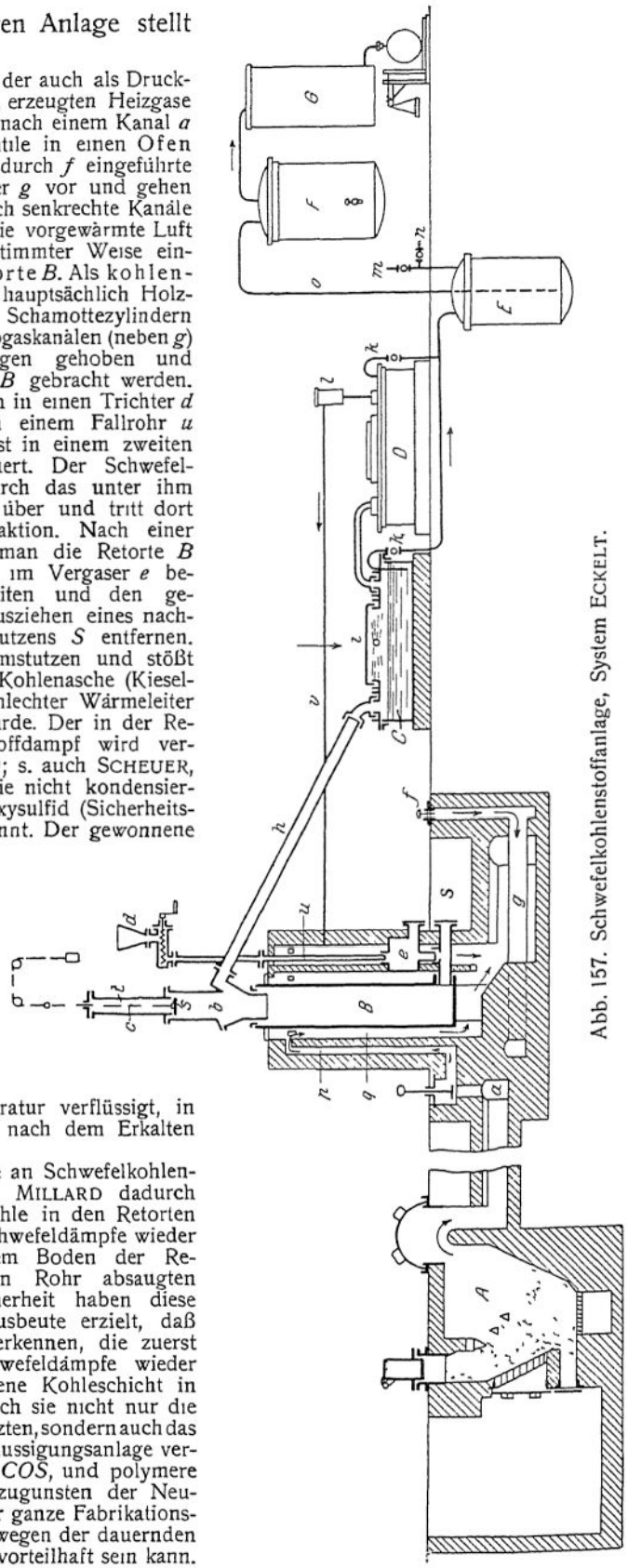


Abb. 157. Schwefelkohlenstoffanlage, System ECKELT.

Eine Steigerung der Ausbeute an Schwefelkohlenstoff wollten A. J. HOLT und G. MILLARD dadurch erzielen, daß sie die durch die Kohle in den Retorten aufsteigenden und entweichenden Schwefeldämpfe wieder durch die Kohle zurück nach dem Boden der Retorte leiteten und dort durch ein Rohr absaugten (*E. P.* 14912 [1895]). — Mit Sicherheit haben diese Erfinder dadurch eine größere Ausbeute erzielt, daß sie, ohne den wahren Grund zu erkennen, die zuerst nicht in Reaktion getretenen Schwefeldämpfe wieder durch die hocherhitzte unangegriffene Kohleschicht in der Retorte hindurchleiteten, wodurch sie nicht nur die Schwefeldämpfe unzweifelhaft überhitzten, sondern auch das Gleichgewicht der nicht in der Verflussigungsanlage verdichteten Nebengase, wie *CO*, CO_2, *COS*, und polymere Produkte des CS_2 störten, u. zw. zugunsten der Neubildung von Schwefelkohlenstoff. Der ganze Fabrikationsbetrieb verlief aber in 2 Phasen, was wegen der dauernden Umschaltungen der Ableitung nicht vorteilhaft sein kann.

Die Versuche, den Schwefel der Gasreinigermasse (durch Extrahieren mit CS_2 oder auf thermischem Wege gewonnen) auf CS_2 zu verarbeiten, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt, da die in diesem *S* enthaltenen teerigen Produkte sehr stören.

Retorten. Schon Mitte des vorigen Jahrhunderts wandte man, wie bereits angeführt, Retorten aus Schamotte an, da die Eisenretorten bekanntlich durch die überhitzten Schwefeldämpfe bald angegriffen werden. Zuerst hatten sie kreisrunde Formen; bald aber erhielten sie elliptischen oder ovalen Querschnitt, nicht nur, weil die Stabilität derartiger Retorten größer war, sondern auch, weil sich ovale Retorten besser und gleichmäßiger durchheizen lassen als runde. Die Schamotteretorten werden heute in primitiven Anlagen, namentlich auf dem Balkan, Italien, Spanien und Portugal, verwendet und auch meist mit direkter Feuerung beheizt. Zuerst wurden sie aus Ringteilen, dann aber aus einem Stück angefertigt. Die Größenverhältnisse waren bei elliptischen bzw. ovalen 100:50, bei runden 60—80 *cm*. Die Wandstärken betrugen meist 60—130 *mm*. Dies bedeutet eine sehr starke Herabsetzung des Wärmedurchganges, u. zw. erfahrungsgemäß um 140—230°.

Abb. 158 zeigt eine solche Retorte; sie ist mit einem festen Deckel verschlossen, durch den 2 oben gut verschließbare Rohre gelegt sind, die zum Einfüllen der Holzkohle (*A*) und des benötigten Schwefels (*B*) dienen. Nach etwa 5—8 Chargen muß die Retorte gereinigt werden, wodurch der Betrieb unterbrochen wird, was große Wärmeverluste bedeutet. Trotz der starken Wandungen der Retorten ist es nicht möglich, diese absolut gasdicht zu erhalten; denn das Schamottematerial wird bei der zur Reaktion erforderlichen Temperatur in der Retorte von etwa 900°, wozu noch der Wärmeaufwand kommt, der zur Durchheizung der Retorten erforderlich ist, also etwa 1100°, immer gasdurchlässiger, oder die Wandungen bekommen selbst Risse, so daß ein großer Teil des Schwefelkohlenstoffgases durch die Retorte in den Feuerungsraum entweicht und hier zu SO_2 verbrennt, das die umliegende Vegetation schädigt.

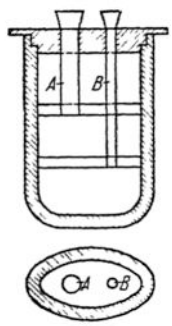


Abb. 158. Schamotteretorte für Schwefelkohlenstoff.

In Spanien sind (J. BOHLE, *Chem.-Ztg.* **55**, 981 [1931]) aber in kleineren Betrieben immer noch derartige Schamotteretorten in Gebrauch.

Sie haben 70 *mm* Wandstärke, 600 *mm* lichten Durchmesser, 2200—2700 *mm* Höhe und besitzen unten, etwa 200 *mm* vom Boden, einen durchlochten Tonteller, auf dem die Holzkohle liegt und unter dem der *S* zur Verdampfung gebracht wird. Ein Tonrohr von 2 Zoll l. W., das oft mit der Wand der Retorte verbunden ist, geht unter den Siebboden und dient zur Einführung des *S*. 4 oder 6 Retorten sind in einem Ofen zu einem Satz vereinigt. 20 Retorten produzieren in 24 h 3000 *kg* CS_2, sie müssen alle paar Wochen gereinigt werden.

Die Retorten aus Gußeisen müssen, wenn sie direkt befeuert werden, auch mit einem feuerfesten Mantel aus keramischer Masse umgeben werden und eventuell von innen ebenfalls gleichmäßig ausgefüttert werden, da ja das metallische Eisen von den überhitzten Schwefelgasen unter Bildung von Schwefeleisen stark angegriffen wird. Es tritt hier wieder eine starke Herabsetzung des Wärmedurchganges durch die Retortenwände ein, abgesehen davon, daß die Retorten mit starkem Belag von Eisensulfid durch falsche Spannungen bald platzen.

Die COURTAULTS LIMITED, London (*D. R. P.* 364 524), überzieht deshalb die Innenwände mit Aluminium. Das Aufbringen des Aluminiums auf die Gußeisenflächen erfolgt in nachstehender Weise: Man füllt die Retorte bis zu 1/3 oder bis zur Hälfte mit einem Gemisch von 93 *Gew.-Tl.* körnigem Aluminium und 2 *Gew.-Tl.* Aluminiumchlorid; dann wird die Retorte in waagrechter Lage langsam in einem Ofen gedreht und 6 h lang auf 850° gehalten. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis die Stärke des Aluminiumüberzuges hinreicht. Dieser Aluminiumüberzug läßt sich nach A. E. DELPF auch durch Alitieren (Bd. **IV**, 291) anbringen. Man hat auch versucht, nach dem Aluminiumspritzverfahren (Bd. **VII**, 529) die Retortenwandungen mit Aluminium zu überziehen. Alle diese Methoden sind viel zu kostspielig und umständlich und geben keinerlei Gewähr, daß die Retorten an allen Stellen gleichmäßig dicht mit Aluminium überzogen werden oder durch

Zusammensinken infolge ihres Eigengewichtes bei der ständig hohen Temperatur von über 1100° ein Reißen der Aluminiumauskleidung herbeiführen, so daß sie dann von überhitzten Schwefeldämpfen sofort angegriffen werden.

Man hat auch versucht, die gußeisernen, im allgemeinen etwa 5 *t* schweren Retorten durch schmiedeeiserne zu ersetzen, indem man in einen Schamottemantel ovale schmiedeeiserne Gefäße hineinhängte, die wiederum durch einen Schamottebelag von innen geschützt waren. Auch diese Konstruktionen haben sich in der Praxis nicht bewährt, da der Wärmedurchgang durch die dazwischenliegenden Luftschichten ganz außerordentlich herabgesetzt wird. Auch hier muß man die Außenheiztemperatur bis nahe zum *Schmelzp.* des Eisens steigern; denn die Wandung der schmiedeeisernen Retorte besteht aus etwa 30 *mm* Schamotte, 20 *mm* Luft, etwa 12 *mm* Schmiedeeisen, 20 *mm* Luft und etwa 25 *mm* Schamotte. Gerade die beiderseitigen Luftschichten wirken isolierend und verringern den Wärmedurchgang, so daß man die Beheizungsgase etwa 300° höher halten muß, um im Innern der schmiedeeisernen Retorte die richtige Reaktionstemperatur zu bekommen. Eine solche Retorte hatte nur 2–3 Tage gehalten.

Bis jetzt hat man immer noch die besten Erfahrungen mit gußeisernen Retorten (Abb. 159) oder solchen aus Stahlguß, die mit keramischen Massen ausgekleidet sind, gemacht. Letztere müssen aber die richtige Qualität haben und so eingebaut werden, daß der Belag der Ausdehnung des Eisenmaterials Rechnung trägt; es gibt heute Schamottematerial, dessen Gasdurchlässigkeit namentlich bei hohen Temperaturen außerordentlich sinkt. Natürlich kommt es hier wieder darauf an, daß die Retorten in den Ofen sachgemäß eingebaut und richtig gleichmäßig beheizt werden. Ein großer Fortschritt liegt in der richtigen Beheizung durch Generatorgas von außen. Hier ist streng darauf zu achten, daß die Verbrennungsgase nicht Luft oder freien Sauerstoff enthalten, die durch Undichtheiten eintreten können. Durch Fortlassen der äußeren Schutzschicht der Retorten wird der Wärmedurchgang um etwa 80–90° erhöht, wodurch an aufzuwendender Wärme außerordentlich gespart werden kann. Die gewöhnliche Lebensdauer einer solchen Retorte ist erfahrungsgemäß 3 bis allerhöchstens 14 Monate; jedoch übernimmt keine Eisengießerei irgend welche Garantien für eine bestimmte Lebensdauer. Es ist unzweckmäßig, eine einmal aufgeheizte Retorte abzukühlen, um sie später wieder aufzuheizen, da sie dadurch bald unbrauchbar wird. Angaben über eine Haltbarkeitsdauer von 22 und 25 Monaten sind unzutreffend. Ein solcher Fall kann nur einmal eine zufällige Ausnahme bilden, oder die Retorte selbst ist mehrere Monate nie entsprechend erhitzt worden.

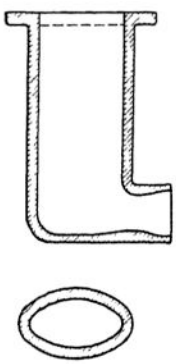


Abb. 159. Gußeiserne Retorte.

Auf Grund eingehender Versuche im Fabrikationsbetriebe ist die Haltbarkeit des gußeisernen Retortenmaterials durch geringe Zusätze von *Wo, Mo, V, Nt, Cr* u. s. w. bedeutend erhöht worden, so daß man auch die Wandungen selbst bedeutend schwächer konstruieren kann. Die allgemeine Wirtschaftlichkeit und Vorteile werden aber wieder durch den bedeutend höheren Anschaffungspreis solcher Retorten aufgehoben, und ihre wenig verlängerte Lebensdauer steht in keinem Verhältnis zu dem um etwa 100% teureren Anschaffungspreis. Nach dem *D. R. P.* 433588 von Zahn & Co., Berlin soll die Haltbarkeit der Retorten dadurch erhöht werden, daß man ihre Form so umändert, daß der elliptische Querschnitt sich nach unten erweitert und dadurch auch die Heizfläche zum Verdampfen des in die Retorte eingeführten, flüssigen Schwefels vergrößert. Durch im Boden eingegossene Rippen oder entsprechende technische Mittel sollte die Heizfläche der Retorten noch weiter vergrößert werden. Dieses Verfahren dürfte sich wohl kaum bewährt haben, da sich zwischen den Rippen leicht die Verunreinigungen aus Holzkohle und Schwefel, wie Sand u. s. w., festsetzen und festbrennen, so daß die ganze untere Retorte durch die isolierende Wirkung dieser Schicht überhaupt nicht mehr gleichmäßig und dauernd auf Reaktionstemperatur gehalten werden kann.

Holzkohle. Man verwendet meist Buchenholzkohle. Ihre Einführung in die Retorten geschieht meistens von oben her, nachdem sie möglichst ausgetrocknet wurde. Vielfach wurde die Holzkohle auch bei Temperaturen von 200–300° ausgeglüht. Die sachgemäße Vortrocknung feuchter oder gar naß gewordener Holzkohle ist in geeigneten Retorten (vgl. Abb. 160) unter Luftabschluß und Ausnutzung der abziehenden Ofengase oder nach dem *D. R. P.* 450178 von H. Schulz in den Wandungen des Ofens (vgl. Abb. 162) bei Nutzbarmachung der abstrahlenden Wärme der Wandungen durchzuführen.

Bei der Herstellung von CS_2 in Schachtöfen empfiehlt *Griesheim* (*D. R. P.* 453504), die kohlenstoffhaltige Substanz oder Holzkohle auf 1000–1200° zu glühen, um sie vollkommen zu entgasen und sie in hochglühendem Zustande unter Luftabschluß dem Ofen zuzuführen. Es ist hier in

Erwägung zu ziehen, wieviel Feuchtigkeit noch in einer über 500° ausgeglühten Holzkohle enthalten ist und wieweit ein Ausglühen der Holzkohle bei 1100° auf die Rentabilität der Fabrikation nach diesem Verfahren drückt, wobei namentlich zu bedenken ist, daß der Wärmeaufwand bis 1100° bedeutend über der Reaktionstemperatur von etwa 850° liegt. Eine absolute Verhinderung der Bildung von Schwefelwasserstoff wird auch nicht durch die über 1100° erhitzte Kohle erzielt werden, umsoweniger, da auch ausgeglühte Holzkohle Wasserstoff gebunden enthält und auch im Schwefel etwa 0,1 – 0,8% H_2O vorhanden sind.

Bei älteren Anlagen wird die Retorte durch MORTON-Verschluß (Bd. **VII**, 323, Abb. 162) luftdicht abgeschlossen, wobei das Ausströmen von Gasen und bedeutende Wärmeverluste nicht zu vermeiden sind. Besser bewährt hat sich der THYSSENsche Hochofenverschluß sowie die in dem *D. R. P.* 450178 von H. SCHULZ angegebene Vorrichtung. Danach wird die Holzkohle in besonderen Behältern ausgeglüht; diese werden dann mit Inhalt auf den Füllschacht der Retorte aufgesetzt (vgl. auch Abb. 160, 162), so daß der Reaktionsraum nach außen hin stets luftdicht abgeschlossen bleibt.

Die Vorteile dieser Verfahren sind außerordentlich wichtig, zumal die früheren Methoden, die Holzkohle direkt in die Retorte nach dem Öffnen der Verschlußklappen einzufüllen, zu schweren Betriebsstörungen geführt haben. Beim Öffnen der Verschlußklappen strömten sofort giftige Schwefelkohlenstoffgase mit angesammelten Nebengasen aus, die für den beschäftigten Arbeiter sehr gesundheitsschädlich wirkten. Kommt man mit der getrockneten, abgekühlten Holzkohle dem Schacht näher, so entzünden sich diese heißen Gase, und es schlägt eine mehrere Meter hohe Feuersäule aus der Retorte heraus, wodurch beträchtliche Wärmemengen verlorengehen und der an der Verschlußmündung der Retorte stehende Arbeiter gefährdet wird. Durch das früher gebräuchliche Einschütten der Holzkohle wird ferner stets Luft mitgerissen, wodurch Gasexplosionen in der Retorte ermöglicht werden. Diese Übelstände machten im Fabrikationsbetriebe am meisten Sorge.

Einführung des Schwefels. Im allgemeinen führt man bei der betriebsmäßigen Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs die Schwefeldämpfe vom unteren Teil der Retorte der erhitzten Holzkohle entgegen (Abb. 160), um den gebildeten Schwefelkohlenstoffdampf vom Retortenkopf zur Kondensation abzuleiten. Hierzu ist ein bestimmter Weg erforderlich, der lang genug ist, damit der Schwefel und die Holzkohle bei der Reaktionstemperatur von 900° genügend Zeit haben, sich zu CS_2 umzusetzen. Die Retorte muß daher immer eine bestimmte Höhe haben, etwa 2,5 bis 3,5 *m*, die nicht günstig für die Stabilität der Retorte selbst ist; denn durch ihr Eigengewicht sinkt sie bei der vorgenannten Temperatur zusammen.

Nach dem *D. R. P.* 438037 von H. SCHULZ werden die Schwefeldämpfe gezwungen, in einer Retorte den 2fachen Weg zurückzulegen, ehe die gebildeten Schwefelkohlenstoffgase zur Verflüssigung abgezogen werden. Abgesehen davon, daß die Retorte, die 2 getrennte Abteilungen bildet, bedeutend stabiler und widerstandsfähiger ist, müssen auch gleichzeitig die bereits auf dem ersten Wege gebildeten Schwefelkohlenstoffgase durch eine zweite glühende Kohlenschicht streichen, wodurch sie gleichzeitig von mechanischen Verunreinigungen und auch von gebildeten Nebengasen gereinigt werden (vgl. Abb. 162). Außerdem aber werden die im Schwefelkohlenstoff enthaltenen Verunreinigungen, wie H_2S, CO, COS u. s. w., in der heißen Kohlenschicht zersetzt, so daß eine Explosion aus diesen Gasen in der Retorte nicht mehr entstehen kann. COS zerfällt in $CO + S$ und Kohlenoxyd reagiert nach der Gleichung: $2\,CO + 2\,S = CS_2 + CO_2$, Zersetzungen, die zugunsten der Schwefelkohlenstoffbildung stattfinden. Um ferner den Zutritt von Luft zu verhindern, erfolgt die Ableitung der Gase derart, daß im Ofen immer ein geringer Überdruck herrscht.

Nach dem *E. P.* 237716 der *I. G.* soll angeblich die Apparatur für die Einführung des Schwefels dadurch verbessert werden, daß man den Schwefel in einer vom Reaktionsraum völlig getrennten, stark beheizten Vorrichtung verdampft, ihn einer möglichst weitgehenden Überhitzung unterwirft und dann erst in den mit Kohlen gefüllten und auf Reaktionstemperatur erhitzten Reaktionsraum eintreten läßt. Durch

die bei der Schwefelkohlenstoffbildung freiwerdende Wärme soll die Reaktionstemperatur in der Retorte selbst ohne weiteren Wärmeverbrauch aufrechterhalten werden. Hierdurch soll eine höhere Ausbeute, vor allem aber eine bedeutende

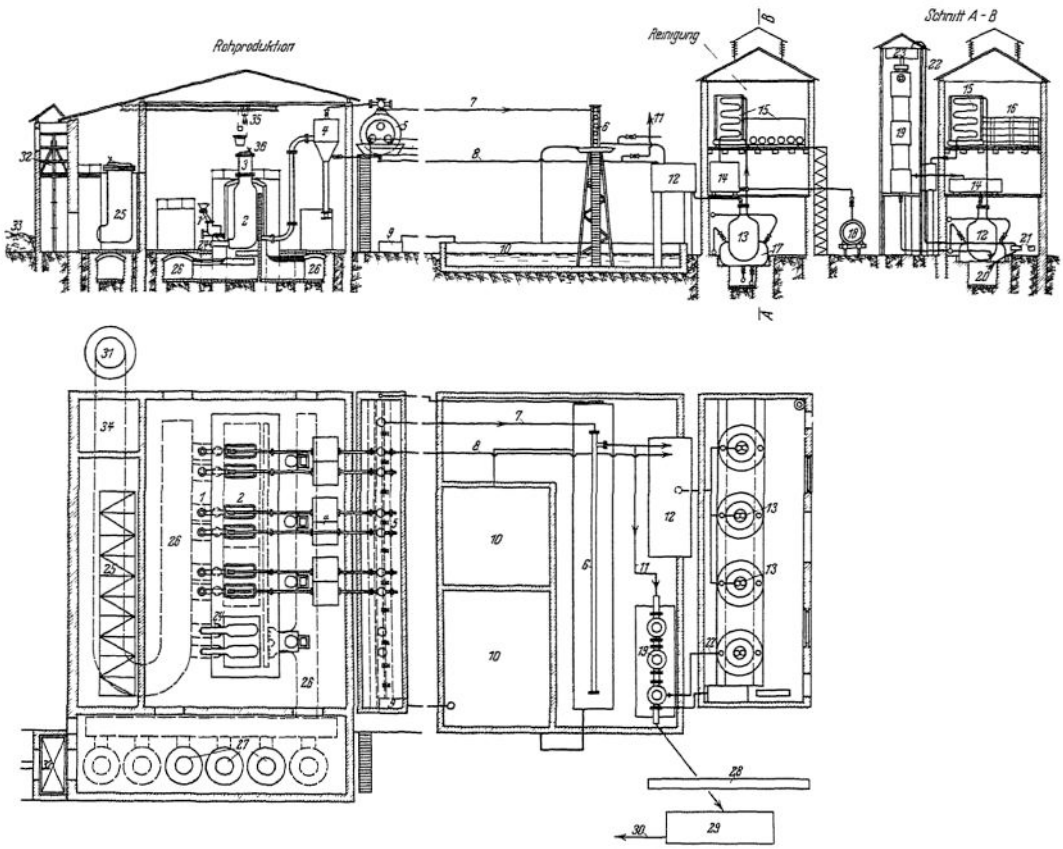


Abb. 160. Schwefelkohlenstoffanlage nach dem Retortenverfahren mit Generatorgasbeheizung von H. SCHULZ, Berlin.

1 Schwefeleinfüllvorrichtung;
2 gußeiserne Retorte;
3 Retorteneinfüllvorrichtung;
4 Schwefelabscheider für übersublimierten Schwefel;
5 CS_2-Verflüssigung;
6 Luft-Wasser-Röhrenkühler;
7 Rohrleitung für noch nicht verflüssigten gasförmigen CS_2;
8 Ableitung für flüssigen CS_2;
9 Pumpe für Kühlwasser;
10 Abwasserbassin (Wasserklärbassin);
11 Abführung nicht kondensierbarer Gase und Nebengase zur Ölabsorptionsanlage *19* oder zur Schwefelwiedergewinnungsanlage *29*;
12 Sammelbassin für flüssigen Rohschwefelkohlenstoff;
13 Reinigungs-, Destillationsblasen;
14 Bassin für gereinigten CS_2;
15 Röhren- und Tauchkondensatoren;
16 Reservekühler;
17 Dampfzuführung und Dampfkondenstopf;
18 Tankwagen für fertigen CS_2;
19 Berieselungsturm aus Steinzeug oder Eisen;
20 Öltiefbehälter;
21 Ölpumpe;
22 Ölleitung;
23 Ölhochbehälter;
24 Retortenreinigungsstutzen und Schwefeleinführungsstutzen;
25 Holzkohlenausglühretorte;
26 Generatorgaskanal;
27 Generatoren zur Erzeugung von Generatorgas für Stein-, Braunkohle oder Koks;
28 Massivmauer für Feuer- und Explosionsschutz, die die gesamte Schwefelkohlenstoffanlage von der Schwefelwiedergewinnungsanlage trennt;
29 Schwefelwiedergewinnungsanlage;
30 Ableitung zum Schornstein;
31 Schornstein.
32 Aufzug;
33 Kohlenlager;
34 Instrumentenraum.

Kohlenersparnis erzielt werden; aber die Apparaturen, in denen der Schwefel bis zur Reaktionstemperatur und noch weiter darüber überhitzt werden soll, werden sehr angegriffen.

In der Abb. 160 ist eine Anlage zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff nach dem Retortenverfahren mit Generatorgasbeheizung von H. SCHULZ, Berlin,

dargestellt. Der Schwefel wird, wenn wegen starker Verunreinigungen erforderlich, in einer in der Abbildung nicht dargestellten Schmelzanlage geschmolzen und nach dem Erkalten in einer Brechmühle zerkleinert. Durch die Füllvorrichtung *1*, die in den Ofen eingebaut ist, gelangt er in den unteren Teil der Retorte *2*. Die Holzkohle wird in den Retorten *25* ausgeglüht und durch die Füllvorrichtung *3* in die Retorte *2* eingefüllt. Im Abscheider *4* scheidet sich der übersublimierte Schwefel ab. Der CS_2 wird im Kühler *5*, der mit Wasser berieselt wird, verflüssigt; der nichtkondensierte Anteil wird im Kühlturm *6* kondensiert, und die gasförmigen Bestandteile, wie H_2S, CO_2, COS und etwas CS_2, gehen durch die Leitung *11* zu einem CLAUS-Ofen *29* (Bd. **IX**, 221, Abb. 137), wo sie zu S verbrannt werden[1]. Meist werden sie aber durch die Türme *19* geleitet, die mit Füllkörpern von großer Oberfläche, wie z. B. RASCHIG-Ringen (Bd. **V**, 439), gefüllt sind und aus dem Ölbehälter *23* mit Anthracenöl berieselt werden. Das Öl wäscht den CS_2 aus und wird dann in einer der Blasen *13* vom CS_2 durch Destillation getrennt, um darauf wieder nach *23* gepumpt zu werden.

Der im Sammelbehälter *12* befindliche rohe CS_2 wird in den Blasen *13*, die durch das Dampfbad *17* geheizt werden, destilliert; das Destillat, in Röhren- und Tauchkühlern *15* kondensiert, gelangt in das Bassin *14* und von da in den Tankwagen *18*.

Der allerwichtigste Teil ist der Retortenofen selbst, der durch Generatoren *27*, die ev. auch außerhalb des Gebäudes liegen können, beheizt wird. Schlechte Beheizungen halten nicht dauernd gleichmäßige Reaktionstemperaturen an bestimmten Teilen der Retorte, so daß diese durch falsche innere Spannungen bald dem Verschleiß unterliegen. Die Retorten können aber auch von außen durch sauerstoffhaltige Verbrennungsgase durch Abschottern von verbranntem Eisen leiden, wenn nicht schon bei Erbauung auf eine absolute Dichtheit der Ofenwandungen besonderer Wert gelegt wird. Verluste treten aber auch auf durch:

1. Aufheizung größerer Mengen Schamottematerial und Ziegelmauerwerk von Generator, Ofen und zugehörigen Kanälen;
2. Generatorabbrand;
3. Wärmeabstrahlungsverluste bis zur eigentlichen Reaktionszone; da die Beheizung dieser von außen nach innen erfolgt, sind diese Verluste bedeutend;
4. Abbrand der Holzkohle im Reaktionsraum;
5. Wärmeverluste durch nicht ausnutzbare Feuergase, eine Folge der zur Erzeugung des Schornsteinzugs erforderlichen Wärme; diese Verluste können durch sachgemäße Anwendung einer schmiedeeisernen Ekonomiseranlage zum Teil aufgehoben werden.

Das Verhältnis von aufgewandter Wärme zur theoretischen Reaktionswärme ist erfahrungsgemäß 1 : 10, so daß man durchschnittlich für ein bestimmtes Quantum Schwefelkohlenstoff ein gleiches Gewichtsquantum Heizmaterialien von hohem Wärmegehalt (etwa 6000—7000 *W. E.*) benötigt.

Der gasförmige Schwefelkohlenstoff wird in weiten Rohren aus den Retorten abgeleitet, in denen schon eine ganz beträchtliche Abkühlung erfolgt, und in eine Verflüssigungsanlage geführt. Da sich nicht sämtlicher Schwefelkohlenstoff unter gleichen Bedingungen kondensiert, wird die Verflüssigung stufenweise durch Außenkühlung mit zirkulierendem Wasser vorgenommen. Man braucht dem gasförmigen Schwefelkohlenstoff nicht viel Wärme zu entziehen. Das Zusammenbringen des nicht kondensierten Schwefelkohlenstoffs direkt mit Wasser ist nicht vorteilhaft, da durch Umsetzung des heißen CS_2-Gases mit Wasser sich auch Schwefelwasserstoff bildet, der unbedingt aus dem Produkt, auch wenn es für die Vertilgung von Ungeziefer oder Traubenschädlingen verwandt wird, entfernt werden muß.

Sämtliche Kondensate werden in ein Sammelbassin, welches mit Wasser kühlbar ist, geleitet; hier stehen sie der Reinigungsanlage zur Verfügung. Der Rohschwefelkohlenstoff enthält etwa 12—15% freien S gelöst, ebenso Nebenprodukte

[1] Man kann sie auch durch eine Mischung von Abfall-Natronlauge (aus der Viscose-Kunstseide, Bd. **VII**, 58) und Kalk leiten und den H_2S auf Natriumsulfhydrat (Hestasulfid, Bd. **V**, 623) verarbeiten.

(Zweifachschwefelkohlenstoff, Oxysulfide, Schwefelwasserstoff und fein verteilte Kohle). Diese gelbliche, meist trübe, Ekel und Brechen erregende Flüssigkeit muß zur Gewinnung des reinen Produktes einer Raffination unterworfen werden.

Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes erfolgt ohne jegliche Zusätze von Chemikalien in eigens konstruierten Destillationsblasen, die parallel oder hintereinander geschaltet sind und mit Dampf oder heißem Wasser beheizt werden. Der Schwefelkohlenstoff erfordert für die Rektifikation einen außerordentlich geringen Aufwand an Wärme, da er schon bei 46° siedet. Es kommt also gar nicht darauf an, daß die Rektifikation kontinuierlich betrieben wird, sondern es ist zweckmäßiger, sie nach Destillation eines bestimmten Quantums zu unterbrechen, damit die Rektifikationsanlagen wieder gereinigt werden können. Hierfür ist es zweckmäßig, wenn man immer ein Reserveaggregat zur Verfügung hat. Auch kontinuierlich arbeitende Apparaturen müssen gelegentlich stillgelegt und gereinigt werden, was eben mit der Beschaffenheit des Rohschwefelkohlenstoffs zusammenhängt. Die fraktionierte Destillation in den einfachsten, aber sicheren Apparaturen geht in wenigen Stunden (z. B. 3000 *kg* zweimal destilliert in 3—4^h) in außerordentlich ruhiger Weise vor sich, wobei schließlich nur darauf geachtet zu werden braucht, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt und etwa dadurch eine höhere Dampfspannung im Aggregat entsteht. Der abgeschiedene Schwefel wird in einem heizbaren Hahn am unteren Teile jeder Reinigungsvorrichtung geschmolzen und abgelassen. Es ist hauptsächlich dafür Sorge zu tragen, daß im Reinigungsaggregat keinerlei Flanschundichtheiten vorkommen und von vornherein jede Möglichkeit ausgeschaltet wird, daß etwa flüssiger Schwefelkohlenstoff auf erhitzte Eisenteile oder Leitungen fließt, der sich sofort entzünden würde. Meist genügt eine ein- bis zweimalige Rektifikation des Rohschwefelkohlenstoffs, um ein für die Kunstseidefabrikation genügend reines Produkt zu erhalten.

Neuerdings wurden kontinuierlich arbeitende Rektifizierapparate (*I. G.*, *D. R. P.* 436998, 439766) vorgeschlagen, wobei der H_2S als Gas zuerst abgeschieden und der gelöste *S* kontinuierlich entfernt wird. Für die chemische Reinigung sind zahlreiche Vorschläge gemacht, die im Buch von KAUTSCH (s. Literatur) zusammengestellt sind. Gute Resultate werden durch Schütteln mit *Hg* oder vorsichtige Destillation unter Zusatz von Olivenöl erzielt. Auch Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung führt zum Ziel, jedoch dürfen hiermit nur jeweils sehr kleine Mengen vorsichtig verarbeitet werden.

Elektrisch beheizte Schwefelkohlenstofföfen. Diese unterscheiden sich von den Retortenöfen dadurch, daß die Heizung in das Innere des Apparates verlegt ist. Die teuren, von außen beheizten, gußeisernen Retorten fallen weg und damit auch die großen Wärmeverluste. Die Umsetzung kann in elektrischen Hochöfen erfolgen unter Verwendung von Lichtbogenheizung (Verfahren von TAYLOR) oder mittels Widerstandserhitzung (Verfahren der *I. G.*). H. SCHULZ verwendet Kammeröfen mit eingebauten Heizwiderständen.

Verfahren von TAYLOR. TAYLOR nimmt das Erhitzen der Holzkohle in einem elektrischen Ofen vor, dessen Konstruktion aus Abb. 161 ersichtlich ist. Der 12,5 *m* hohe Ofen besteht aus dem eigentlichen Arbeitsraum oder Herd *C* von 4,88 *m* Durchmesser, dem Schacht *d* von 2,5 *m* Durchmesser und dem Dom *e* von 1,75 *m* Durchmesser. Er ist aus feuerfesten Steinen aufgemauert und von einem starken Eisenmantel *f* umgeben. Stromzuführung erfolgt durch die 4 Elektroden *i*, *k*, *l*, *m*, die in den Schacht durch besondere Verschlußplatten und Stopfbüchsen *4* geführt und gegen den Eisenmantel *f* mit Asbest und Glimmer isoliert sind. Das Innere des Ofenraums ist von mehreren Ringkanälen *r*, *s*, *t*, *u* umgeben, die durch die Öffnungen *6* und *7* mit dem Ofenraum in Verbindung stehen. Durch die Trichter *w* und *x* werden diese Kanäle mit Schwefel gefüllt, so daß ein großer Teil der strahlenden Wärme zum Schmelzen des Schwefels nutzbar gemacht wird. Um die Enden der Elektroden vor allzu starker Hitze zu bewahren, sind besondere Kanäle *v* vorgesehen,

welche durch die Trichter *y* ebenfalls mit Schwefel gefüllt werden. Dieser nimmt Wärme auf und läuft geschmolzen direkt in den Arbeitsraum hinein. Die Versorgung der Elektroden mit Bruchstücken von Bogenlichtkohle, welche durch die isolierten Rohre *n* und die Kanäle *o* zugeführt werden, gestattet, die Lebensdauer der teuren Elektroden wesentlich zu verlängern. Durch den Strom wird diese stückige Widerstandsmasse auf hohe Temperatur erhitzt und teilt, mit Schwefel selbst nur langsam reagierend, die gebildete Wärme der darüber liegenden, leicht reagierenden Holzkohle mit, mit welcher der ganze Ofenquerschnitt durch *q* beschickt und stets gefüllt gehalten wird. Die heißen Schwefelkohlenstoffdämpfe steigen empor, werden durch das Ansatzrohr *z* abgeleitet und in Kühlern verdichtet. Die Regulierung des Ofens geschieht in einfacher Weise teils durch Variieren der zugefügten Menge Widerstandsmaterial, teils durch den geschmolzenen Schwefel, der bei zu starker Erhitzung

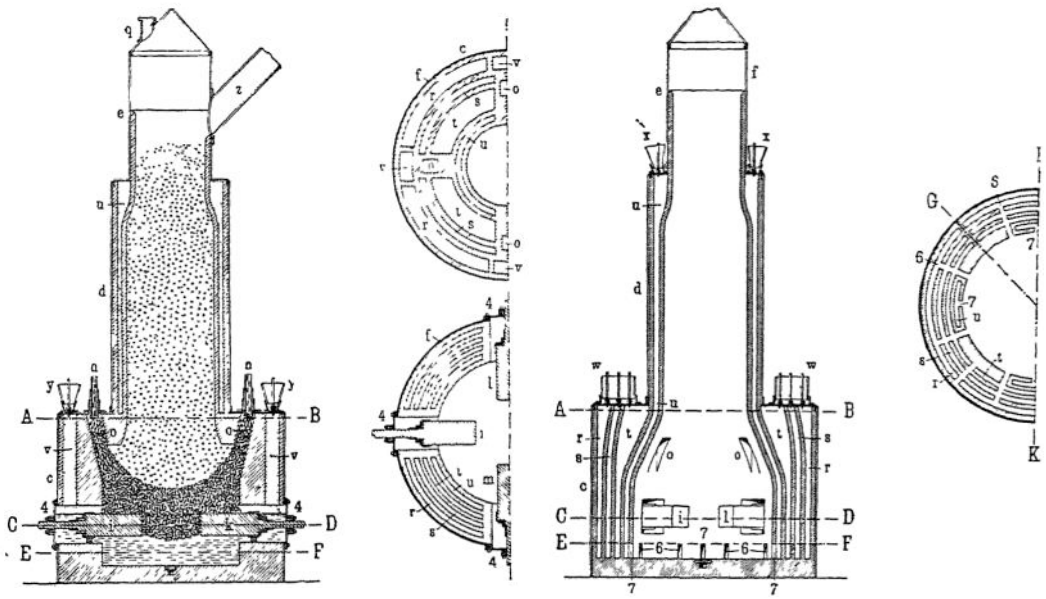


Abb. 161. Schwefelkohlenstoffofen nach TAYLOR.

in größeren Massen schmilzt, flüssig im Ofenherd emporsteigt, die Elektroden teilweise bedeckt und als Nichtleiter den Stromdurchgang hindert und damit die Temperatur herabsetzt. HABER (*Ztschr. Elektrochem.* **9**, 399 [1903]) hat die Anlage studiert und ausführlich dargelegt, daß der Betrieb trotz der großen Dimensionen des Ofens keine Gefahren mit sich bringt. Es ist keine Seltenheit, daß ein Ofen 14—17 Monate ununterbrochen in Betrieb gehalten werden kann. Die Tagesproduktion beträgt etwa $4^1/_2$ *t* Schwefelkohlenstoff, kann aber leicht auf 11 *t* gesteigert werden (E. R. TAYLOR, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **1**, 115 [1902]; **2**, 185 [1902]; *Ztschr. Elektrochem.* **9**, 679 [1903]; *D. R. P.* 150826, 150980, 162629, 172167; *Journ. Engin. Chem.* **4**, 557 [1912]; *A. P.* 688364, 702117, 706128, 805501, 805502, 871971; F. HILLER in P. ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. I, 218, Braunschweig 1910).

Der Ofen soll in Amerika noch in Benutzung sein, dürfte aber bei seinem hohen Stromverbrauch für Europa kaum in Frage kommen. Während bei dem TAYLOR-Ofen nur eine Beheizung des Bodens mittels Lichtbogens erfolgt und der obere Teil als Kühler ausgebildet ist, benutzt *Griesheim* bzw. die *I. G.* in ihren *D. R. P.* 383416, 439694, 453504 den ganzen Schacht als Heizstelle. Dies wird dadurch erreicht, daß mittels einer Bodenelektrode und einer im Schacht angeordneten beweglichen Elektrode eine Kohlensäule von einigen *m* Höhe auf die Reaktions-

temperatur aufgeheizt wird. Nach den Angaben der *I. G.* (s. KAUSCH, S. 118) sollen für 100 *kg* CS_2 96 *kg S*, 22–25 *kg* Holzkohle und 140 *kWh* verbraucht werden.

Öfen von H. SCHULZ. Abweichend von diesen Verfahren verfährt H. SCHULZ (*D. R. P.* 407 656), indem er die Reaktionskohle getrennt und unabhängig von der Widerstandsbeheizung auf die erforderliche Reaktionstemperatur durch eingebaute

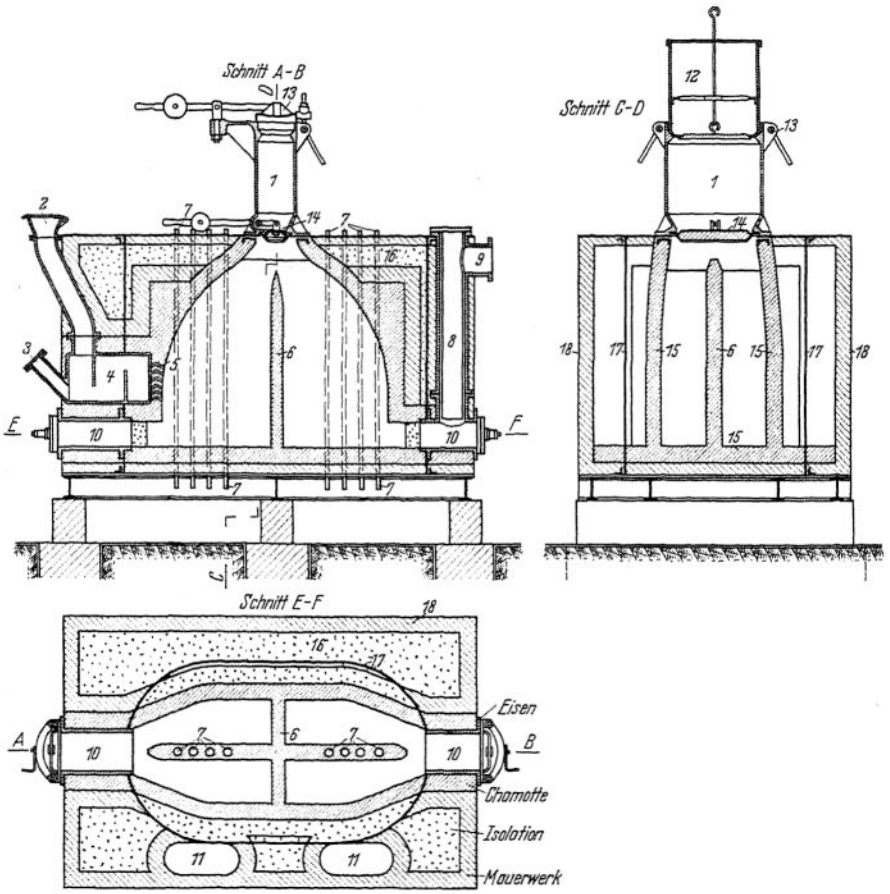


Abb. 162. Elektrisch beheizter Kammerofen, Bauart H. SCHULZ der Firma M. R. SCHULZ, G. M. B. H., Berlin.

1 Holzkohleneinfüllvorrichtung;
2 Schwefeleintüllung;
3 Reinigungsstutzen für den Schwefelschmelzer und Vergaser;
4 Schwefelschmelzkasten;
5 Schwefelvergaser und Überhitzer;
6 Trennungswand im Reaktionsraum;
7 auswechselbare, elektrische Heizkörper;
8 Schwefelkohlenstoffgasabführung, auswechselbares Rohrsystem;
9 Abführungsstutzen für CS_2-Gas zur Verflüssigungsanlage;
10 Reinigungsstutzen für die Reaktionskammern;
11 Holzkohlenaustrocknungsvorrichtung;
12 Holzkohlenbehälter zum Einfüllen der Holzkohlen, die direkt ohne Umfüllen mit Behälter in der Holzkohlentrocknungsvorrichtung *11* ausgeglüht werden;
13 luftdicht verschließbare Klappe;
14 luftdicht verschließbare Innenklappe aus Schamottematerial;
15 Innenauskleidung aus bester Schamotte, die nicht durch überhitzte Schwefeldämpfe angegriffen wird, auswechselbar;
16 Isolation gegen Wärmeabstrahlung;
17 Eisenblechmantel;
18 Ausmauerung mit gewöhnlichen Mauersteinen.

Die Reaktionstemperatur wird durch Thermostaten selbsttätig reguliert. Temperaturmessungen geschehen mit LE-CHATELIER-Elementen und werden mittels selbsttätigen Registrierapparats aufgezeichnet.

Heizkörper bringt. Diese Anordnung gestattet, die Reaktionstemperatur mit einer kleinen Toleranz stetig einzuhalten und auch die Heizkörper leicht auszuwechseln. Die Stromausnutzung beträgt 65–80%. In Abb. 162 ist ein elektrisch beheizter Kammerofen, Bauart H. SCHULZ, dargestellt, aus der auch die Beschickungsvorrichtung der Holzkohle und die Zufuhr des *S* gut ersichtlich sind.

Die Holzkohle wird in den Kübeln *12* in den im elektrischen Ofen eingebauten Vorrichtungen *11* getrocknet. Der Ofen ist mittels der Innenklappe *14* verschlossen; beim Füllen wird die Klappe *13* geöffnet, der Behälter *12* aufgesetzt und in die Einfüllvorrichtung *1* entleert; nach dem Entfernen des Kübels *12* wird die Klappe *13* geschlossen und *14* geöffnet, wodurch die Kohle aus *1* in den Ofen nachrutscht. Der Schwefel wird bei *2* aufgegeben und im Schwefelschmelzkasten *4* geschmolzen. Der Kasten ist im Mauerwerk eingebaut; durch die strahlende Wärme der Heizkörper *7* verdampft der *S* im Vergaser *5*, und die Dämpfe streichen, gezwungen durch die Trennungswand, von unten nach oben und von da wieder nach unten durch die auf etwa 950° erhitzte Holzkohle. Durch diesen langen Weg wird nicht nur eine völlige Ausnutzung des *S* erzielt, sondern auch H_2S, *COS* zersetzt und in *S* verwandelt. Der gebildete CS_2 geht durch das Abführungsrohr *8* und den Stutzen *9* nach der Kondensation. Die Aschenbestandteile können durch den Reinigungsstutzen *10* entfernt werden. Die Heizkörper *7* sind leicht auswechselbar. Der Stromverbrauch beträgt etwa 900 *kWh* je 1 *t* CS_2.

Vorschläge. Von den zahlreichen Vorschlägen (vgl. KAUSCH, S. 103 ff.), CS_2 aus anderen Rohmaterialien als *S* und Holzkohle herzustellen, hat keiner technische Bedeutung erlangt.

KOMLOS (*E. P.* 265 994) will aus Acetylen und *S* bei 380–500° CS_2 herstellen: $C_2H_2 + 5\,S = 2\,CS_2 + H_2S$. A. WALTER (*D. R. P.* 306 220) läßt H_2S auf hocherhitzte Kohle einwirken, $2\,H_2S + C = CS_2 + H_2$. Die *BASF* (*D. R. P.* 413 718) zersetzt *COS* bei über 300° in Gegenwart von Katalysatoren: $2\,COS \rightleftarrows CO_2 + CS_2$ (vgl. auch A. STOCK, *B.* **57**, 119). Die von BERTHELOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **96**, 299) angegebene Bildung von CS_2 aus SO_2 und *C* verläuft nach RASSOW und HOFFMANN (*Journ. prakt. Chem.* **104**, 207) wie folgt: $2\,SO_2 + 5\,C = CS_2 + 4\,CO$, verbraucht also sehr große Mengen von *C*. Nach ZAWADZKI und Mitarbeitern sollen beim Überleiten von *CO* über Gips bei 900° quantitativ CS_2 und CO_2 entstehen (Przemysl Chem. **5**, 225 [1921]). Schwefelkohlenstoff entsteht auch durch Erhitzen von Ammoniumrhodanid (Bd. **III**, 501).

Umgang mit CS_2. Die Aufbewahrung des reinen Schwefelkohlenstoffs geschieht in großen eisernen Kesseln, die nur durch eine Schicht Wasser, aber nicht durch festverschraubbare Deckel verschlossen sind. Da der CS_2 in Wasser wenig löslich und seine Dichte 1,270 bei 20° ist, so kann er ohne jede Gefahr der Explosion und der Entzündung unter einer Wasserschicht offen im Kessel aufbewahrt weden. Der Versand geschah früher in eisernen Fässern von etwa 500 *kg* Inhalt; diese dürfen nur zu $^6/_8$ des Inhalts mit CS_2 gefüllt werden, darüber mit einer Wasserschicht von etwa $^1/_8$. Heute sind geeignete Tankwagen für den Eisenbahntransport zugelassen. Geleerte Fässer, die vom Abnehmer zurückgesandt werden, müssen immer noch etwas Wasser enthalten. Das Öffnen derselben muß außerordentlich vorsichtig geschehen; die Nippel dürfen nur unter Schutzmaßnahmen geöffnet werden; denn es kommt vor, daß sie im Gewinde des Fasses festgerostet sind. In solchen Fällen darf das Öffnen nur unter Wasser geschehen, da sonst beim Schlagen mit eisernen Instrumenten leicht Funken entstehen können, durch welche die im Faß vorhandenen Schwefelkohlenstoffdämpfe, die namentlich im Sommer Dampfspannungen im Faß hervorrufen, leicht explodieren können. Recht mühsam ist der Transport von CS_2 in den Tropen, z. B. den Kordilleren in Südamerika, wo er teilweise durch Packesel in hohe Gebirgsgegenden geschafft werden muß. Es werden 1–2-*kg*-Kästen aus verzinktem Eisenblech sorgfältig verlötet, mit Isolationsmitteln umgeben und in kleine Kistchen verpackt.

Da Schwefelkohlenstoff in sehr hohem Grade elektrisch erregbar ist, so ist von den Gewerbeaufsichtsbehörden folgendes vorgeschrieben: „Lagerbehälter, Apparate, Rohre, Trichter, mit denen CS_2 in Berührung kommt, sind aus Metall zu wählen und mit einer zuverlässigen Kupfererdung zu versehen. Nur in solchen Fällen, wo mit einer zuverlässigen Erdung nicht zu rechnen ist (wie beim Abfüllen kleiner Mengen in Laboratorien, Apotheken, Drogerien), ist an Stelle des mangelhaft geerdeten Metalltrichters ein Trichter aus Glas, Porzellan oder Steinzeug zu verwenden."

Unter jedem Schwefelkohlenstofflager oder Bassin, auch Destillationsblasen, müssen jeweils Behälter angeordnet sein, die so dimensioniert sind, daß der Inhalt des darüberstehenden Gefäßes von diesem zumindest aufgenommen werden kann. In dem Behälter muß sich immer eine Deckschicht von 20–30 *cm* Wasser befinden, damit auslaufender CS_2 nicht an der Luft verdunsten kann. Niemals darf CS_2 in den Erdboden laufen und darinnen versickern. Bei jedem Schwefelkohlenstoffbetrieb muß von vornherein und dauernd darauf geachtet werden, daß die umliegende Nachbarschaft und auch die im Betriebe beschäftigten Arbeiter und Beamten durch üble Schwefeldämpfe nicht belästigt werden. Es müssen sichere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, die teilweise über das geforderte Maß der Gewerbeaufsichtsbehörden hinausgehen. Es genügt daher nicht immer, daß die letzten Reste der schwefelhaltigen Abgase im CLAUS-Ofen auf elementaren Schwefel wieder verarbeitet werden, sondern es müssen auch alle sonstigen schwefelhaltigen Nebenprodukte ebenfalls absorbiert werden. Sehr oft werden die Abgase einfach zu SO_2 verbrannt und dann in den Schornstein geleitet. Jedoch dürfen nicht mehr als 0,05 *g* SO_2 je 1 m^3 Luft enthalten sein. – Diesen Bedingungen voll und ganz nachzukommen, ist vielfach außerordentlich schwierig.

Die Vorsichtsmaßregeln gegen Explosions- und Feuersgefahren sind so zu gestalten, daß bei Eintreten einer solchen der ganze Betrieb ausgeschaltet und sichergestellt werden kann.

Gestehungspreis. Erfahrungsgemäß werden je 1 *t* CS_2 doppelt rektifiziert benötigt: 950 bis 1025 *kg S* von 99 3%; 180–200 *kg* Buchenholzkohle; etwa 1050 *kg* Kohle von etwa 6000 *W. E.*; 1800 *kg* Dampf; 50 Arbeitsstunden bei kleinen Anlagen bis 1 *t* Tagesproduktion und 30 Arbeitsstunden bei größeren Anlagen. In Deutschland dürfte sich der Gestehungspreis inklusive Abschreibungen und Ersatz auf 165 – 210 M. je *t* stellen.

Analytisches. Die Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs, sich bei längerem Lagern zu zersetzen, bringt es mit sich, daß auch der reinste Schwefelkohlenstoff des Handels Spuren von Schwefel enthält.

Prüfung auf Reinheit (vgl. insbesondere E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 2. Aufl., 1912, S. 61 f.). Die Prüfung auf nichtflüchtige Verunreinigungen wird durch Verdunstenlassen von 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade und Wägung des Rückstandes vorgenommen. Handelssorten, die einen besonderen Anspruch auf Reinheit machen, sollen nur eine Spur Schwefel hinterlassen. Ferner dürfen solche Handelssorten beim Schütteln einer Probe von ungefähr 10 cm^3 mit Bleicarbonat letzteres nicht bräunen (Abwesenheit von Schwefelwasserstoff). Werden 2 cm^3 Schwefelkohlenstoff in einem trockenen Glase mit einem Tröpfchen blanken, metallischen Quecksilbers geschüttelt, so darf sich das letztere nicht mit einer dunklen, pulverigen Haut überziehen (Abwesenheit von fremden organischen Schwefelverbindungen bzw. von gelöstem Schwefel). Beim Schütteln von 10 cm^3 CS_2 mit 5 cm^3 Wasser darf die wässerige Lösung blaues Lackmuspapier weder röten noch entfarben (Abwesenheit von Schwefelsäure und schwefliger Säure). Besondere Kriterien der Reinheit sind Siedepunkt und spezifisches Gewicht. Farbe und Geruch der Handelsprobe sind stets zu berücksichtigen.

Der übliche Nachweis des Schwefelkohlenstoffs besteht in der Überführung des Schwefelkohlenstoffs in das Cuproxanthogenat. Man erwärmt die Probe mit alkoholischer Kalilauge, säuert mit Essigsäure an und verdünnt mit der gleichen Menge Wasser. Auf Zusatz von Kupfersulfatlösung entsteht dann entweder sofort ein gelber Niederschlag von Cuproxanthogenat oder vor diesem zunächst ein dunkler, braunschwarzer Niederschlag, der aus einem Gemenge von Thiocarbonaten des Kupfers, Schwefelkupfer, Kupfermercaptid und anderen Verbindungen bestehen soll.

Von größerer Wichtigkeit ist aber der Nachweis der Verbindung in Motorbetriebsstoffen, also in Handelsbenzolen und -benzinen und Gemischen dieser mit Alkohol u. s. w., weil das bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs entstehende Schwefeldioxyd die feineren Apparatenteile, Ventile, Zündkerzen u. s. w., korrodiert. Zum Nachweis verwendet man dann den bis 60° siedenden Vorlauf des Betriebsstoffs, nachdem man ev. wasserlösliche Bestandteile herausgewaschen hat. Außer den angegebenen Reaktionen dienen folgende zum Nachweis. Man stellt durch Zusatz von etwas alkoholischer Kalilauge Kaliumxanthogenat her und gibt dann alkoholische, ammoniakalische Nickelchloridlösung hinzu. Es tritt eine braunrote Färbung ein (FORMÁNEK, Benzin und Benzinersatzstoffe, 1918).

Einzelheiten über den Nachweis von Schwefelkohlenstoff s. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen. Die Chemische Analyse, Bd. XIX/XX, S. 645.

Verwendung. Während früher Schwefelkohlenstoff hauptsächlich zur Extraktion von Olivenöl (Sulfuröl, Bd. **V**, 236) diente, wird heute die Hauptmenge zur Gewinnung von Viscose benutzt, die auf Kunstseide (Bd. **VII**, 57) und Cellulosehydrat-Folien (Bd. **III**, 157) verarbeitet wird. Daneben werden beträchtliche Mengen zur Schädlingsbekämpfung (Bd. **IX**, 119) und zur Herstellung von Flotationsmitteln (Bd. **I**, 798) und xanthogensauren Salzen (s. d.) benutzt.

Wirtschaftliches[1]. Über die deutsche Schwefelkohlenstoffproduktion liegen keine Angaben vor; sie ist aber im Hinblick auf den Bedarf der Viscoseindustrie und der Schädlingsbekämpfung nicht unbeträchtlich.

Italien hat eine Produktionskapazität von 300 000 *dz*. Über 95% seiner Produktion werden im Inlande verwendet.

Italienische Schwefelkohlenstoffproduktion in *dz* und Außenhandel.

Jahr	Produktion	Ausfuhr	Einfuhr	Jahr	Produktion	Ausfuhr	Einfuhr
1925	96 500	2806	17 095	1928	156 600	6308	195
1926	111 400	7628	3 126	1929	137 630	5775	1 974
1927	119 000	1652	9	1930	.	3679	14

Rußland stellte bis vor kurzem in einer bereits vor dem Kriege bestehenden Anlage Schwefelkohlenstoff her. Seinen erheblich höheren Bedarf deckte es durch Einfuhr.

Russische Schwefelkohlenstoffproduktion und -einfuhr in *t*.

Jahr	Produktion	Einfuhr	Jahr	Produktionsprogramm
1912	370	.	1929/30	1500
1925/26	154	834	1930/31	2300
1926/27	165	851	1931/32	4000
1927/28	233	913	1932/33	4800
1928/29	.	1067		
1929/30	.	44		

Die spanische Produktion beträgt ungefähr 8000 *t* im Jahr.

Die Produktion der Tschechoslowakei wird auf 4000 *t* jährlich geschätzt.

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

Von den übrigen europäischen Ländern sind Produktionszahlen nicht bekannt; es folgen daher für die wichtigsten Produktions- und Verbrauchslander die Außenhandelszahlen.

Außenhandel mit Schwefelkohlenstoff in *dz*.

Jahr	Tschechoslowakei		Frankreich		Österreich	Ungarn	Schweiz	Griechenland
	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Einfuhr	Einfuhr	Einfuhr	Einfuhr
1925	16 429	1997	14 819	4 224	7222	8 895	14 977	9 320
1926	22 551	1244	6 991	8 319	7431	10 511	17 408	9 000
1927	19 463	1520	9 425	11 568	8583	2 806	20 864	8 850
1928	29 573	1693	14 574	18 690	9346	5 442	23 905	10 740
1929	26 859	1284	6 561	17 925	9021	3 046	23 448	9 320
1930	27 598	1658	12 006	14 987	7212	4 601	23 596	8 700

Die Vereinigten Staaten von Amerika haben seit 1923 ihre Produktion mehr als verdoppelt; sie betrug 30 Million. lbs. 1923, 46 Million. lbs. 1925, 50 Million lbs. 1927 und 71 Million. lbs. 1929. Die Produktion von 1927 lieferten 8 Betriebe. Die 1931 erstmalig ausgewiesene Ausfuhr betrug etwa 2 Million. lbs. Canada hatte 1925/26 einen Einfuhrbedarf von 0,57 Million. lbs.; er stieg in den letzten Jahren auf 1,7 Million. lbs. Die Einfuhr erfolgte fast vollständig aus den Vereinigten Staaten.

Argentinien deckt seinen Jahresbedarf von 1800 *t* aus eigener Produktion.

Brasilien stellt in 4 Anlagen etwa 900 *t* jährlich her.

Japan hat einen Jahresbedarf von etwas über 8000 *t*, der von 2 Betrieben gedeckt werden kann.

In Tunis stellen 2 Firmen Schwefelkohlenstoff her, die eine 150 *t*, die andere 200–400 *t* jährlich.

Literatur: O. KAUSCH, Der Schwefelkohlenstoff. Berlin 1929. *Hubert Schulz.*

Schwefelsäure, H_2SO_4, welche im wasserfreien Zustande allgemein als Monohydrat bezeichnet wird, ist eine farblose, wasserhelle, ölartige Flüssigkeit, die bei etwa 0° zu großen krystallinischen Blättern vom *Schmelzp.* 10,5° erstarrt. D^{15}_4 1,8384. Der Kp_{760} beginnt bei 290° und steigt auf 338°; bei diesen Temperaturen wird bereits eine Dissoziation in SO_3 und H_2O beobachtet. Im dampfförmigen Zustande ist die Schwefelsäure fast völlig in SO_3 und H_2O zerfallen, wie aus den Dampfdichtebestimmungen hervorgeht. Bei 440° wurde die Dampfdichte 1,74 gefunden; der völlige Zerfall hätte 1,693 bedingt. Die undissoziierte H_2SO_4 hat bei dieser Temperatur theoretisch die Dampfdichte 3,386.

Erhitzt man die Schwefelsäuredämpfe über 450°, so findet der Zerfall von SO_3 zu SO_2 entsprechend dem Gleichgewicht $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + {}^1/_2\, O_2$ statt (s. Kontaktschwefelsäure, S. 317), auf welches Verhalten CL. WINKLER seine historische Methode zur Gewinnung eines stöchiometrischen Gemisches von SO_2 und O für die Schwefelsäureanhydriddarstellung gegründet hat. Durch Elektrolyse wird *konz.* Schwefelsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen in Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff zerlegt. In verdünnter Schwefelsäure tritt nur eine Wasserzersetzung ein. Die Angaben über die Bildungswärme von H_2SO_4 sind nicht völlig übereinstimmend, eine kritische Zusammenstellung geben W. A. ROTH, R. GRAU und A. MEICHSNER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **193**, 169 [1930].

Nach diesen Autoren beträgt die Bildungswärme von:

SO_3	$[S]rh + 1\,{}^1/_2(O_2)$	+ 104,57 *kcal.*
H_2SO_4	$(SO_2) + {}^1/_2(O_2) + H_2O$	+ 54,88 „
H_2SO_4	$SO_3 + H_2O$	+ 21,22 „
$H_2SO_4 \cdot 5000\, H_2O$	$(SO_2) + {}^1/_2(O_2) + H_2O + aq.$	+ 74,84 „

Das Schwefelsäure-Monohydrat des Handels besitzt einen H_2SO_4-Gehalt von 97,8–99,0 %. Den höchsten Kp weist eine Schwefelsäure von 98,3 % H_2SO_4 mit 338° auf, eine Konzentration, die sich auch in weiteren physikalischen Eigenschaften von den anderen charakteristisch unterscheidet. Eine Übersicht über diese Verhältnisse sowie die Eigenschaften von Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen einschließlich der rauchenden, Schwefelsäureanhydrid enthaltenden Schwefelsäure (Oleum) gibt in anschaulicher Weise die Kurventabelle (Abb. 163) von KNIETSCH (*B.* **34**, 4089 [1901]). Daraus ist ersichtlich, daß bei der genannten Konzentration eine ganze Reihe von Eigenschaftsänderungen stattfindet. Die Siedepunktskurve bildet eine scharfe Spitze, die dadurch charakterisiert ist, daß links von ihr Wasser bzw. verdünnte Schwefelsäure so lange destilliert, bis die kritische Konzentration von

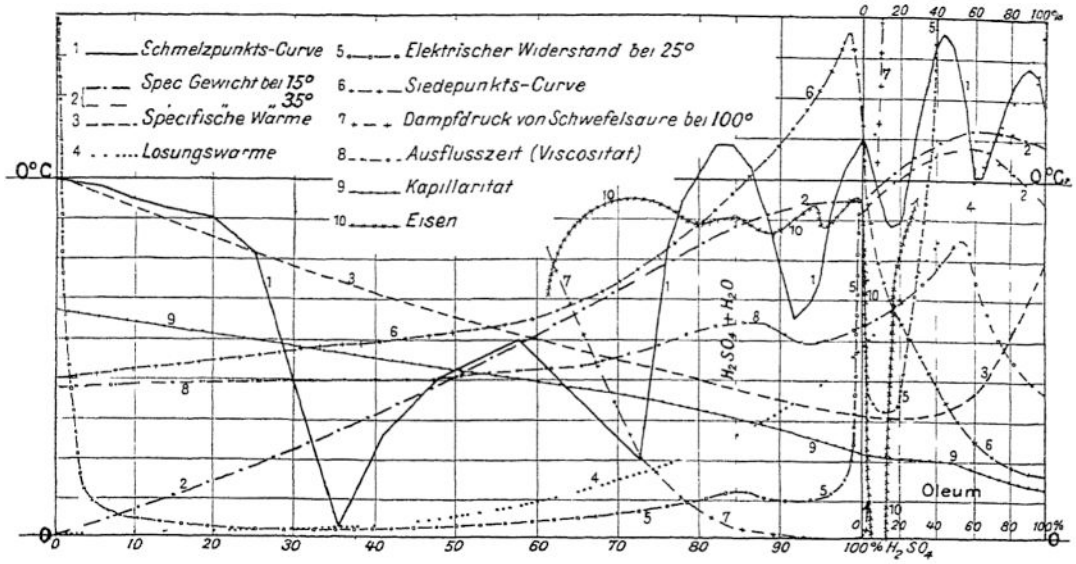


Abb 163. Graphische Darstellung der Eigenschaften von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen nach KNIETSCH.

98,3% erreicht ist, worauf diese Säure konstant in gleicher Konzentration bei 330° wie ein einheitlicher Körper überdestilliert. Aus allen Konzentrationen rechts von dieser Spitze destilliert dagegen SO_3 so lange ab, bis wieder die gleiche Konzentration von 98,3% H_2SO_4 erreicht ist. Für die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen stellte LUNGE nachfolgende im Auszug gegebene Tabelle auf.

% H_2SO_4	Kp_{720-T^0}	% H_2SO_4	Kp_{730}	% H_2SO_4	Kp_{725}	% H_2SO_4	Kp
5	101°	60	141,5°	72	174,5°	84	227°
20	105°	62,5	147°	74	180,5°	88	251°
30	108°	65	153,5°	76	189,0°	90	262,5°
40	115°	67,5	161°	78	199,0°	92	274,5°
50	124°	70	170°	80	207°	95	295,0°

Die Dampfspannung (bei 100° im Vakuum gemessen) zeigt bei genannter kritischer Konzentration ein Minimum, das sogar mit gewohnlichen Mitteln überhaupt nicht mehr nachweisbar ist. Für konzentriertere Schwefelsaure stellten KNIETSCH (l. c) und für verdünntere BRIGGS (*Journ. Chem Ind.* **1903**, 1275) und SOREL Tabellen auf.

Der elektrische Widerstand beginnt im Kurvenbild in der Nähe der bedeutsamen Konzentrationsspitze plötzlich zu wachsen und einem bei Monohydrat liegenden Maximum mit auffallender Geschwindigkeit zuzueilen. Hiermit steht in gewissem Zusammenhange die Angreifbarkeit des Eisens, was für die Haltbarkeit der Apparate von höchster Wichtigkeit ist (s. auch Verhalten zu Eisen). Über das heftige Absorptionsvermögen für Schwefelsäureanhydrid bei dieser kritischen Konzentration (98,3%) s. Kontaktverfahren, Bd. **IX**, 326.

Das spezifische Gewicht der Schwefelsäure steigt mit der Konzentration der Säure, so daß man mit dem Aräometer rasch ihren Gehalt an H_2SO_4 bestimmen kann (s. Bd. **I**, 570).

In England sind solche nach TWADDELL in Gebrauch, bei denen jeder Grad einem Unterschied von 0,005 im *spez. Gew.* entspricht. 1° Twaddell $= (D-1) \times 200$; z. B. Schwefelsaure von D 1,840 ist nach der Formel $(1{,}840-1) \times 200 = 168°$ Twaddell. Im übrigen Europa und in Amerika benutzt man Araometer nach BAUMÉ *Konz.* Schwefelsäure entspricht einer Araometeranzeige von 66° *Bé.* Die geringen Verschiedenheiten im *spez. Gew.* bei höchst *konz.* Schwefelsaure machen die Angaben der Aräometer ungenau So entspricht eine Araometeranzeige von 66° *Bé* einer Schwefelsaure von 93–98% H_2SO_4. Es sind Bestrebungen im Gange, durch Aräometer mit *Spez.-Gew.*- oder %-Gehalts-Angaben die BAUMÉ-Spindeln zu ersetzen, ohne daß die letzteren bisher verdrangt werden konnten. Um bei beliebigen Temperaturen die Spindeln ablesen zu konnen, benutzt man Temperatur-Korrektionstabellen (s. LUNGE-WAESERS Handbuch).

Volumgewichte von Schwefelsäure nach LUNGE.

Vol.-Gew bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleerer Raum)	Grad *Bé*	100 *Gew.-Tl* entsprechen		1 *l* enthält *kg*		*Vol.-Gew.* bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleerer Raum)	Grad *Bé*	100 *Gew.-Tl* entsprechen		1 *l* enthält *kg*	
		% SO_3	% H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4			% SO_3	% H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4
1,010	1,4	1,28	1,57	0,013	0,016	1,530	50,0	51,04	62,53	0,781	0,957
1,020	2,7	2,47	3,03	0,025	0,031	1,535	50,3	51,43	63,00	0,789	0,967
1,035	4,7	4,27	5,23	0,044	0,054	1,540	50,6	51,78	63,43	0,797	0,977
1,045	6,0	5,45	6,67	0,057	0,071	1,545	50,9	52,12	63,85	0,805	0,987
1,055	7,4	6,59	8,07	0,070	0,085	1,550	51,2	52,46	64,26	0,813	0,996
1,065	8,7	7,73	9,47	0,082	0,102	1,560	51,8	53,22	65,20	0,830	1,017
1,075	10,0	8,90	10,90	0,096	0,117	1,570	52,4	53,95	66,09	0,847	1,038
1,085	11,2	10,04	12,30	0,109	0,133	1,575	52,7	54,32	66,53	0,856	1,048
1,095	12,4	11,16	13,67	0,122	0,150	1,580	53,0	54,65	66,95	0,864	1,058
1,105	13,6	12,27	15,03	0,136	0,166	1,585	53,3	55,03	67,40	0,872	1,068
1,115	14,9	13,36	16,36	0,149	0,183	1,590	53,6	55,37	67,83	0,880	1,078
1,125	16,0	14 42	17,66	0,162	0,199	1,595	53,9	55,73	68,26	0,889	1,089
1,135	17,1	15,48	18,96	0,176	0,215	1,600	54,1	56,09	68,70	0,897	1,099
1,145	18,3	16,54	20,26	0,189	0,231	1,605	54,4	56,44	69,13	0,906	1,110
1,155	19,3	17,59	21,55	0,203	0,248	1,610	54,7	56,79	69,56	0,914	1,120
1,165	20,3	18,64	22,83	0,217	0,266	1,620	55,2	57,49	70,24	0,931	1,141
1,175	21,4	19,69	24,12	0,231	0,283	1,630	55,8	58,18	71,27	0,948	1,162
1,185	22,5	20,73	25,40	0,246	0,301	1,640	56,3	58,88	72,12	0,966	1,182
1,195	23,5	21,78	26,68	0,260	0,319	1,650	56,9	59,57	72,96	0,983	1,204
1,205	24,5	22,82	27,95	0,275	0,337	1,660	57,4	60,26	73,81	1,000	1,225
1,220	26,0	24,36	29,84	0,297	0,364	1,670	57,9	60,95	74,66	1,017	1,246
1,230	26,9	25,39	31,11	0,312	0,382	1,680	58,4	61,63	75,50	1,035	1,268
1,240	27,9	26,35	32,28	0,327	0,400	1,690	58,9	62,29	76,38	1,053	1,289
1,250	28,8	27,29	33,43	0,341	0,418	1,700	59,5	63,00	77,17	1,071	1,312
1,260	29,7	28,22	34,57	0,356	0,435	1,710	60,0	63,70	78,04	1,089	1,334
1,270	30,6	29,15	35,71	0,370	0,454	1,720	60,4	64,43	78,92	1,108	1,357
1,280	31,5	30,10	36,87	0,385	0,472	1,730	60,9	65,14	79,80	1,127	1,381
1,290	32,4	31,04	38,03	0,400	0,490	1,740	61,4	65,86	80,68	1,146	1,404
1,300	33,3	31,99	39,19	0,416	0,510	1,750	61,8	66,58	81,56	1,165	1,427
1,310	34,2	32,94	40,35	0,432	0,529	1,760	62,3	67,30	82,44	1,185	1,451
1,320	35,0	33,88	41,50	0,447	0,548	1,770	62,8	68,17	83,51	1,207	1,478
1,330	35,8	34,80	42,66	0,462	0,567	1,780	63,2	68,98	84,50	1,228	1,504
1,340	36 6	35,71	43,74	0,479	0,586	1,790	63,7	69,96	85,70	1,252	1,534
1,350	37,4	36,58	44,82	0,494	0,605	1,800	64,2	70,96	86,92	1,277	1 565
1,360	38,2	37,45	45,88	0,509	0,624	1,805	64,4	71,50	87,60	1,291	1,581
1,370	39,0	38,32	46,94	0,525	0,643	1,810	64,6	72,08	88,30	1,305	1,598
1,380	39,8	39,18	48,00	0,541	0,662	1,815	64,8	72,96	89,16	1,322	1,618
1,390	40,5	40,05	49,06	0,557	0,682	1,820	65,0	73,51	90,05	1,338	1,639
1,400	41,2	40,91	50,11	0,573	0,702	1,824	65,2	74,12	90,80	1,352	1,656
1,410	42,0	41,76	51,15	0,589	0,721	1,826	65,3	74,49	91,25	1,360	1,666
1,420	42,7	42,57	52,15	0,604	0,740	1,828	65,4	74,86	91,70	1,368	1,676
1,430	43,4	43,46	53,11	0 620	0,759	1,831	65,5	75,46	92,43	1,382	1,692
1,440	44,1	44,14	54,07	0,636	0,779	1,833	65,6	75 89	92,97	1,391	1,704
1,450	44,8	44,92	55,03	0,651	0,798	1,835	65,7	76,38	93,56	1,402	1,717
1,460	45,4	45,69	55,97	0,667	0,817	1,838	65,8	77,23	94,60	1,419	1,739
1,470	46,1	46,45	56,90	0,683	0,837	1,840	65,9	78,04	95,60	1,436	1,759
1,480	46,8	47,21	57,83	0,699	0,856	1,841	–	78,69	96,38	1,448	1,774
1,490	47,4	47,95	58,74	0,715	0,876	1,841	–	80,16	98 20	1,476	1,808
1,495	47,8	48,34	59,22	0,723	0,885	1,840	–	80,59	98,72	1,483	1,816
1,500	48,1	48,73	59,70	0,731	0,896	1,840	–	80,59	98,72	1,483	1,816
1,510	48,7	49,51	60,65	0,748	0,916	1,839	–	80,63	98,77	1,484	1,817
1,520	49,4	50,28	61,59	0,764	0,936	1,839	–	80,93	99,12	1,488	1,823
1,525	49,7	50,66	62,06	0,773	0,946	1,838	–	81,08	99,31	1,490	1,826

An Verunreinigungen sind in der technischen Schwefelsäure von Blei-, Arsen-, Eisen- und Aluminiumverbindungen gewöhnlich so geringe Mengen vorhanden, daß sie das *spez. Gew.* nicht wesentlich beeinflussen. Um genauere Ablesungen für hochkonzentrierte Schwefelsäure zu ermöglichen, werden für diese Spindeln benutzt, bei denen die Grade von 60–66° *Bé* weit auseinandergezogen und in $^1/_{10}{}^0$ geteilt sind. Bei den geringen Differenzen der hochprozentigen Säuren des Handels wirken alle in diesen enthaltenen Verunreinigungen zusammen, um das *spez. Gew.* zu beeinflussen, so daß die Spindelung meist einen wesentlich zu hohen Schwefelsäuregehalt ergibt. Deshalb kann man bei Schwefelsäuren über 90% H_2SO_4 die Bestimmung mittels *Bé*-Spindel nur für interne Betriebszwecke verwenden, während der Verkauf stets auf Grund von Analysen stattfindet.

Schmelzpunkte und Gefrierpunkte von Schwefelsäuren s. LUNGE, *B.* **14**, 2649 [1881]; KNIETSCH, *B.* **34**, 4100 [1901]; ferner s. auch *Compt. rend. Acad. Sciences* **157**, 221 [1913].

Schmelzpunkte nach KNIETSCH.

Schwefelsäure						Oleum		
Prozent Gesamt-SO_3	% H_2SO_4	*Schmelzp*	Prozent Gesamt-SO_3	% H_2SO_4	*Schmelzp.*	% SO_3 frei	*Schmelzp.*	
1	1,22	− 0,6	70	85,75	+ 4,0	5	+ 3,5	des frisch hergestellten noch nicht polymerisierten Oleums
5	6,12	− 2,7	71	86,97	− 1,0	10	− 4,8	
10	12,25	− 6,7	72	88,20	− 7,2	15	−11,2	
15	18,37	− 9,3	73	89,42	−16,2	20	−11,0	
20	24,50	−17,1	74	90,65	−25,0	25	− 0,6	
61	74,72	−40,0	75	91,87	−34,0	30	+15 0	
62	71,95	−20,0	76 sog.	93,10	−32,0	40	+33,8	
63	77,17	−11,5	77 66°	94,80	−28,2	50	+28,5	
64	78,40	− 4,8	78 *Bé*	95,00	−16,5	60	+ 0,7	
65	79,60	− 4,2	79	96,77	− 5 2	65	+ 9,0	
66	80,85	− 1,2	80	98,00	+ 3,0	75	+17,2	
67	82,07	+ 8,0	81	99,25	+ 7,0	85	+33,0	27,0
68	83,39	+ 8,0	81,63	100,00	+10,0	95	+36,0	26,0
69	84,32	+ 7,0				100	+40,0	17,7

Vgl auch die Schmelzpunktskurve auf S. 278, deren Maxima auf Verbindungen hinweisen, wie $H_2SO_4 + H_2O$, H_2SO_4, $H_2SO_4 + SO_3$ u. s. w.

Die für *konz.* Schwefelsäure und für Oleum ermittelte Kurve der spezifischen Wärmen (s. Abb. 163, S. 278) fällt mit der Konzentration bis zu einem Gehalt von 20% SO_3, worauf sie wieder bis zu einem Gehalt von 100% SO_3 zur Höhe von 0,77 ansteigt. Siehe auch Konzentration der Schwefelsäure.

Auszug aus der Tabelle von BODE (*Ztschr. angew. Chem.* **1899**, 244).

Spez Gew	Spezifische Warme	*Spez. Gew*	Spezifische Warme
1,842	0,3315	1,383	0 60
1,711	0,41	1,263	0,73
1,530	0,49	1,037	0,95

Chemisches Verhalten. Auf Metalloide wirkt verdünnte Schwefelsäure nicht ein. Durch Kohle wird konzentriertere Schwefelsäure bei 100—150° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd zersetzt, durch Phosphor unter Abscheidung von Schwefel. Beim Kochen mit Schwefel bildet sich Schwefeldioxyd.

Mit den Metallen der Natrium-, Magnesium- und Aluminiumgruppe sowie Zink, Eisen und diesen ähnlichen Metallen reagiert Schwefelsäure in bekannter Weise unter Wasserstoffentwicklung. Mit *konz.* Schwefelsäure in der Wärme entwickeln schon Zink und Eisen Schwefeldioxyd, wobei Reduktion bis zum Schwefelwasserstoff eintritt. Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber entwickeln unter Sulfatbildung Schwefeldioxyd. Gold, Platin, Iridium, Rhodium sind selbst bei höherer Temperatur gegen Schwefelsäure beständig. Reine kochende Schwefelsäure löst merkbare Mengen von reinem Platin auf, leichter bei Gegenwart von oxydierenden Substanzen, wie Bichromaten, Permanganaten und Arseniaten (s. Platin, Bd. **VIII**, 479).

Schwefelsäure greift Gußeisen in einer Konzentration von über 62% bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschluß kaum an. In Konzentrationen über 93% H_2SO_4 ist der Angriff auch bei Temperaturen von über 100° unerheblich, Säuren von 95% H_2SO_4 können sogar in gußeisernen Gefäßen bis auf ihren *Kp* (295°) ohne Schaden erhitzt werden (vgl. auch Bd. **IV**, 180). In der Technik benutzt man Eisen-Silicium-Legierungen mit wechselndem *Si*-Gehalt als säurefestes Material. Derartige Legierungen sind unter dem Namen Acidur, Thermisilid u. a. im Handel; sie sind jedoch alle recht spröde und besitzen geringe mechanische Festigkeit.

Schmiedeeisen wird im allgemeinen stärker als Gußeisen von *konz.* Schwefelsäure angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei Ausschluß von Verdünnung der Säure herbeiführender feuchter Luft ist es jedoch so widerstandsfähig, daß man es zum Transport von Schwefelsäure bis zum *spez. Gew.* von 1,7 herunter verwenden kann. Die zu diesem Zwecke benutzten Eisenfässer und Kesselwagen müssen, da sie immer einen geringen Rest Säure enthalten, gegen jeden Luftzutritt zu ihrem

Innenraum sorgfältig geschützt werden. Die Entleerungslöcher und Mannlöcher werden häufig durch eine besondere Bleiverkleidung geschützt.

Von schwach rauchender Schwefelsäure bis zu etwa 27% igem Oleum wird im Gegensatz zu Gußeisen das Schmiedeeisen relativ stark angegriffen, welche Eigenschaft mit der aus dem Kurvenbild S. 278 ersichtlichen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängt. Die Kurve der letzteren läuft bei Monohydrat zu einer scharfen Spitze aus und nimmt mit der Bildung von Oleum wieder zu, um bei 10—15% igem Oleum ein Maximum zu erreichen und dann auf einen unendlich kleinen Wert zu sinken. Im gleichen Sinne verläuft die Kurve der Angreifbarkeit für Schmiedeeisen. In Oleum mit 27% freiem SO_3 wird Schmiedeeisen so passiv, daß es praktisch als unlöslich darin anzusehen ist. Verhalten zu Eisensorten s. auch *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 391.

Blei wird nach den eingehenden Untersuchungen von LUNGE und SCHMIDT (*Ztschr. angew. Chem.* **1892**, 642) durch *konz.* Schwefelsäure unter minimaler Wasserstoffentwicklung wenig angegriffen. Letztere ist bei Weichblei trotz geringeren Gewichtsverlustes relativ bedeutend größer als bei Hartblei, das etwa $^1/_{200}$ der theoretischen Menge entwickelt. Aus diesem Grunde ist zum Transport von *konz.* Schwefelsäure in verschlossenen oder verlöteten Bleigefäßen nicht Weichblei, sondern Hartblei zu verwenden. Ein 1% Antimon und darüber enthaltendes Blei wird bei allen Temperaturgraden von 100—255° erheblich stärker als reines Weichblei von *konz.* und auch nitroser Schwefelsäure angegriffen. Blei mit 0,2% Kupfergehalt wird von *konz.* Schwefelsäure in der Kälte stärker als reines Blei, bei 100° nur ebenso stark, bei 200° jedoch merklich schwächer angegriffen. Dagegen ist bei 235° das kupferhaltige Blei 17mal und bei 255° $26^1/_2$mal widerstandsfähiger als reines Weichblei. Reinstes Blei ist bei Temperaturen von 260° einer plötzlichen vollständigen Auflösung durch Schwefelsäure ausgesetzt. Zusatz von 1% Antimon erhöht diese Zersetzungstemperatur nur um etwa 20°, während ein Gehalt von 0,2% Kupfer dem Blei diese Tendenz fast vollständig nimmt (s. KRELL-Blei, Edelblei, S. 312). Ein Wismutgehalt erweist sich als besonders schädlich für die Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen Schwefelsäure (s. auch *Journ. Chem. Ind.* **1907**, 668).

Aus diesen und weiteren Untersuchungen zieht LUNGE die nachstehenden, von anderer Seite vielfach bestätigten Schlüsse: Für Schwefelsäurekammern, Türme, Reservoire, Rohrleitungen und alle Verwendungsarten, bei denen die Temperatur nur bis zu mäßiger Höhe (keinesfalls über 200°) steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten vorzuziehen. Es wird von reiner oder nitroser Säure am wenigsten angegriffen. Bei Mischungen von Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure, auch mit Salpetersäure in Verhältnissen, wie sie in der Kammer vorkommen, wird Blei am wenigsten von einer Säure vom *spez. Gew.* 1,5—1,6 angegriffen, also gerade derjenigen Stärke, welche die Säure in den Kammern nicht über- oder unterschreiten soll. Für den Bau von Schwefelsäureanlagen wird im allgemeinen ein Blei vorgeschrieben, das maximal 0,03% $Sb + Bi$ enthält.

Monohydrat von 98,85% H_2SO_4 greift Blei $13^1/_2$mal stärker als Schwefelsäure von 96,5% H_2SO_4-Gehalt an. Sehr stark wird Blei von Oleum angegriffen (s. auch H. DITZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **98**, 128). Gemenge von *konz.* Schwefelsäure und starker Salpetersäure greifen in der Kälte das Blei äußerst wenig, viel weniger als *konz.* Schwefelsäure oder Salpetersäure allein an. Heiße Mischsäuren wirken sehr stark auf Blei ein. Zinn wird von 65% iger Schwefelsäure nicht angegriffen.

Verhalten gegen Wasser. Beim Vermischen von *konz.* Schwefelsäure und Wasser entsteht unter Volumkontraktion und offenbar unter Bildung von Hydraten eine bedeutende Temperaturerhöhung (*Ztschr. physikal. Chem.* **1919**, 88 ff.). Mit Sicherheit ist das erste Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ nachgewiesen, welches aus verdünnter, am besten etwa 78% iger (60° *Bé*) Schwefelsäure in der Kälte in Form großer, wasserheller Säulen mit spitzen Endflächen auskrystallisiert. Es schmilzt bei +8°

und verliert bei 205—210° sein Molekül Wasser. Da durch dieses auskrystallisierende Hydrat im Winter häufig Säureballons zersprengt werden, ist bei der Lagerung in der kalten Jahreszeit hierauf Rücksicht zu nehmen. Als weiteres Hydrat wird $H_2SO_4 + 2H_2O$ angenommen, weil bei dieser Zusammensetzung die größte Volumenkontraktion der Schwefelsäure beobachtet wird.

In der Kurventabelle Abb. 163 (S. 278) entspricht jeder Berg der Schmelzpunktkurve einem einfachen Hydrat. Die dort gezeichnete Kurve der Lösungswärme von Schwefelsäure verläuft durchaus stetig, so daß die verschiedenen Hydratbildungen keine wesentlichen Wärmetönungen zu besitzen scheinen.

Lösungswärmen von Schwefelsäure nach KNIETSCH.

% SO_3	% H_2SO_4	W. E.	% SO_3	% H_2SO_4	W. E.
50	61,25	39,0	70	85,75	108
55	67,38	51,5	75	91,88	139
60	73,50	65,0	80	98,00	178
65	79,63	83,5	81,63	100,00	193

Diese bedeutende Wärmeentwicklung beim Vermischen von *konz.* Schwefelsäure und Wasser erfordert große Vorsicht bei Herstellung dieser Mischung. Zweckmäßig läßt man die Säure unter Umrühren in dünnem Strahl in das Wasser laufen (nicht umgekehrt!). Bei rasch erfolgender Mischung wird in einem so kurzen Zeitintervall derartig viel Wärme frei, daß die Säure ins Kochen gerät und Glasgefäße sehr leicht springen. Mischt man *konz.* Schwefelsäure mit Schnee oder Eis, so entsteht infolge der Wärmebindung des schmelzenden Körpers eine Temperaturerniedrigung bis gegen −20°. Von der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure macht man in der Technik vielfach Gebrauch, z. B. beim Trocknen von Gasen oder bei Reaktionen organischer Verbindungen, bei denen Wasser abgespalten werden soll. Dabei tritt häufig eine Wasserentziehung bis zur Verkohlung ein (Kohlenhydrate, Gewebsteile pflanzlicher und tierischer Organismen) oder weniger weitgehende Zersetzung unter Bildung von Sulfonsäuren (s. Bd. **II**, 279). (Beispiele: Bildung von Estern organischer Säuren s. d.; Äthyläther, Bd. **I**, 746; Nitrieren, Bd. **VIII**, 134 u. s. w.)

Nach BOUSSRYNAULT (*Ann. Chim.* [5] **2**, 120) wirkt trockenes Salzsäuregas in der Rotglut zersetzend auf die Sulfate der Alkalien und der Erdalkalien. Feuerbeständige Säuren (Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure) verdrängen bei Rotglut die Schwefelsäure aus ihren Salzen.

Bleikammerverfahren. Es ist das ältere Herstellungsverfahren und liefert zunächst eine wasserhaltige Säure, die nötigenfalls nachträglich durch Eindampfen konzentriert werden muß.

Historisches. Die ersten sicheren Mitteilungen über die Kenntnis der Schwefelsäure werden von BASILIUS VALENTINUS in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts gegeben. Er hält noch die aus „calciniertem Vitriol und Kiesel" und die durch Verbrennen von Schwefel und Salpeter erhaltenen Produkte, deren Darstellung er beschreibt, für verschiedene Körper (KOPP, Geschichte der Chemie, III, 303). Ihre Identität wurde von LIBAVIUS (1559) erkannt. Eine Darstellung in kleinstem Maßstabe in den Apotheken erfolgte von da ab durch Verbrennen von Schwefel bei Luftzutritt in geräumigen feuchten Gefäßen, bis 1566 LE FÈBRE und LEMERY in Paris die Methode durch einen geringen Salpeterzusatz verbesserten. Eine fabrikatorische Ausnutzung dieser Erkenntnis geschah durch WARD in Richmond bei London, der in einem für die damalige Zeit größeren Betrieb die Säure unter Benutzung von Glasgefäßen herstellte. 1746 ersetzten diese ROEBUCK und GARLETT in Schottland durch eine „6 Fuß im Quadrat" große Kammer aus Blei, in welcher sie die Säure für die Zwecke einer Leinwandbleicherei herstellten. Die Beschreibung ähnlicher Anlagen, wie sie etwa um die Jahre 1770—1790 in verschiedenen Gegenden Englands bestanden, s. *Journ. Chem. Ind.* **1901**, 5. Die Verbesserung des Verfahrens durch Einleiten von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels wurde 1774 durch DE LA FOLLIE in Frankreich eingeführt, wo auch 1793 CLÉMENT und DÉSORMES auf Grund der bekannten theoretischen Erwägungen (s. S. 285) eine konstante Einleitung von Luft zur Ersparung von Salpeter vertraten. Ungeachtet dieser Erkenntnis wurden die ersten darauf beruhenden, kontinuierlich betriebenen Schwefelsäurefabriken mit mehreren hintereinandergeschalteten Kammern sowohl in England wie in Frankreich erst etwa um die Jahre 1807—1810 errichtet. In Deutschland erfolgte die erste größere Fabrikation ungefähr um 1810 in Schwemsal bei Leipzig (CL. WINKLER, *Ztschr. angew. Chem.* **1900**, 731) unter Verwendung von mit Quadersteinen gepflasterten, mit Bleiplatten ausgelegten „Zimmern" von 8 m^3 Inhalt und 2 Türen zum Ein- und Austragen des mit 20% Salpeter gemischten Schwefels. Der Dampf wurde in einem Kupferkessel entwickelt und durch Röhren in die „Zimmer" eingeleitet. Die erhaltene Säure dampfte man in

Glasretorten bis zum *spez. Gew.* 1,80 ein. Die 1820 von DR. RICHARD in Potschappel bei Dresden errichtete, mit Bleilot unter Anwendung von Lötkolben aus Bleiblech zusammengesetzte quadratische Bleikammer (SMITH-BODE, Chemie der Schwefelsäurefabrikation, 1874) arbeitete ähnlich und auch periodisch. Durch sein Bestreben, die Kondensate an den Kammerwänden zu sammeln, ermöglichte zuerst KESTNER in Thann einen regelmäßigen Betrieb und führte ihn auch in England für die TENNANTsche Fabrik in Glasgow ein. Mit Hilfe der 1838 von DESBASSAYNS DE RICHEMOND entdeckten Methode der Lötung des Bleies mit Blei unter Benutzung der Knallgasflamme nahmen die Kammern immer größere Dimensionen an. Eine ungeheure Preissteigerung des Schwefels infolge einer großen Schwefelspekulation veranlaßte die Schwefelsäurefabrikanten, die Verarbeitung von Schwefelkies an Stelle von Schwefel (s. Schwefeldioxyd, Bd. **IX**, 238) aufzunehmen. Die damit erzielten Erfolge gaben von den Jahren 1859 (OKER) und 1861 (FREIBERG) an den Anstoß, die Abgase metallurgischer Prozesse auf Schwefelsäure zu verarbeiten.

Trotzdem schon im Jahre 1827 GAY-LUSSAC den nach ihm benannten, mit Schwefelsäure berieselten Koksturm zur Absorption der Stickoxydgase, welche aus der Bleikammer entwichen, vorschlug, gelangte dieser erst 1842 in der Schwefelsäurefabrik in Chauny der ST.-GOBAIN-GESELLSCHAFT durch des Forschers Bemühungen zur Anwendung. Die Denitrierung der in diesem Turm erhaltenen nitrosen Säure führte er in einem kleinen, mit Koks gefüllten Turm aus, in welchen durch eine Brause von oben die Nitrose einlief, während von unten heiße, mit Wasserdampf gemischte Pyrit- oder Schwefelofenröstgase einströmten. Sowohl dieser Turm wie ein auf dem gleichen Prinzip beruhender, ebenfalls in Frankreich benutzter Etagenapparat befriedigten wenig wegen der damit erhaltenen großen Mengen sehr verdünnter Säure, deren Salpetersäuregehalt zu starken Korrosionen der Bleiapparate führte. Man leitete deshalb in England die Nitrose in ein kleines, in der Kammer nahe dem Gaseinleitungsrohr aus den Schwefelöfen gelegenes Bleigefäß ein, in welches gleichzeitig Wasser und Dampf zugeführt wurden. Dieses Verfahren der Verarbeitung der Nitrose durch Verdünnung unter gleichzeitiger Einleitung von Wasserdampf wurde auch in anderen Ländern, jedoch unter Verwendung von Kaskadenapparaten in der Kammer, durchgeführt. Größere Verbreitung fanden jedoch bis in die neuere Zeit die Kochtrommeln (Freiburg, Frankreich), kleine, mit säurebestandigem Material (auch Volvic-Lava) ausgekleidete, mit Quarzsteinen oder Tonscherben gefüllte Türme, in welchen die Nitrose einem Dampfstrom entgegensickerte.

Erst im Jahre 1859 verwendete JOHN GLOVER in Durham zum ersten Male einen geräumigen, mit einem Netzwerk aus Schamotteziegeln ausgelegten Turm, in welchem die heißen Kiesofenröstgase der herabrieselnden Nitrose entgegenströmten. Dieser Apparat fand trotz seiner günstigen Wirkung nur geringe Verwendung, bis GEORG LUNGE 1871 durch seine epochemachende Abhandlung in *Dinglers polytechn. Journ.* **201**, 341 ff. seine Wirkung sowohl als denitrierender wie als konzentrierender Apparat betonte und ihm den Namen GLOVER-Turm beilegte (s. auch BODE, Preisschrift über den GLOVER-Turm, ebenda **223** bis **225**). Erst durch Einführung des GLOVER-Turms konnte die Wirkung des GAY-LUSSAC-Turms voll zur Geltung gelangen, so daß mit Hilfe beider ein rationeller Betrieb der Bleikammer möglich war.

Seit der Einführung des GLOVER- und GAY-LUSSAC-Turmes sind grundlegende Veränderungen bei der Herstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren nicht gemacht worden. Der weitere Ausbau bewegte sich lediglich dahin, das Verfahren durch Verringerung der Anlagekosten und durch möglichst große Produktionssteigerung pro 1 m^3 Anlageraum zu „intensivieren". Diese Entwicklung führte zu den modernen Turmsystemen, die diesen Bedingungen weitgehend entsprechen.

Für die Herstellung von Säure bis zu 60° *Bé* hat sich deshalb der Bleikammerprozeß erfolgreich neben dem Kontaktprozeß zu halten vermocht. Erst in allerjüngster Zeit scheint sich auch auf diesem Gebiete durch die Einführung der Vanadin-Kontaktmassen, die gegen Verunreinigung weniger empfindlich sind und damit eine billigere Produktion infolge geringerer Gasreinigungskosten gestatten, der Kampf zuungunsten des alten Kammerprozesses zu entscheiden.

Theorie. Die verwickelten Vorgänge bei der Schwefelsäurebildung nach dem Bleikammerprozeß erfordern eine kurze Schilderung der in Betracht kommenden Verbindungen und Reaktionen. Im wesentlichen sind es die 3 verschiedenen Stickoxyde NO, N_2O_3, NO_2 und ihr Verhalten gegen Wasser, Schwefelsäure und schweflige Säure.

a) NO, Stickoxyd, ist ein farbloses Gas, das durch Luft oder Sauerstoff direkt zu NO_2 oxydiert wird, wobei Zwischenverbindungen gasförmig nicht festzustellen sind (s. BODENSTEIN, *Ztschr. angew. Chem.* **1918**, 145, 247).

b) N_2O_3, Stickstoffsesquioxyd, auch Stickstofftrioxyd genannt, ist nach dem oben Erwähnten ein molares Gasgemisch aus NO und NO_2, das sich jedoch bei seinen Reaktionen wie die Verbindung N_2O_3 verhält.

c) NO_2, Stickstoffdioxyd, ist ein rotbraunes Gas, das teilweise zu dem hellbraunen N_2O_4 assoziiert ist. Das Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der rechten Seite. Bei $+6^0$ ist das Gas zur Hälfte, bei 150° vollständig in NO_2-Moleküle dissoziiert.

1. Gegen Wasser verhalten sich die 3 verschiedenen Stickoxyde, wie folgt:

a) NO reagiert mit Wasser nicht. Es löst sich lediglich physikalisch, u. zw. können nach LUBARSCH bei 18° 100 cm^3 Wasser 7,2 cm^3 gasförmiges NO aufnehmen.

b) N_2O_3 reagiert mit Wasser unter Bildung von salpetriger Säure $N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_2$. Diese ist jedoch in wässeriger Lösung äußerst unbeständig und zerfällt unter Autoxydation in Salpetersäure und Stickoxyd, $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$

c) NO_2 reagiert mit Wasser unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure, $2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$, wobei letztere in der soeben erwähnten Weise weiter zerfällt.

Faßt man alle Reaktionen zusammen, so bildet sich bei der Oxydation von NO bei Anwesenheit von Wasser schließlich nur HNO_3.

2. Mit Schwefelsäure reagieren die Stickoxyde folgendermaßen:

a) NO reagiert mit Schwefelsäure nicht; seine Löslichkeit beträgt nach HEMPEL, Gasanalytische Methoden, bei 15°

in 100%iger H_2SO_4	3,5 *Vol.-%* NO	in 37,7%iger H_2SO_4	2,7 *Vol.-%* NO
„ 65,5%iger „	1,7 *Vol.-%* NO	„ 24,3%iger „	4,5 *Vol.-%* NO

b) N_2O_3 reagiert mit dünner Schwefelsäure analog wie mit Wasser; ist die Säure jedoch stärker als 50° *Bé* (*spez. Gew.* 1,53), so bleibt die primär gebildete salpetrige Säure erhalten und löst sich in der Schwefelsäure zur Nitrosylschwefelsäure auf nach der Gleichung $H_2SO_4 + HNO_2 = HSNO_5 + H_2O$. Die Beständigkeit der salpetrigen Säure in starker Schwefelsäure steht im Zusammenhang mit der wasserentziehenden Wirkung der letzteren. Eine Analogie findet der Vorgang in der Beständigkeit der salpetrigen Säure in möglichst wasserfreiem Äther. Die Nitrosen von 50° *Bé* sind noch sehr labil; sie zerfallen bei geringer Erwärmung mit dem noch reichlich vorhandenen Wasser unter Bildung von HNO_3 und NO. Je konzentrierter die Schwefelsäure ist, desto beständiger werden die Nitrosen in jeder Hinsicht. In 90%iger Schwefelsäure kann man sie ohne beträchtliche Zersetzung destillieren, wobei sich der Rückstand an N_2O_3 anreichert. Wahrscheinlich liegt in diesen Säuren die Nitrosylschwefelsäure als Anhydrid $(SO_3)_2N_2O_3$ gelöst vor. Das Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für N_2O_3 hängt also von ihrer Temperatur und Konzentration ab; die Absorptionsgeschwindigkeit ist groß und erreicht fast die der Natronlauge. Da die salpetrige Säure als solche erhalten bleibt, ergibt die Oxydation von NO mit Sauerstoff bei Anwesenheit von starker Schwefelsäure (über 50° *Bé*) nur HNO_2 bzw. Nitrosylschwefelsäure und keine Salpetersäure.

c) NO_2 reagiert mit starker Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure neben Salpetersäure nach der Gleichung $2\,NO_2 + H_2SO_4 = HNO_3 + HSNO_5$. Die Absorption selbst verläuft bedeutend langsamer als die von N_2O_3 durch Schwefelsäure.

Aus diesem Verhalten gehen die Forderungen für den günstigsten Betrieb der Absorptionsapparatur (GAY-LUSSAC) bei der Schwefelsäurefabrikation ohne weiteres hervor. Die absorbierende Säure soll kalt und konzentriert, die eintretenden Gase möglichst im Oxydationszustand des N_2O_3 sein.

3. Die Reaktion der Stickoxyde mit SO_2 bei Anwesenheit von Wasser oder Schwefelsäure ist äußerst verwickelt und in allen Einzelheiten auch heute noch nicht völlig geklärt.

a) NO reagiert nach LUNGE mit trockenem SO_2 nicht; bei Anwesenheit von Wasser findet Reduktion des NO unter Bildung von N_2O nach der Gleichung $2\,NO + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + N_2O$ statt. Bei Anwesenheit von Säure mit höherem *spez. Gew.* als 1,455 beobachtete LUNGE keine Reduktion mehr. Alle höheren Stickoxyde bilden mit Luft, SO_2 und wenig Wasser nach der Gleichung $2\,SO_2 + O_2 + N_2O_3 + H_2O = 2\,HSNO_5$ die sog. Kammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure). In reinem Zustande bilden sie 4seitige orthorhombische Krystalle; meist jedoch erhält man sie in Gestalt von federartigen, blättrigen Gebilden an den Gefäßwandungen. Man kann die Verbindung am leichtesten erhalten, wenn man Schwefeldioxyd in gutgekühlte, rauchende Salpetersäure einleitet: $SO_2 + HNO_3 = HSNO_5$. Die Kammerkrystalle lösen sich in *konz.* Schwefelsäure ohne Gasentwicklung zu den sog. Nitrosen auf. LUNGE gibt der freien Nitrosylschwefelsäure die Konstitutionsformel $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO$,

und viele andere Forscher, wie BERL, DIVERS, TRAUTZ, ELLIOT u. s. w., sind der gleichen Ansicht. Nach RASCHIG (*Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1281ff.) entspricht die Konstitution der tautomeren Formel der (Sulfonitronsäure) Nitrosulfosäure $HO \cdot SO_2 \cdot NO_2$. Die Reduktion der Nitrosylschwefelsäure, die sich nach der Summengleichung $2\,HSNO_5 + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$ abspielt, ist in ihrem Verlauf theoretisch hart umstritten. Bei dieser Reduktion mit SO_2 wie auch bei der Reduktion mit Quecksilber im Nitrometer wird das Auftreten der sog. blauen Säure beobachtet, deren Konstitution ungewiß ist. RASCHIG nennt sie Nitrosisulfonsäure (*Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1281) und gibt ihr die Formel $OH \cdot NO \cdot SO_2 \cdot OH$ mit vierwertigem Stickstoff, SABATIER bezeichnet sie als Nitrosodisulfosäure $ON(SO_3H)_2$, während MANCHOT nach eingehenden Untersuchungen (*Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1281, 1303; **1920**, 2248; **1925**, 1001) die wirkliche Konstitution für noch nicht aufgeklärt hält. LUNGE und TRAUTZ geben ihr die empirische Formel SO_5NH_2 und nennen sie Sulfonitronsäure.

Bildung der Schwefelsäure.

Die Geschichte der Theorie des Bleikammerprozesses geht bis in den Anfang des vorigen Jahrhunderts zurück. CLEMENT und DESORMES erklärten 1806 auf Grund ihrer noch unvollkommenen Versuche, daß die „Salpetergase den Sauerstoff der Luft auf das SO_2 übertragen durch Veränderung ihres Oxydationsgrades". DAVY bewies 1812 die Wichtigkeit des Wassers für den Prozeß und erklärte die von den erstgenannten Forschern schon gefundene Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) als wesentliche Zwischenverbindung. BERZELIUS schrieb die Sauerstoffübertragung wieder der direkten Einwirkung der Stickoxyde zu. PELIGOT war der Ansicht, daß die Oxydation durch Salpetersäure erfolge, was durch sehr eingehende Untersuchungen von WEBER (*Poggendorf Ann.* **123**, 127, 128) und durch CL. WINKLER (*Wagner J.* **1867**, 174) als unrichtig erwiesen wurde. WEBER hielt Nitrosylschwefelsäure für den Prozeß als unwesentlich, CL. WINKLER teilte und verfocht wieder die Ansicht von DAVY.

LUNGE hat sich von 1868 bis 1918 theoretisch und praktisch mit der Theorie des Kammerprozesses befaßt. Er gibt, auf den alten Arbeiten von WEBER, GMELIN, WINKLER und anderen fußend, folgende Erklärung für die Vorgänge: In der vordersten Kammer findet man in den reagierenden Gasen die Stickoxyde überwiegend als NO vor und trifft nur wenig NO_2 an. Mit abnehmendem SO_2-Gehalt der Gase steigt der NO_2-Anteil, überschreitet jedoch den Oxydationszustand N_2O_3 erst, wenn alles SO_2 aufgearbeitet ist. Die Farbe der Gase hängt von ihrem NO_2-Gehalt ab; sie ist deshalb im Anfang der Kammer ein blasses Gelb, das sich am Schlusse zu einem dunklen Rotbraun vertieft. Aus diesem Grunde wird in den Kammern bei normalem Betrieb kein HNO_3 beobachtet; denn „freies" N_2O_4, worunter LUNGE NO_2 versteht, das das Verhältnis des Oxydationszustandes N_2O_3 überschreitet, wird normalerweise nicht gebildet. Falls dies örtlich doch einmal geschehen sollte, wodurch die Bildung von HNO_3 gegeben wäre, wird die Salpetersäure durch Einwirkung von SO_2 zu Nitrosylschwefelsäure reduziert: $SO_2 + HNO_3 = HSNO_5$. Die Vorgänge in der Kammer und die Übertragung des Sauerstoffs durch die Stickoxyde auf SO_2 formuliert LUNGE für die einzelnen Fabrikationsabschnitte, wie folgt:

Im GLOVER-Turm findet ein Denitrieren der Nitrose nach der Gleichung

$$1.\ 2\,HSNO_5 + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$$

statt. In den Kammern erfolgt keine direkte Übertragung des Sauerstoffs etwa nach der Gleichung $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO$ mit anschließender Regeneration des Stickoxydes NO zu N_2O_3, sondern als Zwischenverbindung tritt stets Nitrosylschwefelsäure auf:

$$2.\ 2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,HSNO_5.$$

Die Nitrosylschwefelsäure ihrerseits wird mit Wasser zu Schwefelsäure und salpetriger Säure gespalten:

$$3.\ 2\,HSNO_5 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Das Spiel wiederholt sich, indem neue Nitrosylschwefelsäure gebildet wird (2. Gleichung), die dann mit Wasser (3. Gleichung) wieder zerlegt wird.

Die normale GAY-LUSSAC-Reaktion ist durch die Gleichung gekennzeichnet:

$$4.\ N_2O_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,HSNO_5 + H_2O.$$

Bei Anwesenheit von „freiem“ N_2O_4 findet Bildung von Salpetersäure statt, die durch SO_2, wie oben erwähnt, sofort zu Nitrosylschwefelsäure reduziert wird: $N_2O_4 + H_2SO_4 = HSNO_5 + HNO_3$ und $SO_2 + HNO_3 = HSNO_5$.

Die Theorie von LUNGE läßt sich kurz dahingehend zusammenfassen, daß die Hauptreaktion auf der Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus SO_2, Stickoxyd und Wasser beruht und daß diese Nitrosylschwefelsäure durch Wasser oder dünne Schwefelsäure in H_2SO_4 und N_2O_3 aufgespalten wird. Im Glover und im ersten Teil der Kammer ist wegen des großen SO_2-Überschusses eine Nebenreaktion vorhanden, die durch die Denitrierung der Nitrose durch SO_2 gekennzeichnet ist; hierbei kann das gebildete NO direkt mit SO_2, Sauerstoff und Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten:

$$5.\ 2\,SO_2 + 2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,HSNO_5.$$

Später hat LUNGE dann auf Grund neuer Arbeiten, die ihre Entstehung den Kontroversen mit RASCHIG verdanken, seine Theorie dahingehend erweitert, daß er der Bildung der Nitrosylschwefelsäure die Entstehung von Sulfonitronsäure vorangehen läßt: $SO_2 + NO_2 + H_2O = HO \cdot NO \cdot SO_2 \cdot OH$ (Sulfonitronsäure), die bei Oxydation unter Wasseraustritt in Nitrosylschwefelsäure übergeht: $2\,HO \cdot NO \cdot SO_2 \cdot OH + O = H_2O + 2\,HSNO_5$ (s. LUNGE und BERL, *Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 807, 857, 888).

Im Gegensatz zu LUNGE legt RASCHIG dem Reaktionsmechanismus völlig andere Verbindungen und Gleichungen zugrunde. Nach ihm ist der Prozeß durch folgende Reaktionen gekennzeichnet (*Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1281):

1. Salpetrige Säure tritt mit SO_2 zur Nitrososulfosäure zusammen: $ON \cdot OH + SO_2 = ON \cdot SO_2 \cdot OH$.

2. Diese Säure wird durch salpetrige Säure zur Nitrosisulfosäure oxydiert: $ON \cdot SO_2 \cdot OH + ON \cdot OH = NO + HO \cdot NO \cdot SO_2 \cdot OH$.

3. Nitrosisulfosäure ist unbeständig und zerfällt unter Stickoxydentwicklung zu Schwefelsäure: $HO \cdot NO \cdot SO_2 \cdot OH = H_2SO_4 + NO$.

4. Durch Wasser und Sauerstoff wird das Stickoxyd wieder regeneriert zu salpetriger Säure: $2\,NO + O + H_2O = 2\,ON \cdot OH$, womit der Kreislauf geschlossen ist und das Spiel von neuem beginnt.

Die Nitrosisulfosäure hält RASCHIG für die blaue Säure. Sie entsteht nach ihm auch bei der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure, der er, wie schon erwähnt, die Konstitution der Nitrosulfonsäure zuschreibt. Um die Richtigkeit dieser beiden Theorien hat sich eine heftige Kontroverse entsponnen, die auf der einen Seite von LUNGE und BERL, auf der anderen von RASCHIG geführt wurde, an der sich aber auch viele andere Forscher, wie BODENSTEIN, TRAUTZ, MANCHOT, DIVERS, BREDIG, NEUMANN, WENTZKI, JURISCH, REINOLD, TAYLOR u. s. w., beteiligten bzw. zu Arbeiten auf diesem Gebiet angeregt wurden. Die meisten dieser Beiträge sind in der *Ztschr. angew. Chem.* in den Jahren 1902—1908 veröffentlicht und teilweise zitiert worden. Die Theorie von RASCHIG ist experimentell bei weitem schlechter bewiesen als die von LUNGE. Es konnten RASCHIG verschiedentlich Irrtümer nachgewiesen werden, z. B. ist seine Ansicht von der Natur des gasförmigen N_2O_3 sicher unzutreffend. Als Hauptargument wurde ihm entgegengehalten, daß seine Reaktionen sich zwar in alkalischer oder neutraler Lösung beobachten lassen, daß sie aber unter den Bedingungen des Kammerprozesses nicht festzustellen wären. RASCHIG wies unter Analogie zu der salpetrigen Säure darauf hin, daß alle diese Verbindungen in saurer Lösung durch Wasser zerfallen, d. h. hydrolysiert werden, daß sie aber in genügend starker Schwefelsäure beständig genug werden könnten. Die heute herrschende Ansicht ist die, daß die LUNGEsche Theorie den wirklichen Vorgängen im normalen Bleikammerprozeß am besten entspricht, was aber nicht ausschließt, daß bei anormalen Verhältnissen Nebenreaktionen, wie sie RASCHIG formuliert, auftreten können. Dies könnte in erster Linie bei dem Abbau der Nitrose

zu Stickoxydul, Stickstoff und sogar Ammoniak zutreffen, was auch bei modernen Intensivsystemen unter anormalen Verhältnissen gelegentlich beobachtet worden ist.

Stickstoffverluste. Der Salpetersäureverbrauch gilt häufig als Maßstab für die mehr oder minder gute Betriebsführung des Bleikammerprozesses, was bis zu einem gewissen Maße auch zutrifft. Die Verluste selbst teilen sich nach der Art ihrer Ursache in physikalische und chemische. Bei normalem Betrieb wiegen erstere bei weitem vor; sie hängen von der Arbeit der Absorptionsapparatur ab. Es ist schon erwähnt, daß sich N_2O_3 leichter als NO_2 absorbieren läßt und daß die Temperatur und Stärke der absorbierenden Säure von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ferner muß für eine gute Absorption der GAY-LUSSAC-Raum im richtigen Verhältnis zum Produktionsraum und seiner Belastung stehen, so daß die Gase ausgearbeitet in die GAY-LUSSAC-Türme eintreten. Schließlich hat jede Nitrose je nach ihrer Temperatur und ihrem N_2O_3-Gehalt einen gewissen N_2O_3-Dampfdruck, der das Optimum darstellt, bis zu dem das Auswaschen der Stickoxyde aus den Gasen getrieben werden kann. In normalen Fällen werden die Endgase bis auf etwa $1{,}5-2\ g\ HNO_3/m^3$ ausgewaschen. Dieser Auswaschverlust ist in den Endgasen vorhanden, ganz unabhängig davon, ob das Gas ursprünglich 4 *Vol.-%* SO_2 oder 7,5 *Vol.-%* SO_2 enthielt. Der HNO_3-Verlust ist bei den 4 %igen Röstgasen entsprechend höher, da man den Salpetersäureverbrauch auf die ausgebrachte Säure bezieht. Zu diesen physikalischen Verlusten kommen die chemischen hinzu, die auf der Reduktion der Stickoxyde zu N_2O, N_2 oder sogar NH_3-Verbindungen beruhen, die für den Prozeß, da nicht regenerierbar, verloren sind. Derartige Verluste sind schwer einwandfrei nachzuweisen. INGLIS (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1906**, 145; **1907**, 670) stellt N_2O in Endgasen fest und bezifferte die chemischen Verluste mit etwa 10–20% des Gesamtbetrages. WOISIN (Die Vorgänge bei der Darstellung von Schwefelsäure in mechanischen Mischapparaten, S. 37, 38) gibt die Salpetersäurebilanz eines gewöhnlichen Kammersystemes und weist hierbei einen Verlust von 9,4% des Gesamtverbrauches als unauffindbar aus, der als chemischer Verlust mit der Angabe von INGLIS gut übereinstimmt. Bei anormalen Verhältnissen kann dieser chemische Verlust beträchtliche Werte annehmen. Die Reduktion wird meist dann beobachtet, wenn SO_2 in großem Überschuß auf kalte Nitrose mit schwachem N_2O_3-Gehalt stößt, oder wenn die Arbeitssäuren sogar SO_2-sauer von den Türmen ablaufen. Gewöhnlich wird der Salpetersäureverbrauch in 36grädiger Salpetersäure, bezogen auf 60grädige Schwefelsäure, angegeben; doch sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Angaben des öfteren für 32%ige HNO_3 oder 50grädige Schwefelsäure gemacht werden, wodurch leicht Irrtümer entstehen. Die modernen Turmsysteme mit einer Belastung von etwa $25-30\ kg\ H_2SO_4$ $60^0 Bé/m^3$ arbeiten mit einem Salpetersäureverbrauch von 0,9–1,15% HNO_3 36^0 *Bé*, bezogen auf H_2SO_4 60^0 *Bé*. Die Aufstellung der Fabrikationskosten (s. S. 309) zeigt, daß bei den heutigen Salpetersäurepreisen der Salpetersäureverlust im Vergleich zu der Leistung der Anlage nicht die Rolle spielt, die ihm meist zugewiesen wird.

Technik des Bleikammerverfahrens. Der klassische Bleikammerprozeß zerfällt nach den chemischen Vorgängen in 3 Produktionsabschnitte, die sich in entsprechenden Apparaturen vollziehen.

1. GLOVER-Turm. Die Röstgase treten über 300^0 heiß in den GLOVER-Turm ein, der mit Nitrose, die von den GAY-LUSSAC-Türmen kommt, und mit Kammersäure berieselt wird. Seine Aufgabe ist, die Säure zu denitrieren und zu konzentrieren.

2. Kammer oder Produktionsraum. Hinter dem Glover treten die Gase, mit Wasserdampf und Stickoxyden beladen, in die Bleikammern ein, in denen das SO_2 zu Schwefelsäure (Kammersäure) umgesetzt wird. Das hierzu benötigte Wasser wird in die Kammer eingedüst.

3. GAY-LUSSAC-Türme. Nach dem Verlassen der Kammern gelangen die Gase praktisch SO_2-frei in die GAY-LUSSAC-Apparatur, die mit kalter, *konz.*, nitrosefreier

GLOVER-Säure berieselt wird. Die Säure absorbiert die Stickoxyde und bildet Nitrose, die auf den Glover wieder aufgegeben wird.

Abb. 164 gibt diesen Prozeß schematisch wieder. Der Kreislauf der Arbeitssäure vom GLOVER-Turm über die beiden hintereinandergeschalteten GAY-LUSSAC-Türme ist eingezeichnet. Die Produktion kann als Kammersäure von 40—56° *Bé* aus der Kammer abgezogen werden oder über den Glover *b* laufen, von dem man sie als 60grädige Säure zurückerhält. Bevor nach diesem allgemeinen Überblick auf die Bauweise und Funktionen der einzelnen 3 Produktionsabschnitte in den Einzelheiten eingegangen werden kann, ist über die Art der Röstgase im Zusammenhang mit der Verarbeitungsweise zu berichten.

Zusammensetzung der Röstgase. Der normale Bleikammerbetrieb erfordert ein Gas mit etwa 7,5 *Vol.-%* SO_2 und 8—9 *Vol.-%* O_2, das mindestens 300°, am besten 400—450° heiß in den Glover eintreten soll. Ein solches Gas erhält man beim Abrösten von Pyriten und Blenden sowie beim Verbrennen von Schwefel (s. schweflige Säure, Bd. **IX**, 232). Der SO_2-Gehalt des Gases soll möglichst hoch und vor allem möglichst gleichmäßig sein. Je höher der SO_2-Gehalt

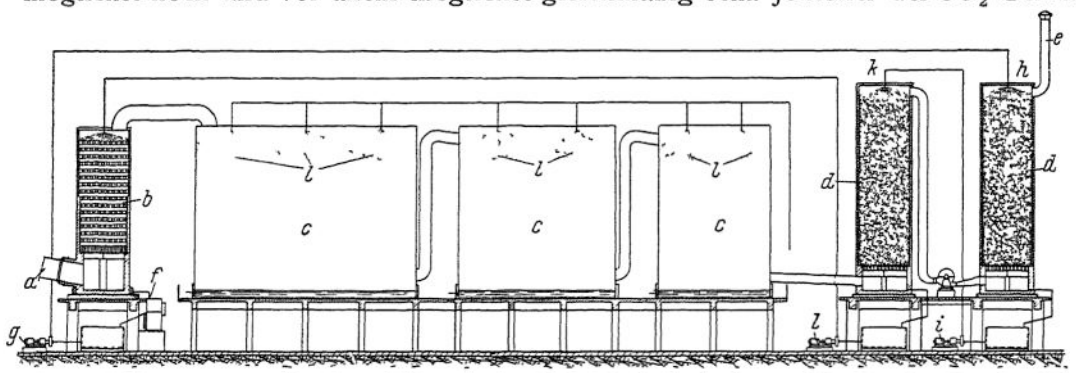


Abb. 164. Schema eines Kammersystems.
a Gaseintritt; *b* GLOVER-Turm, *c* Bleikammern; *d* GAY-LUSSAC-Turme, *e* Gasaustritt; *f* Kühler und Säureablauf; *g*, *l*, *i* Säurepumpen; *k*, *h* Saureverteiler.

ist, desto geringer ist bei konstanter Produktion die Gasgeschwindigkeit, oder desto mehr kann das System bei gleichen Gasmengen leisten. Die Grenze für den SO_2-Gehalt der Röstgase ist durch ihren Sauerstoffgehalt vorgeschrieben, der wiederum von den Röstbedingungen und der Natur der Erze abhängt; denn nicht nur der Schwefel im Erz benötigt für seine Verbrennung Sauerstoff, sondern auch die Oxydation des an den Schwefel gebundenen Metalles. Ein Beispiel mag dies an der Verarbeitung von Schwefel *a)*, reinem Pyrit *b)* und Zinkblende *c)* erläutern. Die Oxydationsgleichungen für diese 3 Stoffe lauten:

a) $S + O_2 = SO_2$. — *b)* $4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$. — *c)* $2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2$.

In den einzelnen Fällen ist der Sauerstoffbedarf für die Verbrennung verschieden, u. zw. beträgt er molmäßig bezogen auf 1 SO_2:

a) $1\,O_2 : 1\,SO_2 = 1$. *b)* $11\,O_2 : 8\,SO_2 = 1{,}375$. *c)* $3\,O_2 \cdot 2\,SO_2 = 1{,}50$.

Diese Rechnung zeigt ohne weiteres, daß man bei konstantem Verhältnis $SO_2 : O_2$ bei der Verbrennung von Schwefel eine um etwa 30% geringere Gasmenge zu verarbeiten hat, als man beim Rösten von Pyrit erhält. Man kann aus den angegebenen Verhältniszahlen unschwer die theoretische Gaszusammensetzung errechnen. Die folgende Aufstellung zeigt für die 3 Rohstoffe die Sauerstoffunterschiede bei gleichem SO_2-Gehalt.

1. Schwefel . . .	7,5	*Vol.-%*	SO_2,	13,5	*Vol.-%*	O_2,	79,0	*Vol.-%* N_2
2. Pyrit . . .	7,5	„	„	11,3	„	„	81,2	„ „
3. Blende . . .	7,5	„	„	10,5	„	„	82,0	„ „

Der höhere Sauerstoffgehalt ist für die Schwefelsäureherstellung nach dem Kammerprozeß nicht so bedeutungsvoll wie für den Kontaktprozeß, bei dem die stärkere

O_2-Konzentration direkt einen etwas höheren Umsatz bewirkt. Die oben errechneten Zahlen stimmen mit der Praxis nicht völlig überein; man erhält stets einen geringeren O_2-Gehalt, da nicht reine Blende oder Pyrit abgeröstet wird und die Bildung von Sulfaten im Abbrand und die von SO_3 im Gase beträchtliche Sauerstoffmengen benötigen. Die Zusammensetzung der Röstgase soll so gewählt werden, daß in den Endgasen nach der Umsetzung des SO_2 in SO_3 noch 4—6 *Vol.-%* O_2 vorhanden sind. In der Praxis arbeitet man mit etwa 7—8 *Vol.-%* SO_2; der O_2-Gehalt beträgt dann z. B. bei Rio-Tinto-Kies 8—9 *Vol.-%*.

Gasreinigung. Die Gasleitungen zwischen Öfen und Glover können für Temperaturen oberhalb 400° aus gußeisernen Rohren hergestellt werden. Sie münden meist in gemauerte Sammelkanäle, die die Gase der Ofenbatterie vereinigen. Die Weite der Rohre und Kanäle ergibt sich aus der Menge und der Temperatur des Gases, der Strömungsgeschwindigkeit, der Weglänge u. s. w. In allen Leitungen setzt sich Flugstaub ab. Sie sollen deshalb offen und leicht zugänglich liegen und mit genügend Staubsäcken versehen sein, damit die öfters notwendige Reinigung leicht vorgenommen werden kann. Die Abscheidung des Flugstaubes aus den heißen Röstgasen erfolgt heute kaum mehr auf rein mechanischem Wege in Flugstaubkammern, sondern in elektrischen Gasreinigungskammern (E.-G.-R.), die für die modernen Turmsysteme geradezu ein Erfordernis bilden, da bei nicht völlig abgeschiedenem Flugstaub die eng gepackten Türme leicht verschlammen. Die Gase treten mit etwa 450—480° in die E.-G.-R.-Kammern ein (s. Bd. **IV**, 388) und verlassen sie mit etwa 400—430°. Eine merkliche Oxydation des SO_2 zu SO_3 findet in der E.-G.-R.-Kammer nicht statt. Die elektrischen Filter entfernen alle Verunreinigungen, soweit sie als Staub oder Nebel vorhanden sind. Nur die bei diesen Temperaturen gasförmigen Substanzen passieren die E. G. R. unabgeschieden. Es sind dies vor allem Fluorverbindungen und ein Teil des Arsens als As_2O_3, falls diese Elemente in den Kiesen in nennenswerten Mengen vorhanden waren. Das Arsen wird bei der Röstung des Erzes zu etwa 60—90% verflüchtigt. Der Rest bleibt im Abbrand. Von dem verflüchtigten Arsen hält die E. G. R. etwa 15—20% zurück. Das übrige As_2O_3 gelangt in die Säure (s. Reinigung der Schwefelsäure, S. 310). Die vollkommene Arsenentfernung ist durch Abscheidung in der E.-G.-R.-Kammer ohne Schwierigkeiten auszuführen (vgl. Kontaktanlage, S. 328), doch ist hierzu eine Abkühlung der Gase auf etwa 30—40° erforderlich. SMELLIE (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1923**, 466) hat die Dampfdrucke des As_2O_3 bei niederen Temperaturen bestimmt.

60,8°	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$ *mm Hg*	103,4°	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$ *mm Hg*	124°	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$ *mm Hg*	150°	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg*
83,0°	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ „ „	110,0°	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$ „ „	142°	$1{,}4\ 10^{-2}$ „ „		

Fluor, das besonders beim Rösten von Blende beobachtet wird, greift die Füllungen der GLOVER-Türme an und ist ebenfalls nur nach Abkühlung der Gase zu entfernen (s. GLOVER-Turm, S. 290, und Kontaktschwefelsäure, S. 330). Der übliche Bleikammerprozeß verbietet jedoch die Abkühlung der Röstgase, da dann ein normaler GLOVER-Betrieb nicht aufrechterhalten werden kann. Erst die modernen Turmsysteme (s. S. 305) haben auch diese Schwierigkeiten durch besondere Vorkehrungen überwunden und gestatten deshalb auch die Verarbeitung von andersartigen Röstgasen, die meist in Hüttenbetrieben anfallen. Je nach ihrer Beschaffenheit spricht man von nassen, kalten Gasen oder Gasen mit stark wechselndem SO_2-Gehalt. Letztere fallen zum Teil in bedeutenden Mengen beim Verblasen von Kupferstein in Kupferbessemereien an. Je nach der Verblaseperiode schwankt der SO_2-Gehalt von 0—9 *Vol.-%*, weshalb man durch gleichzeitiges Arbeiten mit 2 oder mehr Konvertoren diese Schwankungen auszugleichen sucht, um die Säureherstellung zu erleichtern. Die Gase kommen kalt zur Verarbeitung; man kann deshalb mit einer kalt arbeitenden E. G. R. neben den anderen Verunreinigungen auch das Arsen abscheiden. Der DWIGHT-Apparat (s. Bd. **II**, 431) liefert zwar ein konstantes Gas; da aber das Röstgut mit Wasser angefeuchtet wird, fällt ein „nasses" Gas an,

d. h. ein Gas, das bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist. Häufig enthalten Abgase, z. B. von Bleischachtöfen u. s. w., auch nur 2 *Vol.-%* SO_2 und darunter. Diese Gase sind zwar technisch, aber wirtschaftlich nicht mehr auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Ihre Vernichtung ist ein noch nicht völlig gelöstes hüttenmännisches Problem, da die Flurschäden und die immer strenger werdenden Gewerbevorschriften in Zukunft das Fortblasen derartiger Hüttengase in die Atmosphäre selbst nach Verdünnung nicht mehr gestatten werden.

Gasbewegung. Die Röstgase werden mit Hilfe von Ventilatoren fortbewegt und durch das Bleikammersystem gedrückt bzw. gesaugt. Es empfiehlt sich, 2 Ventilatoren vorzusehen, obwohl die Ansichten darüber geteilt sind. Man setzt gewöhnlich den einen vor den Glover, den anderen zwischen die GAY-LUSSAC-Türme. Sieht man nur den letzteren vor, so steht das ganze System unter Zug; Änderungen in den Berieselungsmengen der Türme rufen Zugschwankungen hervor, die auf die Ofenführung ungünstig zurückwirken. Der Ventilator vor dem Glover ist deshalb für einen guten Ofenbetrieb von Vorteil. An Ventilatorkonstruktionen aus den verschiedensten Materialien besteht kein Mangel; genannt seien die verbleiten oder Hartbleiventilatoren der BLEI-INDUSTRIE A. G. VORM. JUNG & LINDIG, Freiberg i. S., der BLEIWARENFABRIK H. ULBRICH, Oederan, die Steinzeugventilatoren der DEUTSCHEN TON- UND STEINZEUGWERKE A. G., Berlin, sowie der STEINZEUGWARENFABRIK FÜR KANALISATION UND CHEM. INDUSTRIE, Friedrichsfeld i. B. Bekannt sind ferner die Gebläse der GEBR. SULZER A. G., Ludwigshafen, die Hochdruckventilatoren der Firma SCHIELE & CO., Frankfurt a. M., die RATEAU-Gebläse (Bd. **IV**, 709, Abb. 355) der KÜHNLE, KOPP & KAUSCH A. G., Frankenthal, die der Firma H. JÄGER, Leipzig, sowie der ÄRZENER MASCHINENFABRIK, Ärzen, u. a.

Analytisches. Die quantitative Bestimmung des SO_2 im Rostgase erfolgt nach der Bestimmung von REICH durch Titration mit Jod. Man saugt ein bestimmtes Gasvolumen mittels eines Aspirators durch eine Waschflasche mit vorgelegtem Jod. Beim Jodumschlag unterbricht man den Versuch und mißt das aus dem Aspirator ausgelaufene Wasser. Der Sauerstoff im Rostgas wird meistens im ORSAT-Apparat durch Absorption mit Phosphor oder Pyrogallol nach Entfernung des SO_2 festgestellt. Man hat mechanische Apparate konstruiert, die eine dauernde Kontrolle des SO_2-Gehalts der Rostgase ermöglichen. Am bekanntesten sind der Mono-Apparat und der Rana-Rex (SIEMENS & HALSKE, Berlin), die besonders häufig bei Gasen mit wechselndem SO_2-Gehalt benutzt werden. Für die Methoden der SO_3-Bestimmungen sowie des Staubes im Röstgas sei auf die ausgiebigen Angaben im Handbuch von WAESER hingewiesen.

Der GLOVER-Turm.

Der GLOVER-Turm erfüllt eine Reihe von Funktionen; seine Hauptaufgabe ist, die Nitrose nach der Gleichung $2\,HSNO_5 + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$ zu denitrieren. Zugleich wird die Wärme der Röstgase zur Wasserverdampfung benutzt, indem man außer der Nitrose den Turm mit so viel Kammersäure berieselt, daß die Säure 59,5—61° *Bé* stark abläuft; ihre Temperatur beträgt dann etwa 100 bis 135°. Die konzentrierende Leistung des Turmes hängt natürlich von der Temperatur des Röstgases, das mindestens 300° heiß sein soll, ab. Die Gase verlassen den Turm mit etwa 70—100°; höhere Temperaturen sind wegen der Kammerhaltbarkeit zu vermeiden.

Die Türme sind meist 7—10 *m* hoch. Ihre Größe hängt von der Menge der zu verarbeitenden Röstgase ab. LUNGE gibt ihren Raum mit 15 m^3 pro 1000 $kg/24^h$ verbrannten Schwefels an. Diese Angabe bezieht sich auf den Turmraum von Blei zu Blei gemessen, ohne Berücksichtigung von Ausmauerung und Füllmaterial. Die heutigen Maße sind etwas geringer; man rechnet mit etwa 9—11 m^3 pro 1000 *kg* Schwefel/24^h. Die GLOVER-Fundamente müssen sehr sorgfältig gesetzt werden. Man baute früher massive Mauerpfeiler mit Ziegelgewölbe und starken Eisenankern; heute wird fast stets ein gewölbter Betonunterbau errichtet. Die Decke des Fundamentes wird gut geteert und mit einem 3 *mm* dicken Bleiblech abgedeckt, das schalenartig nach oben gebogen ist, um etwa herausleckende Säure aufzufangen und abzuführen. Das Turmgerüst wird entweder aus Holz oder aus einer Eisen-

konstruktion errichtet. Die Türme selbst wurden früher viereckig gebaut; heute macht man sie fast immer rund. Der Bleimantel besteht aus 5—7 *mm* dickem Bleiblech. Er wird mit Laschen an die tragenden Eisenringe angelötet. Die Bodenplatte besteht aus 16 *mm* dickem Bleiblech, das als Schiff ausgebildet wird, wobei der Auslauf durch eine schnauzenartige Ausbeulung des Randes hergestellt wird. Neuerdings verzichtet man häufig auf das Schiff und lötet die Bodenplatte direkt an die Seitenwände und benutzt ein starkes Bleirohr als Ablauf. In diesen Fällen wird fast stets der Fuß des Turmes mit einem wassergekühlten Mantel aus Blei umgeben. Der Turm wird mit säurefesten Steinen ausgemauert; die Ausmauerung vermindert sich häufig stufenförmig nach oben. Oberhalb des Gaseintrittes wird mit Formsteinen ein Gewölbe aufgeführt, das das eintretende Gas gleichmäßig auf den Querschnitt verteilen soll und zugleich als Rost für das Füllmaterial dient. Das säurefeste Material wird, soweit erforderlich, maßgerecht geschliffen und die Fugen mit säurefestem Kitt (Wasserglas mit Quarz oder Asbestmehl) sorgfältig verkittet. Als Baumaterial benutzte man früher die ausgezeichnete Volvic-Lava, die jetzt aber in Deutschland völlig von dem hochsäurefesten Steinzeug verdrängt worden ist. Zahlreiche Firmen stellen derartige Materialien in hervorragender Beschaffenheit her. Es seien aus der großen Anzahl nur einige genannt: STELLA-WERKE A. G., Berg.-Gladbach, TONWERK BIEBRICH, Biebrich a. Rh., *D. T. S.*, Berlin, sowie die STEINZEUGWARENFABRIK, Friedrichsfeld i. B. Als Füllmaterial verwendet man Füllkörper (Bd. V, 437) mannigfaltiger Art und Form. Die Füllkörper sollen bei größtmöglicher Oberfläche den geringsten freien Raum beanspruchen und möglichst wenig Zugwiderstand bieten. Neben Unempfindlichkeit gegen Säure und Temperaturschwankungen soll das Material pro 1 m^3 Raum möglichst wenig wiegen und in dem Turm keinen Seitendruck ausüben. Neben den bekannten RASCHIG-Ringen setzt man die Türme mit Dreieckprismen, Rhomboedern, Tunnelkörpern, geraden, geschichteten Platten u. dgl. aus. Am häufigsten werden jetzt halbe säurefeste Normalsteine benutzt, die gitterförmig aufeinandergesetzt werden. In der Entwicklungsperiode des GLOVER-Turms verwendete man als Füllkörper auch Flintsteine und Quarzbrocken; letztere bewährten sich wenig, da sie bei Temperaturschwankungen leicht springen. Flintstein wird auch heute noch benutzt, so waren z. B. nach den Berichten der „Alkaliinspektoren" im Jahre 1915 in England von 338 GLOVER-Türmen noch 130 mit Flintsteinen gefüllt.

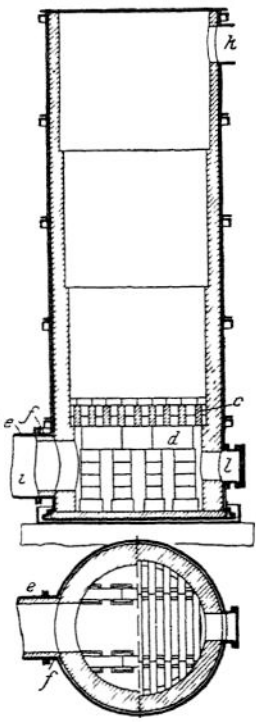


Abb. 165. GLOVER-Turm der STELLA-WERKE A. G., Berg.-Gladbach, mit geradem Rost und abgestufter Ausmauerung. *c* Bogenroste; *d* Pfeiler; *e* gußeisernes Anschlußrohr; *f* Bleianschlußrohr; *i* Eintrittsrohr; *k* Austrittsrohr; *l* Putzloch.

Die Abb. 165 zeigt einen GLOVER-Turm der STELLA-WERKE A. G., Berg.-Gladbach. Der GLOVER-Turm von PETERSEN war mit Prismensteinen ausgesetzt, die in dem untersten Teil des Turmes weiter auseinandergesetzt werden können, um bei eintretender Verschlammung des Turmes das Durchwaschen zu erleichtern. Die LURGI GES. F. CHEMIE UND HÜTTENWESEN setzt die Türme mit einem Gitterwerk von halben Normalsteinen aus.

Bei fluorhaltigen Röstgasen wird das Steinzeugmaterial durch die Flußsäure erheblich angegriffen. Viele Blenderöster, die fluorhaltige Erze verarbeiten, stellen deshalb 2 GLOVER-Türme für ein System auf, von denen der eine als Reserve betriebsbereit dasteht, um nötigenfalls sofort eingeschaltet zu werden. Einige Hütten füllen die Türme in diesem Falle mit Koks an Stelle von Steinmaterialien, erzielen dadurch eine bedeutend längere Lebensdauer des Turmes, erhalten jedoch eine durch organische Verbindungen verunreinigte tiefschwarze Säure. Andere Werke setzen

deshalb den Glover bei fluorhaltigen Gasen überhaupt nicht aus und arbeiten mit leerem Glover befriedigend. Die Nitrose wird unter der Turmdecke mit Mischapparaten (GAILLARD-Turbine, s. S 293, Abb. 168) versprüht und fällt als Regen durch den leeren Turm. Der Konzentrationseffekt ist jedoch merklich geringer als bei gepacktem GLOVER-Turm.

Die gasdichte Rohrverbindung zwischen Gasleitung und GLOVER-Turm hat früher gewisse Schwierigkeiten bereitet; heute verwendet man als Zuführung ein Rohr aus säurebeständigem Guß, das soweit wie erforderlich mit säurefester Schamotte ausgekleidet wird. Die Gasabzugsrohre bestehen wie alle Verbindungsleitungen aus Bleiblechrohren, die bei richtigem Verlegen zu Anständen kaum Anlaß geben.

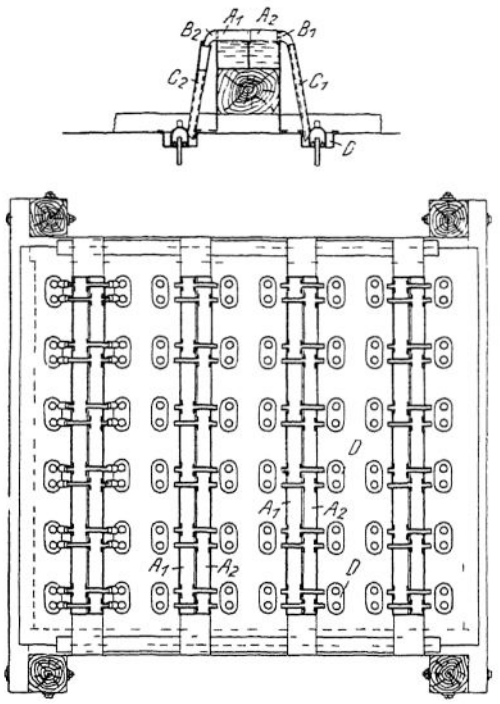


Abb 166. Rinnenverteilungssystem für GLOVER-Türme nach H PETERSEN, Berlin-Steglitz

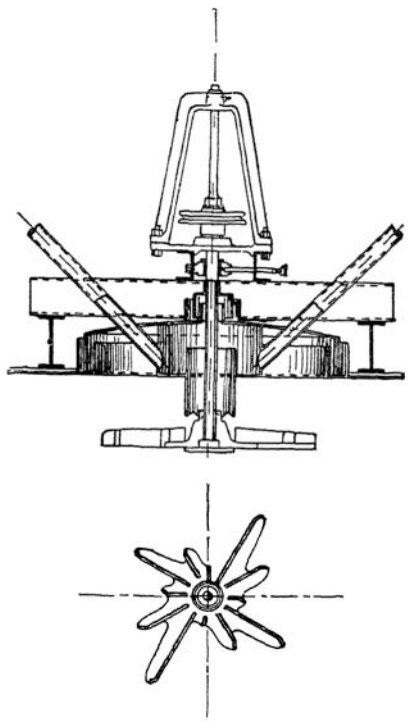


Abb. 167. Mechanischer Saureverteiler nach H PETERSEN, Berlin-Steglitz.

Die gleichmäßige Verteilung der Berieselungssäure über den ganzen Querschnitt des Turmes ist für die Leistung des Apparates von großem Einfluß, und es hat deshalb an Vorschlägen für die Art der Säureverteilung nicht gefehlt. Bei kleinen Turmquerschnitten benutzte man früher häufig das SEGNERsche Rad zur Säureverteilung. Abb. 166 zeigt ein Rinnenverteilungssystem (Bauart PETERSEN). Die Turmdecke ist mit einer Anzahl von Rinnen $A_1 A_2$ versehen, deren Überläufe $B_1 B_2$ zu einer großen Anzahl von Öffnungen in der Decke führen, die durch glockenförmige Säureverschlüsse gasdicht abgeschlossen sind. Es gibt eine große Anzahl von derartigen Überlaufverteilern, die auch in Tellerform verwendet werden, die jedoch alle den Nachteil haben, daß die Rinnen sehr genau ausgerichtet sein müssen und sich nicht verziehen oder verstopfen dürfen. In letzter Zeit werden deshalb die mechanischen Verteiler bevorzugt, die sehr zuverlässig arbeiten und diese Nachteile nicht aufweisen. Abb. 167 zeigt einen derartigen Säureverteiler in der Bauart PETERSEN-OZAG. Auch die GAILLARD-Turbine (Abb. 168) wird viel zu diesem Zweck benutzt. Allen diesen Apparaten läuft die Säure aus einem Hochbehälter zu; ein Ventil oder Hahn aus säurefestem Guß oder Steinzeug regelt den Zulauf.

Die vom Glover abfließende Säure gelangt vielfach erst in einen Schlammabsatzbehälter, ehe sie in den Säurekühlern auf normale Temperatur gekühlt wird, um dann wieder auf den GAY-LUSSAC-Turm zur Stickoxydeabsorption verwendet zu werden. Als Säurekühler sind mannigfaltige Konstruktionen im Gebrauch, Schlangenkühler, Rohrkühler und Flächenkühler (PIERRON, Fabric. de l'acide sulfurique. Paris 1929).

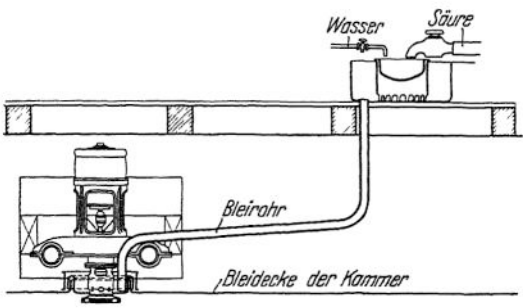


Abb. 168. Turbozerstäuber von E. A. GAILLARD, Barcelona, nach WAESER.

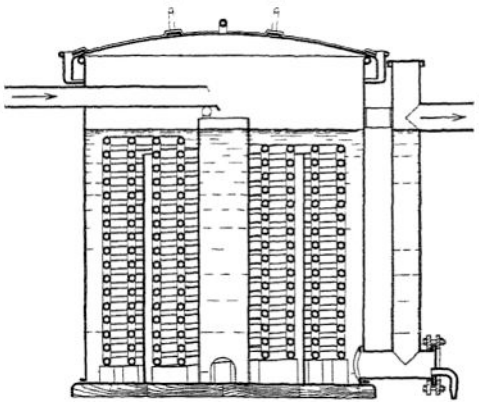


Abb. 169. Schlangenkühler für Schwefelsäure der LURGI GES. FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN, Frankfurt a. M.

Abb. 169 zeigt einen Schlangenkühler, wie ihn die LURGI GES. F. CHEMIE UND HÜTTENWESEN verwendet.

Für die Säurebeförderung auf die Türme wurden früher Druckfässer oder auch Emulseure benutzt, die heute fast völlig durch Pumpen verschiedener Art ersetzt sind, da ihr Nutzeffekt nur wenige Prozent betrug; MEYER (*Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 1556) gibt ihn mit 2,4% an. LUNGE beschreibt ausführlich den Betrieb mit Druckfässern und Emulseuren, so daß auf die Beschreibung dieser veralteten Apparate verzichtet werden kann. Die modernen Systeme, bei denen große Säuremengen gehoben werden müssen, benutzen ausschließlich Säurepumpen.

Von den Kolbenpumpen ist am bekanntesten die Gleithub-Säurepumpe der Firma R. FORSTER, Berlin, die in normaler Zwillingsausführung stündlich 5 m^3 Säure, *spez. Gew.* 1,7, auf 20 *m* Höhe hebt, bei einem Kraftverbrauch von nur 1,25 *PS* (50% Nutzeffekt). Ähnliche Leistungen erzielen auch die Plungerpumpen der AMAG-HILPERT-PEGNITZHÜTTE (Abb. 170). Die Pumpen werden aus säurefestem KRUPPschen Thermisilid hergestellt. Erwähnt sei noch die Konstruktion von GAILLARD, Barcelona, und die der DURIRON COMPANY INC., Dayton, Ohio.

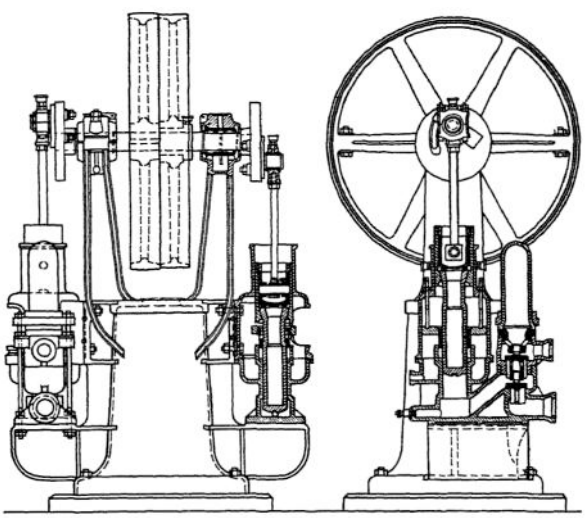


Abb. 170. 2zylindrige Thermisilid-Plungerpumpe mit Kreuzkopfführung der AMAG-HILPERT-PEGNITZHÜTTE, Nürnberg (Wirkungsgrad 20%).

Bei der Konstruktion der Kreiselpumpen (s. Pumpen, Bd. **VIII**, 555) hat die Frage der Stopfbüchsendichtung früher erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Die Pumpen werden in dem verschiedensten säurefesten Material ausgeführt; bekannt sind die Kreiselpumpen der AMAG-HILPERT-PEGNITZHÜTTE, Nürnberg, der Firma

HANS EICHELER, Wesseling-Köln, der MASCHINENFABRIK OGGERSHEIM, PAUL SCHÜTZE & Co., Oggersheim, der GEBR. SULZER A. G., Ludwigshafen, u. a.

Schließlich sei auf die Konstruktion der FERRARIS-Pumpe (A. BORSIG G. M. B. H., Berlin) hingewiesen (Abb. 171), bei der Öl als Zwischensubstanz zwischen Säure und den beweglichen Teilen der Pumpe verwendet wird.

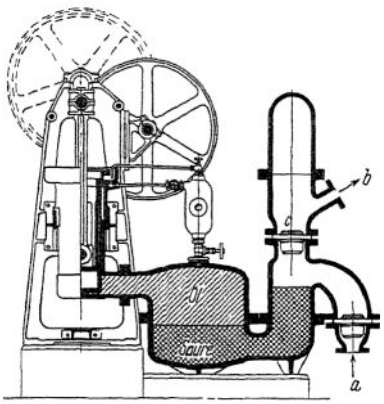


Abb. 171. FERRARIS-Pumpe der A. BORSIG G. M. B. H. und ZAHN & CO. G. M. B. H., Berlin.

Die zu fördernde Säure tritt bei *a* ein, durchströmt das oberhalb *a* liegende kegelförmige Saugventil und wird durch das Druckventil *c* durch *b* herausgedrückt.

Betrieb des GLOVER-Turms. Je höher die Temperatur der eintretenden Röstgase und ihr SO_2-Gehalt ist, desto leichter gestaltet sich der Gloverbetrieb. Die eintretenden Gase sollen mindestens 300°, womöglich über 400° heiß sein; die Temperatur der abfließenden Säure soll 95° überschreiten. Bei normalen Röstgasen mit etwa 7,5 % SO_2 enthält die abfließende Säure bei diesen Temperaturen kaum SO_2 gelöst, was besonders deshalb von Bedeutung ist, weil SO_2-haltige Säure für die Berieselung der GAY-LUSSAC-Türme unbedingt vermieden werden muß. Bei normalem Betrieb läuft die Säure vom GLOVER-Turm etwa 110—140° heiß ab. Es entspricht dies unter gewöhnlichen Bedingungen etwa einer Grädigkeit von 59,5 bis 60,5° *Bé*. Die Wasserdampfdrucke der in Frage kommenden Säurekonzentrationen bei Temperaturen von 100—140° gehen aus folgender Tabelle hervor (E. BERL und H. H. SAENGER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **202**, 120 [1932]).

Säure { ° *Bé*	58,5	60,0	61,0
{ % H_2SO_4	75,65	78,04	80,02
		mm Hg	
80°	14,7	9,3	6,5
90°	24,3	15,6	11,5
100°	39,1	25,6	18,8
110°	60,3	40,9	30,9
120°	91,4	63,7	48,0
130°	134,6	95,9	72,6
140°	194,2	141,3	108,7
150°	277,6	203,4	157,9

Der Gehalt an Nitrose liegt bei einwandfreier Arbeit des GLOVER-Turms unter 0,03 % HNO_3; Nitrosen von 61—62° *Bé* lassen sich schon schwieriger völlig denitrieren. Nach diesen Grundsätzen wird die Aufgabe an Nitrose und Kammersäure auf den GLOVER-Turm geregelt und die Menge der beiden Komponenten bestimmt.

Die Gase sollen den Turm mindestens 70° heiß verlassen. Abgastemperaturen von über 100° sind deswegen zu vermeiden, weil die Bleikammern bei diesen Temperaturen zu stark beansprucht werden. Die Salpetersäureaufgabe erfolgt bei Kammersystemen vorwiegend auf dem GLOVER-Turm, um die Stickoxydverluste bei dem Kreisprozeß wieder zu ersetzen. Fast stets wird heutzutage Salpetersäure hierzu verwendet, weil man bei Betriebsstörungen die Zugabe am raschesten mit der freien Säure regulieren kann, und weil der Preis der Salpetersäure in den letzten Jahren derart gesunken ist, daß andere Verfahren keineswegs wirtschaftlicher sind. Die Salpetersäure wird in Form von 30grädiger Säure in Ballons durch Aufzüge auf die Türme geschafft und aus Vorratsgefäßen mittels Heber den Türmen zugeführt. Bei großen Anlagen verwendet man neuerdings kleine Pumpen und Hochbehälter aus Spezialstahl (z. B. V2A- und V4B-Stahl) oder Aluminium. Die AMAG-HILPERT-PEGNITZHÜTTE baut z. B. für die Salpetersäureförderung säurefeste Kolbenpumpen mit Hubverstellung zur Förderung genau bemessener Säuremengen.

Während des Krieges war eine Reihe von Werken dazu übergegangen, Stickoxyde durch Verbrennen von Ammoniak am Platinkontakt herzustellen und diese Gase direkt den Systemen zuzuleiten. Man sparte auf diese Weise die umständliche Kondensation der Stickoxyde zu HNO_3. Dieses Verfahren ist bei einigen Werken jetzt noch gebräuchlich, die über einen besonders günstigen Bezug von NH_3 verfügen.

WAESER LUNGE beschreibt die verschiedenen Vorrichtungen, um Natriumnitrat mit Schwefelsäure zu zersetzen. Dies ist heute in Deutschland kaum noch gebräuchlich; man hat besondere Salpeterpfannen konstruiert, in denen diese Zersetzung vorgenommen wird. Die direkte Zugabe von Natriumnitrat auf den Glover ist wegen der Inkrustationen, die zu Verstopfungen des Turmes führen, unzulassig.

Die thermische Zersetzung von Calciumnitrat in besonderen Öfen ist ebenfalls vorgeschlagen worden, doch sind diese Vorschläge alle nur in Spezialfällen wirtschaftlich; die Zugabe von HNO_3 ist für den Betrieb die einfachste und üblichste.

Die Bleikammern.

Die Röstgase verlassen den GLOVER-Turm etwa 90—100° heiß und treten mit Stickoxyden und Wasserdampf beladen, in die Bleikammern ein. Die Anschauungen über die günstigste Form, Größe und Anzahl der Kammern haben im Laufe des über 100 Jahre alten Prozesses stark gewechselt; man hat die „klassische oblonge" Form verlassen und sich für schmale, hohe und lange Kammern (Falding-Typ) entschieden, die sich für den modernen Intensivbetrieb am zweckmäßigsten erwiesen haben. Bei diesem Typ wird die beste Gasdurchmischung unter Vermeidung von toten Räumen erzielt, d. h. die Produktion pro 1 m^3 Kammerraum ist bei ihm am höchsten. Dies ist ausschlaggebend für die moderne Schwefelsäurefabrikation geworden; denn Produktionssteigerung drückt sich stets in einer Verminderung der gleichbleibenden Produktionskosten, wie Amortisation, Lohn und Generalia, aus. Die weitere Entwicklung dieses Prinzips hat zu den modernen Turmsystemen geführt. Abb. 172 stellt eine MORITZ-Kammer von S. BARTH, Düsseldorf, dar (nach WAESER), die in den Abmessungen dem FALDING-Typ entspricht. Der klassische Bleikammerprozeß, wie ihn LUNGE noch als normal beschreibt, leistete pro 1 m^3 Kammerraum etwa 3,5 $kg\ H_2SO_4$ (50° *Bé*); die Leistungen moderner Kammerbetriebe belaufen sich auf etwa 8—12, ja sogar 14 $kg\ H_2SO_4$ (53° *Bé*), wobei allerdings die Grenze erreicht wird, die der Produktionssteigerung durch die verminderte Lebens-

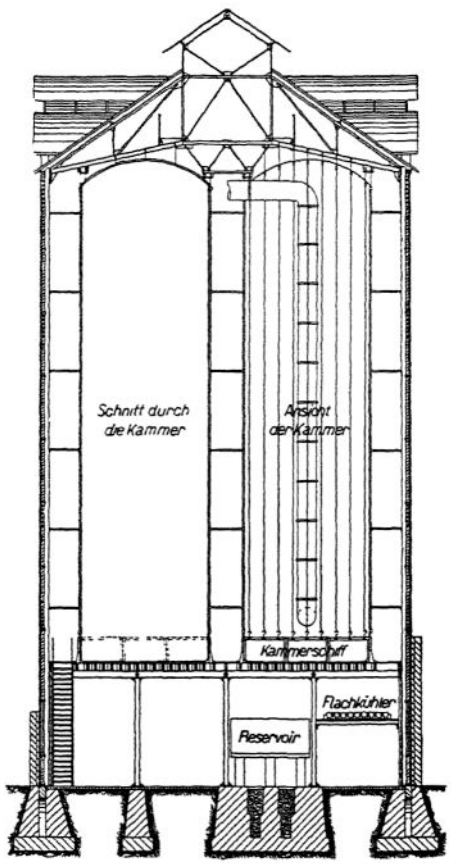


Abb. 172. MORITZ-Kammer von S. BARTH, Düsseldorf.

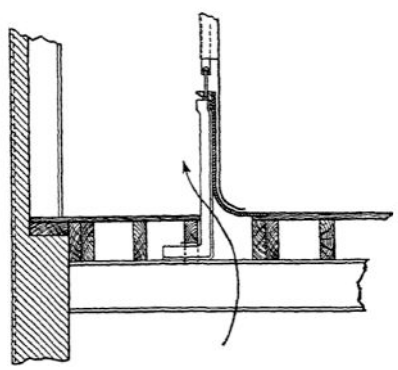


Abb. 173. Kammerschiff nach MORITZ.

dauer der Anlage gezogen ist; denn zweifelsohne beansprucht der Intensivbetrieb durch höhere Temperatur und Stickoxydkonzentration die Kammern stärker und verursacht dadurch einen größeren Bleiverschleiß.

In den Kammern wird das SO_2 „aufgearbeitet", d. h. durch Sauerstoffübertragung der Stickoxyde oxydiert und hydratisiert. Die Theorie der chemischen Vorgänge ist bereits S. 285 gegeben worden. Die gebildete Schwefelsäure sinkt zu Boden der Kammern und wird als Kammersäure von etwa 49° *Bé* bis 56° *Bé* gewonnen. Das Reaktionswasser wurde früher allgemein als Dampf eingeblasen, heute düst man es an der Kammerdecke flüssig ein.

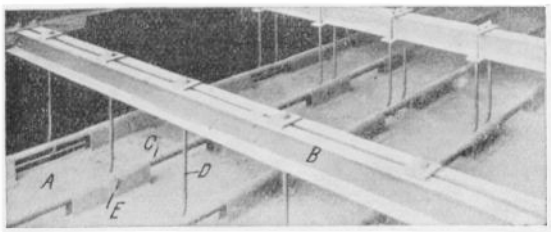


Abb. 174. Deckenaufhangung von H PETERSEN, Berlin-Steglitz *A* Kammerdecke; *B* Quertrager; *C* Eisenrohre, *D* Eisenhaken; *E* Bleilaschen.

Konstruktion der Kammern. Die Bleikammern werden nie zu ebener Erde, sondern stets auf einem Pfeilerunterbau errichtet, so daß die Kammerböden von unten zugänglich sind. Die kellerartigen Räume werden zur Aufstellung der Pumpen, Vorratsbehälter u. s. w. mit herangezogen (s. Abb. 172). Als Pfeiler verwendete man früher Kantholzpfosten; heute werden Betonsockel oder Pfeiler aus säurefesten Schamotteziegeln errichtet, die mit Teer angestrichen und mit Teerpappe abgedeckt werden. Die Pfeilerhöhe beträgt etwa 3—5 *m*; der Abstand der Pfeiler richtet sich nach dem Material und dem zu tragenden Gewicht. Die Fundamentierung muß sehr sorgfältig geschehen, da schon geringe Senkungen sich sehr schädlich auswirken können. Auf diesem Unterbau wird das Kammergerüst errichtet, das die Seitenwände sowie die Decke der Bleikammer trägt; es bestand früher ausschließlich aus Holz; heute wird vielfach eine Eisenkonstruktion gewählt, an der die Bleiwände befestigt werden.

Das für die Kammern zur Verarbeitung gelangende Blei soll möglichst rein sein; reines Blei hat sich auf die Dauer als der beste Baustoff erwiesen. Besonders gefährlich ist ein Gehalt an Wismut und Antimon. Die Verunreinigungen an diesen Metallen sollen zusammen einen Gehalt von 0,03% nicht überschreiten. Von dem sog. KRELL- und Edelblei ist weiter unten bei den Konzentrationsapparaten die Rede.

Bei der Errichtung der Kammern beginnt man mit den Seitenwänden. Die Bleitafeln werden auf ebener Erde zu Streifen von Kammerhöhe homogen zusammengelötet, dann zusammengerollt und auf die Höhe der Kammerdecke gewunden. Die Kante des Wandstreifens wird über die Deckenschwelle des Kammergerüstes gebogen und mit verbleiten Nägeln befestigt. Die Streifen werden vorsichtig abgerollt und miteinander verlötet. Die Nähte sollen nie hinter den Pfosten liegen, damit stets kühlende Luft zu diesen besonders empfindlichen Stellen Zutritt hat. Die Befestigung der Wände an dem Kammergerüst geschieht durch Bleilaschen; ihre Anordnung soll so sein, daß sie nur auf Zug und Druck beansprucht sind; Biegungs- und Schubspannung sollen möglichst vermieden werden, da die an und für sich schon geringe mechanische Festigkeit des Bleies bei den Kammertemperaturen (max. 100°) bereits nachzulassen beginnt. Die Kammerdecken werden häufig an Rundeisenstäben aufgehängt, um die kurze Bleilaschen geschlagen werden (Abb. 175). In Abb. 174 ist eine andere Art Deckenaufhängung wiedergegeben, die von PETERSEN, Steglitz, benutzt wird. Die Kammerböden führt man fast stets als Schiff (vgl. Abb. 173) aus; die Kammersäure bildet dann den hydraulischen Gasabschluß nach außen. Der hochgeschlagene Rand des Schiffes wird durch eine

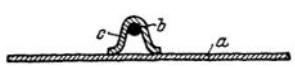


Abb. 175
Deckenaufhangung an Rundeisenstaben (aus WAESER)
a Kammerdecke, *b* Rundstabe, *c* Bleilaschen

starke Holzbohlenverschalung gehalten, um den Druck der Säure im Schiff abzufangen (Abb. 173). (Einzelheiten s. LUNGE und WAESER.)

Das Zusammenlöten der Bleiwände geschieht derartig, daß die blankgekratzten Bleilappen aufeinandergelegt und mit Bleilot mittels einer Wasserstoffflamme, die mit Luft oder Sauerstoff angeblasen wird, verlötet werden. Die Arbeit erfordert Sorgfalt und Geschicklichkeit und wird von Spezialarbeitern ausgeführt. Auf die gesundheitspolizeilichen Vorschriften sei ausdrücklich hingewiesen; die Verwendung von Elektrolytwasserstoff hat die früher häufiger vorkommenden Arsenwasserstoffvergiftungen (arsenhaltiges Zink bei der Wasserstoffherstellung) selten werden lassen.

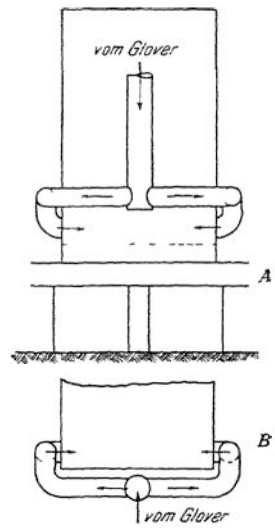
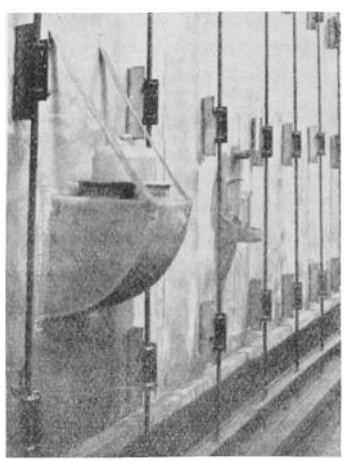


Abb. 176. Gaseintritt nach H. PETERSEN. *A* Vorderansicht, *B* Ansicht von oben.

Die Kammern werden in Mitteleuropa in einem Gebäude leichter Konstruktion untergebracht. In England sowie in Ländern milden Klimas werden sie noch häufig im Freien aufgestellt und nur mit einer leichten Dachkonstruktion versehen.

Ein Bleikammersystem besteht meistens aus 3, des öfteren auch aus 4 Kammern; ältere Systeme weisen sogar 5 und mehr auf. Die Maße richten sich nach der Produktionshöhe und Belastung. Meistens ist in modernen Systemen die 1. und 2. Kammer gleich groß, die 3. und 4. kleiner. Während LUNGE bei einer Belastung von 2,8 *kg* H_2SO_4 in 24^h pro 1 m^3 Raum ein normales System mit 3 Kammern von 10 *m* Breite, 7 *m* Höhe und 41, 31 und 10 *m* Länge beschreibt, baut man heute moderne Kammern von etwa 5—7 *m* Breite, 15—20 *m* Höhe und 30—45 *m* Länge. Die Kammern sind untereinander und mit den Türmen durch weite Bleirohre verbunden, deren Durchmesser sich nach der Gasgeschwindigkeit richtet. Die Gaszuführung mündet auf der Stirnseite der Kammer in Höhe des oberen Drittels, die Gasabführung etwa 1,5 *m* über dem Boden auf der entgegengesetzten Seite. PETERSEN (Abb. 176) teilt den Gaseintritt derartig, daß er die gegabelte Zuführung an dem vorderen Ende der Seitenwände an entgegengesetzter Stelle eintreten läßt, wodurch die beiden Gasströme aufeinanderprallen und eine gute Durchwirbelung erzielt werden soll.


Abb. 177. Schauglocke

Zur Kontrolle des Kammerganges sind Schauglocken (Abb. 177) an den Wänden der Kammern angebracht, deren Beobachtung einen gewissen Einblick in die Zusammensetzung und den Oxydationsgrad der Kammergase gestattet. Zu dem gleichen Zweck benutzt man an den Überleitungsrohren die sog. Laternen, worunter man 2 einander gegenüberliegende, an der Bleiwand in Falz eingekittete Glasscheiben versteht. Tropfensammler für Tropfsäure sowie eingebaute Thermometer dienen zur weiteren Kontrolle des Prozesses.

Der Stand der Bodensäure wird mit Hilfe eines Blei- oder Kupfermeßstabes stets an den gleichen Stellen gemessen. Der Säureablaß geschieht mit Hilfe von Ventilen, den sog. Poschen. Diese bestehen (Abb. 178) aus einem offenen Vorlaufgefäß *B*, *C*, das mit der Kammer *A* durch einen Heber *D* verbunden ist. Beim Öffnen des Ventiles *E* wird also die Säure aus dem Kammerschiff abgehebert. Die Weiterführung geschieht mit Hilfe der Regulierung durch Ventil *E*.

Bei den modernen Intensivverfahren wird das Reaktionswasser stets flüssig in die Kammern eingedüst; nur unter besonderen klimatischen Verhältnissen, wie im

Norden der Vereinigten Staaten, wird noch Wasserdampf in die hinteren Kammern eingeblasen, um die Temperatur auf optimaler Höhe zu halten. Bei Verwendung von Dampf ist auf völlige Konstanz des Dampfdruckes zu achten, da die gleichmäßige Wasserzufuhr für den Prozeß von großer Bedeutung ist. Sorgfältige Überwachung ist auch bei Benutzung von verstäubtem Wasser erforderlich, da Verstopfungen der Düsen trotz aller Vorsichtsmaßregeln immer wieder eintreten können.

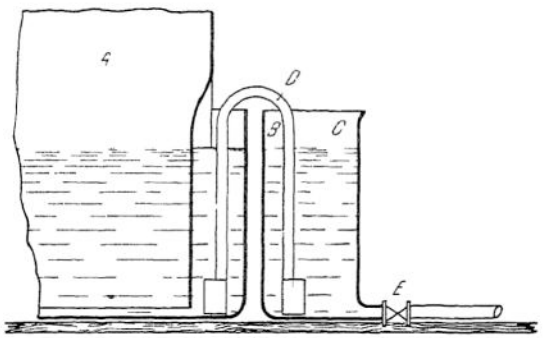
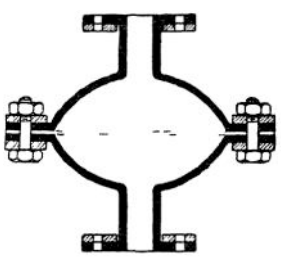


Abb. 178 Saureablaß aus dem Kammerschiff.

Das Wasser wird auf den Kammerdecken durch Düsen eingeführt (s. Abb. 180), die gleichmäßig über die ganze Decke verteilt sind. Die Düsen (Bd. **IV**, 91) sind aus den verschiedensten Materialien, wie säurefestem Metall, Porzellan, Glas sowie Kautschuk, konstruiert. Bekannt und viel benutzt sind die Düsenkonstruktionen von DÜRON (Bd. **IV**, 92, Abb. 65) sowie KORTING (Bd. **IV**, 92, Abb. 69). Durch Einbau einer Siebvorrichtung, z. B. nach BENKER (Abb. 179), die aus einer 2teiligen Kapsel mit Sieb besteht, wird möglichste Betriebssicherheit erreicht. Aus der Abb. 180 ist eine neuere Anordnung von Zerstäubern mit Siebfiltervorrichtung sowie ihr Einbau mit Wasserglockenverschluß ersichtlich.

Betrieb der Bleikammern. Den Verlauf der SO_2-Oxydation in den einzelnen Kammern gibt die Kurve (Abb. 181) von SOREL wieder. Die Kurve verläuft nicht gradlinig, sondern zeigt deutlich Absätze, die erkennen lassen, daß der SO_2-Umsatz in den einzelnen Kammerabschnitten sowie in den Kammern selbst verschieden ist. Zum Beispiel ist die Oxydation in der hinteren Hälfte der 1. Kammer beträchtlich geringer geworden, um im Anfang der 2. Kammer sich wieder bedeutend zu steigern. Ferner zeigt die Kurve, daß die 1. Kammer etwa 70% des gesamten SO_2 umsetzt und daß bei abnehmendem SO_2-Gehalt die Reaktion immer schleppender verläuft. Zu den gleichen Ergebnissen gelangten LUNGE, NAEF und andere Forscher, die diese Resultate bestätigten.


Abb 179. Siebfilter nach BENKER.

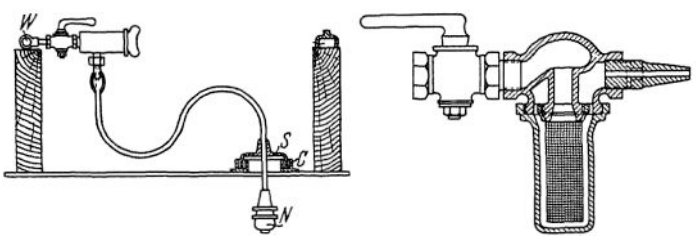


Abb. 180 Neuere Anordnung und Einbau eines Zerstaubers mit Filter aus WAESER *W* Wasserzuleitung; *CS* Glockenverschluß; *N* Zerstäuber.

Bei normalem Betrieb bietet die 1. Kammer etwa folgendes Bild. Die vom Glover kommenden SO_2-Gase treten, mit Stickoxyden und Wasserdampf beladen, 80—100° heiß in die Kammern ein. Die Temperatur der Kammer selbst soll 100° nicht überschreiten, doch hängt sie sehr stark von der Belastung der Kammer ab, so daß hierüber nur allgemeine Angaben gemacht werden können. Die Temperatur ist in der Mitte und an der Decke etwa 5° höher als an den Wänden und am Boden. Man nimmt an, daß in der Kammermitte eine Aufwärtsbewegung der Gase erfolgt, der an den kühlenden Wänden eine Abwärtsbewegung entspricht, so daß jedes Gasteilchen in der Kammer eine Kreisbewegung ausführt, die durch

die Fortbewegung des Gases in eine spiralförmige abgewandelt wird. Die Kammersäure der 1. Kammer wird auf 54—56° *Bé* gehalten. Wegen der noch verhältnismäßig starken SO_2-Konzentration des Gases wird sie bei dieser Grädigkeit noch nicht nitros, was zu vermeiden ist. Die Prüfung mit Ferrosulfat soll negativ sein oder nur einen ganz schwach gefärbten Ring aufweisen. Die Gase selbst sind infolge starker Nebelbildung undurchsichtig und sehen deshalb weiß aus. In der 2. Kammer ist neben deutlicher Nebelbildung bereits eine Verfärbung der Gase ins Blaßgelbe zu beobachten. Ihre Temperatur beträgt etwa 50—70°, die Grädigkeit der Kammersäure etwa 50—52° *Bé*. Die Säure soll ebenfalls höchstens schwach nitros sein. In der letzten Kammer wird das SO_2 völlig ausgearbeitet. Die Farbe der Gase geht deshalb in der Kammer in ein dunkles Rot über, das sich am Schluß in ein dunkles Rotbraun vertieft. An dieser Stelle soll das Gas nicht völlig klar, sondern noch ganz fein getrübt sein. Die Temperatur der Kammer beträgt etwa 50°; die Bodensäure ist etwa 48—50° *Bé* stark und schwach nitros; die Prüfung mit Ferrosulfat ergibt einen beträchtlichen Ring.

Das äußere Kennzeichen des normalen Betriebes ist eine große Stetigkeit in der Temperatur der Kammern sowie im Nitrosegehalt der Umlaufsäuren u.s.w; Betriebsstörungen machen sich stets in mehr oder minder großen Schwankungen der angegebenen Faktoren bemerkbar; die Gründe hierzu können 1. in der Zusammensetzung der Röstgase, 2. im Stickoxydmangel und 3. im Wassermangel zu suchen sein. Eine gute Röstanlage liefert ein sehr konstantes Gas mit einem normalen SO_2-Gehalt von 7,5 *Vol.-%*, der im allgemeinen um weniger als $^1/_2$ *Vol.-%* nach oben und unten schwankt. Tritt aus irgend einem Grunde eine Störung ein, und gelangt mehr SO_2 in die 1. Kammer, als der normalen Stickoxydmenge entspricht, so tritt eine Verschiebung der SO_2-Oxydation in der Art ein, daß die 2. Kammer stärker mitarbeitet; ihre Temperatur wird also steigen und die Farbe des Gases am Ende der Kammer abblassen. Greift man nicht beizeiten ein, so können größere SO_2-Mengen in die GAY-LUSSAC-Apparatur gelangen, und die GAY-LUSSAC-Säure beginnt zu „arbeiten", was sich durch Steigerung der Temperatur und durch Stickoxydentwicklung (Gasen) bemerkbar macht. Die Absorption läßt nach, und die berüchtigte rote Fahne tritt am Kamin auf. Durch die schlechte Absorption gelangen mit der Umlaufsäure weniger Stickoxyde auf den GLOVER-Turm und damit in die Kammern. Die Reaktion verlagert sich immer weiter nach hinten, und das System kommt schließlich völlig in Unordnung; „es fällt um".

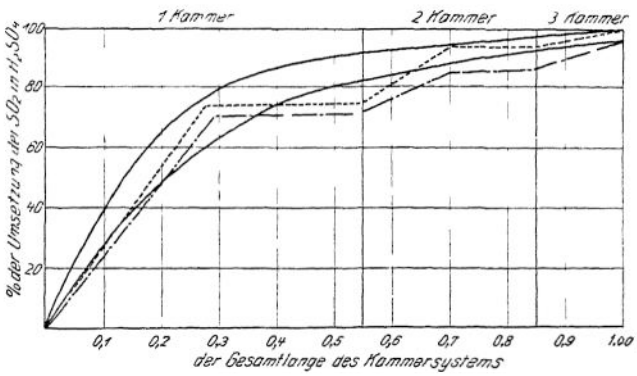


Abb. 181. Reaktionskurven nach LUNGE und SOREL. ——— SORELs theoretische Kurven: obere bei normalem Kammerbetrieb (Abgase 0,5% SO_2); untere bei SO_2-Überschuß (Abgase 4,0% SO_2). —.—.— LUNGEs Betriebskurven: obere und untere entsprechend der SORELs.

Die gleiche Erscheinung tritt bei Stickoxydmangel auf, wenn bei normalen Gasen aus irgend einem Grunde nicht so viel Stickoxyde dem System am Glover zugeführt werden, wie der SO_2-Konzentration entsprechen. Im Grunde sind also die beiden ersten Störungsmomente identisch und wirken sich auch in der gleichen Weise aus. Ein Sauerstoffmangel kann nur bei ganz groben Schwankungen in der Gaszusammensetzung auftreten, man beobachtet ihn erst, wenn bei Kiesofengasen der SO_2-Gehalt 9,5—10 *Vol.-%* übersteigt; die stets etwas eingesaugte falsche Luft läßt noch einen gewissen Spielraum nach oben zu. Man beseitigt alle diese Störungen dadurch, daß man die Röstgase auf die normale Zusammensetzung bringt und dem

System die nötigen Stickoxyde zuführt, indem man auf den Glover Salpetersäure aufgibt, wodurch die normalen Verhältnisse sich mehr oder minder rasch wieder einstellen. Ein Überschuß an Stickoxyden macht sich dadurch bemerkbar, daß in der letzten Kammer bei Abwesenheit von SO_2 eine Oxydation der Stickoxyde über den Oxydationsgrad N_2O_3 eintritt, daß man also in steigendem Maße NO_2 erhält, das nach der Gleichung: $2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$ stets zu einer schwachen HNO_3-Bildung in der letzten Kammer oder in den GAY-LUSSAC-Türmen führt.

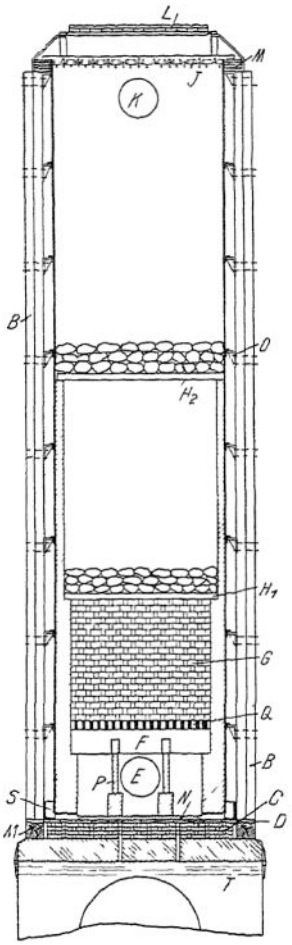


Abb. 182. GAY-LUSSAC-Turm nach NIEDENFUHR. Bleimantel 3 *mm* dick, 12,5 *m* hoch, 3 *m* Durchmesser. *B* Stander (6 Stück) des Gerüstes für den Bleimantel; *C* Netzwerk aus säurefesten Steinen mit Kuhlkanalen; *D* Querbalken des Gerustes; *E* Gaseintritt; *F* Steinrost; *G* Zylinderfüllung; H_1 H_2 Roste aus verbleiten Eisenschienen; *J* Säureverschlüsse mit Bleikappen; *L* Verteilungsrinnen für Rieselsäure; *M* hölzerner Ring; *O* gußeiserne Konsolen, *P* Pfeiler; *Q* Normalsteine, hochkant gestellt; *S* Schiff (15 *cm* hoch, 6 *mm* Bleiblech.)

Ein Wassermangel macht sich im Steigen der Grädigkeit der Boden- und Tropfsäuren bemerkbar; sie werden stärker nitros und entziehen der Gasatmosphäre die Stickoxyde, wodurch die oben geschilderten Störungen begünstigt werden. Bei zu starker Wasserzugabe fällt die Grädigkeit, und unterhalb 45° *Bé* wird ein Abbau der Stickoxyde durch SO_2 zu N_2O beobachtet (s. Theorie, S. 285). Man zerstört also die regenerierbaren Stickoxyde chemisch und verliert sie dadurch; denn N_2O ist mit Sauerstoff nicht mehr unter den Bedingungen des Kammerprozesses zu oxydieren und wiederzugewinnen. Bei SO_2-Abwesenheit und zu großer Wasserzuführung wird in der letzten Kammer die Bildung von HNO_3 begünstigt.

Bei guter Betriebsüberwachung nehmen jedoch all die geschilderten Betriebsstörungen keinen sehr großen Umfang an und können weitgehendst vermieden werden, bevor sie das geschilderte Maß erreicht haben.

GAY-LUSSAC-Apparatur.

Auf die Kammern folgt die GAY-LUSSAC-Apparatur, die zur Absorption der Stickoxyde dient. Die Größe der Absorptionstürme richtet sich nach der Intensivierung des Betriebes; man rechnet heute mit 3—5 % des Kammerraumes. Fast immer stellt man 2 oder mehrere Türme auf, die mit Säure von 59—61° *Bé* berieselt werden.

Konstruktion. In der Fundamentierung und dem äußeren Bau gleichen die Türme (Abb. 182) dem oben beschriebenen GLOVER-Turm, d. h. sie sind ausgemauert und mit einem Bleimantel umgeben; das Schiff braucht naturgemäß nicht mit Wasser gekühlt zu werden, da zur Absorption nur kalte Säure verwendet wird. Über die Art der Säureverteilung und Zuführung gilt das gleiche, was bei der GLOVER-Konstruktion gesagt worden ist. Aus baulichen Gründen werden die GAY-LUSSAC-Türme und der GLOVER-Turm in einer Gruppe zwischen Röst- und Kammeranlage aufgestellt. In allerneuester Zeit hat man den Versuch gemacht, die GAY-LUSSAC-Türme aus Eisen herzustellen, was den Vorteil mit sich bringt, daß man konstruktive Erleichterungen hat und den Turm nicht mit Steinen auszumauern braucht. Die Türme haben sich nach etwa einjähriger Betriebszeit gut bewährt, doch ist die Zeit noch zu kurz, um ein endgültiges Urteil über ihre Haltbarkeit zu gewinnen. Die gute und gleichmäßige Füllung des Turmes ist ausschlaggebend für die Wirkungsweise; denn für einen guten Wascheffekt muß das Gas in viele kleinste Teilströme zerlegt werden, um Gas und Flüssigkeit in möglichst innige Berührung zu bringen.

Die mit Formsteinen ausgemauerten Bleitürme werden heute vielfach mit säurefesten keramischen Materialien ausgesetzt, wie sie bei der Füllung des GLOVER-Turmes schon erwähnt sind. Früher benutzte man fast stets Hüttenkoks, der sich gut bewährt hat, wenn bei seiner Auswahl sorgfältig genug vorgegangen wurde. Der Koks soll scharf und dicht gebrannt, von silberweißer Farbe und klingend hart sein. Alle mattschwarzen Stücke sind auszusortieren; Retortenkoks von Gasanstalten ist unbrauchbar. Das Füllen des Turmes muß von Hand geschehen, lediglich das letzte Drittel kann in den Turm gestürzt werden, was aber nicht von Vorteil ist, da ein gewisser Abrieb unvermeidbar ist, der beim Betrieb leicht Verschlammungen hervorrufen kann. Anlagen, die mit Koks gefüllte GAY-LUSSAC-Türme besitzen, liefern nach der Inbetriebnahme noch monatelang eine dunkel gefärbte Säure. LUNGE gibt an, daß der Koks der GAY-LUSSAC-Türme sich chemisch an den Reaktionen beteiligen könne, indem er Salpetersäure und salpetrige Säure reduziere. Ob dies in der Praxis in erheblichem Maße eintritt, sei dahingestellt. Das Ausräumen und Umpacken von mit Koks gefüllten GAY-LUSSAC-Türmen ist eine unangenehme und gefährliche Arbeit; in Deutschland bestehen amtliche Vorschriften über die Sicherheitsmaßnahmen, die hierzu erforderlich sind, da tödliche Unfälle durch nitrose Gase häufig vorgekommen sind. Die Vergiftungen sind umso heimtückischer, als die Vergiftungssymptome oft erst stundenlang nach dem Einatmen der Stickoxyde eintreten (*Ztschr. angew. Chem.* **1897**, 492 und Bd. **V**, 736).

Betrieb. Die Berieselungssäure des GAY-LUSSAC-Turmes soll Stickoxyde absorbieren, wozu folgende Bedingungen einzuhalten sind. Die absorbierende Säure soll kalt und möglichst stark sein, d. h. 59,5° *Bé* nicht unterschreiten. Die die Kammer verlassenden Gase sollen ebenfalls kalt sein und sich im Oxydationszustand des N_2O_3 befinden. Kalte und starke Schwefelsäure vermag die Stickoxyde als N_2O_3 (Nitrose) sehr fest zu binden; der Dampfdruck der Stickoxyde über einer 60grädigen Nitrose ist bis zu 2% HNO_3 sehr gering (Tensionsmessungen von E. BERL und H. SAENGER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **202**, 113 [1932]); er beträgt etwa 0,2 *g* HNO_3/m^3 Gas. In Wirklichkeit erreicht man in der Praxis diese Zahl nicht, da man die Gase nicht vollkommen auswäscht. Man erzielt etwa 1,5—2,0 *g* HNO_3 in 1 m^3 Endgas; dies sind die normalen Zahlen, die einem Salpetersäureverlust von 0,75—1,0% HNO_3 36grädig auf Schwefelsäure von 60° *Bé* bei einem Röstgas von 7,5 *Vol.-%* SO_2 mit 10% falscher Luft entsprechen (s. auch Stickstoffverluste 287).

Ist in den Gasen ein Überschuß von NO_2 über das Verhältnis $NO_2 : NO$ wie 1 : 1 vorhanden, so erhält man zwangsläufig HNO_3-Bildung in der GAY-LUSSAC-Säure ($2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$), und diese HNO_3 ist nicht chemisch gebunden wie die HNO_2 in der Nitrose, sondern liegt als freie *konz.* Salpetersäure mit dem *Kp* 86° vor; der Tensionsverlust ist also beträchtlich höher als bei einer salpetersäurefreien Nitrose. Der Betrieb ist deshalb so zu führen, daß das in die GAY-LUSSAC-Türme eintretende Gas gerade ausgearbeitet ist und nur N_2O_3 enthält. Ein geringer Anteil von SO_2 (0,1 *Vol.-%*) ist keineswegs von Schaden. Steigt jedoch aus irgend einem Grunde der SO_2-Gehalt an, so treten sehr unangenehme Störungen auf; denn die GAY-LUSSAC-Säure fängt im Turm an zu arbeiten, d. h. SO_2 reagiert mit der Nitrose nach der Gleichung: $SO_2 + 2\,HNO_2 = H_2SO_4 + 2\,NO$. Die Nitrose wird warm, färbt sich dunkelrot-violett und trübt sich durch Gasentwicklung, da das Stickoxyd in Form von feinen Gasbläschen abgegeben wird. Die Absorption wird schlecht, die Stickoxyde entweichen und bilden am Kamin eine lange rote Fahne. Die Erscheinung ist schon beim Kammerbetrieb beschrieben worden. Man beseitigt die Störung durch erhöhte Salpetersäurezugabe am Glover, wodurch die Reaktion wieder in die Kammer zurückverlegt wird. Das höchst lästige Gasen der Nitrose am Ablauf der GAY-LUSSAC-Türme kann man schnell und sicher beseitigen, indem man etwas HNO_3 den Säuren zusetzt, wodurch die HNO_3 durch NO zu HNO_2 reduziert wird ($HNO_3 + 2\,NO + H_2O = 3\,HNO_2$). Für die Absorption

ist naturgemäß eine starke Berieselung von Vorteil. LUNGE gibt an, daß man mit der halben Produktionssäure auskommen kann. Bei modernen Intensiv-Verfahren arbeitet man mindestens mit der doppelten, meistens mit der 3fachen Produktionsmenge und darüber. Damit stets genügend Säure über die Türme läuft, arbeiten sie teilweise in sich, d. h. nur ein Teil der Umlaufsäuren wird auf den vorderen Gay-Lussac oder auf den Glover gegeben, der andere Teil geht wieder auf den gleichen Turm zurück. Die Stärke des Nitrosegehaltes richtet sich nach den Betriebserfordernissen; vom letzten GAY-LUSSAC-Turm soll wegen der Stickoxydtension die 60grädige Nitrose möglichst mit nur 0,5 % HNO_3 ablaufen.

Analytisches. Zur Betriebskontrolle wird der Stickoxydgehalt der ablaufenden Säure üblicherweise mit Kaliumpermanganat ermittelt. Man titriert hierbei den Gehalt der Nitrose an N_2O_3. Die Bestimmung in dem bekannten Nitrometer ergibt die Summe von $N_2O_3 + N_2O_5$ in den Nitrosen. Den Stickoxydgehalt der Nitrose rechnet man auf HNO_3 um und gibt ihn in % HNO_3 an.

Die Endgase werden im allgemeinen nicht regelmäßig analysiert. In Deutschland bestehen Vorschriften für den Gehalt an Gesamtacidität in den Endgasen, die bei Kiesröstern 5 *g*, bei Blenderöstern 8 *g* SO_2 max./m^3 enthalten dürfen. Zu dieser Feststellung werden mittels großer Aspiratoren 100 *l* Gas durch Waschflaschen oder Zehnkugelrohre mit vorgelegter Natronlauge durchgeleitet und die Lösung zurücktitriert. Man rechnet die Gesamtacidität auf *g* SO_2/m^3 um. Neuerdings arbeitet man so, daß die Endgase in evakuierte Rundkolben von 6–8 *l* Inhalt abgesaugt, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und ihre Gesamtacidität titrimetrisch festgestellt werden. Eine $BaSO_4$-Bestimmung ergibt den SO_2-Gehalt im Endgas, eine DEWARDA-Bestimmung den HNO_3-Gehalt; man kann also mit recht guter Genauigkeit die Endgase auf SO_2 und HNO_3 untersuchen. Die gleiche Methode benutzt man auch, um die Kammergase auf SO_2 und Stickoxyde zu untersuchen und den Umsatz von SO_2 zu verfolgen. Die früher übliche Methode, das SO_2 ohne Rücksicht auf die Stickoxyde mit Jod zu titrieren, ist selbst mit den Verbesserungen nach RASCHIG (Zugabe von Natriumacetat) bei den hohen Stickoxydkomponenten des modernen Intensivverfahrens falsch und führt zu unrichtigen Ergebnissen.

Der moderne Intensivbetrieb mit abweichenden Kammerformen.

Die Weiterentwicklung des Kammerverfahrens bezweckte eine Produktionssteigerung pro 1 m^3 Produktionsraum und damit eine Verbilligung der Anlage- und Amortisationskosten bei gleichen Betriebsunkosten. Man hat dies zu erzielen gesucht durch *A.* abweichende Kammerformen, *B.* mechanische Mischapparate, *C.* gefüllte Reaktionsräume (Turmsystem).

A. Abweichende Kammerformen. Bei der Konstruktion der Bleikammern ist die moderne Kammer vom FALDING-Typ beschrieben worden. Die lange, schmale und hohe Form hat sich erst allmählich herausgebildet und wird heutzutage bei Neubauten von reinen Kammersystemen ausschließlich gewählt, da sie sich für den Intensivbetrieb am besten bewährt hat. Letzterer bringt wegen der höheren Belastung pro 1 m^3 Raum höhere Kammertemperaturen mit sich. Das Eindüsen des flüssigen Reaktionswassers, das im Vergleich zum Wasserdampf die Temperatur der Kammer herabsetzt, wird durch die schmale, hohe Form begünstigt.

Die Kurve von SOREL, S. 299, gibt den Reaktionsverlauf in einem Kammersystem wieder, und man kann unschwer aus dieser Kurve entnehmen, daß die Reaktion bei dem jedesmaligen Eintritt in die einzelnen Kammern außerordentlich beschleunigt wird, um gegen das Ende jeder Kammer abzuklingen. Als Ursache für die anfängliche Beschleunigung hat LUNGE die gute Durchmischung der Gase angenommen und deshalb in die Kammersysteme einen Apparat eingeführt, der die Durchwirbelung der Reaktionsgase begünstigen sollte. Es ist dies der sog. Plattenturm, der heute lediglich historisches Interesse verdient. Der Turm war mit vielen durchlochten keramischen Platten ausgesetzt und sollte infolge vieler Stoßkanten die Gase besonders gut durcheinanderwirbeln.

Den gleichen Zweck beabsichtigt TH. MEYER mit seinem Tangentialkammersystem. Nach MEYER wird die Kammer in Form eines Zylinders gebaut; die Gase werden oben tangential eingeführt und am Boden in der Mitte abgenommen. Das Gas soll sich in der Kammer spiralförmig fortbewegen, wobei eine besonders gute Durchmischung erzielt werden soll. Derartige Systeme sind vor dem Kriege in größerer Anzahl gebaut worden. Die FALDING-Kammer hat jedoch die Tangential-

kammer völlig verdrängt, Neubauten sind in diesem Typ in den letzten Jahren nicht mehr errichtet worden.

Eine gewisse Weiterentwicklung der Tangentialkammer stellt die Kammer nach MILLS-PACKARD (Abb. 183) dar. Es handelt sich hierbei um ebenfalls runde Kammern, die sich nach oben konusförmig verjüngen, und deren Bleimantel außen mit Wasser berieselt und gekühlt wird (*D. R. P.* 321 407, 331 039, 440 339). Letzteres ist sehr bedeutungsvoll; denn durch die Kühlung wird nicht nur das Blei sehr geschont, sondern auch die Reaktion stark begünstigt, weil infolge der Temperaturdifferenz eine erhebliche Gaszirkulation und damit Mischung erreicht wird. Das Reaktionswasser wird wie üblich an der Decke eingedüst. In diesem System wird ohne Schwierigkeit bei normalem Salpetersäureverbrauch eine Leistung von 15 *kg* 60grädiger Säure pro 1 m^3 erzielt. Bei etwas höherem HNO_3-Verbrauch kann man die Produktion sogar auf 17—18 *kg* steigern. Die Systeme bestehen je nach der geforderten Tagesleistung aus 4—9 Kammern; es sind bereits Anlagen mit einer Leistung von 100 *t* 60grädiger Säure ausgeführt worden. Infolge der guten Kühlung beträgt die Temperatur der Bleiwandungen auch an den heißesten Stellen trotz der hohen Belastung nur wenig über 30°. Die Kammern werden meistens ohne Überdachung im Freien aufgestellt und mit einem Windschirm versehen. In den letzten Jahren ist eine beträchtliche Anzahl derartiger Systeme besonders in England und Frankreich in Betrieb gekommen, da dieser Typ hohe Produktion infolge guter Kühlung und Gasdurchmischung bei niedrigen Anlagekosten und geringem Platzbedarf gewährleistet. Aus den Größenverhältnissen der Abb. 183 ist zu entnehmen, daß die MILLS-PACKARD-Kammer bereits turmähnliche Gestalt angenommen hat.

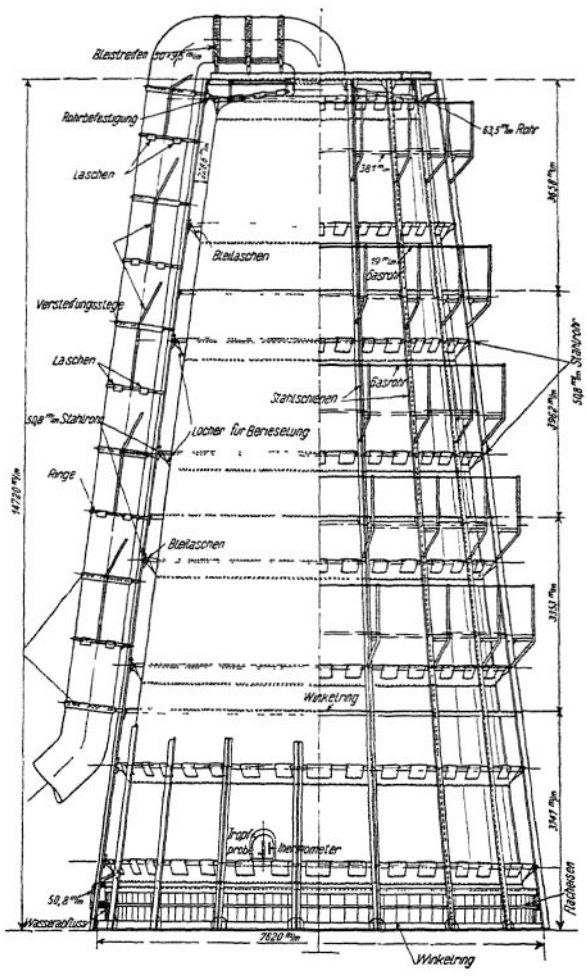


Abb. 183. MILLS-PACKARD-Kammer aus WAESER.

In noch ausgesprochenerem Maße ist dies der Fall bei dem GAILLARD-Verfahren, das eine Mittelstellung zwischen Kammer- und Turmsystem einnimmt. GAILLARD (*D. R. P.* 346 121, 437 911) baut zylindrische, turmartige Kammern, die nicht mit Wasser, sondern mit Kammersäure berieselt werden. Die aufgegebene Säure von 50—52° *Bé* wird mit Hilfe der GAILLARD-Turbine, des sog. Turbozerstäubers (s. Säureverteiler, Abb. 168), verteilt und an die Wandungen des leeren Turmes geschleudert. Ein großer Teil der Säure prallt ab und fällt als feiner Regen zu Boden. Da kalte Kammersäure benutzt wird, kühlt GAILLARD mit der Säure die Bleiwandungen von innen, wie dies bei dem MILLS-PACKARD-System mit Wasser von außen geschieht. Der Erfolg ist der gleiche, nur daß bei GAILLARD die Durchwirbelung der Reaktionsgase noch stärker geschieht als bei dem MILLS-

PACKARD-System. Man erreicht pro 1 m^3 Reaktionsraum einen Durchsatz von 18 *kg* H_2SO_4, 50grädig, ohne daß erhöhter Bleiverschleiß infolge der guten Kühlung der Wände beobachtet wurde. In letzter Zeit sind eine ganze Reihe von GAILLARD-Anlagen in Betrieb gekommen, die sich durchaus bewährt haben. Im folgenden

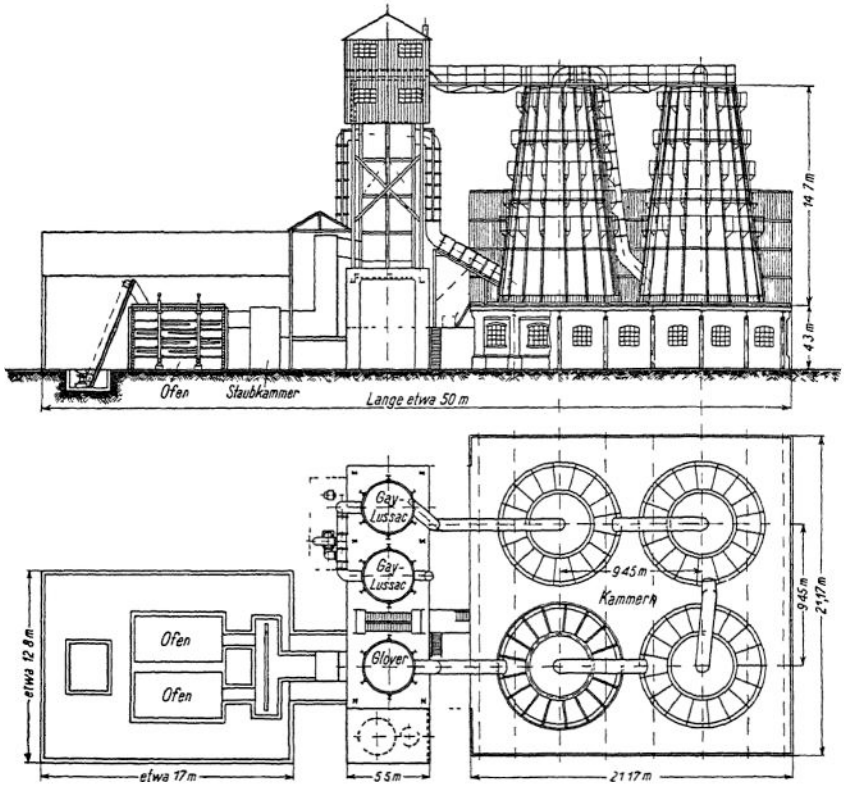


Abb. 184. Gesamtanordnung einer 4-Kammer-Anlage, System MILLS-PACKARD, aus WAESER.

werden die Abmessungen einer Anlage für 50—55 *t* Säure von 53° *Bé* nach GAILLARD gegeben, an denen die außerordentliche Höhe der Kammern bzw. Türme auffällt:

1 Glover 4,25 *m* ∅, 14 *m* hoch; 4 Fabrikationstürme 8 *m* ∅, 20 *m* hoch; 2 GAY-LUSSAC-Türme 5,25 *m* ∅, 17,5 *m* hoch. Die Anlage soll Blendegase mit 5 *Vol-%* SO_2 verarbeiten.

B. Mechanische Mischapparate. Die Bedeutung einer guten Durchmischung der Reaktionsgase für die Leistung eines Systems ist bereits auseinander-

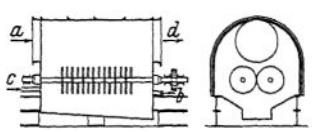


Abb. 185*a*.
STRÖDER-Wäscher.

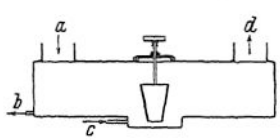


Abb. 185*b*.
KELLER-Kreisel.

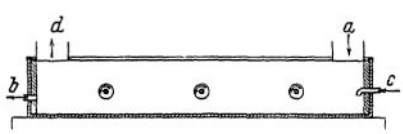


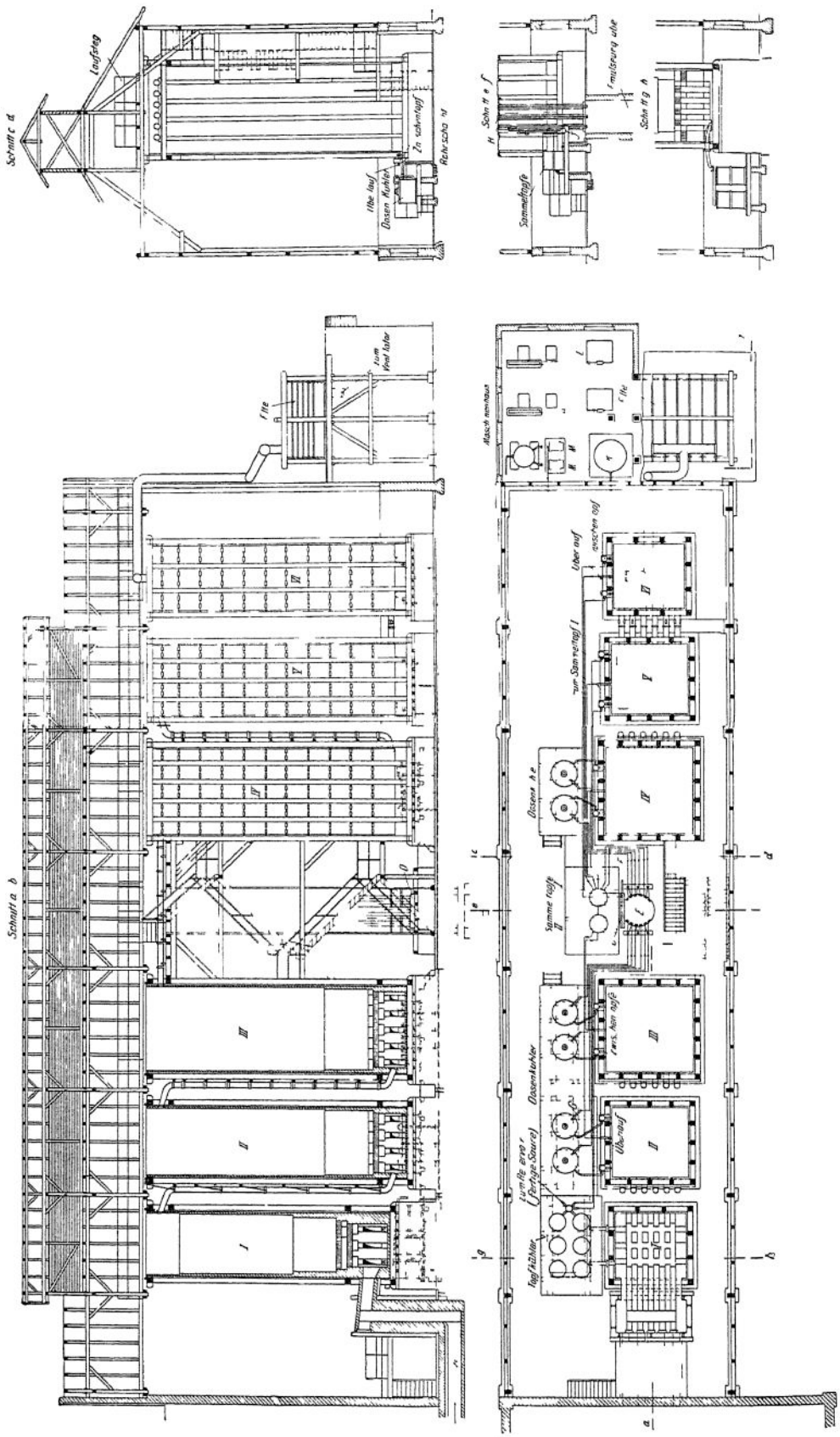
Abb. 185*c*.
SCHMIEDEL-Walzenkasten.

a Gaseintritt; *b* Säureaustritt; *c* Säureeintritt; *d* Gasaustritt.

gesetzt. Schon früher hat man deshalb daran gedacht, mechanische Mischapparate hierzu zu verwenden. Im Großbetrieb wurden besonders 3 Apparate praktisch erprobt, nämlich der SCHMIEDEL-Kasten, der STRÖDER-Wäscher (s. auch Bd. V, 574, Abb. 304) und der KELLERsche Sprühkreisel (Abb. 185). Die Wirkungsweise aller 3 Apparate beruht auf der Durchmischung der Reaktionsgase mit allerfeinsten Flüssigkeitströpfchen, die von einer schnell rotierenden Walze, Scheibe oder einem

durchlochten Kreisel abgeschleudert werden. Am bekanntesten ist der SCHMIEDEL-Kasten geworden, dessen geriffelte Walzen nur wenig in die Säure eintauchen, wobei die Sprühwirkung durch Umlaufgeschwindigkeit und Tauchtiefe der Walzen reguliert werden kann. Gewöhnlich werden die Kasten 6,5 *m* lang, 2 *m* breit und 1 *m* hoch gebaut und bei diesen Abmessungen 3 Walzen vorgesehen. Die Leistung des Apparates hängt von der Zusammensetzung der Gase und vor allem von seiner Stellung im System ab. Bei normalen Gasen leistet der Kasten, hinter dem Glover aufgestellt, etwa 3500 *kg* Säure von etwa 60° *Bé*, was rund 270 *kg* Säure pro 1 m^3 Reaktionsraum im Kasten entspricht. Diese außerordentliche Leistung hat zu dem Versuch geführt, den ganzen Kammerprozeß in derartigen Mischapparaten sich abspielen zu lassen; doch ist dieser Weg besonders aus wirtschaftlichen Gründen verlassen worden, weil sich herausstellte, daß der Kraftaufwand so groß ist, daß die erhöhten Betriebskosten die Ersparnisse an Bau- und Amortisationskosten wieder aufheben. Andererseits haben diese Versuche jedoch ergeben, daß der SCHMIEDEL-Walzenkasten in ausgezeichneter Weise einen GLOVER-Turm ersetzen bzw. unterstützen kann; denn durch die feine Zerstäubung von Nitrose in die SO_2haltigen Gase wird schnell eine heftige Reaktion ausgelöst und Stickoxyde entbunden, selbst wenn Gase und Säuren kalt sind. Diese Eigenschaft des SCHMIEDEL-Kastens ist besonders bei kalten Gasen oder Gasen mit wechselndem SO_2-Gehalt von großer Bedeutung, doch benutzt man sie auch bei normalen Systemen, um den Betrieb der Kammern oder Türme zu stabilisieren. Denn derartige kombinierte Systeme sind weniger empfindlich gegen Gas- und Temperaturschwankungen, so daß Störungen und Betriebsunterbrechungen leichter überwunden werden. In diesen Kombinationen haben sich der SCHMIEDEL-Kasten und die anderen Mischapparate bewährt.

C. Gefüllte Reaktionsräume (Turmsysteme). Die Durchmischung von Flüssigkeit und Reaktionsgas wird bei den Turmsystemen durch gefüllte Reaktionsräume dadurch zwangsläufig erzielt, daß das Gas durch die Füllkörper der Türme in eine große Anzahl von Teilströmen zerlegt wird und so mit der Berieselungssäure in innige Berührung kommt. Die Reaktionswärme wird von der Säure aufgenommen, weshalb man die ablaufende Säure kühlt und sie dann erst dem System wieder zuführt. Der Vorläufer der modernen Turmsysteme war der schon erwähnte LUNGEsche Plattenturm, der eine weite Verbreitung bei Kammersystemen im Anfang dieses Jahrhunderts gefunden hat. Man ging dazu über, den gesamten Kammerprozeß in Türmen durchzuführen, doch hatten die Versuche von BARBIERS, STAUB, DURAND-GASSELIN u. a. zunächst keinen Erfolg. Das erste Turmsystem, das praktisch befriedigende Resultate lieferte, wurde von OPL im Jahre 1907 in Hruschau auf dem Werke der ERSTEN ÖSTERREICHISCHEN SODAFABRIK errichtet, und zahlreiche derartige Anlagen wurden in den folgenden Jahren gebaut. Das normale OPLsche System (*D. R. P.* 217036) wurde im allgemeinen für eine tägliche Leistung von 16—18 *t* 60grädiger Säure ausgeführt; es bestand aus 6 Türmen, die im Gasstrom hintereinandergeschaltet waren (Abb. 186). Von diesen Türmen arbeitet I als GLOVER-Turm, II, III und IV als Reaktions-, V und VI als GAY-LUSSAC-Turm. Alle Türme wurden mit nitroser Säure berieselt, u. zw. arbeiteten im Kreislauf zusammen Turm I und VI, II und V, III und IV. In diesen 3 Ringen wurde der Turm II und V mindestens 60° *Bé* stark gehalten, während der Turm III und IV vorwiegend mit Säure von 56—58° *Bé* betrieben wurde, weil Nitrosen dieser Grädigkeit bekanntlich leichter reagieren als solche von 60° *Bé*. Der Umsatz im System war etwa, wie folgt, verteilt: Turm I setzte 20%, Turm II 30%, Turm III 50% SO_2 um, der Turm IV sollte bei normaler Arbeit nur noch geringe Mengen SO_2 erhalten. Die Leistung des OPLschen Systems pro 1 m^3 Gesamtturminhalt (in Blei gemessen) beträgt etwa 23 *kg* 60grädige Säure; bezieht man sie aber nur auf den eigentlichen Reaktionsraum, d. h. ohne Glover und GAY-LUSSAC-Türme wie bei den Kammersystemen, so ergibt sich eine Leistung von etwa 40 *kg* 60grädige Säure pro 1 m^3. Man sieht hieraus, daß gegenüber


Schnitt c d
Laufsteg
Schnitt a b
Schnitt e f
Sammelkasten
Schnitt g h
Rohrleitung
Ablauf
Dosen
Kühlen
Zu schmutzig
Rohrleitung
Rohrleitung
Rohrleitung

dem Kammerverfahren eine beträchtliche Intensivierung des Betriebes erreicht ist, wodurch Grundflächenbedarf und Anlagekosten sehr vermindert werden konnten. Dazu kommt der Vorteil, daß beim OPLschen System die gesamte Produktion in einer Stärke von 60° *Bé* gewonnen wird. Bei größeren Anlagen arbeitet man auch mit Doppeltürmen (CURTIUS, *D. R. P.* 295 708). Die ältesten Systeme sind in Hruschau seit 1908 in Betrieb, und es läßt sich hieraus folgern, daß die Haltbarkeit der Türme bei richtiger Beanspruchung und Betriebsführung als durchaus normal gelten kann. Die Weiterentwicklung der Turmsysteme wurde durch zwei technische Fortschritte stark begünstigt. Erstens brachte die Einführung der elektrischen Gasreinigung die Benutzung technisch staubfreier Röstgase mit sich, wodurch die Verschlammung der gepackten Türme durch Flugstaub und Inkrustierungen (Eisensulfat) vermieden wird. Der andere Fortschritt von mindestens der gleichen Bedeutung liegt in der Art der Säureförderung. Es ist selbstverständlich, daß die Intensivierung nur dadurch zu erreichen ist, daß man mehr Stickoxyde im Kreislauf hält, was sich durch verstärkten Säureumlauf auswirkt. Die Turmsysteme haben deshalb im Vergleich zu Kammersystemen eine vielfach größere Säurebewegung und damit einen größeren Kraftbedarf für die Säurehebung. OPL förderte die Nitrose auf die Turmdecken mit Hilfe der Emulseure (Förderung mittels Druckluft nach Art der Mammutpumpe; s. d. Bd. **VIII**, 548), wodurch außerdem noch den Systemen merkliche Mengen falscher Luft zugeführt wurde. Der Kraftbedarf war wegen des schlechten Wirkungsgrades (10%) dieser Förderungsart beträchtlich. Die modernen Kolben- und Zentrifugalpumpen, die einen Wirkungsgrad von 70% aufweisen, haben den Kraftbedarf der Turmsysteme stark ermäßigt und die Weiterentwicklung dieser Systeme eigentlich erst ermöglicht.

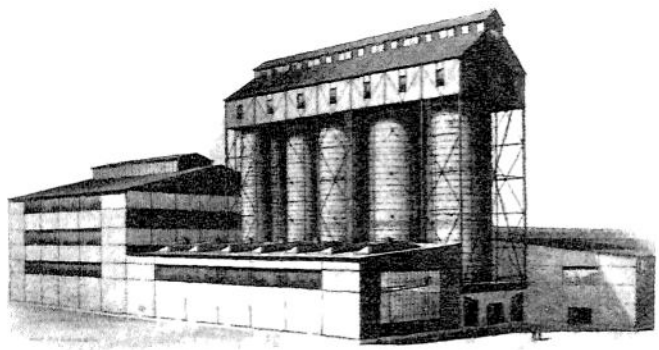


Abb. 187. Schwefelsäure-Turmsystem PETERSEN der UNION, Stettin.

Große Ähnlichkeit mit dem OPLschen System haben die von DUROND gebauten Anlagen (*D. R. P.* 267 138). Sie unterscheiden sich nur in der zentralen Einführung der Gase in die einzelnen Türme sowie in der schwach konusförmigen Ausführung der Türme selbst. Bemerkenswert ist noch der Versuch, in einem Turmsystem die Oxydation des SO_2 mit HNO_3 vorzunehmen (*Griesheim*, *D. R. P.* 229 565), doch ist dieses Verfahren daran gescheitert, daß die Stickoxyde nicht wirtschaftlich zu Salpetersäure zu kondensieren sind. Das OPLsche System ist im Betrieb recht empfindlich; die Betriebsüberwachung erfordert große Aufmerksamkeit, da jegliche Schwankung in der Zusammensetzung der Röstgase, in der Stickoxydzufuhr und in der Berieselung der Türme sich sofort störend bemerkbar macht.

Dieser Nachteil wird in dem Turmsystem nach PETERSEN weitgehend überwunden. PETERSEN hat schon im Jahre 1905 seine ersten Beobachtungen an gefüllten Reaktionstürmen auf der LAZY-HÜTTE in Oberschlesien gemacht. Er baute dort einen derartigen Turm zwischen letzter Kammer und erstem GAY-LUSSAC-Turm ein, um die letzten Reste SO_2 mit starker Nitrose zu oxydieren und die Schwankungen des Kammerbetriebes auszugleichen. Dieser Turm ist als Kammerregulator (*D. R. P.* 208 028) bekanntgeworden. An Hand der Erfahrungen mit diesem Turm und einiger Versuchsanlagen hat PETERSEN sein Turmverfahren entwickelt (Abb. 187),

das sich von dem OPLschen vor allem in der Art der Säureführung unterscheidet. Um die SO_2-Oxydation sich möglichst in dem vordersten Teil der Anlage abspielen zu lassen, verwendet er auf dem Glover sehr hohe Nitrosen, die er durch Hintereinanderschaltung der GAY-LUSSAC-Türme in der Säureführung erzielt. Die Leistung in den einzelnen Türmen ist etwa umgekehrt wie beim OPLschen System; sie beträgt für den Turm I 50%, Turm II 40%, Turm III 10% des SO_2. Praktisch verwendet PETERSEN im ganzen System nur eine einzige Säuregrädigkeit, da die Säure von den GAY-LUSSAC-Türmen dem Glover und dem ersten Reaktionsturm zugeführt wird, während der zweite Reaktionsturm nach Art des Kammerregulators in sich betrieben wird. Die Anzahl der Türme und damit die Größe des Reaktionsraumes richtet sich nach der Höhe der Produktion. Bei kleinen Anlagen genügen ein Glover, ein Produktionsturm und 2 GAY-LUSSAC-Türme; bei großen Anlagen empfiehlt es sich, 2 oder mehrere Glover bzw. Produktionstürme parallel- oder hintereinanderzuschalten und einen dritten Gay-Lussac vorzusehen. Eine Reihe derartiger Anlagen sind in Betrieb und haben sich gut bewährt. Zum Beispiel arbeitet in Kalundborg bei der DANSK SVOVLSYRE UND SUPERPHOSPHATFABRIK eine Anlage, die täglich 178 *t* 60grädiger Säure aus Kiesofengasen herstellt bei einem HNO_3-Verbrauch von 0,93% (36°/60°).

Infolge der großen Produktionseinheiten kann die Reaktionswärme in dem mit Quarzitbrocken oder keramischen Füllmaterialien ausgesetzten Türmen besser ausgenutzt werden, wodurch PETERSEN in seinen Anlagen ohne Schwierigkeiten auch kalte und im SO_2-Gehalt stark wechselnde Gase auf 60grädige H_2SO_4 verarbeiten kann. Bei diesen Anlagen wird das Denitrieren in der Weise ausgeführt, daß der Glover, der bei gewöhnlichem Betrieb als Reaktionsturm arbeitet und nitros abläuft, so lange in sich berieselt wird, bis die Denitrierarbeit beendet ist. Als Beispiel sei die Anlage in Mansfeld (GOTTES-BELOHNUNGS-HÜTTE) angeführt, die Gase aus einer Konverteranlage verarbeitet, die im SO_2-Gehalt von 0—9 *Vol.-%* schwanken. Die Anlage besteht aus einem GLOVER-Turm von 9 *m* Durchmesser und 10 *m* Höhe und 4 Türmen von 14 *m* Durchmesser und 10 *m* Höhe. Von Interesse ist, daß die Türme einen größeren Durchmesser als Höhe haben, so daß sie also mit gepackten Kammern zu vergleichen sind. Die Produktion schwankt nach der Gaszufuhr zwischen 30 und 90 *t* Säure bei einem Salpetersäureverbrauch von 1,5% 36°/60°. Der Turm 3 erhält nur noch äußerst geringe Mengen SO_2. Eine andere Anlage in Nordenham verarbeitet Blenderöstgase von einem DWIGHT-LLOYD-Apparat, zusammen mit Gasen von HUMBOLDT-Öfen (3,5—5,5 *Vol.-%* SO_2); produziert werden arbeitstäglich 95 bis 120 *t* Säure bei einem HNO_3-Verbrauch von 1,45—2,9% 36°/60°.

Die LURGI-GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN hat ein Intensivverfahren entwickelt, das als SCHMIEDEL-KLENCKE-Verfahren bekanntgeworden ist. Es handelt sich hierbei um eine Kombination von Türmen mit Walzenkästen, wobei die letzteren die Reaktion durch intensive Mischung der Röstgase mit starken Nitrosen einleiten. Eine Reihe derartiger Anlagen arbeitet mit bestem Erfolge. Die Abb. 188 zeigt eine schlesische Großanlage, die arbeitstäglich 150 *t* Säure von 60° *Bé* bei einem HNO_3-Verbrauch von unter 1,0% (36°/60° *Bé*) herstellt. Die Anlage ist als Doppelanlage gebaut; die Gase durchstreichen hinter dem GLOVER-Turm 4 parallelgeschaltete Walzenkästen und treten dann in den Reaktionsturm *1* ein, werden in 4 weiteren Walzenkästen nochmals gut mit Nitrose durchmischt, passieren den Reaktionsturm *2* und gelangen dann in die beiden GAY-LUSSAC-Türme. Die beiden Reaktionstürme haben einen Durchmesser von 8 *m* bei einer Höhe von 14 *m*; die entsprechenden Maße bei den GAY-LUSSAC-Türmen sind 6 *m* und 14 *m*. Die Leistung beträgt pro 1 m^3 Reaktionsraum, im Blei gemessen ohne Abzug der Füllmaterialien, 33,5 *kg* Säure von 60° *Bé*. Neuerdings werden bei Anlagen, die mit Kiesofengasen betrieben werden, die Walzenkästen hinter dem ersten Reaktionsturm nicht mehr vorgesehen.

Ganz besonders hat sich die Kombination von Walzenkästen mit Reaktionstürmen bewährt bei der Verarbeitung von Hüttengasen, deren Verarbeitung auf 60grädige Schwefelsäure wegen wechselnden SO_2-Gehaltes, tiefer Temperatur und hohen Wassergehalts besondere Schwierigkeiten bereitet. Sind die Gase kalt, so wird nach dem SCHMIEDEL-KLENCKE-Verfahren der Glover völlig durch Walzenkästen ersetzt; denn infolge der intensiven Mischung von Gas und Flüssigkeit in diesen Apparaten wird auch bei kalten Gasen und Nitrosen sofort eine heftige Reaktion unter Stickoxydentwicklung ausgelöst, wodurch die Verarbeitung in den

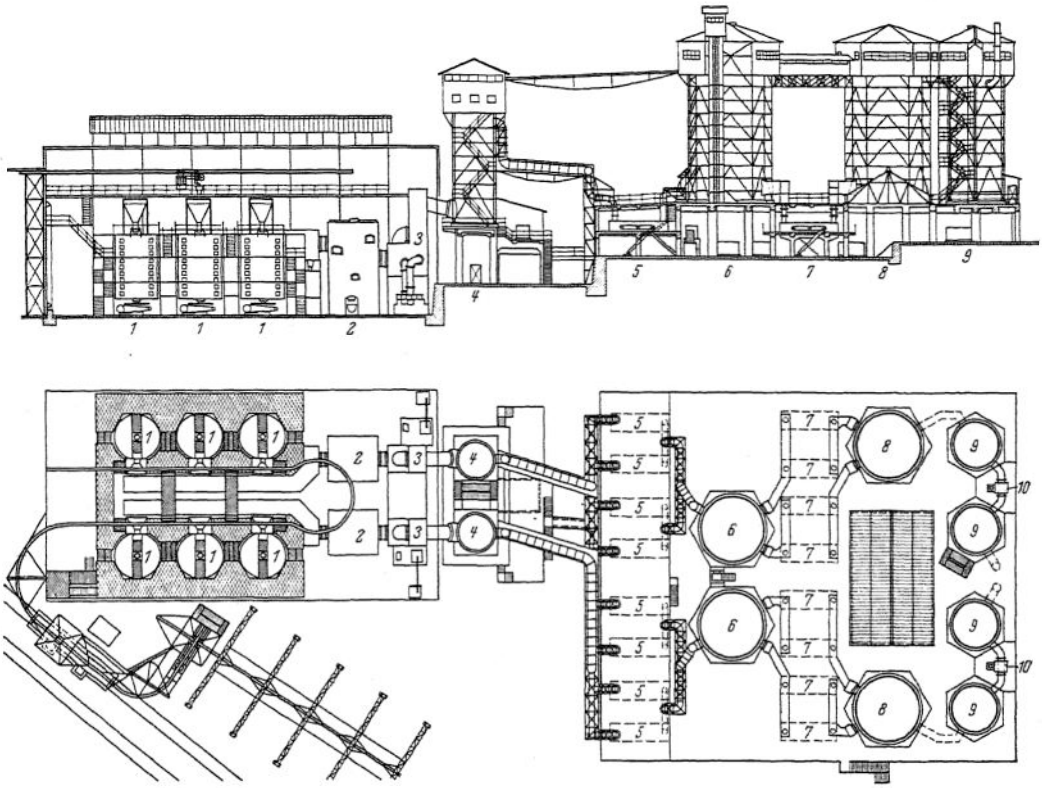


Abb. 188. SCHMIEDEL-KLENCKE-Anlage der LURGI-GES. F. CHEMIE UND HÜTTENWESEN, Frankfurt a. M.

1 LURGI-Röstöfen; *2* elektrische Gasreinigung; *3* Ventilatoren; *4* GLOVER-Turm; *5, 7* Walzenkästen; *6* Reaktionsturm I; *8* Reaktionsturm II; *9* GAY-LUSSAC-Türme; *10* Ventilatoren.

Türmen aufs beste eingeleitet ist. Sind die Gase naß, so schaltet man dem Denitrierwalzenkasten, der die Funktion des Gloverturms übernimmt, einen Trockenturm vor. Nach diesem Gesichtspunkt sind verschiedene Anlagen, die Hüttengase verarbeiten, gebaut worden. Zum Beispiel werden in einer Säurefabrik Gase einer Kupferbessemerei mit stark schwankendem SO_2-Gehalt (0—15 *Vol.-%*) verarbeitet. In Oker produziert eine ähnliche Anlage 60grädige Schwefelsäure aus Gasen, die von einem DWIGHT-LLOYD-Sinterapparat herstammen; ihr SO_2-Gehalt ist in diesem Fall konstant, doch fallen sie nur 80° heiß an und enthalten in 1 m^3 70—80 g Wasser.

Fabrikationskosten (WOISIN, Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der METALLGESELLSCHAFT A. G., Frankfurt a. M., H. 4, S. 17). Die Kosten der Säureherstellung sind naturgemäß sehr verschieden. Die folgende Aufstellung gibt ohne Berücksichtigung der Generalia ein ungefähres Bild von der Verteilung der Herstellungskosten für eine in Mitteldeutschland gelegene Anlage, die etwa 50 t Säure von 60° *Bé* in einem Intensivsystem produziert.

a) Kies mit 250 *kg* Nutzschwefel, 100 *kg* S = RM. 6,—	RM. 15,—
b) Amortisation 10%, Verzinsung 5%	„ 12,—
c) Betriebskosten	„ 8,—
Gestehungskosten für 1 t H_2SO_4, 60° *Bé* . . .	RM. 35,—

Der Schwefel bildet also den Hauptposten der Gestehungskosten. In Deutschland wird meistens ausländischer Kies verarbeitet, der naturgemäß mit großen Frachtkosten belastet ist. Die folgende Aufstellung zeigt, wie stark die Fracht den Kiespreis beeinflußt:

1 *t* Kies fob Huelva[1]	RM. 13,–
Fracht Huelva – Hamburg	„ 7,50
Fracht Hamburg – Mitteldeutschland .	„ 6,50
1 *t* Kies frei Werk . . .	RM. 27,–

Der Transport von der Grube zum Werk verteuert somit den Kies um rund 100%. Es ist kaum anzunehmen, daß im Laufe der nächsten Jahre eine Verminderung der Frachtkosten eintreten wird. Der Schwefelpreis selbst ist in erster Linie vom internationalen Markt abhängig, so daß in dieser Hinsicht der Betrieb selbst die Gestehungspreise nicht beeinflussen kann.

Der zweitgrößte Faktor bei den Herstellungskosten ist die Amortisation und Verzinsung. Erstere ist mit 10% recht hoch bemessen, und es ist sicherlich richtig, daß die Lebensdauer einer Säurefabrik, insbesondere der Öfen, Türme, Gebäude und Fundamente, sich auf mehr als 10 Jahre beläuft. Auf der anderen Seite jedoch muß rasch amortisiert werden, da man die Entwicklung der chemischen Industrie in den nächsten 10 Jahren nicht übersehen kann, so daß innerhalb dieser Zeit die Anlage veraltet sein kann.

Erst als dritter und letzter Posten erscheinen die reinen Betriebskosten. Sie setzen sich (ohne Generalia) zusammen, wie folgt:

1. Salpetersäure 11 *kg*, 36° *Bé*, zu RM. 0,18	RM. 1,98
2. Kraft, 20 *kWh*, zu RM. 0,07	„ 1,40
3. Löhne, 1,6 Arbeitsstunden, zu RM. 1,–	„ 1,60
4. Reparaturen	„ 1,50
5. Wasser, Transport von Kies und Abbrand u. s. w.	„ 1,52
Betriebskosten . . .	RM. 8,–

Diese Zahlen, die selbstverständlich nur ganz ungefähren Wert haben, können vielleicht durch weitere Fortschritte verbessert werden; doch würde selbst eine Verringerung der Betriebskosten auf die Hälfte die Gesamtgestehungskosten einer Tonne Schwefelsäure höchstens um etwa 10% beeinflussen.

Da durch die Verminderung der reinen Betriebskosten der Säurepreis nicht allzusehr zu verbessern ist, hat sich naturgemäß das Hauptinteresse auf die Verringerung der Anlagekosten erstreckt, um den Posten *b*, nämlich Amortisation und Verzinsung, herabzudrücken. Diesen Weg hat die Schwefelsäureindustrie in den letzten Jahrzehnten mit Erfolg beschritten. Trotzdem ist auch heute noch das erforderliche Anlagekapital viel zu hoch gegenüber dem niedrigen Säurewert, was jedoch mit der Entwicklung zusammenhängt, die der Schwefelsäuremarkt in den letzten Jahren genommen hat. Alle Verfahren, die Schwefelsäure unter Verwendung von Stickoxyden darstellen, leiden unter dem Umstand, daß man außer dem Reaktionsraum Apparate aufstellen muß, die zum Denitrieren der Produktionssäure und zum Wiedergewinnen der Stickoxyde nötig sind. In dieser Hinsicht ist das Kontaktverfahren dem Bleikammerverfahren überlegen. Die schwierigste Arbeit beim Kontaktverfahren ist die Vorreinigung der Gase, und die hierzu benötigte Apparatur ist immer noch recht umfangreich, so daß im allgemeinen die Gestehungskosten nach dem Kontaktverfahren höher sind als die nach einem intensiv betriebenen Kammer- oder Turmsystem, sofern man die Rechnung auf 50- oder 60grädige Säure bezieht. Bei Säuren über 60° *Bé* ist zweifelsohne das Kontaktverfahren vorzuziehen. Gelingt es jedoch, den Vorreinigungsprozeß bei dem Kontaktverfahren durch Benutzung eines weniger empfindlichen Kontaktkörpers zu vereinfachen, so dürften sich die Verhältnisse weiter zuungunsten des Stickoxydverfahrens verschieben.

Reinigung der Schwefelsäure. Bei Verwendung von Schwefel erhält man außerordentlich reine Röstgase (s. Bd. **IX**, S. 235 und S. 288), so daß eine Reinigung der aus ihnen hergestellten Schwefelsäure nicht erforderlich ist. Da die modernen Kammeranlagen, die SO_2 aus Kiesen verarbeiten, heutigentags fast ausnahmslos mit einer elektrischen Gasreinigung (E. G. R.) versehen sind, ist die Verunreinigung der Schwefelsäure durch Flugstaubanteile äußerst gering. Nur diejenigen Bestandteile der Erze, die bei der Temperatur der heißen E. G. R. als Metall oder Oxyd gasförmig flüchtig sind, finden sich in der Schwefelsäure vor. Es ist dies vor allem *As*, *Sb*, *Se*, *Tl*, *Pb*, *Zn*, *Hg* und *Cd*. Aus der Fabrikation selbst stammen Stickoxydverbindungen und Bleisulfat. Oft färben organische Bestandteile, die aus den Koksfüllungen der GAY-LUSSAC-Türme herrühren, die Säuren hellgelb bis tiefschwarzbraun. Man beobachtet dies besonders stark bei der Inbetriebnahme der Systeme, bis der Koks durch die Säure ausgewaschen ist, was monatelang dauern kann. Die meisten aller dieser Verunreinigungen sind gewöhnlich in so geringen Mengen vorhanden, daß sie für die weitere Verwendung der Schwefelsäure völlig nebensächlich sind.

[1] Bei diesem Preis ist angenommen, daß die Schwefelsäurefabrik nur den Schwefel im Kies bezieht und die Abbrände zum Entkupfern zurückliefert.

Das Blei setzt sich bei längerem Stehen der Säure als schwerer Bleisulfatschlamm zu Boden. Die anderen Verunreinigungen sind fast immer gelöst. Stickstoffverbindungen entfernt man, falls es erforderlich ist, durch Zugabe von Ammonsulfat, Harnstoff oder Hydrazinsulfat.

Organische Verunreinigungen, die die Säure dunkel färben, kann man durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd oder auch Permanganat, das hierzu besonders gut geeignet ist, entfernen.

Die störendste Verunreinigung ist das Arsen. Je nach der Beschaffenheit des Erzes erhält man beim Kammerbetrieb eine mit *As* mehr oder minder verunreinigte Säure. Im allgemeinen werden während des Röstprozesses 65—90% des im Erz enthaltenen *As* verflüchtigt. Der Rest bleibt im Abbrand. Vom verflüchtigten *As* finden sich etwa 10—15% im Flugstaub, der durch die heiße E. G. R. abgeschieden wird, der Rest geht in die Säure. Handelsüblich ist technisch arsenfreie Säure mit 0,01—0,02% *As*, ein Gehalt, der nicht selten überschritten wird. Für die meisten Verkaufszwecke, vor allem für Superphosphat und Ammonsulfat, stört auch ein höherer Arsengehalt nicht, obwohl die Kokereien gefunden haben, daß bei Anwesenheit größerer Mengen Arsen das Ammonsulfat in schleimiger Beschaffenheit auskrystallisiert und infolge von Arsensulfidbildung, hervorgerufen durch den Schwefelwasserstoffgehalt der Kokereigase, etwas gelbstichig aussieht. Bei Verwendung von synthetischem Ammoniak wird naturgemäß letzteres nicht beobachtet.

Die Vorschriften für den Arsengehalt bei einigen anderen Verbrauchszwecken sind nicht völlig einheitlich; Gelatinefabriken schreiben z. B. 0,001% *As*, Speiseölraffinerien 0,0005%, einige Kunstseidefabriken 0,0003% als Maximalwert vor. Analytisch werden derartig niedrige Werte ermittelt nach der Methode von GUTZEIT oder SÄNGER-BLACK (s. TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie). Akkumulatorenfabriken, Eisenbeizereien u. s. w. fordern eine völlig arsenfreie Säure. In fast allen Fällen nimmt man zu diesen Zwecken Kontaktsäuren, weil die Reinigung der nach dem Bleikammerverfahren hergestellten Säuren umständlich und teuer ist; sie wird heutigentags nur ganz vereinzelt ausgeführt. Im LUNGE und im WAESER sind Verfahren eingehend beschrieben, nach denen das Arsen durch Zugabe von HCl, $NaCl$, $BaCl_2$ u. dgl. in Arsenchlorid verwandelt wird. Die Entfernung geschieht entweder durch Verflüchtigen des $AsCl_3$ oder durch Benutzung der großen Löslichkeit dieses Salzes in Kohlenwasserstoffen und Mineralölen. Diese Verfahren führen zu keiner völligen Reinigung, da es sich um chemische und physikalische Gleichgewichte handelt; sie sind deshalb heute völlig ungebräuchlich.

Die elektrolytische Reduktion zu metallischem Arsen (*F. P.* 682 058) führt zum Ziel, jedoch erfordert die völlige Reinigung einen sehr hohen Stromverbrauch; dies und die unvermeidbare Bildung von dem höchst giftigen Arsenwasserstoff hat das Verfahren keine praktische Anwendung finden lassen.

Praktisch ausgeführt werden Verfahren, bei denen das Arsen als Arsensulfid mit H_2S, Na_2S, BaS, $Na_2S_2O_3$ u. dgl. ausgefällt wird. Zur Fällung verdünnt man zweckmäßig die Säure auf 50° *Bé* und darunter und fällt mit einem der angegebenen Reagenzien das Arsen bei 50—60° quantitativ. Bei Anwendung der Bariumverbindungen fällt $BaSO_4$ zusammen mit dem As_2S_3 aus; der Niederschlag wird über Quarzfilter filtriert oder genutscht. Fällt man das Arsen aus 60grädiger Säure aus, so erhält man Schwefelausscheidungen, weil H_2S mit H_2SO_4 nach der Formel $3\,H_2S + H_2SO_4 = 4\,H_2O + 4\,S$ reagiert. Ferner fällt in der konzentrierten Säure das Arsensulfid in äußerst schlecht filtrierbarer Form aus. In diesem Fall entfernt man das Arsensulfid aus der Säure durch Flotation, indem man die Säure 50° heiß mit geschmolzenem Paraffin durchrührt und erkalten läßt. Hierbei scheidet sich das Paraffin als feste Decke aus, die das Arsensulfid einschließt. Durch Behandeln mit heißer Schwefelnatriumlösung wird das Paraffin zur weiteren Benutzung regeneriert.

An Stelle des Paraffins kann man das Arsen auch mit Benzol (*F. P.* 699515) oder mit gechlorten Kohlenwasserstoffen (*E. P.* 324844) flotieren.

Bei der Reinigung mit Schwefelwasserstoff u. dgl. werden alle Metalle mit entfernt, die in der sauren Lösung fällbar sind, wie z. B. *Hg*, *Bi* u. s. w.

Über die Entfernung und Gewinnung des Selens, welche nur ganz selten in Betracht kommt, s. Selen sowie *Ztschr. angew. Chem.* **1906**, 1039, 1091.

Konzentration der Schwefelsäure. Handelsüblich sind 3 Arten von Schwefelsäure: 1. Schwefelsäure von 78% H_2SO_4, 60° *Bé*; 2. Schwefelsäure von 92 bis 93% H_2SO_4, 66° *Bé*; 3. Schwefelsäure von 96–98% H_2SO_4, 66° *Bé*.

Die modernen Intensivsysteme liefern die gesamte Produktion als verkaufsfähige Säure von 59,5–60° *Bé*. Ältere Kammersysteme, insbesondere solche, die Blenderöstgase verarbeiten, erhalten einen beträchtlichen Teil der Fabrikation als Kammersäure von 50–56° *Bé*, die nur für einige Gebrauchszwecke, wie z. B. für die Superphosphatherstellung, geeignet ist. Man muß sie deshalb vielfach auf die handelsübliche Stärke von mindestens 60° *Bé* eindampfen. Säure dieser Grädigkeit wird für die Herstellung von Ammoniumsulfat, Natriumsulfat und Salzsäure sowie Salpetersäure benötigt. Die 66grädige Schwefelsäure wird in der Mineralölindustrie sowie bei der Herstellung von Farb- und Sprengstoffen gebraucht. Neben diesen rein technischen Erfordernissen spielt auch die wirtschaftliche Frage der Frachtersparnis beim Versand eine Rolle.

Temp. °C	30,5% H_2SO_4	54,2% H_2SO_4	78,5% H_2SO_4	85,1% H_2SO_4	95,9% H_2SO_4
	in Millimetern Quecksilber				
60	111	44	–	–	–
70	177	74	–	–	–
80	271	118	–	–	–
90	403	193	–	–	–
100	590	267	–	–	–
110	–	392	–	–	–
120	–	562	48	–	–
130	–	–	71	–	–
140	–	–	108	31,5	–
150	–	–	164	51	–
160	–	–	235	78	–
170	–	–	330	115	–
180	–	–	446	164	–
190	–	–	597	228	–
200	–	–	–	307	–
210	–	–	–	425	41
220	–	–	–	579	61
230	–	–	–	–	86

Theorie. Nebenstehende Tabelle (Burt, *Journ. chem. Soc. London* **85**, 1339) gibt den Wasserdampfdruck in Millimetern Quecksilber über Schwefelsäuren verschiedener Konzentration und Temperatur.

Die spezifische Wärme der verschiedenen Schwefelsäuren ist nach Zeisberg (*Chem. metallurg. Engin.* **26**, 1156), der sich mit der Wärmewirtschaft bei der Konzentration von Schwefelsäure eingehend beschäftigt hat, am genauesten von Pascal und Garnier bestimmt worden.

% H_2SO_4	42	64	78,4	85	93,25	96	100
Spezifische Wärme	0,670	0,507	0,448	0,426	0,375	0,360	0,335

Bei der theoretischen Berechnung des Energiebedarfes beim Konzentrieren einer beliebigen Schwefelsäure auf eine bestimmte Grädigkeit ist die Verdünnungswärme zu berücksichtigen neben der Verwandlung des Wassers in Wasserdampf und der Erhitzung der Säure auf die Verdampfungstemperatur.

Allgemeines: Die Beanspruchung der Konzentrationsapparate durch die heiße Säure ist erheblich. Bis zu einer Grädigkeit von 60° *Bé* kommt als Baustoff Blei in Frage. Besonders hat sich das Krell-Blei und auch das Edelblei der *I. G.* bewährt. Das Krell-Blei enthält 0,2% *Cu*, das Edelblei der *I. G.* nach dem *Ö. P.* 119965 0,01–0,05% *Ni* und 0,1% *Se*. Über die interessanten Fragen der Rekrystallisation und ihre Beziehung zur Haltbarkeit des Bleies sei auf die folgenden neueren Arbeiten hingewiesen: Brenthel, *Ztschr. Metallkunde* **22**, 23; Werner, ebenda **22**, 342; Burghardt, Metallwirtschaft **1931**, 181. Bei stärkeren Säuren schaltet Blei als Baustoff aus, und es treten dann Glas, Quarz, Platin oder andere säurefeste Metalle und Legierungen (Eisen-Silicium-Guß) an seine Stelle.

Konzentration auf 60° *Bé*. Das Eindampfen von Kammersäure wird noch in vielen Fabriken in Bleipfannen mit Unterfeuerung vorgenommen. Die Anlage ist

außerordentlich einfach. Eine Reihe von 6—7 Bleipfannen wird kaskadenförmig auf Gußeisenplatten aufgestellt; die am meisten durch die Temperatur gefährdete Pfanne *1* wird auf ein Gewölbe gesetzt. Die einzelnen Pfannen sind mittels Becherheber miteinander verbunden, so daß die Säure sie kontinuierlich durchfließt. Die Befeuerung erfolgt meistens nach dem Gegenstromprinzip; doch weicht man auch von diesem Verfahren ab, wodurch zwar der Brennstoffverbrauch etwas ansteigt, aber auch die Haltbarkeit der Pfannen erhöht wird, weil die heißesten Verbrennungsgase auf die Pfanne mit dünnster Säure stoßen. Die Temperaturüberwachung muß sehr gewissenhaft durchgeführt werden, da bei zu starkem Eindampfen die Pfannen ganz plötzlich korrodieren und innerhalb weniger Minuten zu Bruch gehen. Derartige Pfannen wurden früher auch mit Oberfeuerung betrieben, doch ist man davon völlig abgegangen, da die Säure stark mit Ruß und Flugasche verunreinigt wurde.

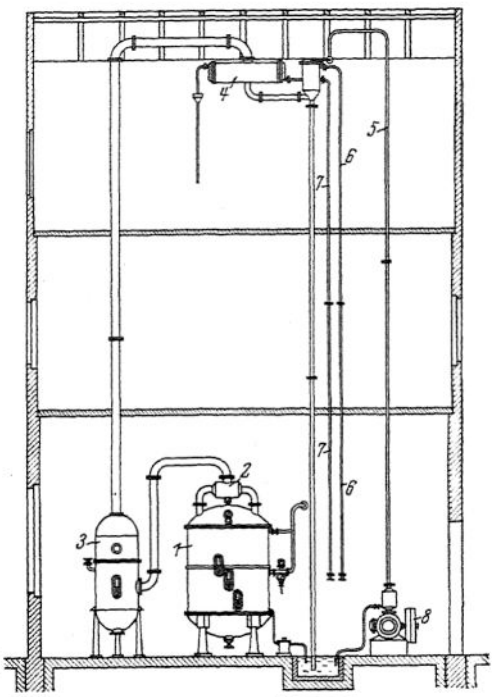


Abb. 189. Verdampferanlage von RUHLAND für Viscose-Spinnbad-Konzentration.

Von modernen Apparaten sei der RUHLAND-Apparat (Abb. 189) erwähnt, der neuerdings besonders beim Konzentrieren von verdünnten Schwefelsäuren Eingang gefunden hat, die mit Salzlösungen verunreinigt sind, z. B. Spinnbadlösungen der Kunstseidefabriken (s. Bd. **VII**, 61). Es ist ein Vakuumverdampfer *1* mit Tropfenabscheider *2*, Neutralisationsvorlage *3* und Oberflächenkondensator *4*, an dem ein barometrisch wirkendes Fallrohr *7* angeschlossen ist. Das Vakuum im Apparat wird durch die Vakuumpumpe *8* aufrechterhalten. *6* ist die Kühlwasser- und *5* die Vakuumleitung. Als säurefestes Material wird eine homogene Verbleiung aus einer Antimon-Blei-Speziallegierung verwendet.

Konzentration auf 66° *Bé*. Der Markt wird heute fast ausschließlich von Kontaktschwefelsäurefabriken versehen, so daß derartige Konzentrationsanlagen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Während des Weltkrieges wurden jedoch bei dem großen Bedarf an 66grädiger Säure für die Sprengstoffherstellung eine große Anzahl Anlagen im Anschluß an bestehende Kammersysteme gebaut und betrieben, die jetzt zum allergrößten Teil stillgelegt worden sind. Ganz allgemein ist zu bemerken, daß Säure, die auf 66grädige H_2SO_4 eingedampft werden soll, keine Salze gelöst enthalten darf, da bei dieser Konzentration Natriumsulfat, Eisensulfat u. s. w. kaum noch löslich sind, infolgedessen ausfallen, die Apparate inkrustieren und verschlammen, weswegen man möglichst nicht von GLOVER-Säure, sondern von Kammersäure ausgeht. Nur noch geringes Interesse können alle diejenigen Anlagen beanspruchen, die 66grädige Säure nach dem Prinzip der Kaskadenanlage herstellen. Da Blei nicht mehr verwendet werden kann, wurden die Schalen der Kaskadenanlagen aus Glas, Quarz, Porzellan, Platin bzw. Platin-Gold-Legierungen hergestellt.

Die Abb. 190 zeigt eine Kaskadenanlage mit Vitreosilschalen, die im Prinzip der Bleipfannenkonzentration für 60grädige Säure gleichen, nur daß man Schalen aus diesem Material dem direkten Feuer aussetzen kann. Besondere Hoffnungen hatte man s. Z. auf die Verwendung von Platinschalen und Blasen gesetzt; doch hat die Praxis ergeben, daß man besonders bei der Herstellung von 96%iger H_2SO_4 mit

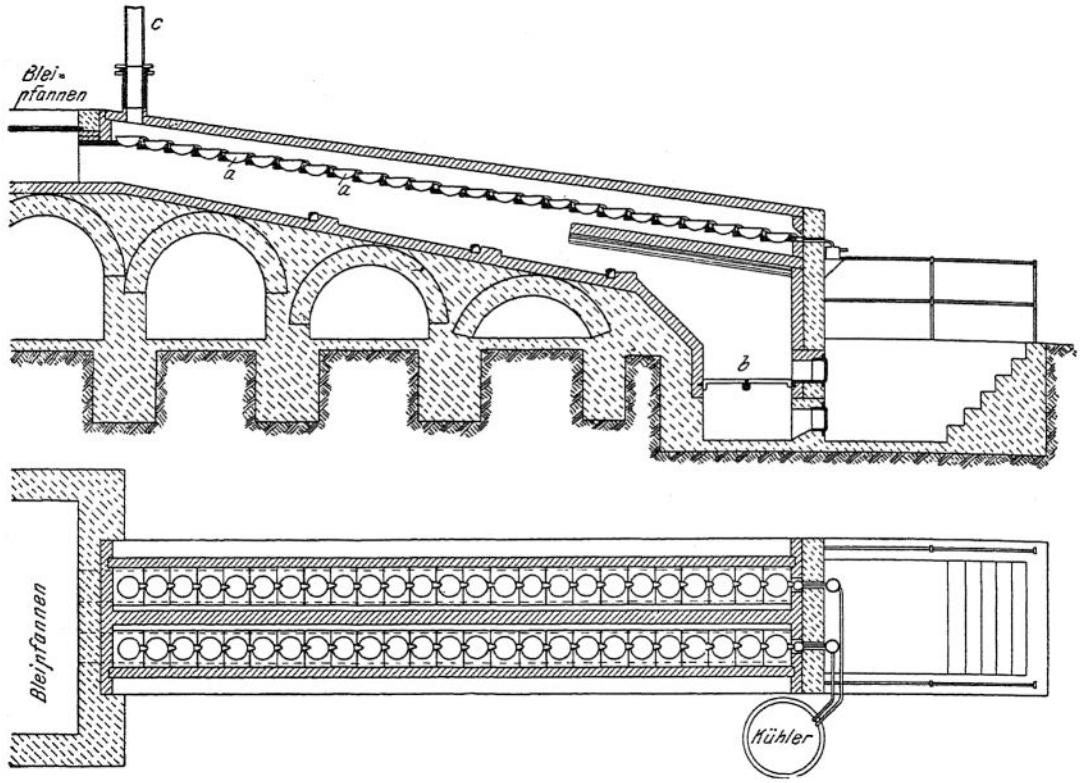


Abb. 190. Vitreosilschalenkonzentration.
a Quarzglasschalen; *b* Feuerung; *c* Abzugsrohr für säurehaltige Wasserdämpfe.

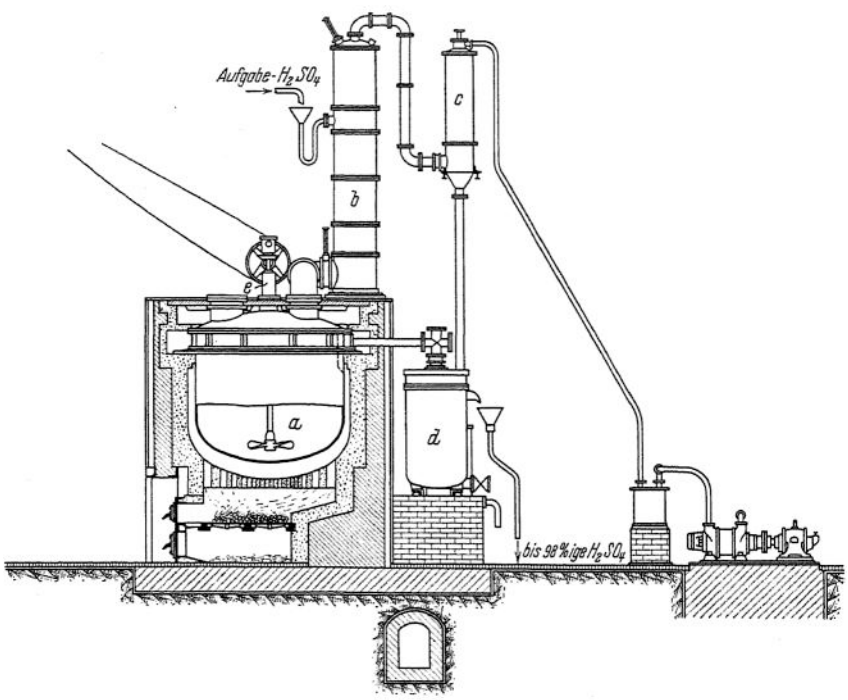


Abb. 191. Konzentration von Schwefelsäure nach PAULING.

merklichen Platinverlusten rechnen muß. Einzelheiten über diese veralteten Verfahren sind aus den Handbüchern von LUNGE und WAESER zu entnehmen.

Während des Krieges erlangten die Konzentrationsapparate von PAULING (*D. R. P.* 299 774, Anspr. 1 1919 gestrichen, *D. R. P.* 357 593) eine beträchtliche Bedeutung für die Herstellung von 66grädiger Schwefelsäure und hochkonzentrierter Salpetersäure. Die Abb. 191 gibt eine derartige Anlage wieder.

Über dem Kessel *a*, der aus einem säurefesten Spezialguß hergestellt ist, ist ein Rektifikationsturm *b* aufgesetzt, der mit 70%iger H_2SO_4 berieselt wird und Säuredämpfe kondensieren soll. Während des Herabfließens durch *b* wird die Säure vorgewärmt, die in dem Kessel *a* auf 96–97% H_2SO_4 eingedampft wird. Die Wasserdampfbrüden werden durch einen Wasserstrahlapparat abgesaugt, an dessen Stelle auch ein Fallrohrkondensator mit Umlaufpumpe benutzt werden kann. Die *konz.* Säure wird aus dem Kessel *a* über den Kühler *d* abgezogen. Die Apparate werden in 3 Typen geliefert, die durchschnittlich 7, 10 und 13 *t* Säure von 95–97% H_2SO_4 in 24h liefern.

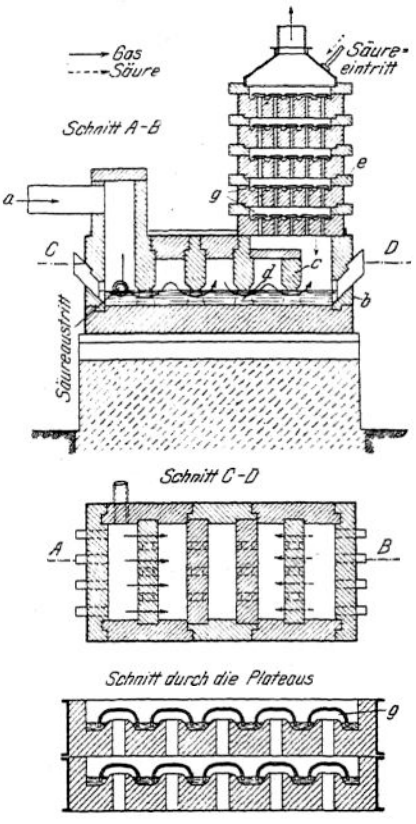


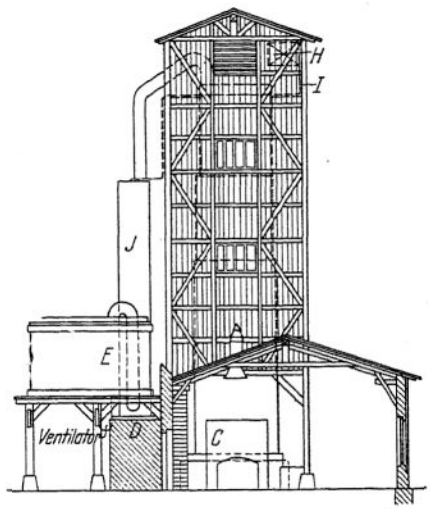
Abb. 192. KESSLER-Konzentration. *a* Gaseintritt; *b* Bleiummantelung; *c* Querscheidewände; *d* Auflager; *e* Reinigungsverschlüsse; *g* gezähnte Abdeckglocken.

Das Verfahren von KESSLER unterscheidet sich prinzipiell von den bisher erwähnten dadurch, daß zur Konzentration ein Heißgasstrom durch die Säure geleitet wird. Die Wirkungsweise ist also der Konzentration im GLOVER-Turm sehr ähnlich. Die grundlegenden Patente von KESSLER stammen aus dem Jahre 1891 (*D. R. P.* 69216). Nach ihm erfolgt die Konzentration weit unterhalb des *Kp* der Säure, z. B. für Säure von 95% H_2SO_4 bei 170–180°, für 98%ige Säure bei 200–230°; nach der oben aufgeführten Dampfdrucktabelle beträgt der Partialdruck des Wassers im letzteren Falle nur etwa 40 bis 90 *mm Hg*. Die ursprüngliche Form des KESSLER-Apparates ist von J. TEISSET und L. BRAT (*D. R. P.* 229 676) noch verbessert worden, die Abb. 192 zeigt einen solchen neuen KESSLER-Apparat.

Die von einer Gasfeuerung kommenden heißen Verbrennungsgase treten 350–500° heiß in den Apparat bei *a* ein und verlassen ihn etwa 90° heiß. Die Feuerungsgase durchstreichen zuerst die Wanne, die KESSLER Saturex nennt, weil sie sich dort über der großen Säurefläche mit Wasserdampf sättigen sollen. Zu diesem Zweck werden sie durch Querwände *c*, die auf den Pfeilern *d* teilweise aufgelagert sind, möglichst dicht über die Säurefläche weggeführt. Die Wanne besteht aus Volvic-Lava oder anderem hochsäurefesten, keramischen Material, dessen Fugungen mit säurefestem Kitt sorgfältig verkittet sind; die ganze Wanne wird von dem Bleimantel *b* umschlossen. Die Gase durchströmen die Wanne und treten in einen turmartigen Aufbau, den sog. Rekuperator, ein. Dieser Turm besteht aus 6 aufeinandergesetzten, durchlöcherten Böden, deren Gasdurchlässe mit Glockenaufsätzen *g* versehen sind. Der Turm wird mit der dünnen Säure beschickt, die langsam den aufsteigenden Gasen entgegenströmt, wobei sich die Säure vorwärmt und die Säurenebel aus den Gasen auswäscht. Bei *e* sind Reinigungsöffnungen vorgesehen; der Ausfluß der *konz.* Säure ist aus der Abbildung ersichtlich. Hinter dem Apparat steht ein Ventilator, der die Heizgase absaugt und durch eine Kokskiste drückt, in der die Entfernung der mitgerissenen Säuretröpfchen (2–5%) aus den Gasen erfolgt. Diese Verluste sind unvermeidbar und beruhen zum Teil schon auf der Dissoziation der H_2SO_4 in SO_3 und H_2O im Saturex. Der Betrieb dieser Apparate ist äußerst einfach. Je nach der Reinheit und Beschaffenheit der einzudampfenden Säure ist der Apparat lediglich von Zeit zu Zeit vom abgesetzten Schlamm zu säubern. Der Koksverbrauch beträgt bei der Konzentration von 55%iger H_2SO_4 auf 97%ige H_2SO_4 18–19%. Die Anschaffungskosten eines KESSLER-Apparates für eine Leistung von 5 *t* 97%iger H_2SO_4/Tag betragen etwa 22 000 RM.

An die erfolgreiche Konstruktion von KESSLER schließt sich eine ganze Reihe von Spezialkonstruktionen an, die zum größten Teil patentiert und von WAESER in seinem bekannten Lehrbuch sowie von PARKES (Concentration of Sulph. Acid, London 1924) beschrieben sind. Zu diesen gehört der DRUM-Konzentrator der CHEM. CONSTRUCTION CO., Charlotte, U. S. A., der besonders weite Verbreitung in

Amerika bei der Regeneration und Konzentration von Schwefelsäuren der Erdölindustrie gefunden hat. Diese Säuren sind besonders schwierig zu konzentrieren, weil ein mehr oder minder großer Kohlenstoffgehalt einerseits schlammbildend wirkt und andererseits bei Überhitzung zur Reduktion von SO_3 zu SO_2 Anlaß gibt. Der DRUM-Konzentrator unterscheidet sich von dem KESSLER-Apparat besonders dadurch, daß die heißen Verbrennungsgase einer Gas- oder Ölfeuerung mit Hilfe von säurebeständigen Rohren, die in die einzudampfende Säure eintauchen, geleitet werden. Der Verdampfungseffekt ist durch die direkte Berührung sehr groß. Man hat den Apparat auch mit bestem Erfolg zum Eindampfen von Phosphorsäure benutzt. Die säurefesten Rohre werden je nach der Art der einzudampfenden Säure aus Spezialmaterial hergestellt. Gebaut werden die Apparate von der LURGI-GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN M. B. H., Frankfurt a. M.



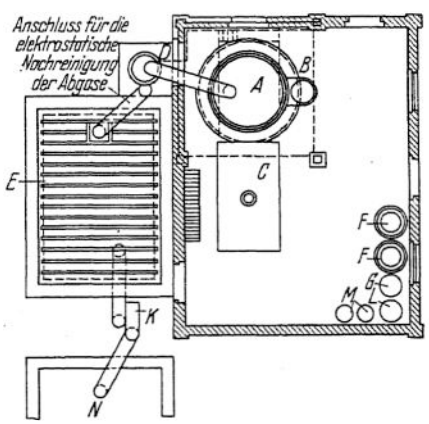


Abb. 193. GAILLARD-Anlage zur Konzentration von Schwefelsäure aus WAESER.

Ebenfalls auf dem Prinzip des KESSLER-Apparates beruht die Säurekonzentration nach GAILLARD, die in Europa recht verbreitet ist. Die Konzentration der Säure findet in einem leeren Turm völlig nach Art des GLOVER-Turmes in der Weise statt, daß die heißen Röstgase durch die Verbrennungsgase eines Generators oder auch einer Ölfeuerung ersetzt werden. Die Gase treten in den Turm bis zu 1000° heiß unten ein, die Säure wird oben eingedüst und fällt ihnen als feiner Regen entgegen. Die Konzentration findet zum größten Teil während des Fallens statt. Man erzielt ohne Schwierigkeiten eine 93%ige und auch 97%ige H_2SO_4.

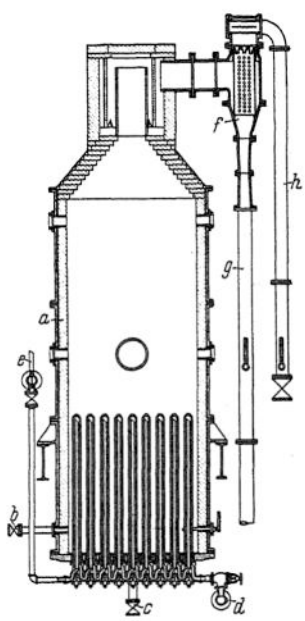


Abb. 194. SIMONSON-MANTIUS-Konzentrationsapparat für Schwefelsäure der MANTIUS ENGENEERING Co., New York.

Auf der Abb. 193 stellt *C* den Generator dar, an dessen Stelle man auch Heizöl mit entsprechender Abänderung der Verbrennungsvorrichtung benutzen kann. *A* ist der leere Konzentrationsturm, *B* der Kühler für die *konz.* Säure, *D* ist das Fundament des Rekuperators *J*, der wie bei dem KESSLER-Apparat die Säure vorwärmt und die Gase wäscht. *E* ist ein Koksfilter, an dessen Stelle auch sehr häufig eine elektrostatische Reinigungskammer vorgesehen wird. *F, G, H, L, M* sind Druck-, Speise- und Vorratsbehälter.

SIMONSON-MANTIUS, New York, führt die Konzentration von Schwefelsäure auf 60 und 66° *Bé* im Vakuum durch. Die Abb. 194 zeigt den Verdampferkörper *a*, der aus säurefestem, hochsiliciumhaltigem Guß hergestellt und mit säurefestem Material ausgesetzt ist. Bei *b* tritt die dünne Schwefelsäure ein, bei *c* verläßt das Konzentrat

die Apparatur. Die Verdampfungswärme wird der Säure mittels eines Heizschlangensystems zugeführt, u. zw. bei der Herstellung von 66grädiger Säure durch hocherhitztes Öl, bei der Herstellung von 60grädiger Säure mittels überhitzten Wasserdampfs. Das Öl oder der Dampf treten bei *d* in das Heizschlangensystem ein, geben dort ihre Wärme ab und kehren bei *e* in den nicht mitgezeichneten Überhitzungsapparat wieder zurück. Die Wasserdampfbrüden werden bei *f* kondensiert, ein Wasserstrahlapparat *h* mit barometrischem Fallrohr *g* erzeugt das nötige Vakuum. Der Apparat nach SIMONSON-MANTIUS soll sich im Betrieb bewährt haben. Die säurefeste Ausstattung der Apparatur richtet sich darnach, ob man eine 60- oder 66grädige Schwefelsäure erzeugen will. *W. Siecke (J. Wolff).*

Kontaktverfahren. Während das Bleikammerverfahren zunächst eine stark wasserhaltige Säure liefert, deren nachträgliche Konzentration durch Eindampfen höchstens zu einer etwa 98%igen Säure führt, wird nach dem Kontaktverfahren direkt Schwefeltrioxyd gewonnen, welches je nach dem Grade seiner Bindung an Wasser die rauchenden Schwefelsäuren (Oleum) bzw. Monohydrat (100%ige Schwefelsäure) oder *konz.* Schwefelsäure entstehen läßt.

Geschichtliches. Die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure (bzw. Schwefelsäureanhydrid) vor Einführung der Kontaktverfahren. Die rauchende Schwefelsäure oder das Oleum (eine Mischung von Pyroschwefelsäure und Schwefelsäuremonohydrat bzw. Schwefelsäureanhydrid) ist wahrscheinlich jene Form der Schwefelsäure, in der diese (als Oleum vitrioli, auch als römischer Vitriolgeist bezeichnet) zuerst hergestellt worden ist. Die Darstellung dieses Produkts ist im 18. Jahrhundert im Harz schon in größerem Maßstabe durchgeführt worden; die dortigen Fabriken bestanden bis zum Jahre 1858. (Der früher allgemein gebräuchliche Name Nordhäuser Vitriolöl soll auf ein zu Nordhausen in Sachsen unterhaltenes Verkaufslager der Oleumfabrikanten zurückzuführen sein.) Auch in England hatte die Fabrikation vorübergehend (von 1720 ab) Fuß gefaßt. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts soll diese Industrie vom Harz nach Böhmen gekommen sein, während nach einer andern Angabe die Erzeugung des Vitriolöls zuerst in Böhmen erfolgt sein soll und schon im Jahre 1526 die Pilsner Schwefelsäurewerke erwähnt werden. Durch den Dreißigjährigen Krieg soll die Oleumindustrie vernichtet und erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts wieder aufgenommen worden sein. Sichergestellt ist, daß in Groß-Lukavic schon im Jahre 1778 durch den Bergverwalter JOHANN CZISCHEK Oleum gebrannt wurde. Im Jahre 1792 wurde die Fabrikation zu Silberbach bei Graslitz durch JOHANN DAVID STARCK aufgenommen und nach und nach in einer größeren Anzahl von Werken (besonders im Pilsner Kreis und im Egertal) durchgeführt, so daß schließlich die STARCKschen Werke für diesen Industriezweig gleichsam ein Monopol hatten.

Das Ausgangsmaterial für die Oleumfabrikation in Böhmen bildete der dort vorkommende Alaun- oder Vitriolschiefer. Die Fabrikation zerfiel in 3 Operationen: 1. Darstellung des Vitriolsteins, 2. Oleumbrennerei und 3. Caput-mortuum-Erzeugung.

Der Vitriolschiefer enthält Pyrit und Schwefeleisen neben Kieselsäure, geringen Mengen Tonerde, Eisenoxyd, Kohle, Kalk und Magnesia. Das Erz wurde der Einwirkung von Wasser und Luft ausgesetzt; bei der stattfindenden Verwitterung entstanden aus den Eisensulfiden Ferro- und später Ferrisulfat, daneben auch etwas Aluminiumsulfat. Die entstehenden löslichen Salze wurden durch Wasser ausgelaugt, die braunen Laugen durch Luftzutritt noch weiter oxydiert und dann in den Sudhütten bis zur Sirupdicke eingedampft, so daß nach dem Erstarren der rohe Vitriolstein oder Rohstein (mit noch viel Ferrosulfat und Krystallwasser) erhalten wurde. Dieser wurde dann in Flammöfen weiter erhitzt, um das Ferro- möglichst in Ferrisulfat überzuführen und das Wasser zu entfernen, wonach der calcinierte Vitriolstein erhalten wurde, der im wesentlichen wasserfreies Ferrisulfat, neben wenig Ferrosulfat und die Sulfate von Aluminium, Calcium und Magnesium enthielt und nun in die Oleumhütte gelangte.

Die Oleumbrennerei wurde in Galeerenöfen durchgeführt. Der zerkleinerte calcinierte Vitriolstein wurde in aus Ton hergestellte Kolben gebracht; die Beschickung eines Kolbens betrug durchschnittlich $^3/_4$ *kg*, ein Galeerenofen faßte etwa 300 Kolben. Die bei der Destillation fortgehenden Gase und Dämpfe wurden in ebenfalls aus gebranntem Ton bestehende Vorlagen geführt, die mit reinem (Regen-) Wasser oder mit englischer Schwefelsäure beschickt wurden. Bei Anwendung von Wasser war ein 4—5maliger Brand mit ebenso oft erneuter Kolbenfüllung, bei Beschickung der Vorlagen mit 66grädiger Schwefelsäure ein 3—4maliger Brand notwendig, um Oleum mit 80° *Bé* herzustellen. Der Destillationsrückstand wurde (nach entsprechender Behandlung) als Caput mortuum, Colcothar, Engel- oder Englischrot in verschiedenen Farbennuancen in den Handel gebracht. Die Fabrikation von Oleum aus Vitriolstein hatte nach Einführung des Kontaktverfahrens (vgl. unten) ihre Bedeutung immer mehr verloren, und im Jahre 1900 ist sie (in Böhmen) ganz eingestellt worden.

Bei der Herstellung von Oleum aus Vitriolstein kommt die Eigenschaft des Ferrisulfats in Betracht. schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur sich unter Abspaltung von Schwefeltrioxyd gemäß $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3$ zu zersetzen, wobei SO_3 noch nicht wesentlich in SO_2 und O zerfällt. Man hat sich wiederholt bemüht, die Herstellung von Oleum durch Zersetzung von Ferrisulfat unabhängig von dem Vorkommen des Vitriolschiefers durchzuführen, indem man Eisenoxyd mit Schwefelsäure erhitzte und das gebildete Ferrisulfat bei höherer Temperatur zersetzte (vgl. auch CL. WINKLER, *Dinglers polytechn. Journ.* **218**, 128 [1875]). Doch sind diese Vorschläge für die Praxis

ohne Bedeutung geblieben. Verfahren, Schwefeltrioxyd durch Zersetzung von Pyrosulfaten bei höherer Temperatur gemäß $Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$ zu gewinnen, wobei das im Rückstand verbleibende Natriumsulfat wieder zur Herstellung von Pyrosulfat verwendet werden konnte, wurden z. B. von PRELIER (1847) und WALLACE (1876) vorgeschlagen. Ein solches Verfahren zur Fabrikation von rauchender Schwefelsäure wurde von A. CLEMM in der Fabrik von ZIMMER in Mannheim, von 1877 an, einige Zeit hindurch ausgeführt und damit zum erstenmal das Monopol der STARCKschen Werke durchbrochen. Auch ein im Jahre 1881 von WOLTERS patentiertes Verfahren, Pyrosulfat mit Schwefelsäuremonohydrat gemäß $Na_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + SO_3$ zu zersetzen, wurde in einigen Fabriken (z. B. in der chemischen Fabrik EINERGRABEN von 1884–1889) durchgeführt. Über neuere Vorschläge, aus technischem Bisulfat Schwefelsäure (und Natriumsulfat) herzustellen, vgl. Bd. **VIII**, 85.

Die geschichtliche Entwicklung der Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid bzw. rauchender und englischer Schwefelsäure. Bis vor etwa 30 Jahren wurde die gewöhnliche (englische) Schwefelsäure ausschließlich nach dem Bleikammerverfahren hergestellt, und erst im Jahre 1898 wurde durch die Veröffentlichung der betreffenden *D. R. P.* weiteren Kreisen bekannt, daß diesem alten Verfahren durch die Kontaktverfahren ein Konkurrent entstanden war, der voraussichtlich eine Umwälzung in der Schwefelsäureindustrie hervorrufen wird. Wohl ist bisher nicht, wie man anfangs glaubte, der Bleikammerprozeß durch die Kontaktverfahren verdrängt worden (vgl. z. B. CL. WINKLER, *Ztschr. angew. Chem.* **13**, 739 [1900] und WITT, Weltausstellung zu Paris 1900, Sammelausstellung der Deutschen Chemischen Industrie, S. 17), sondern war in der Folge, gerade infolge des Wettbewerbes mit den Kontaktverfahren vielfach verbessert, zunächst auch in zahlreichen Neuanlagen in Betrieb. Andererseits sind die Kontaktverfahren in den meisten Industrieländern nicht nur für die Herstellung von rauchender Schwefelsäure (sowie Schwefelsäuremonohydrat und Schwefelsäureanhydrid), die ausschließlich nach diesen Verfahren hergestellt werden, sondern in den letzten Jahren in immer größerem Umfang neben dem Bleikammerprozeß für die Herstellung von hochkonzentrierter (englischer) Schwefelsäure angewendet worden (vgl. auch S. 313). Durch Erhöhung der Wirksamkeit bzw. der Leistung der Kontaktmassen (Verminderung der Platinmenge im Platinkontakt und Einführung der Vanadinsäure-Kontaktmassen) wird das Bleikammerverfahren immer mehr zurückgedrängt. Für die Erzeugung von Kammersäure, soweit diese unmittelbar, z. B. für die Superphosphatherstellung, verwendet wird, ist es derzeit wohl noch konkurrenzfähig, während es für die Erzeugung höhergrädiger Säure immer mehr durch die Kontaktverfahren ersetzt werden dürfte. Vielfach wird auch das Bleikammerverfahren neben oder kombiniert mit dem Kontaktprozeß durchgeführt. Die jährliche Erzeugung von Schwefelsäure mittels der Kontaktverfahren soll bereits 3 Million. *t* betragen. Vgl. F. HABER (*Ztschr. Elektrochem.* **35**, 533 [1929]). In England ist die Kapazität der Betriebe für Kontaktschwefelsäure größer als für Kammersäure. Vgl. M. MUSSPRATT (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1159 [1926], sowie *Chemische Ind.* **54**, 74 [1931]). Über die Anwendung der Kontaktverfahren und speziell der Vanadinkatalysatoren in Deutschland, Frankreich und Nordamerika vgl. auch B. WAESER (*Brennstoff-Chem.* **12**, 336 [1931]).

Als Erfinder der Kontaktverfahren zur Fabrikation von Schwefelsäure gilt der Essigfabrikant PEREGRINE PHILLIPS JUN. aus Bristol, der in dem *E. P.* 6096 vom 21. März 1831 eine augenblickliche Vereinigung von schwefligsaurem Gas und Luftsauerstoff, wodurch der Salpeter und die Bleikammern erspart werden sollen, hervorbringen will, indem das Gasgemisch durch eine glühende (am besten zu starker Gelbglut in einem Ofen erhitzte) Röhre aus Porzellan gesaugt werden soll, worin sich Platin in feinverteiltem Zustande befindet. Das SO_2-Luftgemisch soll dabei durch die Verbrennung von Schwefel, Pyrit oder anderen Metallsulfiden mit überschüssiger Luft gewonnen werden. Über Einzelheiten der Erfindung von PHILLIPS vgl. auch WINTELER (*Ztschr. angew. Chem.* **18**, 1512 [1905]).

Die Versuche von PHILLIPS wurden bald nach der Veröffentlichung des englischen Patents in Deutschland wiederholt (MAGNUS, DÖBEREINER 1832) bestätigt. Ein belgischer Chemiker, SCHNEIDER, soll dann, wie zuerst 1848 bekanntgeworden ist, in einem Versuchsapparat Schwefelsäure nach einem Kontaktverfahren hergestellt haben, wobei als Kontaktsubstanz ein besonders zubereiteter, wahrscheinlich platinierter Bimsstein verwendet wurde. Doch ist ein tatsächlicher Erfolg seines Verfahrens nie bekanntgeworden. Die Anwendung von Platinasbest wurde zuerst von J. T. JULLION (*E. P.* 11425) im Jahre 1846 für verschiedene pneumatische Reaktionen vorgeschlagen; seine Verwendung für die Schwefelsäuredarstellung ist in den *E. P.* von PETRIE (1852) und THORNTHWAITE (1854) angegeben worden, während PIRIA (1855) die Anwendung von platiniertem Bimsstein empfohlen hatte. Eine

zweite Periode in der geschichtlichen Entwicklung der Kontaktverfahren wurde durch Beobachtungen eingeleitet, wonach, ähnlich wie Platin, auch andere Substanzen die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff begünstigen. Hierher gehört ein von R. LAMING (1848) gemachter Vorschlag, einen in bestimmter Weise vorbehandelten, mit etwa 1% Braunstein versetzten Bimsstein und nach einer Angabe von M. C. BLONDEAU (1849) einen eisenhaltigen tonigen Sand als Kontaktsubstanz zu verwenden.

Von weit größerer Bedeutung waren aber die Versuche von F. WÖHLER und MAHLA (*A.* **81**, 255 [1852]), wonach die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch die erhitzten Oxyde des Kupfers, Eisens und Chroms bewirkt werden konnte und besonders ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupfer- und Chromoxyd wirksam sein soll. Erwähnenswert ist ihre Angabe, daß die Schwefelsäurebildung in solcher Menge vor sich geht, „daß es aussieht, als müsse man von diesem Verhalten praktisch Anwendung machen können". Diese Beobachtungen gaben auch Veranlassung zu verschiedenen Versuchen in der Praxis, z. B. in den Hütten zu Oker, ohne daß sie zu einem praktischen Erfolge geführt hätten. WÖHLER und MAHLA gaben auch schon eine Erklärung für die katalytische Wirkung des Eisenoxyds und Kupferoxyds (vgl. S. 325) an und wiesen auch darauf hin, daß ein Wassergehalt der Gase für die SO_3-Bildung nicht erforderlich ist. Die Verwendung des Gemenges von Kupferoxyd und Chromoxyd soll später auch von SQUIRE und MESSEL (vgl. S. 320), die aber praktisch wohl nur mit Platin gearbeitet haben, versucht worden sein. Die Feststellung der besonderen Wirksamkeit eines durch Fällung hergestellten Gemenges von Kupfer- und Chromoxyd ist wohl eine der ältesten Angaben über die Verwendung eines Mischkatalysators. In neuerer Zeit ist Chromoxyd als Bestandteil von Mischkatalysatoren für andere Zwecke und für die Schwefelsäureerzeugung als Chromoxydhydrogelkatalysator (vgl. LUNGE-WAESER, Schwefelsäurefabrikation **1930**, S. 1785) in Vorschlag gebracht worden. Vgl. auch A. MITTASCH (*B.* **59**, 17 ff. [1926]); B. WAESER (*Brennstoff-Chem.* **12**, 336 [1931]).

In einem *E. P.* beschrieb (1853) ROBB die Darstellung von Schwefelsäure aus Röstgasen aus Schwefelkies mit Anwendung von Eisenoxyd in Form von Kiesabbränden. In einem zweiten im gleichen Jahre veröffentlichten Patent wurden auch andere Substanzen, wie Manganoxyd, als Kontaktmaterial erwähnt. Auch in dem erwähnten Patent von THORNTHWAITE (1854), ebenso von TRUEMANN (1854), wird neben anderen Metalloxyden auch Eisenoxyd für diesen Zweck genannt. Hier sei auch darauf hingewiesen, daß die katalytische Wirkung des Eisenoxyds für das Auftreten von Schwefeltrioxyd im Röstgas aus Schwefelkies von Bedeutung ist, worüber schon frühzeitig Beobachtungen, wie von PLATTNER (1856) und von SCHEURER-KESTNER (1875), gemacht worden sind. Vgl. auch LUNGE (*Ztschr. angew. Chem.* **13**, 80 [1900]) und über die Anwendung von Eisenoxyd in Form von Kiesabbrand als Kontaktmaterial bei dem Verfahren des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN zu Mannheim (S. 335).

Von den älteren Vorschlägen, außer Platin andere Kontaktsubstanzen zu verwenden, sei noch der von H. DEACON (1871) erwähnt, die katalytische Wirkung von Kupfersalzen, die er für die Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Luft schon früher mit Erfolg benutzt hatte (vgl. Bd. **III**, 220), auch für die Darstellung von Schwefelsäure auszunutzen. Hatte dieser Vorschlag auch keinen Erfolg, so ist doch die von DEACON gemachte Beobachtung, daß die Reaktion günstiger vor sich geht, wenn in dem Gas ein Überschuß von Luft oder Sauerstoff vorhanden ist, von Wichtigkeit.

Die bisher erwähnten Vorschläge zur Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff verfolgen hauptsächlich den Zweck, das Bleikammerverfahren infolge Verminderung der Anlagekosten und Ersparung der Kosten für den Salpeter durch ein billigeres Darstellungsverfahren zu ersetzen. Es handelte sich damals wohl nur um die Herstellung der gewöhnlichen (englischen) Schwefelsäure, weil noch kein großer Bedarf an Oleum vorhanden war. Erst durch die Einführung der synthetischen Herstellung des Alizarins (s. Bd. **I**, 196) in die Technik (1872) und später anderer Farbstoffe, für welche Sulfonsäuren als Zwischenprodukte mit Verwendung von rauchender Schwefelsäure hergestellt werden mußten, stieg die Nachfrage für Oleum, dessen Erzeugung fast ausschließlich von den STARCKschen Fabriken betrieben worden ist, derart, daß ein Anreiz zur Auffindung eines technisch und wirtschaftlich überlegenen Verfahrens gegeben war. In dieser Richtung also, für die Herstellung von rauchender Schwefelsäure, war auch dem Kontaktverfahren der erste praktische und nachhaltige Erfolg beschieden.

Eine im Oktober 1875 veröffentlichte Abhandlung von CL. WINKLER (*Dinglers polytechn. Journ.* **218**, 128 [1875]) brachte die Mitteilung über ein derartiges Verfahren, welches in kurzer Zeit die Monopolstellung der STARCKschen Werke beseitigte. Das von WINKLER angegebene, zunächst nur für die Herstellung von Oleum verwendete Kontaktverfahren war aber in der Folge nicht nur hierfür, sondern auch für die Fabrikation der gewöhnlichen Schwefelsäure von grundlegender Bedeutung geworden, indem die Bestrebungen zur Verbesserung der ursprünglichen WINKLERschen Arbeitsweise zu der Ausgestaltung der Kontaktverfahren für deren spätere Anwendung zur Herstellung der gewöhnlichen (englischen) Schwefelsäure führten.

Fast gleichzeitig mit WINKLER wurde von W. S. SQUIRE (*E. P.* 3278 [18. Sept. 1875], veröffentlicht 6 Monate später) ebenfalls die katalytische Darstellung von rauchender Schwefelsäure mitgeteilt. Dieses (gemeinschaftlich mit R. MESSEL) ausgearbeitete Verfahren geht merkwürdigerweise von dem gleichen, später als irrig erwiesenen Gedanken der günstigsten Gaszusammensetzung und der Art der Herstellung des Gasgemisches aus. Beim Durchleiten des Gasgemisches ($2\,SO_2 + O_2$) durch ein mit platiniertem Bimsstein beschicktes, auf Dunkelrotglut erhitztes Rohr erhielten sie aus 100 Tl. starker Schwefelsäure fast 70 Tl. Schwefelsäureanhydrid. Als besonderer Vorteil dieser Art der Herstellung des Gasgemisches wurde angegeben, daß eine Verringerung der Wirksamkeit des Katalysators durch Anhäufung der Verunreinigungen der Gase hierbei in Wegfall kommt. Das Verfahren von SQUIRE und MESSEL kam in der Fabrik der Firma CHAPMAN MESSEL & Co., Silvertown bei London, zur praktischen Ausführung. Es wurde später (1881) auch in der Fabrik von SCHEURER-KESTNER, Thann, in einer neuen, ebenfalls von SQUIRE (1879) vorgeschlagenen Ausführungsform eingeführt. Darnach wurde das durch Verbrennen von Schwefel erzeugte Schwefeldioxyd in Wasser unter 4 *Atm.* Druck verdichtet, aus der Lösung durch Wasserdampf in reinem Zustande ausgetrieben, mit der berechneten Luftmenge vermischt und durch mit Platinasbest beschickte Kontaktöfen hindurchgeleitet; das gebildete Schwefeltrioxyd wurde in mit *konz.* Schwefelsäure berieselten Türmen zur Absorption gebracht. Dieses Verfahren wurde später auch in Silvertown selbst eingeführt, wo man dann in der Folge zur Anwendung von Kiesofengasen übergegangen ist.

WINKLER versuchte anfangs unter anderm (vgl. S. 317), die Zersetzung des Vitriolsteins in größeren Mengen und ohne Rücksicht auf den Zerfall des Schwefeldioxyds durchzuführen und die fortgehenden Gase zwecks Vereinigung des Schwefeldioxyds und Sauerstoffs zu Schwefeltrioxyd über erhitzten Platinasbest zu leiten. Später ging er dazu über, an Stelle von Vitriolstein Schwefelsäure bei Glühhitze zu zersetzen nach dem von DEVILLE und DEBRAY (vgl. *Dinglers polytechn. Journ.* **159**, 50 [1861]) für die technische Gewinnung von Sauerstoff vorgeschlagenen Verfahren. Das nach Entfernung des Wasserdampfes verbleibende Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff wurde nun über erhitzten Platinasbest geleitet. Die Anwendung des so erhaltenen, stöchiometrisch zusammengesetzten Gemisches (von $2\,SO_2 + O_2$) empfahl sich, weil nach WINKLERs Versuchen die Anhydridbildung durch das Vorhandensein anderer indifferenter Gase außerordentlich beeinflußt wird, „die, indem sie einfach als Verdünnungsmittel wirken, die Neigung der schwefligen Säure, Sauerstoff aufzunehmen, abschwächen".

Mit Verwendung eines Gemisches von reinem Schwefeldioxyd und reinem Sauerstoff wurden nämlich 73,3%, mit einem Gemisch von reinem Schwefeldioxyd und Luft 47,4% und mit einem 4–5% SO_2 enthaltenden Gase, das durch Verbrennen von Schwefel im Luftstrom erhalten wurde, 11,5% des angewendeten SO_2 in Anhydrid übergeführt. WINKLER zog aus diesen Versuchsergebnissen den Schluß, daß auch Sauerstoff und Schwefeldioxyd, soweit sie nicht in dem zur Schwefelsäurebildung erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis nebeneinander vorhanden sind, als Verdünnungsmittel wirken und die Umsetzung herabsetzen, also nur ein stöchiometrisches Gemisch möglichst vollkommen in Anhydrid übergeführt werden kann. Ein derart zusammengesetztes Gemisch erhielt er eben durch Zersetzung von englischer Schwefelsäure, so daß der Prozeß „auf eine indirekte Überführung der hydratischen Schwefelsäure in wasserfreie hinauslief". WINKLER suchte später (*Dinglers polytechn. Journ.* **223**, 409 [1877]) einen Einwand von DEBRAY (1876) gegen die technische Durchführbarkeit des Verfahrens der Zersetzung von Schwefelsäure zu entkräften und wies darauf hin, daß die *BASF*, Ludwigshafen, und ebenso MAJERT & Co., Schlebusch, sein Verfahren bereits durchführen. Es war auch schon – vgl. WINKLER (*Ztschr. angew. Chem.* **13**, 738 [1900]) – im Jahre 1876 auf der MULDENER HÜTTE zu Freiberg im Versuchsbetrieb und einige Zeit darauf bei der RHENANIA in Stolberg in Anwendung. Im März 1878 teilte WINKLER dem kgl. Oberhüttenamt mit, daß ihm, was nach früheren Versuchen unmöglich erschien, die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus einem Gemenge von Schwefeldioxyd und Luft nunmehr gelungen sei. Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Kiesofengasen entwickelte sich dann dort nach Überwindung von mancherlei Schwierigkeiten zu einer ständigen Fabrikation (im Dezember 1879), und im Oktober 1881 wurde eine größere Neuanlage in Betrieb gesetzt, wobei auch schon zwecks Entfernung der letzten Spuren des die Kontaktsubstanz schädigenden Flugstaubs eine Filtration der Röstgase über gekrempelte Baumwolle erfolgte. Im ersten Jahrzehnt des Betriebs wurde bei Anwendung von 7–7,5%igem Röstgas nur eine Vereinigung von annähernd 50% erzielt, wobei das Restgas mit etwa 4% Schwefeldioxyd in die Bleikammer geleitet wurde. Man beobachtete aber schon damals, daß beim Durchleiten des 4%igen Gases durch einen zweiten Kontaktofen das Endgas nur 0,2% Schwefeldioxyd enthielt, demnach die gesamte Umsetzung 97% betrug. Später (1889) stellte man fest, daß man bei Anwendung von 6% Schwefeldioxyd enthaltendem (also sauerstoffreicherem) Röstgas schon bei einmaligem Durchgang durch den Platinkontakt eine Umsetzung von 85–90% erzielen konnte.

Daß das ursprüngliche WINKLERsche Verfahren, ausgehend von englischer Schwefelsäure, die schließlich auch nur unvollständig in Anhydrid bzw. Oleum umgewandelt werden konnte, damals doch geeignet war, das Monopol der STARCKschen Werke für die Darstellung von Oleum zu beseitigen, wird klar, wenn man die zu jener Zeit herrschenden Preisverhältnisse der Produkte betrachtet. Bis zum Jahre 1880 kosteten – vgl. C. GLASER, Nekrolog für HEINRICH BRUNCK (*B.* **46**, 375 [1913]) – 100 *kg* 66grädige Schwefelsäure etwa 5,5 M., Schwefelsäuremonohydrat etwa 20 M., 50% SO_3 enthaltendes Oleum der Firma STARCK in Prag etwa 70 M. – Vgl. auch die Angaben von E. JACOB, der in Kreuznach nach dem WINKLERschen Verfahren arbeitete, über die Ausbeuteverhältnisse und die Betriebskosten des Verfahrens in LUNGEs Handbuch, **1916**, S. 1269.

Die Verdienste WINKLERs, die Einführung des Kontaktverfahrens in den Großbetrieb und die durch die Bekanntmachung seiner ersten Versuche angeregte weitere Ausbildung des Prozesses für die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure,

sind wohl unbestritten, wenn auch das im Prinzip gleiche Verfahren, gleichzeitig und unabhängig von ihm, von SQUIRE und MESSEL angegeben und durchgeführt worden ist.

Von JACOB in Kreuznach (vgl. oben) hatten (1882) die *M. L. B.* das Verfahren übernommen. Im Jahre 1886 ging JACOB selbst zur Verwendung von Kiesröstgasen und 1887 von Rohschwefelgasen (wodurch die Reinigung der Gase umgangen wurde) über. Die *BASF*, die seit 1875 das ursprüngliche WINKLERsche Verfahren ausgeführt hatte, ging 1887 zu dem von SCHRÖDER und HÄNISCH (*D. R. P.* 42215; *E. P.* 9188) für die Herstellung von Oleum angegebenen Verfahren über, gemäß welchem aus Kiesröstgasen zunächst reines Schwefeldioxyd hergestellt wurde (vgl. S. 246, 332), das, mit Luft in bestimmtem Verhältnis gemischt, bei dunkler Rotglut unter Druck (2–3 *Atm.*) in einem Apparat besonderer Konstruktion über Platinasbest geleitet wurde. Die erste Angabe über die Anwendung von Kiesofengasen dürfte von RATH (*D. R. P.* 22118 [1883]) gemacht worden sein, ohne daß seine dort beschriebene Arbeitsweise einen praktischen Erfolg hatte. In der *BASF* wurden die ersten Versuche mit Kiesofenröstgasen im Jahre 1881 durchgeführt, später von L. KNIETSCH und JACOBSEN (unter der Direktion von H. BRUNCK) fortgesetzt, deren jahrelangen Bemühungen es schließlich nach Überwindung vieler Schwierigkeiten gelang, eine derartige Umsetzung zu ermöglichen, daß das Verfahren für die Herstellung von *konz.* Schwefelsäure anwendbar wurde. Über den technischen

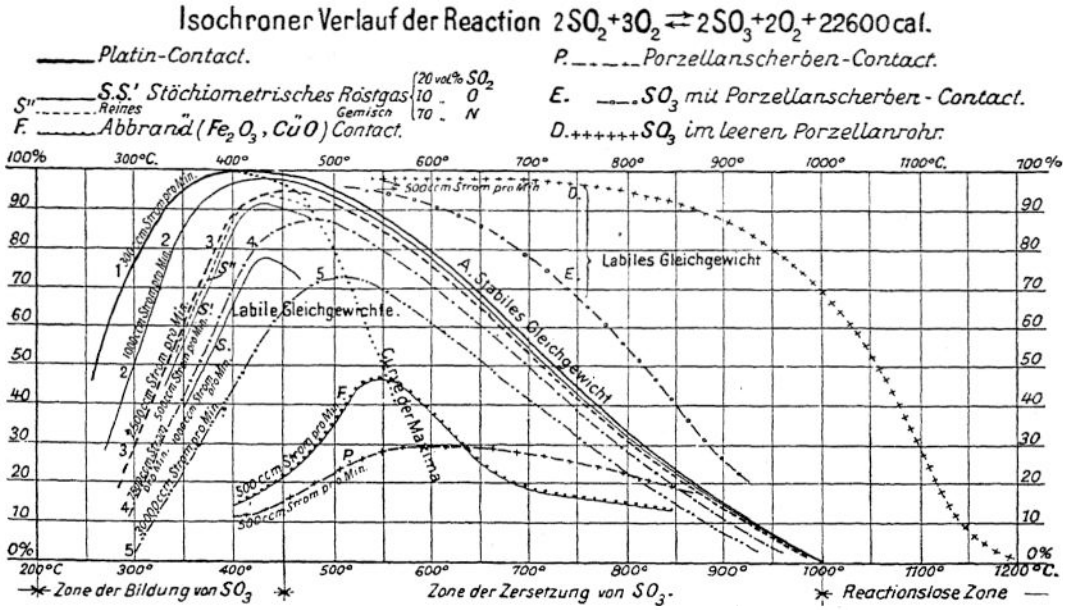


Abb. 195. Isochroner Verlauf der Schwefelsäureanhydridbildung nach KNIETSCH.

und wirtschaftlichen Zusammenhang des Kontaktverfahrens der *BASF* mit der Gewinnung des künstlichen Indigos (Wiedergewinnung der *konz.* Schwefelsäure aus dem bei der Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure entstehenden Schwefeldioxyd) vgl. H. BRUNCK (*B.* **33**, Sonderheft, S. 81 [1900]) und LEPSIUS (*B.* **41**, Sonderheft, S. 77 [1918]), s. auch Bd. **VI**, 237.

Die ersten Mitteilungen über das bereits längere Zeit in Betrieb gestandene Verfahren der *BASF* erfolgten durch die Bekanntmachung der betreffenden deutschen Patente (vgl. S. 334) und besonders durch einen Vortrag von KNIETSCH (*B.* **34**, 4079 ff. [1901]; *Chemische Ind.* **25**, 6, 34, 56 [1902]). Die von KNIETSCH durchgeführten Untersuchungen ergaben zunächst, daß bei stark verdünntem Schwefeldioxyd kein ungünstiger Einfluß des Luftüberschusses auf die Umsetzung zu Schwefeltrioxyd zu beobachten war, sondern daß sich diese sogar in dem Maße steigerte, wie durch die Verdünnung das relative Verhältnis zwischen Sauerstoff und Schwefeldioxyd zugunsten des Sauerstoffs verschoben wurde. Daraus folgte, daß die von WINKLER (1875) aus seinen Versuchen gefolgerte Ansicht nicht zutreffend war. Zu dem gleichen Ergebnis gelangte man auch bei Verwendung von Röstgasen; nur ergab sich dabei, daß bei längerem Gebrauch der Kontaktmasse deren Wirksamkeit auch bei weitgehender Reinigung der Röstgase nachließ und schließlich ganz erlosch. Als Ursache dieser Erscheinung konnte festgestellt werden, daß die vorgereinigten Röstgase noch äußerst geringe Mengen gewisser Substanzen, wie besonders Arsen, enthielten, die eine

spezifische Giftwirkung auf den Katalysator ausübten. Die in den Gasen noch vorhandenen feinen Nebel von Schwefelsäure und unverbranntem Schwefel erwiesen sich als Träger von Arsentrioxyd, und erst nach mühevollen Versuchen gelang es schließlich, eine praktisch vollständige Reinigung zu erzielen. Durch die bei dem exothermen Vorgang der SO_3-Bildung eintretende Temperatursteigerung im Kontaktraum zerfällt das bereits gebildete Schwefeltrioxyd wieder in seine Komponenten. Durch ein geeignetes Kühlverfahren gelang es bei entsprechender Ableitung der Reaktionswärme, ein Temperaturoptimum im Kontaktapparat einzuhalten, wodurch bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit eine fast vollständige Umsetzung zu Schwefeltrioxyd erzielbar war. Über Einzelheiten vgl. S. 327.

Die Resultate der fundamentalen Arbeiten von KNIETSCH lassen sich am besten durch die von ihm gegebene Kurventafel veranschaulichen (Abb. 195).

Daraus ist ersichtlich, daß mit einem stöchiometrischen Gemisch von SO_2 und O (Kurve S'') eine annähernd quantitative Umsetzung zu Schwefelsäureanhydrid nicht und mit einem nach stöchiometrischen Verhältnissen aus Schwefeldioxyd und Luft hergestellten Röstgas (Kurven S und S') selbst unter technisch kaum möglichen Bedingungen schwierig bis zu 91% zu erreichen ist (s. auch CL. WINKLERS Arbeiten, S. 319). Technisches Röstgas (7 *Vol.-%* SO_2, 10 *Vol.-%* O, 83 *Vol.-%* N) zeigt, wie aus Kurve P ersichtlich, schon beim Durchleiten durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Rohr eine geringe SO_3-Bildung. Beschickt man das Porzellanrohr dagegen in geeigneter Weise mit Platinasbest, so erhält man, entsprechend verschiedenen Stromgeschwindigkeiten des Röstgases, die Reaktionskurven 1 – 5. Den Reaktionsverlauf eines mit Pyritabbrand gefüllten Rohres zeigt Kurve F. Durch Verbinden der höchsten, den besten Umsetzungen entsprechenden Punkte der Kurven erhält man eine Kurve der Maxima, welche auf der linken Seite asymptotisch nach dem theoretisch möglichen Umsatz von 100% hinstrebt, während die rechte Seite auf einen Punkt in der Nähe von 600° gerichtet ist. Die beim Durchleiten des Schwefelsäureanhydrids durch ein leeres Porzellanrohr bei Abwesenheit jeglichen Kontaktkörpers sich ergebende relativ hohe Beständigkeit des Schwefelsäureanhydrids bei den in Betracht kommenden Temperaturen ist aus Kurve D ersichtlich. Sie wird schon stark herabgemindert, wenn man eine Kontaktsubstanz, welche als solche nur sehr minderwertig ist, wie Porzellanstückchen, verwendet (Kurve E). Es liegt also im Falle der Kurve D ein labiles Gleichgewicht vor, welches sich beim Eintritt irgend einer Kontaktsubstanz der stabilen Gleichgewichtslage zu nähern sucht, wie dies die Lage der Kurve E für Porzellanscherbenkontaktmasse erkennen läßt. Die stabile Gleichgewichtslinie teilt das Temperaturgebiet in 2 Teile. Das Gebiet unterhalb 200° und oberhalb 900 – 1000° kann in technischem Sinne als reaktionslos bezeichnet werden; zwischen 200° und 450° vollzieht sich vorwiegend die Bildungsreaktion, während von da ab die Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids mit sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit zur Geltung kommt. Die Grenzlinie A muß von der Art des Kontaktmittels theoretisch und praktisch genommen unabhängig sein, woraus folgt, daß nur diejenigen Kontaktsubstanzen imstande sein werden, in einer Operation einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaktion herbeizuführen, die bei den Temperaturen der Bildungszone, also unter etwa 450°, ihre höchste Wirksamkeit besitzen.

Literatur: G. LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation und ihrer Nebenzweige. 4. Aufl. **1916**, 1243 ff. – Handbuch der Schwefelsäurefabrikation nach der 4. Auflage von LUNGES Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, bearbeitet von B. WAESER, **1930**, 3. Bd., S. 1427 ff. – L. KNIETSCH, *B.* **34**, 4079 [1901]; *Chemische Ind.* **25**, 6, 34, 56 [1902]. – L. PIERRON, Über die Industrie der Schwefelsäure, vgl. H. DITZ, *Chemische Ind.* **23**, 377 [1900].

Theorie. Die von WINKLER aus seinen Versuchen (1875) gezogene Folgerung über die Zusammensetzung des anzuwendenden Gasgemisches war wohl (vgl. oben) von ihm selbst bald als irrtümlich erkannt und das stöchiometrisch zusamengesetzte Reaktionsgemisch durch Röstgase ersetzt worden. Da das abgeänderte Verfahren weiteren Kreisen nicht bekanntgeworden war, so wurde erst durch KNIETSCH (1901) die ursprüngliche irrtümliche Schlußfolgerung WINKLERS richtiggestellt.

Bald darnach wurde von O. SACKUR (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 77 [1902]) darauf hingewiesen, daß die WINKLERschen (ursprünglichen) Schlußfolgerungen im Gegensatz zu den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts stehen. Von W. OSTWALD (*Ztschr. Elektrochem.* 8, 154 [1902]) wurde dann bemerkt, daß die Entwicklung des Kontaktverfahrens rascher fortgeschritten wäre, wenn die unrichtigen Angaben über die quantitativen Verhältnisse bei der Reaktion (zwischen SO_2 und O) früher der Kritik des Massenwirkungsgesetzes unterzogen worden wären. Vgl. auch WEGSCHEIDER (*Österr. Chemiker-Ztg.* **1902**, 506; *Chem.-Ztg.* **40**, 684 [1916]; **54**, 872 [1930]); WAESER (*Chem.-Ztg.* **54**, 872 [1930]); WINTELER (*Ztschr. angew. Chem.* **18**, 1655 [1905]) und LUNGE (Schwefelsäurefabrikation, **1916**, 1267 ff.), welch letzterer den darin liegenden Vorwurf gegenüber den technischen Chemikern, die den Kontaktprozeß ausgearbeitet hatten, zurückweist. Die ursprüngliche Ausführungsform des Verfahrens von WINKLER ist von ihm selbst und dann auch von anderer Seite tatsächlich bald verlassen worden, ohne daß im Laufe von 25 Jahren von physikalisch-chemischer Seite das ursprüngliche, durch die Veröffentlichung (1875) bekanntgemachte Verfahren eine Kritik erfahren hätte. Diese setzte eben erst ein, nachdem KNIETSCH (1901) den anfänglichen Irrtum WINKLERS richtiggestellt hatte. Nachträglich wurde auch von verschiedener Seite versucht, für die von WINKLER veröffentlichten Versuchsergebnisse, die ihn zu dem Trugschlusse der günstigsten Gaszusammensetzung geführt hatten, eine Erklärung zu geben. Vgl. darüber die in der 1. Auflage, Bd. **X**, 286 ff., enthaltenen Angaben.

Für die Reaktion $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ gilt nach dem Gesetz der Massenwirkung für eine bestimmte Temperatur die Gleichung $\frac{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{SO_3}^2} = K$. Eine Erhöhung der Konzentration des SO_2 kommt aus technischen Gründen nicht in Betracht, wohl könnte aber für die Vergrößerung des Zählers die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration durch Anwendung eines Luftüberschusses erfolgen. Bei Anwendung von Luft kann aber die Konzentration des Sauerstoffs theoretisch nicht über 20 *Vol.-%*, dem Sauerstoffgehalt der Luft, gehalten werden. Praktisch kann diese Grenzkonzentration auch nicht annähernd angewendet werden, weil die Arbeit mit so verdünnten Röstgasen aus verschiedenen Gründen unvorteilhaft wäre und in keinem Verhältnis zu der erzielbaren Steigerung der Ausbeute stehen würde. Die Anwendung eines größeren Luftüberschusses bildet auch den Gegenstand des *D. R. P.* 108 446 des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN in Mannheim (vgl. S. 335, 341). Für die Ausbeute kommt das Verhältnis des zu SO_3 oxydierten SO_2 zu dem noch schließlich vorhandenen SO_2 in Betracht. Aus obiger Gleichung ergibt sich $\frac{C_{SO_3}^2}{C_{SO_2}^2} = \frac{C_{O_2}}{K}$ oder $\frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2}} = \sqrt{\frac{C_{O_2}}{K}}$. Die Ausbeute ist also der Quadratwurzel aus der Konzentration des Sauerstoffs proportional. Da die Reaktion von links nach rechts (im Sinne der SO_3-Bildung) unter Volumabnahme erfolgt, so wird bei Druckerhöhung das Gleichgewicht nach der SO_3-Seite verschoben. Bei Druckabnahme (also auch durch die Verdünnung mittels Luftstickstoffs, die den Partialdruck des Sauerstoffs vermindert) wird das Gleichgewicht in entgegengesetzter Richtung, also zuungunsten des SO_3, verschoben. Der Einfluß des Sauerstoffüberschusses und des Druckes auf die Ausbeuten ist durch die Untersuchungen von KNIETSCH (a. a. O. und Verhandl. d. V. Intern. Kongresses f. angew. Chemie **1904**, 614 ff.) (vgl. auch S. 288) erwiesen worden. Eine Steigerung der Ausbeute kann ferner durch Verkleinerung des Nenners (in der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante), durch Konzentrationsverminderung des SO_3 erzielt werden, wenn man, wie dies durch das Verfahren der *M. L. B.* (bei Anwendung von 2 Kontaktapparaten, vgl. S. 341) vorgeschlagen wurde, das Anhydrid aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört; es muß daher wieder so lange Reaktion eintreten (und diese verläuft umso rascher, je weiter man vom Gleichgewicht entfernt ist), bis so viel SO_3 entstanden ist, wie der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Über das Schwefeltrioxyd-Gleichgewicht vgl. auch R. NIETZSCHMANN (Metallbörse **1927**, 257, 313, 369, 425, 484, 2049, 2164, 2276, 2445, 2499, 2611) sowie LEWIS und RIES (*Ind. eng. Chem* **17**, 593 [1925]; **19**, 830 [1927]), ferner die Angaben von H. BRAIDY (La Fabrication de l'Acide sulfurique par le Procédé Contact **1925**, S. 17 und S. 291) und F. D. MILES (The Manufacture of Sulfurique Acid **1925**, S. 78 ff.) in LUNGE-WAESER, Schwefelsäurefabrikation **1930**, 3. Bd., S. 1489 ff. Daß das Gleichgewicht den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes und der Thermodynamik tatsächlich gehorcht, wurde besonders durch M. BODENSTEIN und W. POHL (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 373 [1905]) festgestellt.

Die Reaktion zwischen SO_2 und O findet bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl das Gasgemisch sich nicht im Gleichgewicht befindet, derart langsam statt, daß man auch nach sehr langen Zeiten keinen Umsatz bemerken kann. Auch bei Anwendung von Katalysatoren ist der Verlauf der Reaktion bei Temperaturen unter 200° äußerst langsam, und auch feinverteiltes Platin vermag erst bei einer Temperatur von etwa 400° ab dem Prozeß eine derartige Geschwindigkeit zu geben, die eine technische Darstellung möglich macht. Da die SO_3-Bildung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich geht, gemäß $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3 + 45\,200$ *Cal.*, so wird mit steigender Temperatur die SO_3-Bildung gehemmt und der entgegengesetzte Vorgang, der Zerfall des SO_3 (der Wärme verbraucht) gefördert; die Ausbeute wird mit steigender Temperatur fallen. So erhielt KNIETSCH (vgl. S. 322) bei Versuchen mit Röstgas (mit 7% SO_2, 10% O und 83% N bei Anwendung von Platinasbest) folgende Ergebnisse: Bei etwas über 200° zeigten sich die ersten Spuren von SO_3; bei 380 – 400° war nahezu das gesamte SO_2 in SO_3 übergeführt; bei 400 – 430° blieb der quantitative Verlauf nahezu gleich, indem etwa 98 – 99% Umsatz erreicht werden konnte. Bei höherer Temperatur erfolgt ein deutlich sichtbarer Zerfall des SO_3 in seine Komponenten. Bei 700 – 750° waren nur noch 60 - 50% in SO_3 übergeführt, und bei etwa 900 – 1000° war praktisch überhaupt keine Reaktion mehr nachweisbar.

Der Einfluß der Temperatur bei Röstgasen (in Verdünnung mit Luft) verschiedener Zusammensetzung auf die Ausbeuten ergab sich nach den Untersuchungen von BODENSTEIN und POHL gemäß der nebenstehenden Tabelle:

Zusammensetzung der Röstgase in *Vol.-%*			Ausbeute an SO_3 in % bei verschiedenen Temperaturen				
N_2	SO_2	O	400°	500°	600°	700°	800°
84,85	10,10	5,05	96,2	83,2	59,1	31,9	15.0
83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5
81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2
80,00	2,00	18,00	99,5	99,5	80,5	51,3	26,3

Den bedeutenden Einfluß der Temperatur und auch den der Massenwirkung sieht man besonders bei 600°. Die Ausbeuten sinken bei steigender Temperatur und werden bei Überschuß von Sauerstoff besser.

Da das Gleichgewicht von der Art des verwendeten Katalysators unabhängig ist, sind die Messungen für dasselbe mit Platin als Katalysator auch für andere Kontaksubstanzen gültig. Anders sind die Verhältnisse hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit, welche je nach dem verwendeten Katalysator verschieden ist. Die Messungen von M. BODENSTEIN und C. G. FINK (*Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 1 [1907]) ergaben in Übereinstimmung mit der von W. NERNST (*Ztschr. Elektrochem.* 9, 696 [1903]) geäußerten Ansicht, daß von den Ausgangsstoffen nur das Schwefeldioxyd einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, dagegen der Sauerstoff, sofern er nicht in äußerst kleinen Mengen anwesend ist, keinen, und daß das Schwefeltrioxyd die Reaktion sehr stark hemmt, indem es vom Platin adsorbiert wird und dadurch die Diffusion des Schwefeldioxyds verzögert.

Ursache der katalytischen Wirkung des Platins. Die von C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Ztschr. anorgan. Chemie* **29**, 1 [1901]) geäußerte Ansicht, daß ein im Platinmohr entstehendes Platinoxyd als Sauerstoffüberträger wirkt, ergab bei der Überprüfung durch L. WÖHLER, A. FOSS und W. PLÜDEMANN (*B.* **39**, 3538 [1906]), daß die bekannten Platinoxyde als Träger einer Zwischenreaktion bei der SO_3-Bildung nicht dienen können, sondern daß vielleicht ein unbekanntes endothermes Oxyd die Zwischenreaktion beschleunigen könnte. Dagegen wurden von BODENSTEIN und FINK (a. a. O., S. 42) Einwände erhoben. Vgl. darüber auch L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN und P. WÖHLER (*Ztschr. physikal. Chem.* **62**, 641 [1908]). Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Anwesenheit einer geringen Spur Wasser für den Kontaktprozeß notwendig ist, wie dies für Platin von E. J. RUSSEL und N. SMITH (*Journ. chem. Soc. London* **77**, 340 [1900]) und für Fe_2O_3 von F. W. KÜSTER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **42**, 453 [1904]) festgestellt worden ist, hat H. WIELAND (*B.* **45**, 685 [1912]) die Ansicht geäußert, daß gemäß der Gleichung: $SO_2 + H_2O \rightarrow SO_3H_2$ und $SO_3H_2 \rightarrow SO_3 + H_2$ eine Dehydrierung erfolgt und der abgespaltene Wasserstoff durch den im Röstgas vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbrannt wird.

Einfluß des Arsens auf die katalytische Wirkung des Platins. Nach KNIETSCH (a. a. O.) üben die meisten Verunreinigungen der Röstgase (wie *Fe, Zn, Pb* u. s. w.) einen schädlichen Einfluß auf die Wirkung des Platins nur dadurch aus, daß sie in größerer Menge die Kontaktmasse mechanisch einhüllen, während das *As* schon in sehr geringer Menge eine spezifische giftartige Wirkung ausübt. Von C. KRAUSS – vgl. LUNGE, Schwefelsäurefabrikation, 1903, 955 – wurde angenommen, daß das *As*, sowie auch *Se, Te* und *Sb*, selbst in kleinen Mengen, die Wirksamkeit des Platins dauernd zu stören vermögen, indem sie zu nichtflüchtigen Sauerstoffverbindungen oxydiert werden und sich mit dem Platin chemisch verbinden. Nach E. OPL (*Chem.-Ztg.* **29**, 758 [1905]) besteht die Giftwirkung des *As* nur darin, daß sich eine Arsen-Schwefelsäure-Verbindung bildet, welche die Masse mechanisch einhüllt und die Kontaktwirkung schädigt. Nach Ansicht von BODENSTEIN und FINK (*Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 33 [1907]) ist es nicht die chemische Reaktion, die durch die Vergiftung verlangsamt wird. Für starke Vergiftungen, die in der Praxis (durch arsenige Säure und SiF_4) vorkamen, könnte sich das Gift, analog dem SO_3, in einer Schicht auf dem Platin ablagern. Für eine sehr mäßige Herabsetzung der katalytischen Wirksamkeit ist aber die Annahme einer Haftschicht nicht brauchbar. Es bleibt nur die Annahme, daß die Giftspuren die adsorbierende Kraft des Platins vermehren, wodurch die Dicke der Schicht bzw. der Diffusionsweg wachsen und die Geschwindigkeit der Katalyse herabgeht. Da die Adsorption im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung steht, deren Empfindlichkeit gegen Spuren fremder Stoffe bekannt ist, so ist eine solche Beeinflussung des Adsorptionsvermögens nicht unwahrscheinlich. Über den Einfluß von As_2O_3 auf die katalytische Wirkung des Platins (bei der SO_3-Bildung) wurden von E. B. MAXTED und A. N. DUNSBY (*Journ. chem. Soc. London* **1928**, 1600) Versuche bei 300° durchgeführt und festgestellt, daß die Abnahme der Aktivität (bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit) zunächst dem Gehalt des Katalysators an As_2O_3 proportional ist (offenbar werden die aktiven Stellen des Katalysators vergiftet) und dann mit steigendem As_2O_3-Gehalt nur die Aktivität noch wenig abnimmt. 0,0016 *g* As_2O_3 setzten die Aktivität auf 50% herab. Nach B. NEUMANN und H. JÜTTNER (*Ztschr. Elektrochem.* **36**, 87 [1930]) läßt sich die stark vergiftende Wirkung von As_2O_5 auf Platinasbest ($Pt : As = 10 : 1$) durch Regeneration mit *konz.* Salpetersäure nur teilweise wieder aufheben, obwohl in den regenerierten Massen kein Arsen mehr nachweisbar ist, so daß eine ungünstige Veränderung (Vergröberung) der Oberfläche angenommen wird. Über das Verhalten des Platinarsenids, $PtAs_2$, gegen *konz.* Salpetersäure und andere Säuren vgl. L. WÖHLER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **186**, 324 [1930]).

Einfluß des Kontaktträgers auf die katalytische Wirkung und auf den erforderlichen Platingehalt der Kontaktmasse. Als Kontaktträger für das Platin hat man ursprünglich Porzellan, Bimsstein, Asbest, später auch gewisse Salze, wie besonders Magnesiumsulfat (SCHRÖDER-GRILLO-Verfahren, vgl. S. 338), verwendet. Durch Anwendung in bestimmter Weise hergestellter, besonders Kieselsäuregel enthaltender kleiner Formkörper und eine besondere Art der Platinierung gelang es, den Platingehalt der Kontaktmasse für eine bestimmte Menge produzierter Schwefelsäure wesentlich herabzusetzen. Nach SCHUSTER (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 523 [1928]) soll man bei der Hochaktivierung des Platins bereits so weit sein, daß man schon mit $^1/_3 - ^1/_6$ der früher benötigten Platinmenge auskommt. Nach F. QUINCKE (*Ztschr. angew. Chem.* **43**, 431 [1930]) sollen die Kontaktverfahren in der Technik mit 9% Platinkontakt arbeiten und können dabei 32 *g* Schwefel stündlich auf 1 *g* Platin zu 97% umsetzen. Derselbe Forscher hat (gemeinschaftlich mit ADRIAN) den Einfluß des Kontaktträgers auf die Platinkatalyse untersucht und bei canadischem Asbest, bei Kieselsäuregel und vorsichtig geglühter Tonerde die höchste Umsetzung erzielt. Ein Eisenoxydgehalt des Trägers wirkt meist schädigend, ein Magnesiagehalt meist fördernd. Über die Wirkung von platiniertem (kalkhaltigem und glasigem) Kieselsäuregel im Vergleich zum Asbest vgl. auch H. N. HOLMES, J. RAMSAY und A. L. ELDER (*Ind. engin. Chem.* **21**, 850 [1929]). Nach K. VON LÜDE (*Österr. Chemiker-Ztg.* **33**, 108 [1930]) ermöglicht die große innere Oberfläche von 450 m^2/g des Silicagels, mit

geringen Platinmengen auszukommen. (Diese hochaktivierten Platinkontaktmassen werden heute neben den Vanadinsäurekontaktmassen hauptsächlich verwendet.)

Eisenoxyd als Katalysator. Für die katalytische Wirkung des beim Verfahren des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN in Mannheim (im ersten Kontaktraum) in Form von Kiesabbränden verwendeten Eisenoxyds könnte zunächst (vgl. F. WÖHLER und MAHLA, a. a. O.) angenommen werden, daß das Fe_2O_3 durch SO_2 zu Fe_3O_4 (unter SO_3-Bildung) reduziert und durch den Sauerstoff der Röstgase das Fe_3O_4 wieder zu Fe_2O_3 oxydiert wird. Die Annahme einer abwechselnden Bildung und Zersetzung von Sulfat ohne Valenzänderung des Katalysators (vgl. LUNGE, Schwefelsäurefabrikation **1916**, 1278) kommt nicht in Betracht (L. WÖHLER, FOSS und PLÜDDEMANN, a. a. O.). Vgl. auch G. KEPPELER und J. D'ANS (Über die thermische Dissoziation der wasserfreien Eisensulfate) (*Ztschr. physikal. Chem.* **62**, 89 [1908]) und KEPPELER (*Ztschr. angew. Chem.* **21**, 532, 577 [1908]), welch letzterer es für wahrscheinlich hält, daß die Wirkung des Eisenoxyds als Katalysator auf Adsorption von SO_2 durch die Oberfläche des Eisenoxyds, nicht aber auf intermediärer Bildung von Ferrisulfat beruht. Vgl. auch *Chem. Age* **13**, 320 [1926], wonach wieder die Zwischenbildung von $Fe_2(SO_4)_3$ angenommen wurde. Über den Einfluß von Wasser und von As_2O_3 auf die katalytische Wirkung des Eisenoxyds und über sonstige das Gleichgewicht beeinflussende Verhältnisse vgl. LUNGE und POLLITT (*Ztschr. angew. Chem.* **15**, 1104 [1902]); LUNGE und REINHARDT (ebenda **17**, 1041 [1904]); E. BERL (ebenda **19**, 254 [1905]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **44**, 267 [1905]; F. W. KÜSTER (a. a. O.); E. OPL (a. a. O.); F. WINTELER (*Chem.-Ztg.* **30**, 86 [1906]); G. KEPPELER (a. a. O.); H. DITZ und FR. KANHÄUSER (*Ztschr. angew. Chem.* **31**, I, 149, 153 [1918]). Vgl. auch S. 341.

Nach B. NEUMANN und E. GOEBEL (*Ztschr. Elektrochem.* **34**, 736 [1928]) und B. NEUMANN (ebenda **35**, 43 [1929]) ist als wichtigster Faktor der Eisenoxydkatalyse die leichte Bildung und Zersetzung des Ferrosulfats anzusehen. Das Fe_2O_3 wird durch SO_2 zu Fe_3O_4 reduziert, dieses liefert mit $2SO_2 + O_2$ Ferrosulfat, das in $Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$ zerfällt. Bei Temperaturen über 605° soll das Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert werden, das seinerseits in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ zerfällt. Neben dieser Zwischenreaktionskatalyse soll SO_3 auch durch Adsorption (am Eisenoxyd, wie dies schon KEPPELER angenommen hatte) entstehen. Über den Einfluß des Arsens auf die Kontaktwirkung des Eisenoxyds vgl. auch B. NEUMANN und H. JÜTTNER (*Ztschr. Elektrochem.* **36**, 87 [1930]), welche annehmen, daß die Arsenoxyde (As_2O_3 oder As_2O_5) als Aktivatoren wirken und den Umsatz beim Eisenoxydkatalysator steigern. Bei der praktischen Durchführung des Mannheimer Kontaktverfahrens läßt allerdings, wenn die Kiesabbrände 2–4% *As* (neben anderen Verunreinigungen) aus den Röstgasen aufgenommen haben, die Kontaktwirkung nach, weshalb in gewissen Zeitabständen an Stelle der verunreinigten, mit Arsen angereicherten Abbrände frische Kiesabbrände aufgegeben werden. Vgl. auch WINTELER (a. a. O.), KEPPELER (a. a. O.), DITZ und KANHÄUSER (a. a. O.).

Das früher in vielen Betrieben angewandte Mannheimer Verfahren hat im letzten Jahrzehnt immer mehr an Bedeutung verloren und ist durch andere Verfahren ersetzt worden. Der an sich geringe Umsatz im Eisenoxydkontakt (höchstens 50–60%, manchmal auch unter 50%, vgl. DITZ und KANHÄUSER) ist, nachdem die Stückkies-Röstöfen durch mechanische Öfen ersetzt worden waren, durch die mit den Röstgasen in den Eisenoxydkontakt geführten größeren Flugstaubmengen weiter verschlechtert worden, weshalb z. B. die etwa 20 Jahre im Betrieb gewesene Anlage bei WAGEMANN, SEYBEL & CO. in Liesing bei Wien anfangs 1929 stillgelegt und durch ein Platinkontaktverfahren (mit Verwendung der Aussiger Platinkontaktmasse) ersetzt worden ist. In England und Amerika (vgl. LUNGE-WAESER, Schwefelsäurefabrikation, 3. Bd., S. 1701) soll der Eisenoxydkontakt des Mannheimer Verfahrens in Kombination mit dem Bleikammerverfahren noch in Anwendung stehen.

Vanadinsäure enthaltende Kontaktsubstanzen. Der erste Vorschlag, ein vanadinsäurehaltiges Kontaktmaterial für die Schwefelsäureerzeugung anzuwenden, erfolgte im Jahre 1900 von E. DE HAEN, Hannover (*D. R. P.* 128 616), in Form von Vanadinsäureasbest, womit bei 465° bis 84% Umsatz erzielt werden sollten. Dieses Verfahren hat in dieser Form keine praktische Anwendung gefunden, und F. W. KÜSTER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **42**, 453 [1904]) hat nach durchgeführten Versuchen mit Vanadinsäure im Vergleich zu *Pt*, das 150mal rascher katalysieren soll, die Vanadinsäure als trägen Katalysator bezeichnet. Nach späteren Vorschlägen sollten Mischkatalysatoren, Vanadinoxyde im Gemisch oder in Verbindung mit anderen Stoffen bzw. Vanadinsäure mit verschiedenen Trägersubstanzen verwendet werden. Schließlich gelangte man zu Vanadinkontaktmassen, die annähernd gleichen Umsatz wie Platinkontaktmassen ergeben und dabei gegenüber dem Platin den Vorteil der Wohlfeilheit und der Giftfestigkeit aufweisen. Ohne auf die später (vgl. S. 336) besprochenen einzelnen Vorschläge und Verfahren und besonders auf jene Verfahren, die heute in der Technik in Anwendung stehen (vgl. auch LUNGE-WAESER, Schwefelsäurefabrikation, 3. Bd., S. 1541), hier näher einzugehen, sei erwähnt, daß als Kontaktträger (außer Asbest) Bimsstein, Kieselgur, aktive Kieselsäure, künstliche Zeolithe, als Mischkatalysatoren Vanadinsäure oder auch Vanadylsalze (Sulfat) in Verbindung oder in Gemischen mit Eisen-, Silber-, Aluminium-, Molybdän-, Wolfram-, Kieselsäureverbindungen vorgeschlagen worden sind.

Über die Wirksamkeit einzelner dieser Kontaktsubstanzen wurden Untersuchungen von B. NEUMANN, H. PANZNER und E. GOEBEL (*Ztschr. Elektrochem.* **34**, 696 [1928]) durchgeführt. Ein Vanadinsäure-Bimsstein-Gemisch soll darnach im Vergleich zu Platin bedeutend träger wirken und auch wesentlich träger als Silbervanadinat, dessen katalytische Wirkung auch jener des *Pt* nachsteht. Die mit reiner Vanadinsäure hergestellten Kontaktmassen hatten nach längerem Gebrauch zum Teil eine deutlich graugrüne Farbe angenommen, was auf eine Reduktion zu 4wertigem Vanadin schließen läßt. Daraus und aus anderen Versuchen wurde geschlossen, daß bei der Vanadinsäurekatalyse Vanadylsulfat als Zwischenprodukt auftritt. Vgl. auch B. NEUMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **35**, 46 [1929]).

Bei den jetzt in der Technik angewandten, in ihrer Wirksamkeit den Platinkontaktmassen nahe kommenden Vanadinsäurekontaktmassen spielt auch die Art des Trägers, die Darstellung, Vorbehandlung, Zusammensetzung des Trägers und der fertigen Kontaktmasse eine wesentliche Rolle, wobei neben der physikalischen Beschaffenheit und dem Verteilungsgrad der Vanadinsäure gewisse Bestandteile des Trägers, wie z. B. Kieselsäure, Alkalien, als Aktivatoren die Wirksamkeit der Kontaktsubstanz beeinflussen dürften. Darnach würden in der Kontaktsubstanz außer Vanadinsäure, als Zwischenprodukte neben Vanadylsulfat, vielleicht auch andere Vanadinverbindungen eine Rolle spielen und diese Kontaktmassen als Mehrstoffkatalysatoren anzusehen sein. Vorschläge zur Verwendung von Mischkatalysatoren bei den Schwefelsäurekontaktverfahren sind auch schon früher gemacht worden, vgl. F. WÖHLER und MAHLA (S. 319), ferner V. HÖLBLING und H. DITZ (*D. R. P.* 142 144 und 149 677 [1902]), s. auch A. MITTASCH (*B.* **59**, 17 [1926]).

Über die Wirkung verschiedener Trägersubstanzen (für Vanadinsäure) auf die Bildung und Zersetzung von SO_3 vgl. I. ADADUROW und K. BRODOWITSCH (Ukrain. chem. Journ. [russisch] **4**, 123, 129; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 3398, 3399). Über Schamotte als Träger für Ei-en-Vanadinkatalysatoren vgl. ADADUROW und BORESKOW (Journ. chem. Ind. [russisch] **6**, 1365 [1529]; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 1192), ferner über die Herstellung und die Eigenschaften hochwirksamer Vanadinkatalysatoren, gemäß verschiedenen amerikanischen und französischen Patenten, auch auf Grund eigener Versuche, hergestellt, vgl. ADADUROW und BORESKOW (Journ. chem. Ind. [russisch] **6**, 1925; Journ. angew. Chem. [russisch] **3**, 11 [1930]; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 3590; **1930**, II, 109). Über die Herstellung und Wirksamkeit von Vanadin-Stannozeolithkatalysatoren vgl. ADADUROW, BORESKOW, SZOKOLOWA und LISSJANSKA (Journ. chem. Ind. [russ.] **7**, 1628; **8**, 606; *Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 1653; **1931**, II, 1465); ADADUROW (*Journ. angew. Chem.* [russisch] **3**, 833 [1930]; *Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 1652). H. N. HOLMES und A. L. ELDER (*Ind. engin. Chem.* **22**, 471 [1930]; *Chim. et Ind.* **24**, 611 [1930]; *Brennstoff-Chem.* **11**, 321 [1930]; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 599) haben mit Verwendung von Eisen-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Chrom-, Aluminium- und Calciumsalzen sowie Alkalisilicat hergestellte Vanadinkatalysatoren untersucht, wobei sich als wirksamster Katalysator (mit 98% Umsetzung gegenüber 96% bei Platin mit 8%igen Gasen) eine aus Calciumchlorid, Kaliumvanadat und Natriumsilicat hergestellte Masse erwies. Das gleiche Gewicht Platin oxydiert bei gleicher Temperatur 20mal soviel Schwefeldioxyd als Vanadin, ist aber 2000mal so teuer. (Bei den gegenwärtig [1930] niedrigeren Platinpreisen dürfte der Preisunterschied entsprechend niedriger sein.) Die Wirksamkeit des von HOLMES und ELDER vorgeschlagenen *Ca-V*-Katalysators wurde von W. W. SCOTT und E. B. LAYFIELD (*Ind. engin. Chem.* **23**, 617; *Chem. Ztrlbl.* **1931**, II, 754) bestätigt. Mit einem analog dargestellten *Ba-V*-Katalysator konnten bei 450° (gegenüber 500° beim *Ca-V*-Katalysator) dieselben oder höhere Ausbeuten (bis 98,8%) erzielt werden. Der Ersatz des *Ca* als Aktivator durch *Zn*, *Ca* + *Fe*, *Mg* und *Sn* ergab geringere Umsetzung. Vgl. auch J. S. STREICHER (*Chem. metallurg. Engin.* **1930**, T. 37, 501; *Chim. et Ind.* **24**, 1386 [1930]) über die Kontaktwirkung des Calciumvanadats und die des Silbervanadats. Über Kontakte aus Vanadin und Rubidium (oder Cäsium) vgl. CALCO CHEMICAL CO. INC. (*Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 1336).

Ähnlich wie bei den hochaktiven Platinkontaktmassen sollen auch die vanadinsäurehaltigen Kontaktmassen durch Fixierung des Vanadins in der Außenschicht mit relativ geringem Vanadinsäuregehalt (etwa 10%) herstellbar und verwendbar sein. Die Giftfestigkeit der Kontaktmasse, besonders gegenüber Arsen, ein wesentlicher Vorteil gegenüber den Platinkontaktmassen, dürfte zum Teil damit zusammenhängen, daß das Arsen aus den Röstgasen nur in geringen Mengen aufgenommen wird. Über den gegenwärtigen Stand der Vanadinkontaktverfahren vgl. auch B. WAESER (*Brennstoff-Chem.* **12**, 335 [1931]).

Absorption des Schwefelsäureanhydrids aus den katalysierten Gasen. Trotz der großen Affinität des Schwefeltrioxyds zu Wasser ist dieses hierfür kein geeignetes Absorptionsmittel, da die das Wasser passierenden Gase noch merkliche Mengen Schwefelsäurenebel enthalten. Dies dürfte nach V. KOHLSCHÜTTER (Nebel, Rauch und Staub, Vortrag vor der Naturforschenden Gesellschaft in Bern am 15. Dezember 1917, Bern **1918**, 16) mit der hohen Oberflächenkrümmung kleiner Teilchen in Zusammenhang stehen, wodurch wahrscheinlich ihre Benetzbarkeit stark herabgesetzt wird. Nach einem Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 133 933, vgl. S. 341) empfiehlt es sich, für die Absorption des Schwefelsäureanhydrids eine Schwefelsäure mit 97—99% Monohydratgehalt anzuwenden. Diese Schwefelsäure der sog. „kritischen Konzentration“ von etwa $98^1/_3$% Monohydratgehalt zeigt neben anderen Eigentümlichkeiten — vgl. KNIETSCH (a. a. O.), s. diesbezüglich auch H. DITZ und FR. KANHÄUSER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **98**, 128 [1916]) — ein Minimum an Dampfspannung, womit nach KNIETSCH das Maximum an Absorptionsfähigkeit für SO_3 in Zusammenhang steht.

Das Monohydrat (die 100%ige Säure) ist bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas dissoziiert, gemäß $2\,H_2SO_4 \rightleftarrows H_2SO_4 \cdot H_2O + SO_3$, während bei Gegenwart von wenig Wasser (entsprechend dem Gehalt der Säure der kritischen Konzentration) der Partialdruck gegen Null konvergiert (SACKUR, a. a. O.). Daß Säuren von geringerer Konzentration (als die der kritischen) schlechtere Absorptionsmittel für Schwefelsäureanhydrid sind, wird darauf zurückgeführt, daß bei Gegenwart von freiem Wasser (das in der Säure der „kritischen Konzentration" nicht enthalten ist) das gewöhnliche Schwefelsäureanhydrid (SO_3) in das polymere Dischwefelsäureanhydrid (S_2O_6) übergeht, das weniger aktiv ist und auch von Schwefelsäure schwieriger gelöst wird. Vgl. darüber auch F. W. KÜSTER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **42**, 459 [1904]). Über die Allotropie des Schwefelsäureanhydrids, die Konstitution und die Eigenschaften des Mono- und Dischwefelsäureanhydrids sowie über die Absorption des Schwefelsäureanhydrids vgl. auch G. ODDO (*Gazz. Chim. Ital.* **31**, II, 158; **57**, 29 [1901]); G. ODDO und A. CASALINO (ebenda **57**, 47, 60, 75 [1927]); G. ODDO und A. SCONZO (ebenda **57**, 83); G. ODDO (ebenda **57**, 104); A. BERTHOUD (*Helv. chim. Acta* **5**, 513 [1922]); M. LE BLANC und C. RÜHLE (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Mathem.-phys. Kl. **74**, 106; *Chem. Zirlbl.* **1923**, III, 522); H. REMY (*Ztschr. anorgan. Chem.* **159**, 241 [1927]; *Chem.-Ztg.* **52**, 677 [1928]); R. GRAU und W. A. ROTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **188**, 173 [1930]); A. SMITS (*Ztschr. physikal. Chem.* Abt. A. **152**, 432 [1931]). Über die Absorption des Schwefelsäureanhydrids vgl. auch LUNGE-WAESER, Schwefelsäurefabrikation, 3. Bd., S. 1552 ff. – Für die Bildung der Nebel dürfte wohl die Gegenwart von Feuchtigkeit und die Entstehung von Schwefelsäurehydrat wesentlich sein. Beim Austritt von schwefelsäureanhydridhaltigen Gasen aus einer Kontaktanlage (an die Luft) tritt erst in einem gewissen Abstand von der Austrittsöffnung, also wenn auf das abgekühlte Gas die Luftfeuchtigkeit einwirkt, die Nebelbildung auf.

Über die Theorie der Kontaktschwefelsäure vgl. außer der im Text zitierten Literatur auch noch die folgende: G. KEPPELER, *Ztschr. angew. Chem.* **15**, 809 [1902]. – CONROY, *Journ. chem. Ind.* **21**, 302 [1902]. – G. BODLÄNDER und K. KÖPPEN, *Ztschr. Elektrochem.* **9**, 558, 787 [1903]. – R. LUCAS, ebenda **11**, 457 [1905]. – L. und P. WÖHLER und PLÜDDEMANN, *B.* **41**, 703 [1908]. – M. BODENSTEIN und KRANENDIECK, *Ztschr physikal. Chem.* **80**, 148 [1912]. – W. K. LEWIS und E. D. RIES (*Ind. engin. Chem.* **17**, 593; **19**, 830). *Hugo Ditz.*

Technik des Kontaktverfahrens. Es ist eine ganze Reihe von Verfahren entwickelt worden, nach denen Schwefelsäure auf katalytischem Wege erzeugt wird; allen diesen Verfahren sind 3 Produktionsabschnitte gemeinsam: 1. Reinigung der Röstgase, 2. Katalyse, 3. Absorption des gebildeten Schwefelsäureanhydrids.

1. Reinigung der Röstgase.

Vom chemischen Standpunkt aus handelt es sich bei der katalytischen Oxydation von SO_2 zu SO_3, verglichen mit dem Kammerprozeß, um einen verhältnismäßig einfachen Vorgang. SO_2 wird durch Luftsauerstoff direkt zu SO_3 oxydiert, so daß man durch Hydratisation zur *konz.* 100%igen Schwefelsäure gelangen kann. Der Bleikammerprozeß ist chemisch viel verwickelter; bei ihm muß man unter bestimmten Bedingungen die nötigen Stickoxyde aus den Säuren austreiben, mit ihnen die Oxydation und Hydratisation des SO_2 richtig bewerkstelligen und schließlich diese Stickoxyde fast quantitativ durch Absorption wieder gewinnen; am Ende erhält man bei diesem Prozeß nur eine Säure von 60° *Bé*, d. h. 78%ige H_2SO_4. Bedenkt man ferner, daß bei dem Kontaktprozeß am Schluß der Reinigung die Röstgase völlig getrocknet werden, so daß die Katalyse und die Absorption des SO_3 in eisernen Apparaturen vorgenommen werden kann, während der Kammerprozeß ausschließlich auf das viel teurere und als Baustoff viel ungünstigere Blei angewiesen ist, so ist nur schwer zu verstehen, daß der Kontaktprozeß den älteren Bleikammerprozeß nicht schon völlig verdrängt hat. Der Hauptgrund hierfür ist in der völligen Reinigung der zur Katalyse kommenden Röstgase zu suchen, ferner im Platinpreis und schließlich auch in der Schwefelausbeute, die allerdings in modern gebauten und gut betriebenen Anlagen etwa 97% des im Röstgas vorhandenen SO_2 beträgt. Besonders die Reinigung benötigt eine derart große Apparatur und verursacht derartige Betriebskosten, daß der Kammerprozeß für die Herstellung von 78%iger Schwefelsäure (60° *Bé*) bis jetzt wirtschaftlicher arbeitete als der Kontaktprozeß. Ob dies auch für die Zukunft gilt, ist zum mindesten zweifelhaft; denn durch die Einführung der elektrischen Gasreinigung (E. G. R.) und die damit verbundene Vereinfachung und Verbilligung der Gasreinigung und durch die Verwendung des wohlfeileren und gegen Vergiftung weit unempfindlicheren Vanadins an Stelle von Platin sind in letzter Zeit sehr erhebliche technische und wirtschaftliche Fortschritte erzielt worden. Über die Anzahl der Kontaktanlagen im Vergleich zu den Kammer-

betrieben gibt die Aufstellung des statistischen Reichsamtes Aufschluß. Demzufolge gab es im Jahre 1929 in Deutschland 69 Schwefelsäurebetriebe, von denen 46 nach dem Bleikammer-, 13 nach dem Kontakt- und 10 nach beiden Verfahren arbeiteten.

Während früher in der Art der Gasreinigung bei den verschiedenen Verfahren erhebliche Unterschiede bestanden, hat die Einführung der E. G. R. die Abweichungen der einzelnen Verfahren voneinander stark ausgeglichen.

Wie KNIETSCH (s. S. 321) als erster sicher festgestellt hat, erfordert die Umsetzung am Platinkontakt ein fast absolut reines SO_2-Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch, das aus den Röstgasen durch Entstaubung, Kühlung, Nachreinigung und Trocknung hergestellt wird.

a) Entstaubung. Die mechanischen Röstöfen liefern ein etwa 600—800° heißes Röstgas, das hauptsächlich mit Flugstaub des verarbeiteten Erzes (Pyrit oder Blende) verunreinigt ist. Der Anfall an Flugstaub kann bei sehr feinen und stark staubenden Kiesen bis zu 10% der Abbrandmenge betragen. Seine Entfernung wurde früher mit Hilfe von Flugstaubkammern vorgenommen (s. S. 245); heute benutzt man hierfür meist die viel wirksamer arbeitende E. G. R. (Abb. 196). Die

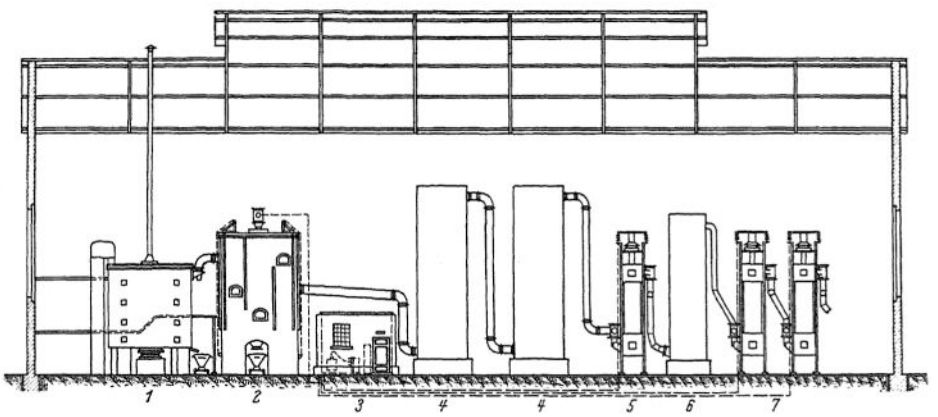


Abb. 196. Röstgasreinigung für SO_3-Kontaktanlagen der LURGI GES., Frankfurt a. M. *1* Mechanischer Röstofen; *2* elektrische Staubniederschlagungskammer; *3* Hochspannungsraum; *4* Kühltürme; *5* elektrische Entarsenierung (Vorreinigung); *6* Kühlturm; *7* elektrische Entarsenierung (Nachreinigung).

Abscheidung des Flugstaubes findet in der heißen E. G. R. (über Einzelheiten der Elektrofilter s. d. Bd. **IV**, 398) bei etwa 360—450° statt. Da Kondensation von Schwefelsäurenebeln bei diesen Temperaturen noch nicht möglich ist, wird der Flugstaub als trockener Staub gewonnen. Dies ist auch aus Gründen der Isolation u. s. w. für den Betrieb der E. G. R. wünschenswert. Die Zusammensetzung des Flugstaubes entspricht im wesentlichen der Zusammensetzung des Abbrandes mit der Einschränkung, daß diejenigen Verunreinigungen des Erzes, die bei der Rösttemperatur als Metall, Oxyd oder Sulfid flüchtig sind, sich in dem Flugstaub anreichern. Es sind dies vor allem *As, Sb, Bi, Pb, Ag, Th, Ga, Cd, Zn, Se, Te* u. dgl. Die Abscheidung des reinen Flugstaubes ist verhältnismäßig einfach, da er zu einem beträchtlichen Teile aus gröberen Partikeln besteht, die der Gasstrom mechanisch mitgerissen hat, während bei den verdampften Metallen und Metalloxyden eine außerordentliche Feinheit beobachtet wird, die erklärlich ist, da die Abscheidung dieser Verunreinigungen aus der gasförmigen Phase in die feste zu ganz feiner, fast molekularer Verteilung führt. Man hat versucht, in der E. G. R. eine fraktionierte Abscheidung in reinen Flugstaub und in Schwermetalloxyde vorzunehmen, weil man beobachtet hat, daß in dem hinteren Teil der E. G. R. eine erhebliche Anreicherung der Schwermetalloxyde stattfindet, was auf den verschiedenen Feinheits-

grad des Staubes zurückzuführen ist. Diese Versuche haben jedoch keinen wirtschaftlichen und technischen Erfolg gehabt. Für die weitere Verarbeitung der Röstgase auf Kontaktschwefelsäure interessiert vor allem das Verhalten des Arsens, weil es als gefährlichstes Kontaktgift für den Prozeß am bedeutungsvollsten ist. Es ist festgestellt worden, daß bei dem Röstprozeß ziemlich unabhängig von dem Erz und der Rösttemperatur (mechanischer Öfen, Drehrohr oder DWIGHT-LLOYD-Sinterapparat) etwa 65—90% des im Erz vorhandenen Arsens verflüchtigt werden. In der heißen E. G. R. werden mit dem Flugstaub nur etwa 10—15% dieser Menge ausgeschieden, da der größte Teil der As_2O_3 bei 360—450° gasförmig vorliegt. Um das As_2O_3 vollständig zu entfernen, müssen die Gase abgekühlt werden, was in den Kühltürmen *4* (Abb. 196) erfolgt. Der Dampfdruck des As_2O_3 ist bei tiefen Temperaturen von SMELLIE (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1923**, 466) bestimmt worden. Er beträgt bei:

60,8° . . $2{,}4 \cdot 10^{-7}$ *mm Hg*	124° . . $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ *mm Hg*	252° . . 11 *mm Hg*	352° . . 147 *mm Hg*
83° . . $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ „ „	132° . . $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ „ „	267° . . 25 „ „	394° . . 275 „ „
103° . . $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ „ „	150° . . $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ „ „	282° . . 31 „ „	442° . . 510 „ „
119° . . $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ „ „		317° . . 77 „ „	

Die letzten 7 Werte sind einer Arbeit von RUSHTON und DANIELS (*Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 384 [1926]) entnommen.

b) Kühlung und Nachreinigung. Die Kühlung der entstaubten Röstgase kann entweder nach dem ursprünglichen Vorschlag der *BASF* direkt erfolgen oder indirekt, wie sie z. B. in dem Verfahren von TENTELEW angewendet wurde. Heute arbeitet man meistens mit direkter Kühlung, indem man die heißen, entstaubten Gase durch Türme leitet, die mit Schwefelsäure berieselt werden. In den meisten Fällen benutzt man 2 Kühltürme. In dem Kühlturm I, der mit Säure von 50—60° *Bé* berieselt wird, findet infolge der Wärme der Röstgase eine starke Wasserverdampfung statt, in dem Turm II wird dieses verdampfte Wasser zum größten Teil kondensiert. Die Gastemperaturen betragen beim Eintritt in den Turm I etwa 300—400°, beim Eintritt in den Turm II etwa 90°, beim Austritt aus Turm II etwa 40—50°. Die von den Türmen ablaufenden Säuren haben folgende Temperaturen und Grädigkeiten:

Turm I 50—60° *Bé*, 90—110° Turm II 15—20° *Bé*, 35—45°

Beide Säuren werden in Säurekühlern bekannter Konstruktion gekühlt und gehen dann wieder auf die Türme zurück.

Ein wesentlicher Teil des Wascheffektes beruht auf der Wirkung des kondensierenden Wasserdampfes; denn dieser schlägt sich auf den staub- und nebelförmigen Kondensationsprodukten der abgekühlten Röstgase nieder, vergrößert ihr Gewicht und ihren Durchmesser, so daß sie in den Türmen leichter abgeschieden und ausgewaschen werden können. Diese Wirkung hatte als erster KNIETSCH erkannt, weshalb er Wasserdampf in die Röstgase einblies, um durch die Kondensation von Wasserdampf die feinen As_2O_3-Staubteilchen besser zu entfernen. Zu bemerken ist an dieser Stelle, daß als Baumaterial für die Türme und Rohrleitungen von den Metallen lediglich Blei in Frage kommt, da alle schwefelsauren Kondensate der Röstgase arsenhaltig sind und Metalle, die sich in diesen dünnen Schwefelsäuren unter Wasserstoffentwicklung lösen, Arsenwasserstoff bilden, der als gasförmige Verunreinigung aus den Röstgasen nicht mehr entfernt werden kann. Arsenwasserstoff verbrennt am Platinkontakt zu As_2O_3 und setzt somit die Kontaktwirkung des Platins schnell herab (s. S. 324). KNIETSCH beschreibt in seiner klassischen Arbeit über den Kontaktprozeß die sekundäre Bildung von Arsenwasserstoff in einer langen eisernen Rohrleitung, in der Säurekondensation stattfand. Ähnliche unangenehme Erfahrungen hat man des öfteren in der Praxis gemacht; so wurde z. B. durch eiserne Nägel oder durch einen Hammer, der aus Versehen bei der Montage der Nachreinigungskammer liegen geblieben war, Arsenwasserstoff durch Reaktion des Eisens mit dem arsenhaltigen schwefelsauren Kondensat gebildet und die Platinkontakte empfindlich geschädigt.

Die beiden Waschtürme *4* (Abb. 196), von denen der erste leer und der zweite der besseren Waschwirkung halber mit Füllkörpern ausgesetzt ist, entfernen zugleich mit dem As_2O_3 auch einen Teil (etwa 50%) der Schwefelsäurenebel. Bekanntlich enthalten die Röstgase merkliche Mengen von SO_3, die bereits in den Röstöfen sowie in den über 600° heißen Rohrleitungen durch Katalyse an Fe_2O_3 gebildet werden. Sehr eingehende Messungen haben gezeigt, daß in der E. G. R. auch bei den Temperaturen der heißen Kammer keine oder kaum meßbare Mengen von SO_3 durch den hochgespannten Gleichstrom gebildet werden. Im allgemeinen werden etwa $3^1/_2-5$% des SO_2 im Röstgas zu SO_3 oxydiert, das mit der stets vorhandenen Feuchtigkeit Schwefelsäurenebel bildet, die in den Waschtürmen und der Nachreinigung ausgeschieden werden müssen. Da alle Kondensate, auch die aus der elektrischen Nachreinigung, letzten Endes auf den Waschturm I gegeben werden, erhält man diese $3^1/_2-5$% der gesamten Produktion in Form von Waschsäure von 50–60° *Bé*. In dieser Waschsäure ist die gesamte Arsenmenge enthalten nebst denjenigen Verunreinigungen, die in den Röstgasen hinter der heißen E. G. R. noch vorhanden waren. Je nach der Menge des Arsens in den Kiesen schwankt der Arsengehalt der Waschsäure. Da die Säure vom Turm I etwa 110° heiß abläuft, wird bei größeren Arsenmengen nach dem Abkühlen auf 40° die Löslichkeit des As_2O_3 überschritten, und As_2O_3-Krystalle fallen aus. Die Löslichkeit von As_2O_3 in Säure verschiedener Grädigkeit zeigt folgende Tabelle:

	100 *g* Säure lösen bei 17°	100 *g* Säure lösen bei 50°
1,0 *spez. Gew.*	1,8 *g* As_2O_3	– *g* As_2O_3
1,45 „ „	0,3 „ „	0,7 „ „
1,60 „ „	0,3 „ „	0,5 „ „
1,72 „ „	0,2 „ „	0,4 „ „
1,82 „ „	0,2 „ „	0,3 „ „

Wie man sieht, ist die Löslichkeit des As_2O_3 in Schwefelsäure der in Frage kommenden Konzentration nicht sehr groß; zu bemerken ist noch, daß As_2O_3 sehr leicht übersättigte Lösungen bildet, was mit der Viscosität der Schwefelsäure zusammenhängt. In der Praxis scheidet man bei starkem Arsengehalt das As_2O_3 der Waschsäure in Absitzgefäßen so weit wie möglich aus und verwendet die Säure gegebenenfalls von neuem. Eine Entarsenierung dieser Waschsäuren ist möglich (s. Reinigung der Schwefelsäure, S. 311), aber kaum wirtschaftlich; die Waschsäuren gehen in den meisten Fällen in die Superphosphatfabriken und werden dort mitverarbeitet. Diese Waschsäuren enthalten neben dem Arsen in ganz geringer Menge noch diejenigen Verunreinigungen an Flugstaub, die die heiße E. G. R. passiert haben, wobei *Sb, Se* sowie *Hg* wegen ihrer Flüchtigkeit vorwiegen.

Hinter den Kühl- und Waschtürmen folgt eine weitere E.-G.-R.-Kammer (*5* der Abb. 196), welche die restlichen As_2O_3-Mengen abscheiden soll, und ein weiterer Turm *6*, der mit Wasser oder dünner Säure berieselt wird, um die Gase auf 30° herunterzukühlen und das Chlor zu entfernen. Die elektrische Nachreinigung (*7*) entfernt mit den Wassernebeln auch die allerletzten Spuren As_2O_3. Die Nachreinigung ist mit einer 50%igen Reserve versehen, um stets vollkommen sicher zu arbeiten, da bei Verwendung von Platinkontakten tatsächlich alles Arsen entfernt werden muß. Der letzte Kühlturm ist häufig mit Glasstein ausgesetzt, um bei größeren Fluormengen die Fluorwasserstoffsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure umzuwandeln, die leichter abgeschieden werden kann.

Hinter der letzten E.-G.-R.-Kammer hat man also ein völlig gereinigtes Röstgas, das nur noch Wasserdampf enthält, u. zw. so viel, wie der Temperatur der letzten Kammer gemäß der Wasserdampftension entspricht. Dieser Wasserdampf wird in 2 Waschtürmen (*10* der Abb. 203) entfernt, die mit 98%iger H_2SO_4, von den Absorbern herstammend, berieselt werden; der erste Turm läuft mit etwa 93%iger, der letzte mit 98–99%iger H_2SO_4 ab. Die ablaufende Säure wird heruntergekühlt und geht in die SO_3-Absorption als Vorlage wieder zurück. Beide Türme sind bereits

aus Eisen gebaut und mit Quarzstücken, keramischen Füllmaterialien oder auch mit Koks gefüllt. Es ist darauf zu achten, daß die Säure bei der Verteilung auf die Füllmaterialien nicht zu hoch fällt und dadurch spritzt, wobei Säuretröpfchen vom Gas mitgerissen werden können, die den Ventilator und die Kontaktmasse gefährden können. Ein besonderer Turm wird zum Abfangen dieser Spritzer als Säurefänger vorgesehen (*11* der Abb. 203); es ist ein kleiner mit Quarz oder Koks gefüllter eiserner Turm. Auf diesen Säurefänger folgt das Gebläse (*13*). In den meisten Fällen ist ein zweites als Reserve vorgesehen. Das Gebläse saugt auf der einen Seite die Röstgase durch die Reinigungsapparatur und drückt auf der anderen die Gase in die Kontaktapparate und durch die Absorber. Hierzu ist ein erheblicher Kraftaufwand erforderlich, und die Bemühungen und Fortschritte der letzten Jahre zielten mit dahin, durch möglichst geringen Widerstand in den Gasleitungen und Apparaturen diesen Kraftaufwand herabzusetzen. Aus diesem Grunde hat man auch alle diejenigen Apparaturen verlassen, bei denen das Gas wie bei einer Waschflasche durch die Flüssigkeit hindurchgedrückt wird, so z. B. den ausgezeichnet arbeitenden TENTELEW-Wäscher (Abb. 198) oder den Wäscher der *BASF* (Abb. 197). In hohem Grade ist die Kraftersparnis auch durch die Verwendung der E. G. R. für die Entarsenierung begünstigt worden, da jedes mechanische Gasfilter, wenn es wirkungsvoll sein soll, aus enggepacktem Filtermaterial mit hohem Widerstand bestehen muß, während die E. G. R. praktisch den Gasen kaum Widerstand bietet. Der Kraftbedarf, der bei den Herstellungskosten (s. o.) einen beträchtlichen Faktor ausmacht, verteilt sich bei einer modernen Anlage mittlerer Größe ungefähr, wie folgt: Ofen 8,5%, E. G. R. 10%, Gebläse 55%, Pumpen 26,5%.

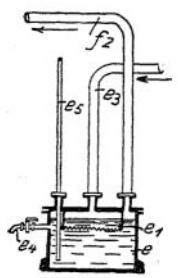


Abb. 197. Gaswäscher der *BASF*.
e Absorptionsgefäß; e_1 Tauchglocke; e_3 Gaszuleitungsrohr; e_4 Säureabflußrohr; e_5 Säurezuflußrohr; f_2 Gasableitungsrohr.

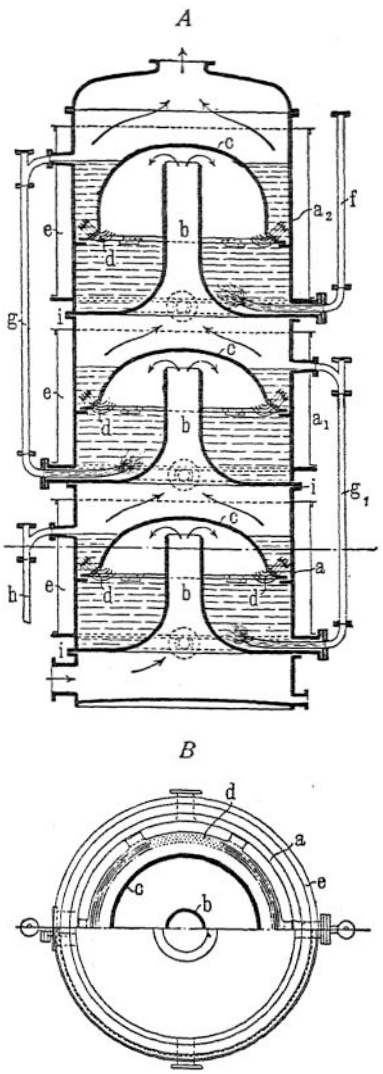


Abb. 198. Tauchglockenwäscher der TENTELEWschen CHEMISCHEN FABRIK, Petersburg.
A Querschnitt; *B* Grundriß; $a-a_2$ Behälter; *b* Gaseinströmungsrohre; *c* Tauchglocken; *d* für den Gasdurchtritt durchgelochte Ränder derselben; *e* Kühlgefäße; *f* Säurezuleitungsrohre; *g* Zirkulationsrohre für die Behälter untereinander; *h* Abflußrohr.

Bei indirekter Kühlung wird das Röstgas hinter der heißen E. G. R. von etwa 360—420° in einem Gaskühler auf 60—65° heruntergekühlt. AITA und MOLINARI (Gli acidi in organici, Mailand 1928, S. 230) beschreiben eine Anlage mit indirekter Kühlung nach dem Verfahren der *BASF*. Der Gaskühler für eine Einheit von 10 *t* H_2SO_4 ist 7 *m* hoch, hat einen Durchmesser von 2 *m* und enthält 64 Bleirohre von 15 *cm* Durchmesser. Es folgen hierauf die Gaswäscher, die mit Wasser und verdünnter Säure berieselt werden; sie sind treppenförmig angeordnet. Die weitere Reinigung wird in 5 Kokskisten vorgenommen, in denen die einzelnen Kokslagen folgende Höhen und Stückgrößen aufweisen:

Koksschicht:	40 *cm* hoch	2,5—4 *mm* Stückgröße		Koksschicht:	40 *cm* hoch	12—25 *mm* Stückgröße	
„	60 „ „	4—6 „	„	„	30 „ „	80—120 „	„
„	60 „ „	6—8 „	„	„	20 „ „	150—250 „	„

Das Gas durchströmt die Koksfilter von oben nach unten. An die Kokskisten schließen sich die mit Quarz gefüllten Trockentürme an. An Stelle des Röhrenkühlers wird auch häufig der bewährte TENTELEW-Kühler (Bd. **VI**, 839, Abb. 318) benutzt, bei dem keine Rohre sondern wassergekühlte Platten die Gaskühlung bewirken.

Die Abb. 199 gibt in schematischer Zeichnung die Anordnung der Kontaktanlage des ETABLISSEMENTS KUHLMANN wieder.

Es bedeutet *A* die mechanischen Röstöfen, *B* die elektrische Entstaubung, *C* die Waschtürme, *D* eine Reihe von Kokskisten, die die letzten Verunreinigungen nebelförmiger Art aus dem Gas entfernen sollen. *E* ist eine Kühlvorrichtung, die das Wasser möglichst weit abscheiden soll, um den mit *konz.* H_2SO_4 berieselten Trockenturm *F* zu entlasten. Hiermit ist die Reinigung der Gase beendet. Es folgt auf das Gebläse *G* ein Filter zur Ölabscheidung *H* der Vorwärmer *J* mit dem Wärmeaustauscher *K*, hierauf der Kontaktofen *L* und die Absorptionsanlage *M*.

c) Abweichungen und Vereinfachungen der Röstgasreinigung von der geschilderten Weise sind häufig; es ist selbstverständlich, daß diese stark von der Art des Rohmaterials und seinen Verunreinigungen abhängen. Bei Verwendung des reinen amerikanischen Schwefels ist die Reinigung viel einfacher zu bewerkstellen als bei der Verarbeitung eines stark arsenhaltigen Kieses oder einer Blende. Auch die Wahl

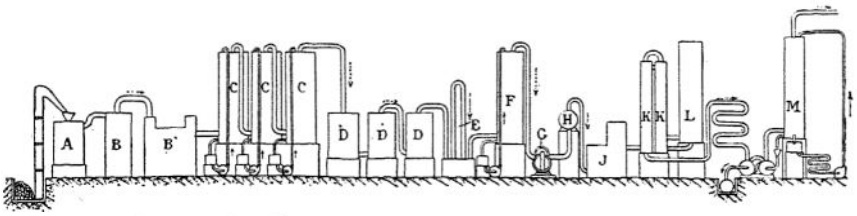


Abb. 199. Schema der Kontaktanlage der CO. ETABLISSEMENTS KUHLMANN, Madeleine-Lille nach WAESER.

des Kontakmaterials ist von Einfluß. Bei Platin, das gegen Arsen hochempfindlich ist, muß die Gasreinigung mit entsprechenden Reserven vorgesehen, also größer gebaut werden als bei dem gegen Vergiftung viel unempfindlicheren Vanadin.

So baut z. B. die CHEMICAL CONSTRUCTION CO. USA., Charlotte, N. C., Kontaktanlagen auf der Rohstoffbasis Louisiana-Schwefel, die außerordentlich einfach sind. Der Schwefelofen dieser Gesellschaft ist Bd. **IX**, S. 238, Abb. 149, beschrieben. Der Schwefel wird mit vorgetrockneter Luft verbrannt. Die Trocknung geschieht in einem Waschturm mittels 100%iger H_2SO_4; ein kleiner Koksfilter befreit die Luft von mitgerissenen Säuretröpfchen. Ein Gebläse drückt sie dann durch den Ofen und durch die restliche Apparatur. Die Abkühlung der Gase erfolgt unter Ausnutzung der Verbrennungswärme zur Dampferzeugung in Dampfkesselrohren, was keine Schwierigkeiten hervorruft, da die Gase völlig trocken sind. Ein kleines Filter wird noch zur Abscheidung von etwaigem sublimierten Schwefel vorgesehen; die Gase treten dann direkt in die Vanadinkontaktöfen ein, nachdem sie in einem Röhrenkühler auf die notwendige Temperatur heruntergekühlt worden sind. Die ganze Reinigungsapparatur ist aus Eisen gebaut. Sie ist sehr einfach und hat in Nordamerika schnell Eingang gefunden. Das Verfahren an sich ist natürlich an den reinen amerikanischen Schwefel als Rohstoff gebunden.

Es sind zur Röstgasreinigung auch völlig andere Wege vorgeschlagen worden, so die Zwischenabsorption des SO_2 mit Wasser, bei der man ein völlig reines SO_2 (s. Bd. **IX**, 246) erhalten kann. Diese Arbeiten und Vorschläge sind von der A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILHELM GRILLO, Oberhausen, sowie ihren Mitarbeitern, vor allem E. HAENISCH und M. SCHROEDER, gemacht worden, deren Namen auch mit dem bekannten und verbreiteten GRILLO-Verfahren verknüpft sind. Der Vorschlag geht dahin,

das SO_2 der Röstgase mit Wasser unter Druck zu absorbieren und das SO_2-haltige Wasser auf einem anderen Turm unter Erwärmen zu entspannen. Je nach der Luftmenge, die man dem Turm zuführt, erhält man ein reines Gas mit beliebigem SO_2-Gehalt, z. B. 25% SO_2, was für den darauffolgenden Kontaktprozeß von größter Bedeutung ist, da nur geringe Gasvolumina zu verarbeiten sind. Dieses Verfahren ist durch das *D. R. P.* 421 725 geschützt; eine derartige Anlage soll demnächst in Betrieb kommen.

An dieser Stelle muß auch auf das Mannheimer Verfahren hingewiesen werden, das auf eine eigentliche Vorreinigung der Röstgase verzichtet und den Kontaktprozeß selbst an Abbrand (Fe_2O_3) bei etwa 650° vollzieht. Vgl. S. 335, 341, sowie H. DITZ, *Ztschr. angew. Chem.* **31**, I, 149, 153.

Analytisches. Der SO_2-Gehalt der Röstgase wird fast stets nach der Methode von REICH durch Titration mit Jod festgestellt (s. S. 247). Der Reinheitsgrad der Röstgase wird optisch untersucht, wie KNIETSCH es angegeben hat. Eine elektrische Lampe wird durch eine mehrere *m* lange Säule von gereinigtem Gas beobachtet. Die Lampe muß völlig klar zu sehen sein, jegliche feste oder nebelförmige Verunreinigung macht sich durch eine Verschleierung nach Art des TYNDALL-Effektes sofort bemerkbar.

Ferner prüft man auf *As* in der Weise, daß ein ganz kleiner Teil des gereinigten Gases abgezweigt und 12—24 h lang durch eine Waschflasche mit Wasser oder Alkali geleitet wird. Die Flüssigkeit in der Waschflasche wird auf *As* nach MARSH geprüft; die Prüfung soll negativ ausfallen.

Als Waschflasche verwendet man wegen der intensiveren Waschung der Gase durch Feinverteilung am besten eine Flasche mit gefrittetem Gaseinlaß, wie sie von SCHOTT, Jena, geliefert wird.

2. Katalyse.

Allgemeines. Für die praktische Durchführung des Prozesses ist die Ausbeute als Grundlage der Wirtschaftlichkeit von der größten Bedeutung. Die Ausbeute ist in erster Linie abhängig von der Temperatur. Das Gleichgewicht $SO_2 + {}^1/_2 O_2 = SO_3$ liegt unterhalb 400° völlig auf der Seite der 100%igen SO_3-Ausbeute; oberhalb 450° macht sich in steigendem Maße der SO_3-Zerfall in SO_2 und O_2 bemerkbar, so daß z. B. bei 600° nur 80% des SO_2 in SO_3 umgesetzt werden können (s. Abb. 195, S. 321). Dieses Gleichgewicht ist von der Art des Katalysators völlig unabhängig. Der Katalysator beeinflußt lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit; so kann man z. B. am Platinkontakt mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit die Einstellung des Gleichgewichtes schon bei 420° und damit einen über 99%igen Umsatz erzielen, während die Einstellung des Gleichgewichtes bei der gleichen Temperatur am Eisenoxydkatalysator eine praktisch unendlich lange Zeit benötigen würde. Um in diesem letzteren Falle die Zeit auf eine technisch brauchbare abzukürzen, muß man die Temperatur auf etwa 650° erhöhen, bei der dann der Katalysator „anspringt", wobei man nun aber aus Gründen des Gleichgewichtes nur eine Ausbeute von etwa 65% SO_3 erhält. Insofern ist auch die Wahl des Katalysators für die Ausbeute von Bedeutung. Durch die Vergiftung eines Katalysators wird die Reaktionsgeschwindigkeit heruntergesetzt, weshalb man die Temperatur erhöhen muß, was dann wiederum auf Kosten der Ausbeute geschieht. Die Bedeutung der Temperatur für das Gleichgewicht und für die Reaktionsgeschwindigkeit (Katalysator) ist hiermit gekennzeichnet. Für die praktische Durchführung des Prozesses entsteht nun dadurch eine Komplikation, daß bei dem „Anspringen" des Katalysators bei der optimalen Temperatur, bei Platin z. B. 420°, die Oxydationswärme eine erhebliche Temperatursteigerung bewirkt, die abgeleitet werden muß, um durch diese Temperaturerhöhung die Ausbeute nicht zu verringern. Die Wärmeableitung ist eine Frage der konstruktiven Gestaltung des Kontaktkessels, und in diesem Punkt sowie in der Wahl des Katalysators unterscheiden sich die modernen Kontaktverfahren voneinander.

Schließlich ist das Gleichgewicht $SO_2 + {}^1/_2 O_2 \rightleftharpoons SO_3$ abhängig von den Partialdrucken des SO_2 und O_2 (s. Theorie, S. 323), d. h. je größer der Sauerstoffdruck bei gleichem SO_2-Druck ist, desto mehr SO_3 wird unter sonst gleichen Bedingungen gebildet. Aus diesem Grunde wird der SO_2-Gehalt der Röstgase durch Verdünnen mit Luft

auf etwa 5—6 *Vol.-%* eingestellt. Am günstigsten sind die Verhältnisse beim Verbrennen von Schwefel, da in diesem Fall kein Sauerstoff aus der Verbrennungsluft für die Oxydation des *Fe* der Pyrite benötigt wird (s. Gaszusammensetzung beim Kammerprozeß, Bd. **IX**, 288).

Kontaktmassen. Von der großen Anzahl der als Katalysatoren vorgeschlagenen Stoffe haben nur wenige praktische Bedeutung erlangt. Es sind dies vor allem das Platin, dann die Oxyde des Eisens, Vanadins und Chroms, wobei letztere mit anderen Stoffen zusammen in Form von Mischkatalysatoren Verwendung finden.

Platin besitzt bei tiefen Temperaturen (400—450°) eine ganz außerordentlich reaktionsbeschleunigende Kraft, die bis jetzt von keinem anderen Katalysator erreicht oder überboten worden ist. Als Maßstab für diese Reaktionsbeschleunigung gilt das Verhältnis Menge des Katalysators zum Durchsatz (Gasgeschwindigkeit) bei gleicher SO_3-Ausbeute. Es gibt heute Platinkatalysatoren, bei denen man auf 1 *t*/Tag SO_3 nur 0,3 *kg Pt* benötigt. Für derartige Leistungen ist der Grad der Platinverteilung, d. h. der wirksamen Platinoberfläche, mit ausschlaggebend; der hohe Platinpreis hat naturgemäß die Entwicklung derartig hochwertiger Platinkatalysatoren begünstigt. Die Feinverteilung ist abhängig von der Art und Weise, wie das Platin auf die sog. Trägermasse aufgetragen wird. Art der Verteilung und die Trägermassen selbst sind Gegenstand einer großen Anzahl von Patenten geworden, von denen die wichtigsten angeführt werden:

Patent	Inhaber	Kurze Kennzeichnung
E. P. 3278	ESQUIRE & MESSEL	Als Kontaktsubstanz dient Bimsstein, der mit einer Platinchloridlösung und Ammoniumchlorid behandelt und dann erhitzt wird
D. R. P. 4566	CL. WINKLER	Der Katalysator wird durch Verplatinieren von Asbest, Glas, Wolle, Bimsstein, Kieselgur oder Ton erhalten. *Ir* und *Pd* an Stelle von *Pt*
„ „ „ 42215	E. HÄNISCH und M. SCHRÖDER	Man verwendet platinierte Kontaktmassen
„ „ „ 102244	A. G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. W. GRILLO	Lösliche Salze (Magnesiumsulfat) als Platinträger
„ „ „ 119279	CHEM. FABRIK VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & CIE., Winkel	Gesinterte Tonkörper als Platinträger
„ „ „ 128554	A. G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. W. GRILLO und M. SCHRÖDER	Platinchloridlösungen werden auf Ton zur Einwirkung gebracht
„ „ „ 131871	*BASF*	Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkalien, Erdalkalien, Erden oder Metalle mit flüchtigen Säuren werden mit Salzen aus flüchtigen Basen mit schwer- oder nichtflüchtigen Säuren behandelt und erhitzt. Man erhält Trägermassen für Platin
„ „ „ 134928	W. MAJERT	Die Lösung eines Platinsalzes in Alkohol, Aceton oder Essigäther wird auf den Träger gebracht und das Lösungsmittel verbrannt
„ „ „ 140353	*BASF*	Eisen-, Kupfer- oder Chromoxyd wird als Träger von Platinschwarz benutzt
„ „ „ 142855	VEREIN CHEM. FABRIKEN, Mannheim	Platin wird in Form von platinierten Asbestgeweben verwendet
„ „ „ 188503	NEUMANN	Platin wird auf poröse Körper nach Behandlung mit Wasserglas und Flußsäure aufgetragen
„ „ „ 317979	V. ZIEREN	Als Platinträger dienen Hohlkörper aus unglasiertem gebrannten Porzellan und anderem keramischen Material
„ „ „ 440338	T. VON ARTNER	Die Trägermassen werden vor der Imprägnierung mit Alkohol behandelt
A. P. 1577186 „ „ 1577187 „ „ 1683694	W. A. PATRICK (SILICA GEL CORP.)	Kieselsäuregel wird mit Schwermetallsalzlösung behandelt

Diese Aufstellung ist keineswegs erschöpfend; über Patente s. KAUSCH, Literatur. Zum großen Teil werden die Vorschriften für die Herstellung der Kontaktmassen geheimgehalten, so daß nur in wenigen Fällen technische Einzelheiten bekannt sind. Sehr häufig benutzt man jetzt keramische Träger, die aus SiO_2, Al_2O_3 und MgO zusammengesetzt und leicht gesintert werden. Diese Träger werden mit Alkohol und der Platinlösung behandelt und getrocknet.

Viel verwendet wird auch die GRILLO-Kontaktmasse, bei der als Träger wasserfreies Magnesiumsulfat dient. Das Salz wird geschmolzen und granuliert. Die körnigen Massen werden mit einer Platinsalzlösung besprengt und dann in einem heißen Luftstrom getrocknet. Die beiden letzten Operationen werden im Kontaktkessel selbst lagenweise vorgenommen, wodurch eine sehr gute gleichmäßige Verteilung der Masse im Kessel erzielt wird.

Alle Platinkatalysatoren sind außerordentlich empfindlich gegen Arsenvergiftung, und eine große Anzahl von Vorschlägen beschäftigt sich deshalb mit der Frage, vergiftete Platinkontakte wieder reaktionsfähig zu machen. Praktisch haben diese Vorschläge eine geringe Bedeutung. Neben As_2O_3 wirken auch größere H_2O-Mengen, die bei mangelhafter Trocknung ins Gas gelangen, äußerst schädlich auf die Kontakte ein, wahrscheinlich deshalb, weil Schwefelsäure gebildet wird, die die Trägermasse unter Sulfatbildung angreift und zum Zerfall bringt.

Eisenoxyd, Fe_2O_3, ist als Katalysator erst bei Temperaturen oberhalb 630° brauchbar, weshalb man optimal nur eine Ausbeute von 50—65% erzielen kann. Als beim Kontaktprozeß die Reinigung der Röstgase noch erhebliche Schwierigkeiten bereitete, entwickelte der VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim, ein Verfahren, das ohne Röstgasreinigung unter Verwendung von Abbrand (Fe_2O_3) als Katalysator arbeitete. Das nicht umgesetzte SO_2 mußte entweder über Platin oder in einer Kammeranlage aufgearbeitet werden. In dieser Kombination hat das Verfahren mit dem Eisenoxydkatalysator eine gewisse Bedeutung erlangt und ist in den verschiedensten Ländern benutzt worden; z. Z. wird es auf dem europäischen Kontinent nicht mehr ausgeübt.

Patent	Inhaber	Kurze Kennzeichnung
D. R. P. 107 995	VEREIN CHEM. FABRIKEN, Mannheim	Rotglühendes Eisenoxyd als Katalysator
„ „ „ 136 134	„	Es wird ein Eisenoxyd- und ein Platinkontakt in Kombination verwendet
„ „ „ 154 084	„ (LUNGE & POLLITT)	Arsenhaltiges Eisenoxyd als Katalysator
„ „ „ 238 371	K. ALBERT & SCHULZ	Eisensuperoxyd mit Erdalkalioxyden als Katalysatoren
„ „ „ 373 466	RICH. FORSTER & Co.	Die Abbrände gelangen kontinuierlich aus dem Röstofen in einen Kontaktraum mit Rosten und Sieben
E. P. 320 930	S. ROBSON	Eisenoxyd in gesinterter Form wird gegebenenfalls in Verbindung mit Chrom-Vanadin-Mangan-Zink- oder dgl. Verbindungen als Katalysator benutzt
A. P. 1 739 306	H. N. HOLMES	Gele mit mikroskopisch feinen Poren werden mit
„ „ 1 739 307	„	einem Katalysator (Eisenhydroxyd) imprägniert

Ferner sind die Oxyde des Aluminiums, Mangans, Wolframs, Zinns u. s. w. ebenfalls in einer Reihe von Patenten vorgeschlagen worden; doch haben derartige Katalysatoren keine technische Bedeutung erlangt.

In neuester Zeit wird auch Chromoxyd in Verbindung mit Calciumoxyd oder Zinnsäure (NATIONAL PROCESSES LTD. ROBSON, GYLES, *D. R. P.* 516 764; *E. P.* 320 930, 321 390, 334 862) als ausgezeichneter Katalysator genannt (s. auch S. 326), und umfangreiche Experimentaluntersuchungen liegen auf diesem Gebiete vor (NEUMANN und Mitarbeiter, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 696, 734 ff.). Von einer technischen Verwendung dieser Katalysatoren ist bis jetzt nichts bekannt.

Hingegen haben Vanadinverbindungen in den letzten Jahren in immer steigendem Maße an Wichtigkeit gewonnen. WAESER bringt in seinem Handbuch für Schwefelsäureindustrie sehr interessante Einzelheiten über die Entwicklung der Vanadinkontaktmassen sowie über die hiermit in Zusammenhang stehenden Erfinderstreitigkeiten zwischen der *I. G.*, den MONSANTO CHEMICAL WORKS und der SELDEN CO. Das erste Patent über Vanadin als Kontaktstoff ist bereits im Jahre 1900 angemeldet worden; doch hat man erst in den letzten Jahren die ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften des Vanadins richtig erkannt. Die Bedeutung des Vanadins als Katalysator geht am besten daraus hervor, daß Großfirmen, wie die *I. G.* in Deutschland und der *Verein*, Aussig, nur noch derartige Kontaktmassen an Stelle von Platin in ihren Fabriken benutzen. Nach MAIRE (*Chemische Ind.* **1926**, 914) wandten die ETABLISSEMENT KUHLMANN schon 1926 in allen ihren Werken Vanadinkontaktmassen an, so daß neben den Amerikanern auch die führenden europäischen Unternehmungen zum Vanadin übergegangen sind.

Im folgenden wird eine kurze Aufstellung gegeben über die wichtigsten Patente auf dem Gebiete der Vanadinkontaktmassen. Vgl. auch WAESER, *Brennstoff-Chem.* **12**, 335 [1931].

Patent	Inhaber	Kurze Kennzeichnung
D. R. P. 128 616	E. DE HAEN	Vanadinverbindungen, insbesondere Vanadinsäure, wird als Katalysator vorgeschlagen
„ „ „ 266 190	CONIDELON SOC. ANONYME, Antwerpen	Lösungen von Vanadin- und Eisenverbindungen werden gemischt und dann das Vanadin und Eisen gefällt
„ „ „ 280 980	*Bayer*	Silbervanadat als Katalysator
Ö. P. 88378	*BASF*	Vanadinsäure wird auf poröse Träger (Bimsstein, Permutit, Kieselgur, Kieselsäure-Gallerte u. dgl.) aufgetragen
A. P. 1 371 004	F. SLAMA & H. WOLF	Vanadinoxyd wird auf einen fein verteilten Träger (60 μ) aufgebracht
E. P. 266 007	MONSANTO CHEM. WORKS	Vanadinenthaltende Zeolithe als Kontaktstoffe
D. R. P. 299 283	*BASF*	Künstliche Zeolithe werden mit Metallkatalysatoren durch Austausch beladen
„ „ „ 305 001	„	
A. P. 1 675 308	A. O. JAEGER (SELDEN CO.)	Basenaustauschende Stoffe werden als Katalysatoren benutzt, die durch Einwirkung alkalischer Lösungen amphoterer Metallhydroxyde auf nichtalkalische Lösungen anderer Metallverbindungen hergestellt werden
„ „ 1 695 285	A. O. JAEGER & J. A. BERTSCH (SELDEN CO.)	Platinfreie Zeolithe als Katalysatoren für arsenhaltige Röstgase
„ „ 1 675 309	A. O. JAEGER	Mehrfach zusammengesetzte Katalysatoren als Kontaktstoff
E. P. 266 007	MONSANTO CHEM. WORKS	Vanadinenthaltende Zeolithe dienen als Katalysator

Im Abschnitt Theorie (S. 322) ist bereits über die ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften des Vanadins, die denen des Platins sehr nahe kommen, berichtet. Die technische Bedeutung des Vanadinkatalysators ist darin zu suchen, daß neben dem billigeren Preise eine beträchtliche Unempfindlichkeit gegen Arsenvergiftung vorhanden ist. Aus diesem Grunde kann die Gasreinigungsanlage billiger gebaut werden, weil für die Arsenabscheidung keine so großen Reserven wie beim Platin vorgesehen werden müssen.

Konstruktion der Kontaktanlage. Die Röstgase verlassen die Reinigungsapparatur kalt und müssen auf die Umsetzungstemperatur des betreffenden Katalysators, bei *Pt* 420–450°, gebracht werden, damit die Oxydation einsetzen kann. Zum Anheizen auf diese Temperatur benutzt man den Wärmeinhalt der abziehenden Gase, die man in einem Wärmeaustauscher auf das Frischgas überträgt. Es ist bereits

oben erwähnt worden, daß die Oxydationswärme des Prozesses ebenfalls abgeleitet werden muß. In den konstruktiven Einzelheiten der Apparate unterscheiden sich die einzelnen Verfahren auch jetzt noch erheblich.

Der Kontaktkessel der *BASF* geht in seiner ursprünglichen Gestalt auf die Konstruktion von KNIETSCH zurück, der mit als erster die Bedeutung der Entfernung der überschüssigen Reaktionswärme erkannt hat. KNIETSCH benutzt in seiner Konstruktion (*D. R. P.* 113 932) die Reaktionswärme direkt zur Vorwärmung der kalten Röstgase (s. Abb. 200).

Das Röstgas tritt durch die Ventile *V*, *V'* und *V''* in den Kontaktapparat ein; der durch die Leitung *J* kalt eintretende Teil der Röstgase vereinigt sich in dem Mischraum *D* mit den beiden durch die Ventile *V* und *V'* eintretenden vorgewärmten Teilströmen. Von *D* aus treten die Gase in die Kontaktrohre *R* ein, in denen die Umsetzung stattfindet. Das durch die Ventile *V* und *V'* eintretende Frischgas besorgt die Kühlung und Wärmeableitung der Kontaktrohre, wobei es sich zugleich auf die Reaktionstemperatur vorwärmt. Der Überhitzer *G* und die Heizflammen bei *h* dienen zur Inbetriebnahme des Kontaktkessels. Die umgesetzten Gase treten bei *C* aus der Apparatur aus.

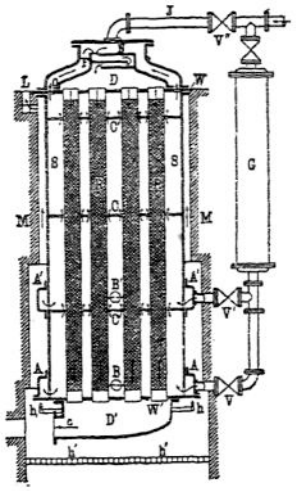


Abb. 200. Alter Kontaktofen der *BASF* nach *D. R. P.* 113 932.

Der Betrieb erfordert eine völlig gleichmäßige Verteilung des Gases auf die einzelnen Kontaktrohre, damit örtliche Überhitzungen vermieden werden. Alle Kontaktrohre müssen also den gleichen Gaswiderstand besitzen, was bei Verwendung von *Pt*-Asbest deshalb schwierig herzustellen ist, weil das weiche Material durch den Gasdruck noch mehr oder minder stark zusammengepreßt wird. Das *D. R. P.* 119 059 der *BASF* beschreibt die Art und Weise der Füllung eines einzelnen Kontaktrohres. Wie aus der Abb. 201 ersichtlich, wird in dem Kontaktrohr *R* Platinasbest auf durchlochten Eisenplatten *c* gleichmäßig in dünner Schicht ausgebreitet, wobei die Platten durch Rohrabschnitte *d* oder kleine Dreifüße in gleichmäßigen Abständen mit Hilfe der Leitstange *a*, die in *b* ruht, aufgeschichtet werden.

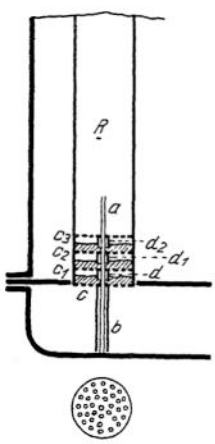


Abb. 201. Kontaktrohr der *BASF* nach *D. R. P.* 119 059.

BRAIDY (Fabrication de l'acide sulphurique, Paris 1925) gibt die Beschreibung eines Kontaktkessels der *BASF* für 8 *t* SO_3 in 24^h. Der Apparat ist 3 *m* hoch und 2,6 *m* breit; er enthält 144 Kontaktrohre von 120 *mm* Durchmesser. Als Kontaktmasse dient Platinasbest. Ein Teil der kalten Frischgase tritt unten ein, umspült das Kontaktrohrbündel (s. Abb. 202) und vereinigt sich unter dem Schirm mit dem restlichen Teil des Frischgases aus der Umgehungsleitung. Für die Inbetriebsetzung dient ein kleiner Gashilfsofen zum Anheizen. Während der Anheizperiode entweichen die Heizgase durch einen Hilfskamin.

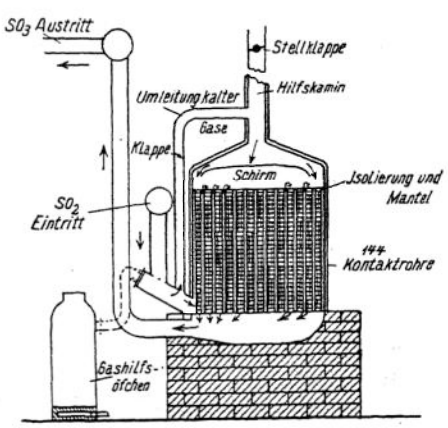


Abb. 202. Kontaktofen der *BASF* (neuere Form) aus WAESER.

Das ursprüngliche TENTELEW-Verfahren benutzt einen Wärmeaustauscher außerhalb des Kontaktkessels, den sog. TENTELEW-Regler. Die Frischgase (Abb. 286, Bd. **VI**, 766) umspülen ein Rohrsystem *R*, das von den heißen Abgasen des Kontaktofens durchströmt wird, wobei die Wärme auf die Frischgase übertragen wird. Bei *C* treten die Gase etwa 350° heiß in den Kessel ein und werden durch ein Sieb *S* zerteilt; der Raum *H* ist Mischraum, der zum Temperaturausgleich dient. Das Gas strömt durch die Kontaktrohre *K* und teilt sich nach Verlassen des Ofens,

so daß je nach den Temperaturverhältnissen ein mehr oder minder großer Teil des umgesetzten heißen Gases durch den Regler *R* geschickt werden kann. *L* dient zur Temperaturmessung. Die TENTELEWsche Konstruktion hat sich ausgezeichnet bewährt; sie ist zum größten Teil das Verdienst des Ober-Ing. HARMUTH. Die LURGI GES. FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN hat die Patente des sog. TENTELEW-Verfahrens übernommen und den Prozeß zusammen mit dem AUSSIGER VEREIN weiter entwickelt. Als Kontaktmasse wird neben Platin auch eine Spezialvanadinmasse verwendet,

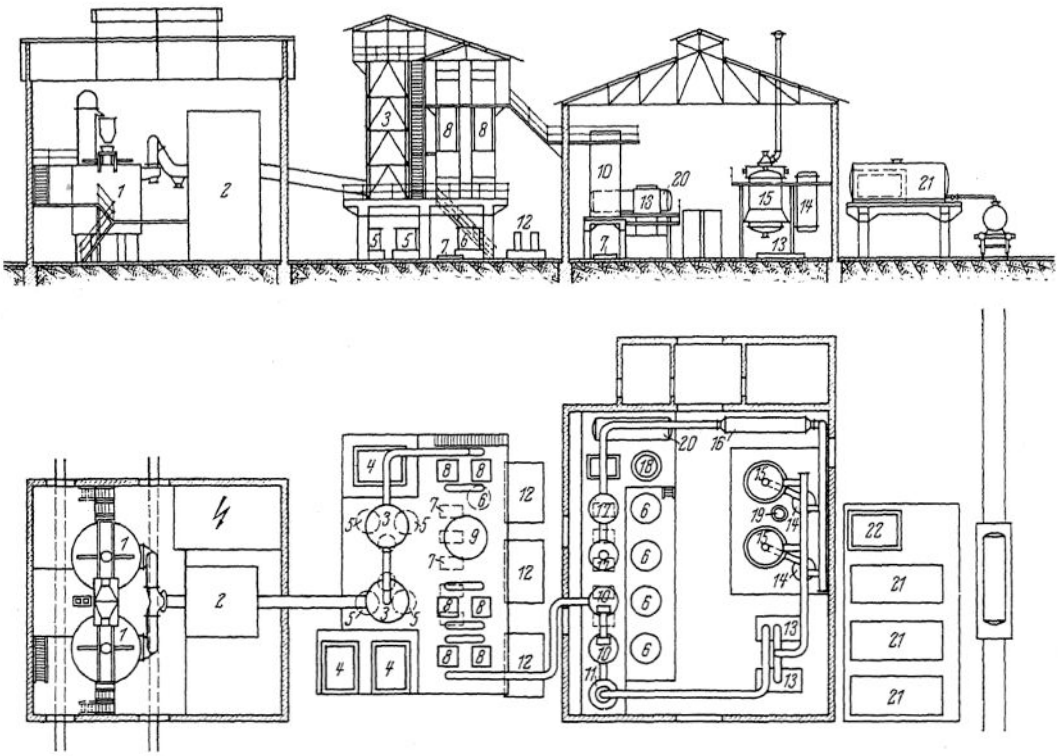


Abb. 203. Kontaktanlage für 20 *t* Schwefelsäuremonohydrat der LURGI GES. FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN M. B. H., Frankfurt a. M.

1 *LC 4, 5* Röstofen mit 7 Herden; *2* Elektrofilter; *3* Waschtürme; *4* Absatzkästen; *5* Säurekühler; *6* Vorlaufbehälter; *7* Pumpen; *8* Elektrische Entarsenierung; *9* Zwischenturm; *10* Trockentürme; *11* Säurefänger; *12* Rieselkühler; *13* Gebläse; *14* Wärmeaustauscher; *15* Kontaktkessel; *16* SO_3-Kühler; *17* Absorptionstürme; *18* Bleiverteiler; *19* Vorheizer für *15*; *20* Vorratsbehälter; *21* Lagerbehälter; *22* Bleikasten.

die sich sehr gut bewährt hat. Den Plan einer gesamten Kontaktanlage der LURGI GES. FÜR CHEMIE UND HÜTTENWESEN, Frankfurt a. M., zeigt obenstehende Abb. 203.

. Ein Kontaktkessel, wie ihn das SCHRÖDER-GRILLO-Verfahren benutzt, ist aus der Abb. 204 ersichtlich. Die Kontaktmasse ist in dem Kessel auf 4 Siebböden verteilt, zwischen denen sich erhebliche freie Räume befinden, in denen ein Temperaturausgleich und ein gutes Durchmischen der Gase auf jeder Etage des Kessels ermöglicht wird. Als Kontaktmasse wird platiniertes, wasserfreies Magnesiumsulfat benutzt, dessen Herstellung S. 335 beschrieben ist. Häufig wird die oberste Etage mit einer platinreicheren Kontaktmasse beschickt (0,35 %) als die unteren (0,30 %). Die Gase umspülen den Kontaktapparat und treten vorgewärmt oben ein. Zu jedem Apparat gehören noch ein Wärmeaustauscher und ein Vorwärmer, der die Gase bei der Inbetriebnahme anheizt. MILES (The Manufacture of Sulphurique Acid, London 1925) beschreibt eine GRILLO-Anlage, die während des Krieges in England

gebaut wurde. Die dort verwendeten Kessel (Abb. 205) hatten im Vorwärmemantel *P* Verteilungsbleche, die die unten tangential eintretenden Frischgase derartig leiteten, daß sie den Innenkessel in fünf Windungen spiralförmig umspülten, bevor sie von

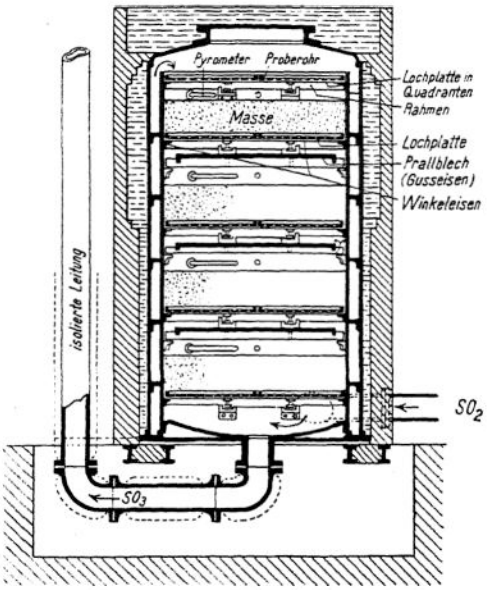


Abb. 204. Kontaktapparat SCHRÖDER-GRILLO aus WAESER.

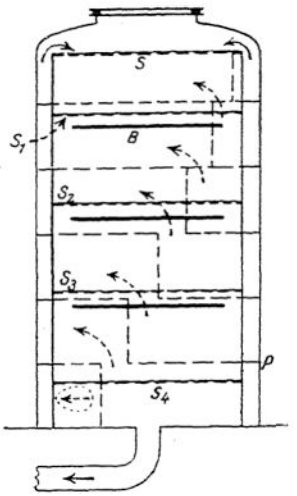


Abb. 205. Kontaktofen nach SCHRÖDER-GRILLO moderner Bauart aus WAESER.

oben über die Siebplatte *S* in den eigentlichen Kontaktapparat mit den Kontaktschichten $S_1 - S_4$ eintraten. Das SCHRÖDER-GRILLO-Verfahren gehört mit zu den ältesten und weitverbreiteten Kontaktverfahren; es sind in letzter Zeit ausführliche Berichte in der fremdsprachigen Fachliteratur darüber erschienen, so von BRAIDY, MILES, AITA und MOLINARI, worauf verwiesen wird.

Das Verfahren von ZIEREN wird nach den Angaben des *D. R. P.* 388 021 in einem Kontaktkessel (Abb. 206) durchgeführt, bei dem die Gase durch ein weites Gasrohr *1* zentral eingeführt werden. Ähnlich wie beim GRILLO-Kessel wird das Gas in den Zwischenlagen zwangläufig geführt, zu welchem Zweck zwischen je 2 Siebplatten eine Vollplatte abwechselt, die aus Segmenten *3* mit je einem Loch *4* besteht. Die Öffnungen der Siebplatten *2* sind schlitzförmig.

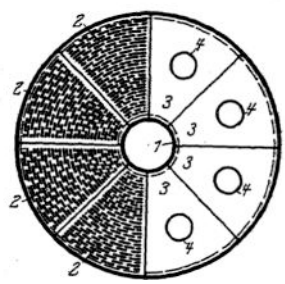


Abb. 206. Sieb- und Zwischenboden des Kontaktkessels von ZIEREN.

In der Abb. 207 ist eine vollständige Kontaktapparatur (*D. R. P.* 431 568) nach VICTOR ZIEREN, Berlin, dargestellt.

Die bei *E* eintretenden SO_2-Gase durchstreichen den Wärmeaustauscher W_1, wo sie durch die aus dem 2. Kontaktofen K_2 ausströmenden Gase vorgewärmt werden. Die so angewärmten Frischgase gelangen in den Wärmeaustauscher W_2, in dem die Vorwärmung vollständig erfolgt, und treten in den Kontaktofen K_1 ein. Aus dem Kontaktofen K_1 machen nun die Gase den rückwärtigen Weg durch W_2, um abgekühlt in den Kontaktofen K_2 zu ziehen. Die aus diesem austretenden fertigen Gase passieren W_1 und treten bei *A* aus.

Bei der in Abb. 207 dargestellten neuesten Ausführungsform sind die Verbindungsleitungen unten angeordnet, wodurch die Bedienung der Apparatur, die Füllung und Entleerung der Kontaktöfen sich leicht ohne Abnahme der Rohrleitungen durchführen läßt. Die Kontaktapparate von ZIEREN werden für Platin- und Vanadiumkatalysatoren gebaut und haben sich in der Praxis gut bewährt.

In Amerika hat die CHEMICAL CONSTRUCTION CO. eine große Anzahl von Anlagen gebaut, die auf der Rohstoffbasis Louisiana-Schwefel errichtet worden sind,

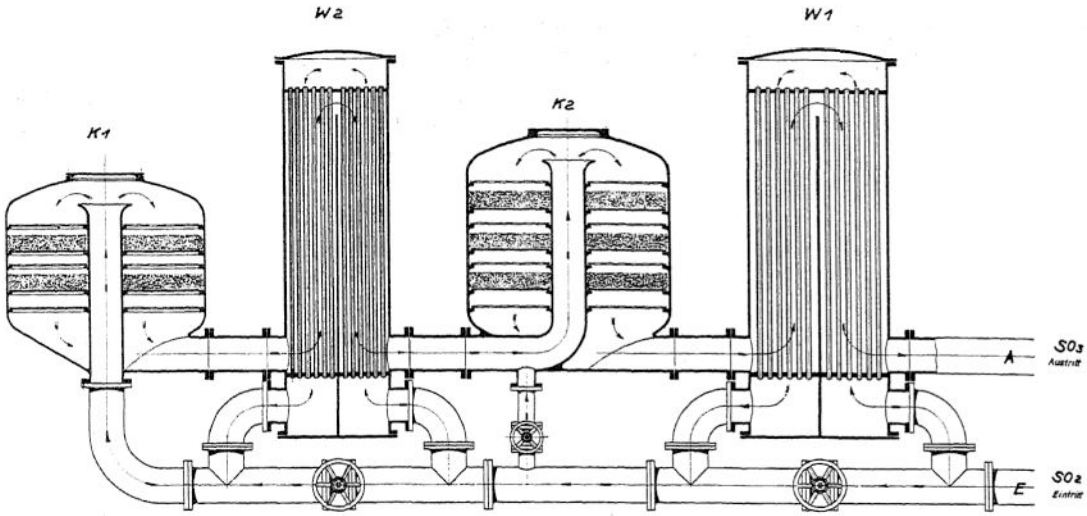


Abb. 207. Kontaktanlage nach VICTOR ZIEREN, Berlin.

wobei die Gasreinigungsanlage sich außerordentlich einfach gestaltet. Die Kontaktkessel (Abb. 208) sind mit der Kontaktmasse der SELDEN Co. gefüllt, einem Vanadinkontakt von Zeolithcharakter. Die Anlagen sollen ausgezeichnet arbeiten; bis jetzt sind Werke von insgesamt 1 330 t H_2SO_4 tägliche Produktion von der genannten Gesellschaft errichtet.

Über den Betrieb eines Kontaktkessels moderner Konstruktion ist zu sagen, daß bei einwandfreier Reinigung und Trocknung der Röstgase sich die Überwachung des Apparates außerordentlich einfach gestaltet. Sie beschränkt sich im wesentlichen auf die Überwachung der Temperatur des Kessels, die mittels registrierender Apparate vorgenommen wird. Jede Störung des Betriebes macht sich in Temperaturänderungen bemerkbar. Die Abb. 209 zeigt den Kontrollraum eines amerikanischen Werkes mit registrierenden Instrumenten für die Thermometer und für die mechanische Gasanalyse; für die letztere werden häufig Apparate, wie der MONO-Apparat oder RANAREX, eingebaut. Bei normalem Betriebe schwanken die Temperaturen nur um wenige Grade; der Kontaktprozeß ist viel einfacher zu überwachen als der chemisch bedeutend labilere Kammerprozeß.

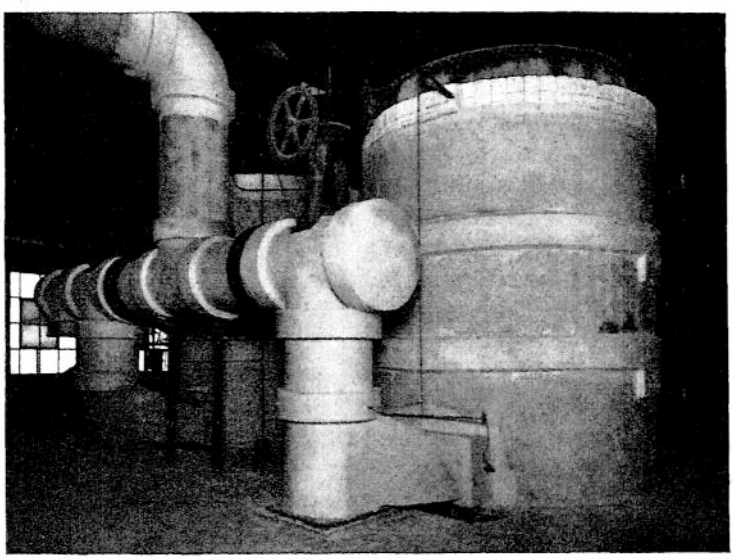


Abb. 208. Kontaktkessel der CHEMICAL CONSTRUCTION, Co., Charlotte, U. S. A.

Der Gaswiderstand, den der Kontaktkessel mit seiner Füllung bietet, ist sehr bedeutend. Auch hier unterscheiden sich die einzelnen Konstruktionen der modernen Verfahren voneinander, und man versucht, den Gaswiderstand so weit wie möglich zu verringern, indem man möglichst grobe Kontaktmassen verwendet.

Die Ausbeute, d. h. der SO_2-Umsatz, beträgt in modernen Anlagen auf die Dauer etwa 96,5—97,5%; unter besonders günstigen Verhältnissen werden auch Ausbeuten von über 98% erreicht. Die Ausbeute wird durch die SO_2-Bestimmung vor und hinter dem Kontaktkessel nach der Methode von REICH bestimmt.

Um eine 100%ige Ausbeute zu erreichen, hat man häufig vorgeschlagen, den Prozeß zu unterteilen, d. h. zuerst etwa 90% des SO_2 umzusetzen, das SO_3 zu absorbieren und dann das restliche SO_2 nochmals zu katalysieren (vgl. S. 323). Bei dieser zweiten Katalyse erhält man wiederum eine Ausbeute von 95%, erreicht also verhältnismäßig einfach eine Gesamtausbeute von 99,5%. Praktisch haben sich derartige Vorschläge nicht durchsetzen können, da die Apparaturen zu umständlich und kostspielig sind. In gewisser Hinsicht ist das schon erwähnte Verfahren des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim, ein derartiges Zweistufensystem. Wie erwähnt, verzichtet das Mannheimer Verfahren auf eine Gasreinigung und leitet die Röstgase durch einen Schacht mit Stückkiesabbrand als Katalysator, in dem etwa 50—60% des SO_2 bei 600—650° umgesetzt werden. Die Schichthöhe des Abbrandes in dem Schacht beträgt etwa 2—3 *m*. Der Abbrand wird kontinuierlich ersetzt, da seine Wirksamkeit in kurzer Zeit nachläßt. Die verbrauchte Masse wird mittels eines Telleraustrages entfernt. Das gebildete SO_3 wird hinter dem Schacht wie üblich mittels *konz.* Schwefelsäure absorbiert, und die Gase werden zum zweiten Male über platiniertem Asbestgewebe katalysiert. In dieser Form ist das Verfahren völlig veraltet; es wird auf dem Kontinent nicht mehr ausgeführt. In Amerika und England hat man jedoch auf den 2. Kontaktprozeß völlig verzichtet und das Mannheimer Verfahren mit Kammeranlagen kombiniert. Einzelne Fabriken arbeiten heute noch in einer derartigen Weise, um Eindampfkosten zu sparen. Einzelheiten sind aus dem Handbuch von WAESER ersichtlich, wo auch die heute nicht mehr üblichen Verfahren von CLEMENS WINKLER, das sog. neue Freiburger Verfahren, das RABEsche Verfahren u. s. w. beschrieben sind.

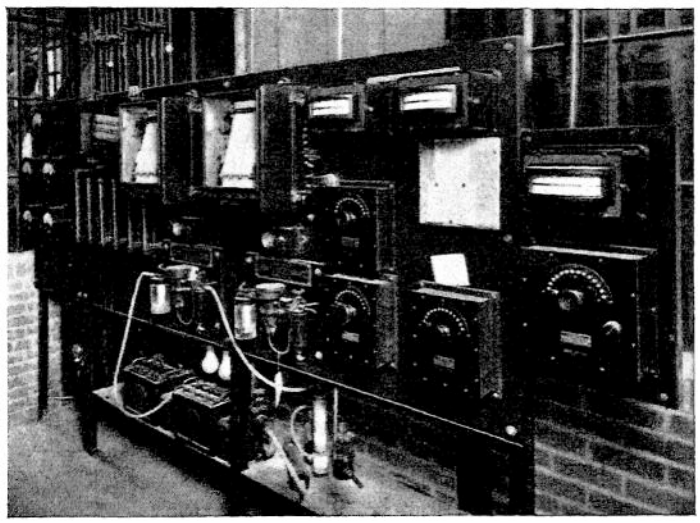


Abb. 209. Kontrollraum mit Meßinstrumenten einer SO_3-Kontaktfabrik.

3. Absorption.

Die Gase verlassen den Kontaktkessel und den Wärmeaustauscher etwa 260° heiß und müssen auf 40—60° heruntergekühlt werden, bevor sie in die Absorptionsapparatur eintreten können. Die Kühlung wird in gewöhnlichen Röhrenkühlern (Bd. **VI**, 842) vorgenommen, die meist im Freien aufgestellt und mit Wasser berieselt werden.

Man absorbiert meistens in 2 Stufen; in der ersten wird Oleum und in der zweiten Monohydrat hergestellt. Früher wurde eine Reihe von Absorptionsapparaturen benutzt, die auf dem Prinzip der Waschflasche beruhen, so z. B. der Wäscher der *BASF* (*D. R. P.* 133 933) oder der TENTELEW-Wäscher. Heute benutzt man wegen des geringeren Kraftverbrauches liegende Oberflächenabsorber, meist aber Türme. Die

Rohrleitungen für die Oleumabsorption sind aus Schmiedeeisen. Desgleichen die Türme selbst, die innen säurefest ausgemauert und mit keramischem Füllmaterial, häufig RASCHIG-Ringen, ausgesetzt sind. Man erhält in diesen Türmen unter normalen Verhältnissen je nach der Absorptionszeit (Strömungsgeschwindigkeit) Oleum von 15 bis 25% SO_3. Diese Türme haben die früher üblichen emaillierten Apparaturen fast völlig verdrängt. Auf die parallel- oder auch hintereinandergeschalteten Oleumabsorber folgen meist 2 Türme für die Monohydratwäsche, die in gleicher Weise gebaut sind. Die Berieselungssäure aller Türme muß sorgfältig gekühlt werden, um die Absorptionswärme abzuführen. Die Säurekühler dürfen unter keinen Umständen zu klein bemessen werden, da zu hohe Temperaturen die Absorption unvollständig machen. Die Gastemperatur beim Eintritt in die Oleumanlage soll 65°, beim Austritt 75° nicht überschreiten. Das Endgas hinter dem letzten Monohydratturm soll höchstens 40° heiß sein. Im allgemeinen werden 2 Oleumtürme, 2 Monohydrattürme und nötigenfalls noch ein Abstreifer vorgesehen. Bei kleineren Anlagen genügt auch je ein Turm. Die Abb. 210 zeigt die Absorptionsanlage eines amerikanischen Werkes, die von der CHEMICAL CONSTRUCTION CO. gebaut worden ist.

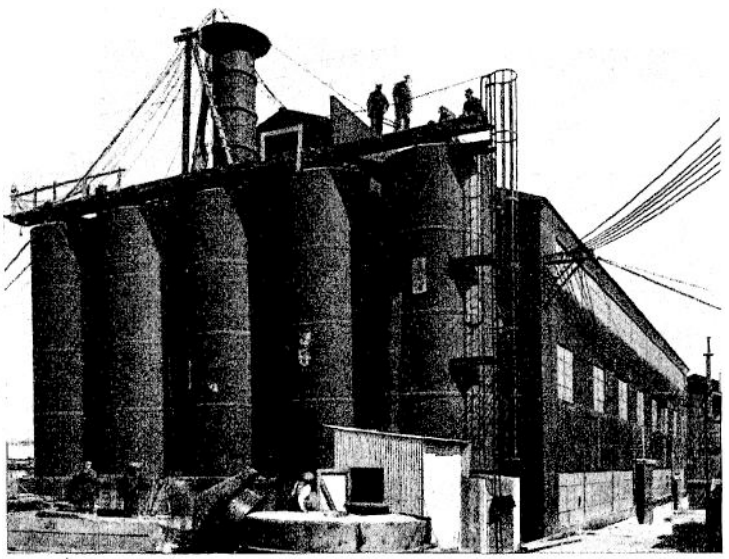


Abb. 210. Absorptionsanlage der CHEMICAL CONSTRUCTION CO., Charlotte, U. S. A.

Die Überwachung der Absorptionsanlage erstreckt sich auf die Beobachtung des Säureumlaufes, der Temperatur und der Säurekonzentration. Im Abschnitt Theorie ist über die günstigsten Verhältnisse der SO_3-Absorption bereits berichtet worden, die bei einer Konzentration von 96—100% H_2SO_4 liegt. Der Wirkungsgrad ist sehr hoch; eigentliche Säurenebel entstehen bei guter Überwachung kaum; die Endgase lassen deshalb am Kamin nur ein weißes Wölkchen beobachten; falls es sich zu einem weißen Streifen verdichtet, liegt irgend eine Störung vor.

Der SO_2-Umsatz beträgt beim Dauerbetrieb einer Anlage etwa 96%. Werden Röstgase mit 6 *Vol.-%* SO_2 verarbeitet, so enthalten die Endgase rund 0,18 *Vol.-%* SO_2, die man häufig mit diesem SO_2-Gehalt nicht in die Luft schicken darf. Aus diesem Grunde wird in vielen Fällen hinter die SO_3-Absorption ein Turm geschaltet, der mit Sodalösung berieselt wird, um das SO_2 restlos aus den Endgasen zu entfernen. Die hierbei entstehenden Laugen werden auf Natriumbisulfit oder Natriummetabisulfit weiterverarbeitet.

Fabrikationskosten. Es ist selbstverständlich, daß Angaben über die Produktionskosten nur einen allgemeinen Wert haben können, da die örtlichen Verhältnisse erheblichen Einfluß ausüben können. Im folgenden wird eine Aufstellung gegeben, der eine mittelgroße Anlage zugrunde gelegt ist, die am Tage 30 *t* Monohydrat produziert. Die Anlage kostet rund 1 000 000 RM. Bei einer 10jährigen Amortisation müssen mit der Verzinsung 15% abgeschrieben werden, d. h. die *t* Monohydrat ist durch Amortisation und Verzinsung mit RM 14,30 belastet.

Der Schwefelpreis hängt von der Fracht des Kieses stark ab. 1 *t* Kies kostet franko Mitteldeutschland etwa 20 RM; bei 44% Nutzschwefel im Kies und einem Umsatz von 96% betragen die Schwefelkosten pro 1 *t* Monohydrat RM 15,50.

Die reinen Betriebskosten gibt folgende Aufstellung wieder:

a) Lohn	RM 3,35
b) Kraft 60–70 *kWh* zu RM 0,035	„ 2,45
c) Kühlwasser 20 m^3 zu RM 0,05	„ 1,–
d) Betriebsmittel	„ 0,30
e) Reparaturen	„ 1,–
pro 1 *t* Monohydrat	RM 8,10

Die Kosten pro 1 *t* Monohydrat belaufen sich demnach auf:

1. Amortisation und Verzinsung	RM 14,30
2. Schwefel im Pyrit	„ 15,40
3. Betriebskosten	„ 8,10
	RM 37,50

Bei diesen Herstellungskosten sind Generalia, Steuern u. s. w. nicht miteingeschlossen.

Andere Herstellungsmethoden von Schwefelsäure. Neben dem Kammer- und Kontaktverfahren wird in technischem Maßstabe Schwefelsäure nach einem anderen Verfahren nicht hergestellt.

Vorschläge in dieser Richtung liegen in großer Anzahl vor. Man hat versucht, wässerige, schweflige Säure durch Luftsauerstoff bei Anwesenheit von Katalysatoren, wie Eisen, Kupfer u. s. w., zu oxydieren; die Ergebnisse, freie Schwefelsäure herzustellen, waren nicht befriedigend, da mit zunehmender Acidität die Oxydationsgeschwindigkeit erheblich nachläßt. Neuerdings liegt eine Arbeit von H. F. JOHNSTONE (*Ind. engin. Chem.* **23**, 559 [1931]) vor, der bei Verwendung von Mangan als Katalysator 30%ige Schwefelsäure herzustellen vermochte. Ob dieses Verfahren technische Bedeutung erlangen wird, muß abgewartet werden.

Das gleiche gilt für den alten Vorschlag, schweflige Säure mit Hilfe von Chlor zu oxydieren, der bereits im Jahre 1855 von MAC FARLENE (*Wagner J.* **1855**, 49) gemacht worden ist. Das *Consortium* hat diesen Vorschlag aufgegriffen und ihn durchgearbeitet (*D. R. P.* 157 043 und 157 044). In neuerer Zeit liegt eine Veröffentlichung von NEUMANN und WILCZEWSKI über dieses Problem vor (*Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 377). Ihr zufolge verläuft die Reaktion $SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$ glatt; man erhält ohne Schwierigkeiten eine nur schwach salzsäurehaltige *konz.* Schwefelsäure. Es handelt sich bei diesem Verfahren weniger um die Herstellung von Schwefelsäure als um die Vernichtung von Chlor unter Fabrikation von Salzsäure. Technisch wird das Verfahren, soweit bekannt, nicht ausgeübt.

Der Vorschlag von TERN (nähere Angaben s. WAESER, Handbuch für Schwefelsäurefabrikation), das SO_2 von Röstgasen derartig zu oxydieren, daß man die Gase durch einen Lichtbogen hochgespannten Gleichstroms geringer Stromstärke leitete, hat ebenfalls keine Bedeutung gewonnen und ist aus dem Versuchsstadium nicht herausgekommen.

Verwendung. Schwefelsäure wird in fast allen Industriezweigen mittel- oder unmittelbar benötigt. Der größte Bedarf an der Säure liegt bei der Düngemittelindustrie vor. Etwa $^3/_4$ der gesamten Schwefelsäureerzeugung Europas wird zu Düngemitteln, insbesondere Superphosphat und Ammonsulfat, verarbeitet. Im Jahre 1929 wurden rund 40% der deutschen Produktion auf Ammonsulfat verarbeitet, woraus die Bedeutung gerade dieses Salzes für den Schwefelsäuremarkt hervorgeht. Der Rest wird in der chemischen und metallurgischen sowie in der Sprengstoffindustrie, in den Petroleum- und Ölraffinerien sowie in der Textil- und Kunstseidefabrikation verbraucht. Die überragende Stellung der Schwefelsäure als chemisches Großhandelsprodukt ist in der allerletzten Zeit erschüttert worden, u. zw. deshalb, weil eine ganze Reihe von Erzeugnissen, die früher unter Verwendung von Schwefelsäure hergestellt worden sind, heutzutage auf anderem Wege gewonnen werden, die keine Schwefelsäure benötigen. Hierzu gehört vor allen Dingen die Fabrikation einer Reihe von Mineralsäuren, wie z. B. der Salpetersäure, die früher ausschließlich aus Natriumnitrat und Schwefelsäure gewonnen wurde, während man sie jetzt durch katalytische Ver-

brennung von Ammoniak erzeugt. Auch die Synthese der Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff hat das alte Verfahren mit Kochsalz und Schwefelsäure stark eingeschränkt. Auf dem Gebiete der Phosphorsäure bedeuten die thermischen Verfahren ebenfalls eine starke Konkurrenz für die Schwefelsäure. Bedenkt man ferner, daß Ammonsulfat in seiner Wertschätzung als Düngemittel gesunken ist, zudem im großen Maßstabe aus Calciumsulfat durch Umsetzung mit Ammoncarbonat gewonnen wird, so kann man der Schwefelsäurefabrikation keine günstige Prognose stellen, falls die Zukunft nicht neue große Anwendungsgebiete erschließt.

Neben diesen Anwendungsgebieten in der Großindustrie wird Schwefelsäure mittel- oder unmittelbar in zahlreichen Prozessen benötigt:

I. Säure von 78% H_2SO_4 (60° *Bé*) und darunter in mehr oder weniger verdünntem Zustande zur Darstellung von Natriumsulfat und Salzsäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Borsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Citronensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure; Gewinnung der Sulfate des Kaliums, Ammoniums, Bariums (Blanc fixe), Calciums (Perlweiß), von Magnesium, Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber (für Kalomel und Sublimat), für Wasserstoffsuperoxyd; in der Metallurgie des Kupfers, Kobalts, Nickels, Platins, Silbers; für die Reinigung (Beizung) von Eisen vor der Verzinnung und Verzinkung; zur Herstellung von Akkumulatorensäure, von Pergamentpapier, Stärkesirup; Saccharifikation des Getreides; zur Neutralisation von zur Gärung bestimmten Flüssigkeiten (Melasse, Preßhefenfabrikation); Erzeugung von Kohlensäure für moussierende Getränke; Vorbereitung des Talgs zum Ausschmelzen; Gewinnung von Fettsäuren aus Seifenwässern; Zerstörung der Pflanzenfasern in gemischten Lumpen; Entkletten (Carbonisieren) der Wolle; Färberei, Zeugdruck, Gerberei.

II. Säure von 93% H_2SO_4 dient zur Darstellung von Fettsäuren, zur Fabrikation von Nitrobenzol und anderen Nitrokörpern, zur Reinigung des Benzols, des Petroleums, Paraffinöles und anderer Mineralöle; zum Trocknen der Luft.

III. Säure von 98—100% H_2SO_4 (Monohydrat) benutzt man zur Affinierung des Goldes und Silbers, Entsilberung des Kupfers u. s. w.; zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, zur Darstellung vieler Nitrokörper und Salpetersäureester; namentlich wird sie für die Fabrikation von Nitroglycerin und Nitrocellulose neben Oleum benötigt.

IV. Oleum dient zur Fabrikation vieler organischer Sulfosäuren; zur Fabrikation künstlicher Farbstoffe, wie z. B. des Alizarins; zur Herstellung von Chlorsulfonsäure.

Analytisches[1]. Von den Verunreinigungen lassen sich Blei, Eisen, schweflige Säure, Flußsäure, Ammoniak mit den für diese Körper empfindlichen Reaktionen nachweisen. Die Reduktionsreaktionen auf Selen mit Ferrosulfat oder schwefliger Säure können bei Gegenwart von viel nitrosen Verbindungen zu Trugschlüssen führen. Eindeutiger sind die Reaktionen mit Kodein (*Chem. Ztrlbl.* **1901**, I, 1389) und Natriumhydrosulfit (*Ztschr. analyt. Chem.* **1913**, 534). Nitrose Verbindungen werden durch die Diphenylaminreaktion nachgewiesen. Zur Erkennung von salpetriger Säure neben Salpetersäure benutzt man die verdünnte Lösung eines Gemisches von Sulfanilsäure und Naphthylamin von LUNGE (*Ztschr. analyt. Chem.* **1889**, 666). Salpetersäure läßt sich neben salpetriger Säure mit Brucin nachweisen, welches bei großem Überschuß von Schwefelsäure nur mit der ersteren, jedoch nicht mit salpetriger Säure die bekannte Rotfärbung gibt. Auch die Methode der Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff vor Ausführung des Salpetersäurenachweises läßt sich gut verwenden. Arsenmengen bis zu einigen hundertstel Prozent lassen sich mit der Reaktion von BETTENDORF (Reduktion mit Zinnchlorür bei Gegenwart von Salzsäure) noch nachweisen. Für noch geringere Mengen wird die Prüfungsmethode von MARSH-LIEBIG angewendet. Häufig benutzt man auch die Methode von GUTZEIT (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1903**, 191), bei welcher man in einem Reagensglas ein Stückchen Zink mit der zu prüfenden Säure behandelt. Die entwickelten Gase werden durch einen Wattebausch filtriert und auf einen Tropfen *konz.* Silbernitratlösung wirken lassen, welche in einem über die Mündung des Reagensglases gelegten Papierstückchen aufgesaugt ist. Bei Gegenwart von Arsenwasserstoff färbt sich das so imprägnierte Filtrierpapier gelb (Bildung von $AsAg_3 \cdot 3\,AgNO_3$). Der gelbe Fleck wird durch aufgetropftes Wasser geschwärzt. Durch Gegenwart von H_2S und PH_3 wird die Reaktion beeinträchtigt.

Die quantitative Bestimmung des Gehalts der Schwefelsäure findet, außer mittels Aräometers (s. S. 278), wofür LUNGE (s. Handbuch, S. 334) genaue Temperaturkorrektionen berechnet, in

[1] Bearbeitet von H. DITZ.

einer gewogenen Probe am besten mit $^n/_2$-Alkalilösung unter Verwendung von Methylorange oder Phenolphthalein als Indicator statt. Bei gewichtsanalytischer Bestimmung der Schwefelsäure wird in bekannter Weise verfahren. Man hat dabei Rücksicht darauf zu nehmen, daß als Verunreinigungen vorhandene Sulfate nicht als Schwefelsäure berechnet werden.

Für die Bestimmung der Ausbeute oder des Umsetzungsgrades beim Kontaktverfahren kann man entweder den SO_2-Gehalt der Gase vor Eintritt in den Kontaktapparat und nach erfolgter Absorption des gebildeten SO_3 nach der REICHschen Methode (vgl. S. 247) ermitteln und aus der Differenz die Ausbeute berechnen. Vgl. auch RABE (*Chem.-Ztg.* **25**, 345 [1901]). In manchen Fällen ist es zweckmäßiger und genauer, in den katalysierten Gasen SO_3 neben SO_2 zu bestimmen. Für diesen Zweck wird eine bestimmte Gasmenge durch einen gemessenen Überschuß an $^n/_{10}$-Jodlösung geleitet und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert, woraus sich die Menge des nicht umgesetzten SO_2 berechnen läßt. Nun wird der Gesamtsäuregehalt der entfärbten Flüssigkeit durch Titration mit Lauge oder Barytlösung (Methylorange als Indicator) bestimmt; aus diesem Summenwert läßt sich mit Berücksichtigung der bei der Reaktion $SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$ entstehenden Säuren die Menge an SO_3 und der Umsetzungsgrad berechnen (vgl. A. FRANK, *Papier-Ztg.* **1887**, 1766; BODENSTEIN und POHL, *Ztschr. Elektrochem.* **11**, 378 [1905]).

Untersuchung der rauchenden Schwefelsäure. Betreffs der Probenahme und des Abwägens der Probe muß hier in besonderer Weise verfahren werden. Vgl. darüber *Lunge-Berl*, Bd. I, 862ff. und die Angaben von J. B. H., *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 277. Die Einwaage des Oleums kann in dünnwandigen Kugelröhren oder mittels der Kugelhahnpipette von LUNGE und REY oder der Säurepipette von BERL (*Chem.-Ztg.* **34**, 428 [1910]) erfolgen. Bei der Analyse bestimmt man durch Titration die Gesamtacidität, die man als SO_3 berechnet. Das zu 100% fehlende, als H_2O angenommen, würde für je 18,016 Tl. H_2O (für die Bildung von H_2SO_4) 80,07 Tl. SO_3 beanspruchen. Dies wird berechnet und das übrigbleibende SO_3 als freies Anhydrid angenommen. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß außer dem Wasser noch andere Bestandteile (Verunreinigungen, besonders SO_2) vorhanden sind, die von dem Wasser abzuziehen sind. Das SO_2 wird jodometrisch bestimmt. Die (vgl. *Lunge-Berl*, S. 874) empfohlene Bestimmung der fixen Verunreinigungen durch Abdampfen dürfte schon insofern von zweifelhaftem Wert sein, da die Verunreinigungen sich beim Abdampfen verändern können. Vgl. MOLDENHAUER (Chem. techn. Praktikum **1911**, S. 72), der auch empfiehlt, diese Bestandteile in der Säure selbst quantitativ zu bestimmen. Dies ist aber dann unerläßlich, wenn das Oleum z. B. merkliche Mengen *Pb*- und *Se*-Verbindungen enthält, da nicht nur beim Abdampfen die Selenverbindungen flüchtig sind, sondern gleichzeitig auch merkliche Mengen *Pb* verflüchtigt werden. Bei Gegenwart von *Fe*-, *Se*- und *As*-Verbindungen kann die jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure nicht direkt in der mit Wasser verdünnten Säure erfolgen; es muß vielmehr das SO_2 bei relativ niedriger Temperatur verflüchtigt und durch Absorption in Jodlösung bestimmt werden. Vgl. H. DITZ und FR. KANHÄUSER (*Ztschr. angew. Chem.* **31**, I, 153 [1918]; *Ztschr. analyt. Chem.* **64**, 28 [1924]). Über ein neueres Verfahren zur Bestimmung von freiem SO_2 neben SO_3 bzw. Schwefelsäure, das auch für die Bestimmung von SO_2 in Oleum empfohlen wird, vgl. A. SANDER (*Ztschr. angew. Chem.* 28, I, 9 [1915]; *Chem.-Ztg.* **43**, 597 [1919]; **45**, 261 [1921]). Siehe darüber auch R. DIECKMANN (*Papierfabrikant* **19**, 285; *Chem. Ztrlbl* **1921**, IV, 5; *Chem.-Ztg.* **45**, 885 [1921]), B. C. STUER und W. GROB (*Chem.-Ztg.* **45**, 553, 770 [1921]), A. SANDER (*Chem.-Ztg.* **45**, 55, 771 [1921]), E. BERL (*Chem.-Ztg.* **45**, 693 [1921]), J. SANS und A. EHLINGER (*Bull. Soc. chim. France* [4] **47**, 759 [1930]). Eine rasch ausführbare Methode von SETLIK (*Chem.-Ztg.* **13**, 1670 [1889]) für die Untersuchung von Oleum, wobei mit Wasser bis zum Aufhören der Nebelbildung titriert wird, wird neuerdings von R. G. PARKER (*Journ. Soc. chem. Ind.* **36**, 692 [1917]) als sehr genau empfohlen. Jedoch erscheint dem Verfasser die von RABE (*Chem.-Ztg.* **25**, 345 [1901]) angegebene Methode empfehlenswerter und zuverlässiger; sie hat sich in der Betriebspraxis der Oleumfabrikation gut eingebürgert.

Die rauchende Schwefelsäure wird nach ihrem Gehalt an freiem SO_3 gehandelt, derart, daß man z. B. unter „20%igem Oleum" ein Gemisch von 20 *Gew.-Tl.* SO_3 mit 80 *Gew.-Tl.* H_2SO_4 versteht.

Schwefelsäure, rauchende (Oleum) ist die Bezeichnung für alle Sorten Schwefelsäure, welche Schwefelsäureanhydrid enthalten; ihr SO_3-Gehalt macht sich an der Luft durch Bildung von Schwefelsäurenebeln bemerkbar, weshalb man von rauchender Schwefelsäure spricht. Schwefeltrioxyd löst sich in jedem Verhältnis in *konz.* Schwefelsäure. Eine Reihe von mehr oder minder gut charakterisierten Verbindungen von H_2SO_4 und SO_3 ist bekannt.

Pyroschwefelsäure entsteht aus molekularen Mengen SO_3 und H_2SO_4, hat also die Formel $H_2S_2O_7$ und die Konstitution $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Sie bildet eine durchsichtige krystallinische Masse vom *Schmelzp.* 35° und entspricht einem Oleum von 45% SO_3-Gehalt (festes Oleum). Sie zersetzt sich schon bei mäßiger Temperatur in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure. Kühlt man gewöhnliche rauchende Schwefelsäure unter 9° ab, so scheidet sich Pyroschwefelsäure krystallinisch aus. Über Kaliumpyrosulfat s. Bd. **VI**, 382.

Alle Oleumsorten mit 40—60% SO_3 sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, die übrigen von 0—40% und von 60—70% flüssig, die restlichen Sorten über 70% wieder fest (Tabelle S. 280). Diese merkwürdige Schmelzpunktskurve ist so zu deuten,

daß Oleum ein Gemisch von Pyroschwefelsäure mit H_2SO_4 auf der einen Seite und mit SO_3 auf der anderen Seite darstellt.

Für die *spez. Gew.* rauchender Schwefelsäuren gibt KNIETSCH (*B.* **34**, 4101 [1901]) folgende Tabelle:

Gesamt-SO_3 %	Freies SO_3 %	D_{15}^{35}	Gesamt-SO_3 %	Freies SO_3 %	D_{15}^{35}	Gesamt-SO_3 %	Freies SO_3 %	D_{15}^{35}
81,93	0	1,8186	88,24	36	1,9474	95,58	76	1,9379
82,36	4	1,8360	88,97	40	1,9584	96,32	80	1,9251
83,46	10	1,8565	89,70	44	1,9643	97,42	86	1,9046
84,56	16	1,8756	90,81	50	1,9733	98,16	90	1,8888
85,30	20	1,8919	91,55	54	1,9760	99,26	96	1,8605
86,03	24	1,9092	92,65	60	1,9738	100,00	100	1,8370
86,76	28	1,9220	93,38	64	1,9672			
87,14	30	1,9280	94,48	70	1,9564			

Zur Herstellung von Oleum mit bestimmtem SO_3-Gehalt wird ein solches von höherem Gehalt mit *konz.* Schwefelsäure gemischt.

Schmelzp. und Gefrierpunkte von Oleum s. S. 280; spezifische Wärme S. 278, 280.

Den SO_3-Dampfdruck von Oleum verschiedenen SO_3-Gehaltes hat J. W. Mc DAVID (*Journ. Soc. chem. Ind.* **43**, T. 57) bestimmt.

t Grad	Freies SO_3 %	Dampfdruck in *mm Hg*	Freies SO_3 %	Dampfdruck in *mm Hg*	Freies SO_3 %	Dampfdruck in *mm Hg*	Freies SO_3 %	Dampfdruck in *mm Hg*	Freies SO_3 %	Dampfdruck in *mm Hg*
40	20,6	6,1	27,8	11,4	34,9	22,0	39,6	38,9	42,6	51,9
50	16,7	5,5	24,0	10,9	30,3	23,6	35,3	39,1	37,1	51,2
60	14,9	5,5	21,2	12,9	26,3	24,1	31,0	38,5	32,9	50,5
70	9,1	5,3	16,6	11,5	21,1	23,6	24,4	39,5	28,5	50,9
80	—	—	11,2	11,4	13,5	23,4	16,3	37,7	20,4	50,4
90	—	—	4,5	11,4	8,0	23,4	10,4	37,4	14,0	51,2

Auf organische Körper wirkt Oleum in bedeutend stärkerem Maße als Schwefelsäure ein. Auf der menschlichen Haut entstehen selbst bei sehr kurzer Einwirkung gefährliche, schwer heilende Brandwunden. Man kann sie völlig verhüten, wenn man das Oleum, das auf die Haut gelangt ist, vor jeder anderen Reinigung sofort mit Hilfe trockener Tücher oder Putzwolle sehr sorgfältig durch Abwischen entfernt. Vor dem trockenen Abreiben darf man auf keinen Fall Wasser an die Säure bringen, weil dadurch sehr tiefe und gefährliche Brandwunden hervorgerufen werden.

Die technische Herstellung von 15—25%igem Oleum geschieht in der auf S. 341 geschilderten Weise durch Absorption des im Kontaktapparat erzeugten SO_3 durch konzentrierte Schwefelsäure. Zur Herstellung von höherprozentigem Oleum destilliert man das gewöhnliche technische Oleum und fängt die SO_3-Gase mit *konz.* Schwefelsäure auf. Man benutzt hierzu ein gußeisernes Rohrsystem und absorbiert das SO_3 unter Kühlung in Oberflächenabsorbern mit vorgelegter Schwefelsäure.

Wirtschaftliches. Die Bedeutung der Schwefelsäure für die Weltwirtschaft geht aus der Höhe der Weltproduktion hervor; interessant ist auch die Aufstellung, die die Verteilung der Weltproduktion auf die einzelnen Erdteile und Länder zeigt. Erfaßt ist das Jahr 1929, das ein besseres Bild gibt als 1930, weil die Wirtschaftskrise in diesem Jahr schon beträchtliche Stillegungen erzwungen hat. Die Produktion ist umgerechnet auf Säure von 50° *Bé.*

Produktion.

Europa	10 917 000 *t*
Vereinigte Staaten	7 918 000 „
Canada	1 498 000 „
Asien und Afrika	1 712 000 „
	22 045 000 *t*

Die europäische Produktion verteilt sich auf die einzelnen Länder wie folgt:

Deutschland . . .	2 720 000 *t*	Tschechoslowakei .	400 000 *t*	Schweiz	76 000 *t*
Frankreich	1 650 000 „	Polen	388 000 „	Griechenland . .	70 000 „
Großbritannien .	1 550 000 „	Niederlande . . .	200 000 „	Österreich	62 000 „
Italien	1 250 000 „	Rußland	380 000 „	Rumänien	36 000 „
Belgien	874 000 „	Schweden	174 000 „	Lettland	25 000 „
Spanien	750 000 „	Portugal	173 000 „	Finnland	16 000 „
		Dänemark	120 000 „		

Die deutsche Produktion wurde zu 80–85% aus Pyriten und nur zu etwa 10% aus Zinkblende hergestellt. Für den restlichen Anteil dienten Gasreinigungsmasse (25 282 *t*), Gips (22 919 *t*) und Naturschwefel als Rohstoffe; letzterer spielt jedoch eine völlig untergeordnete Rolle, da er an der deutschen Produktion nur mit Bruchteilen von Prozenten beteiligt ist.

Literatur: A. AITA und H. MOLINARI, Gli acidi inorganici. Mailand 1928. – BERL-LUNGE, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von E. BERL. 7. Aufl. Berlin 1930. – H. BRAIDY, La Fabrication de l'Acide Sulfurique par le Procédé de Contact. Paris 1925. – A. BRÄUER und J. D'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie, an Hand der *D. R. P.* dargestellt. Berlin 1921–1930 fortlaufend. – O. KAUSCH, Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure. Halle 1931. – F. D. MILES, The Manufacture of Sulphuric Acid. (Contact Process). London 1925. – J. W. PARKES, The Concentration of Sulphuric Acid. London 1924. – L. PIERRON, Les Procédés Moderne de Fabrication de l'Acide Sulfurique Chambres de Plomb. Paris 1929. – B. WAESER-LUNGE, herausgegeben von B. WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. Braunschweig 1930.

W. Siecke (Just. Wolff).

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd, SO_3, ist ein bei niedriger Temperatur weißer krystallinischer, an der Luft stark rauchender Körper, welcher im reinen Zustande nach KNIETSCH (*B.* **34**, 4100 [1901]) bei 17,7°, nach LICHTY (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1912**, 1440) bei 16,8° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmilzt. *Spez. Gew.* im festen Zustande bei 13° 1,9546, im geschmolzenen Zustande bei +20° 1,97. *Kp* 46° (*B.* **3**, 215). Aus der Dampfdichte und der Schmelzpunkterniedrigung in Phosphoroxychlorid kommt dem Körper die Formel SO_3 zu. Auf organische Verbindungen wirkt er intensiv wasserentziehend und stark verkohlend ein.

Bewahrt man dieses reine Schwefelsäureanhydrid längere Zeit bei Temperaturen unterhalb 25° auf, so findet, besonders leicht in Gegenwart geringer Spuren von Schwefelsäure, eine Polymerisation zu einem weißen, aus seidenglänzenden verfilzten Nadeln bestehenden Körper von der Zusammensetzung S_2O_6 statt, welcher erst bei 50° zu schmelzen beginnt. In dieser polymerisierten Form findet sich das Schwefelsäureanhydrid im Handel. Das Polymere wirkt etwas weniger intensiv auf Cellulose und andere organische Stoffe, besonders auch auf die Epidermis des menschlichen Körpers, ein als die einfache Verbindung. Dieser polymere Körper verdampft gleich dem monomolekularen Anhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter lebhafter Entwicklung von weißen Nebeln. Er beginnt bei 50° zu schmelzen und geht bei weiterem Erwärmen allmählich in die einfache Verbindung über. Im dampfförmigen Zustand liegt ebenfalls das einfache Trioxyd vor. Über den Zerfall des Schwefeltrioxyds beim Durchleiten durch glühende Röhren s. S. 322. Bildungswärme eines *g-Mol.* SO_3 aus *S* und O_3 103 230 *Cal.*, aus $SO_2 + O$ 34 400 *Cal.* in festem oder 22 600 *Cal.* in dampfförmigem Zustande. Verdampfungswärme eines *g-Mol.* SO_3 11 800 *Cal.*, Auflösungswärme von 1 *Mol.* SO_3 in großem Überschuß von Wasser 39 170 *Cal.* Ausdehnungskoeffizient von 0,000676 bei 11,5° ansteigend auf 0,002805 bei 40–48° (LICHTY).

Metallisches Natrium wirkt auf trockenes Schwefelsäureanhydrid nicht ein. Ebenso wird Eisen von ihm nicht angegriffen, so daß man es in Eisenblechflaschen versenden kann. Mit Wasser bildet Schwefelsäureanhydrid in heftiger Reaktion Schwefelsäure. Während beim Auftropfen von Wasser auf das Anhydrid unter Lichtentwicklung Explosion eintritt, entsteht beim Einbringen in viel Wasser ein lebhaftes, von Detonationen begleitetes Zischen, ähnlich demjenigen beim Eintauchen glühenden Eisens in Wasser. SO_3 bildet an der feuchten Luft dicke weiße Nebel von Schwefelsäure. Trockene SO_3-Dämpfe röten Lackmus nicht. Das Verhalten von gasförmigem SO_3 zu Wasser und Schwefelsäure ist im Abschnitte Theorie des Kontaktprozesses auf S. 326 beschrieben.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf SO_3 scheint sich nach LUNGE die Verbindung $SO_2+2\,SO_3$ zu bilden. Selbst auf starke Basen (wie CaO) ist trockenes Schwefelsäureanhydrid, entsprechend seinem Anhydridcharakter, ohne Einwirkung. Verhalten gegen *konz.* Schwefelsäure s. S. 326, 341. Über Bildung von Schwefelsäureanhydrid s. S. 318ff. und S. 321, Abb. 195. Bildung von SO_3 aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Druck von 100 *Atm.* s. *D. R. P.* 194879.

Die technische Darstellung von Schwefelsäureanhydrid s. Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren, S. 327. Die Herstellung von festem Anhydrid geschieht durch Erhitzen von hochprozentigem Oleum in der S. 346 beschriebenen Apparatur. Man legt jedoch keine Schwefelsäure vor und sorgt für geeignete Temperaturen, um ein Verstopfen der Apparatur durch festes SO_3 zu vermeiden.

Verwendung s. Schwefelsäure, S. 343. *W. Siecke (Just. Wolff).*

Chlorsulfonsäure, Sulfuryloxychlorid, das Halbchlorid der Schwefelsäure, $ClSO_3H$, ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung zu einer festen Masse erstarrt, welche bei -81 bis -80^0 schmilzt. Die Verbindung siedet unter teilweiser Dissoziation bei 155—156°, unter 19 *mm* Druck bei 74—75°. D^{18} 1,776; D_4^0 1,78474.

Mit Wasser zersetzt sich Chlorsulfonsäure explosionsartig zu Chlorwasserstoff und Schwefelsäure. Mit Tellur gibt sie eine rote, mit Selen eine grüne Färbung, welche nach Übergang in mehrere Zwischenfarben allmählich verschwindet (CH. R. SANGER und E. R. RIEGEL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **76**, 79 [1912]). Mit Schwefel erwärmt, liefert sie Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefelchlorür (K. HEUMANN und P. KÖCHLIN, *B.* **15**, 416 [1882]). Mit 100%igem Wasserstoffsuperoxyd setzt sich Chlorsulfonsäure je nach den angewendeten Mengenverhältnissen zu Sulfomonopersäure (CAROsche Säure) und Perschwefelsäure um, die auf diesem Wege in reiner, krystallisierter Form gewonnen werden kann (J. D'ANS und W. FRIEDERICH, *B.* **43**, 1880 [1910]; D'ANS, *D. R. P.* 228665). Auf aromatische Verbindungen wirkt Chlorsulfonsäure meist sulfurierend ein. Sie ist das stärkste Sulfurierungsmittel, das selbst dann, wenn rauchende Schwefelsäure versagt, noch reagiert. Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen erhält man mit ihrer Hilfe Sulfosäurechloride, aus Benzol z. B. Benzolsulfochlorid. Häufig geht der Sulfurierung eine Anlagerung von SO_3 an eine Seitenkette voran. So erhält man z. B. aus Guajacol zunächst Guajacolschwefelsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_3H$ (A. L. LUMIÈRE und S. F. PERRIN, *Bull. Soc. chim. France* [3] **29**, 1228 [1903]), aus Dimethylanilin das Dimethylanilinsulfurtrioxyd $C_6H_5\cdot N(CH_3)_2\cdot O\cdot SO_2$ (O. W. WILLCOX, *Journ. Amer. chem. Soc.* **32**, 446 [1904]), Verbindungen, die sich leicht in Guajacolsulfosäure bzw. Dimethylanilin-p-sulfosäure umlagern (s. auch DE BRERETON EVANS, *Chem. News* **73**, 53 [1896]).

Salze der Chlorsulfonsäure, z. B. $ClSO_3Na$, erhält man durch Erhitzen der Säure mit Metallchloriden, z. B. Natriumchlorid, auf etwa 150° in fast reiner Form (*BASF*, *D. R. P.* 146690).

Bildung. Chlorsulfonsäure entsteht aus Schwefelsäure durch Einwirkung von Phosphorchloriden (WILLIAMSON, *Proceed Roy. Soc. London* **7**, 11; *A.* **92**, 242 [1854]; F. BAUMSTARK, *A.* **140**, 75 [1866]), aus Sulfurylchlorid durch Zersetzung mit wenig Wasser (A. MICHAELIS, Ztschr. f. Chemie [2] **6**, 460 [1870]; s. auch CH. MOUREU, *Bull. Soc. chim. France* [3] **11**, 767 [1894]; M. MÜLLER, *B.* **6**, 227 [1873]), aus rauchender Schwefelsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoff (J. DEWAR und G. CRANSTON, *Chem. News* **20**, 174 [1869]; *Bull. Soc. chim. France* [2] **13**, 131 [1870]; A. MICHAELIS und O. SCHIFFERDECKER, *B.* **6**, 996 [1873]; P. KLASON, *Journ. prakt. Chem.* [2] **19**, 231 [1879]; s. auch P. BEHREND, *B.* 8, 1004 [1875]).

Darstellung. Im kleinen stellt man die Verbindung durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in frisch geschmolzene Pyroschwefelsäure her (H. BECKURTS und R. OTTO, *B.* **11**, 205 [1878]). Die verschiedenen Möglichkeiten der technischen Herstellung sind Bd. **II**, 247 beschrieben. Am zweckmäßigsten verläuft der Prozeß, wenn man Chlorwasserstoff mit gasförmigem Schwefelsäureanhydrid in Kammern oder Reaktionstürmen umsetzt oder nach *D. R. P.* 228424 die Gase in fertig gebildete Chlorsulfonsäure einleitet. Vgl. auch W. KOLB, Metallbörse **17**, 2553 ff. [1927].

Anwendung. Am wichtigsten ist die Verwendung zur Fabrikation von Toluolsulfochloriden (*Monnet*, *D. R. P.* 98030), deren o-Verbindung zur Darstellung von Saccharin dient (Bd. **II**, 246). Als Kondensationsmittel wirkt Chlorsulfonsäure wasserentziehend. Sie wird zu diesem Zweck am besten in irgend einem indifferenten Lösungsmittel (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol) verwendet, z. B. zur Überführung von β-Naphthylthioglykolsäure in Naphthoxythiophen (P. FRIEDLÄNDER und N. WOROSHZOW, *A.* **388**, 15 [1912]). Als Kontaktsubstanz ermöglicht Chlorsulfonsäure eine rasche Acetylierung der Cellulose (*Heyden*, *E. P.* 24382 [1910];

Bd. I, 122). Nach dem *A. P.* 1 734 291 kann Cellulose mit Chlorsulfonsäure und Pyridin aufgeschlossen und auf Kunstseide weiterverarbeitet werden. Chlorsulfonsäure verflüssigt Schwefelsäureanhydrid, z. B. im Verhältnis 30% $ClSO_3H$ und 70% SO_3. Dieses Gemisch bleibt bei -20^0 flüssig und wurde gemäß den nichtveröffentlichten *D. R. P.* (Kriegspatente) 297 921, 300 100, 300 790, 307 790 u. s. w. von *M. L. B.* (ALBRECHT SCHMIDT) im Weltkrieg in breitestem Maße zur Erzeugung von künstlichem Nebel zur See und zu Land benutzt (vgl. auch Marine-Archiv „Der Krieg zur See 1914—1918", Bd. 5, ferner die plastische Darstellung der Skagerrakschlacht im Deutschen Museum mit den Nebelapparaten). Die Flotten- und Heerestaktik hat sich seit dieser Zeit ganz allgemein auf die Verwendung dieses künstlichen Nebels eingestellt. Die Vernebelung der flüssigen Nebelmasse (*D. R. P.* 297 921) erfolgt entweder durch Zerstäuben mittels Luft aus Düsen oder durch Aufließenlassen auf Ätzkalk, angeordnet in Nebeltrommeln, Nebeltöpfen u. s. w., wobei die Reaktionswärme aus einem Bruchteil der Nebelflüssigkeit genügt, um das übrige zu vergasen und zu vernebeln. Zwecks Zeichengebung vom Flugzeug aus wird während des Fluges pausenweise gemäß obigen Kriegspatenten die Flüssigkeit herausgelassen, welche selbsttätig dann zu Nebel verstäubt (vgl. auch Kampfstoffe, chemische, Bd. VI, 432). Das Anhydrid der Chlorsulfonsäure ($2\,ClSO_3H = H_2O + S_2O_5Cl_2$), das sog. Pyrosulfurylchlorid, spielt nach NEUMANN (*Metall u. Erz*, Ergänzungsheft 3, S. 71, 1931) eine erhebliche Rolle bei der chlorierenden Röstung. Es wird hierbei durch Einwirkung von SO_3 auf $NaCl$ nach der Formel: $3\,SO_3 + 2\,NaCl = S_2O_5Cl_2 + Na_2SO_4$ gebildet.

Sulfurylchlorid, das Dichlorid der Schwefelsäure, SO_2Cl_2, ist eine leichtflüssige, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende, äußerst stechend riechende Flüssigkeit, Kp_{760} 69,1—69,2°, *Schmelzp.* —54,1°. D^{20} 1,659; D^0 1,70814. Oberhalb 160° dissoziiert Sulfurylchlorid in Schwefeldioxyd und Chlor (K. HEUMANN und P. KÖCHLIN, *B.* **16**, 602 [1883]). Es löst das etwa 70fache Volumen Chlor auf (H. SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **24**, 168 [1881]). Mit eiskaltem Wasser gibt es ein krystallinisches Hydrat. Vermeidet man Kühlung, so tritt Verseifung zu Schwefelsäure und Chlorwasserstoff ein; intermediär entsteht zunächst Chlorsulfonsäure. Letztere bildet sich auch bei Einwirkung von *konz.* Schwefelsäure: $SO_2Cl_2 + H_2SO_4 = 2\,ClSO_3H$. Mit Ammoniak setzt sich Sulfurylchlorid zu Trisulfimid $NH(SO_2 \cdot NH)_2SO_2$ und Iminosulfamid $NH(SO_2 \cdot NH_2)_2$ um, aus dem bei der Aufarbeitung durch Spaltung Sulfamid $NH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ entsteht (O. RUFF, *B.* **36**, 2900 [1903]; A. HANTZSCH und B. C. STUER, *B.* **38**, 1022, 2326 [1905]; F. EPHRAIM und F. MICHEL, *B.* **42**, 3833 [1909]; F. EPHRAIM und M. GUREWITSCH, *B.* **43**, 138 [1910]).

Darstellung. Aus Chlorsulfonsäure erhält man Sulfurylchlorid beim Erwärmen mit Katalysatoren (Quecksilber, Zinn, Quecksilbersulfat, Zinntetrachlorid u. s. w.) auf etwa 70° in fast quantitativer Ausbeute (A. WOHL und O. RUFF, *D. R. P.* 129 862): $2\,ClSO_3H = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$. Doch stellt man die Verbindung im großen stets durch Addition von Chlor an Schwefeldioxyd her, eine Reaktion, die zuerst von MELSENS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **76**, 92 [1873]; V. THOMAS und P. DUPUIS, ebenda **143**, 282 [1906]; s. auch H. BECKURTS und R. OTTO, *B.* **11**, 2058 [1878]) beobachtet worden ist. Sie verläuft quantitativ, wenn man als Lösungsmittel Acetanhydrid, das unverändert bleibt, benutzt (*Agfa, D. R. P.* 226 218). Nach H. SCHULZE (*Journ. prakt. Chem.* [2] **24**, 168 [1881]) katalysiert Campher die Vereinigung der beiden Gase sehr gut. Vgl. auch *BASF, D. R. P.* 138 531; A. FRÄNKEL, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 1011. Am zweckmäßigsten erfolgt jedoch die Herstellung unter Verwendung von aktiver Kohle als Katalysator (W. J. POPE, *E. P.* 122 518 [1918]; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **42**, 939 [1923]). Ausführliche Angaben über die Wirkung verschiedener Sorten von Kohle macht E. TERLINCK (*Chem.-Ztg.* **1928**, 945); einen sehr zweckmäßigen kontinuierlich arbeitenden Apparat zur Herstellung von SO_2Cl_2 beschreibt H. DANNEEL (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1553).

Als Umsatzgefäß benutzt er ein großes Reagensglas von etwa 7 *cm* Durchmesser und 14 *cm* Höhe, das mit einem seitlichen Überlauf versehen ist und ungefähr 60 cm^3 gekörnte aktive Kohle enthält. Das Gefäß ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, der das bis auf den Boden reichende Gaszuleitungsrohr und das unterhalb des Stopfens endende Sicherheitsrohr trägt. Das Gefäß wird durch eine Eis-*NaCl*-Mischung gekühlt und das gebildete SO_2Cl_2 läuft stetig durch das seitliche Ansatzrohr in ein verschlossenes Gefäß ab. Die Mischung von SO_2 und Cl_2 erfolgt in einem dem Umsatzgefäß vorgeschalteten Kolben. Die Durchflußgeschwindigkeit der Gase beträgt 25 *l*/Stunden, die Ausbeute 100% d. Th.

Analytisches. Das zur Darstellung von Essigsäureanhydrid dienende Sulfurylchlorid soll zu 92 *Vol.-%* bei 68–69,5° sieden; der Vorlauf von 3 *Vol.-%* soll bei 56–68° übergehen, das *spez. Gew.* bei 19° 1,675 betragen. Zersetzung mit Natronlauge und Zurücktitrieren mit Säure ergibt den Gesamtsäuregehalt.

Verwendung. Sulfurylchlorid dient zur Darstellung von Acetylchlorid (Bd. **IV**, 701) und Essigsäureanhydrid (Bd. **IV**, 693). Über seine sonstige Verwendung als Chlorierungsmittel s. Bd. **III**, 329. Als Kontaktsubstanz kann Sulfurylchlorid bei der Acetylierung der Cellulose dienen (*Heyden, E. P.* 24382 [1910]; Bd. **I**, 122; MORDEN, *F. P.* 663 268 [1928]).

Überschwefelsäure, Perschwefelsäure, $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$, siehe Bd. **VIII**, 327.

Sulfopersäure, Oxyschwefelsäure, $HO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ (CAROsche Säure), s. Bd. **III**, 109. *W. Siecke (G. Cohn).*

Schwefelstickstoff, N_4S_4, bildet orangegelbe Nadeln oder Prismen, die bei 135° sublimieren, bei 178° schmelzen und bei 207° sowie durch Stoß, Schlag oder Reibung heftig explodieren.

Angezündet, brennen kleine Mengen mit blauer Flamme ohne Explosion ziemlich schnell ab. D^{20} 2,24. Schwefelstickstoff ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Äther und in flüssigem Ammoniak. Er ist eine endotherme Verbindung; seine Bildungswärme beträgt −81 900 *Cal.* Beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit wässerigen Säuren oder Alkalien erfolgt Zersetzung in Ammoniak und Schwefel, der meist gleich weiter in Sauerstoffsäuren des Schwefels (Schwefeldioxyd, Thionsäuren) umgesetzt wird.

Darstellung durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Schwefeldichlorid in trockenem Benzol unter Kühlung, Auslaugen des entstandenen Niederschlages mit Wasser und Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff (R. SCHENCK, *A.* **290**, 176 [1896]; O. RUFF und E. GEISEL, *B.* **37**, 1573 [1904]). Schwefelstickstoff entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid (A. MICHAELIS, Ztschr. f. Chem. [2], **6**, 460 [1863]). Unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen findet direkte Bildung aus den Elementen statt (W. MOLDENHAUER, *B.* **62**, 2390 [1929]). Neuere Arbeiten über Schwefelstickstoff s. S. WOSSNESSENSKI, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1680; **1929**, II, 1514, und F. L. USHER, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2364. Über die Konstitution s. A. MEUSWON, *B.* **62**, 1959 [1929].

Schwefelstickstoff wurde von L. WÖHLER als Initialzünder empfohlen. Nach E. ROMANI wirkt er stark beschleunigend bei der Vulkanisation des Kautschuks (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, II, 533). Technische Bedeutung hat er nicht erlangt.

Über andere Schwefelstickstoffverbindungen (N_2S_5 u. a.) s. MUTHMANN und CLEVER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **13**, 200 [1897]). *E. Thieler (G. Cohn).*

Schwefelwasserstoff, H_2S, ist ein farbloses Gas, das faulen Eiern den charakteristischen Geruch verleiht. Es reagiert im trockenen Zustande nicht auf Lackmus, rötet aber bei Gegenwart von Wasser blaues Lackmuspapier. 1 *l* wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 1,539 *g*; d. h. die Dichte, auf Luft = 1 bezogen, beträgt 1,19. Bei Zimmertemperatur (20°) wird Schwefelwasserstoff durch einen Druck von 18 *Atm.*, unter gewöhnlichem Druck bei −74° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Der kritische Druck beträgt 89 *Atm.*, die kritische Temperatur 100°. Flüssiger Schwefelwasserstoff bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei −61° siedet und bei weiterer Abkühlung zu einer weißen krystallinen Masse erstarrt. Dieser feste Schwefelwasserstoff schmilzt bei −83°. Das *spez. Gew.* des flüssigen Schwefelwasserstoffs bei −60° beträgt 0,86. Die erste Verflüssigung des Schwefelwasserstoffs erfolgte schon 1828 durch FARADAY.

Gasförmiger Schwefelwasserstoff ist in Wasser ziemlich löslich. Unter normalem Druck lösen sich in 1 *Vol.* Wasser:

bei 0°	10°	20°	30°	40°	
4,4	3,6	2,9	2,3	1,9	*Vol.* H_2S.

In 1 *Vol.* Alkohol lösen sich:

bei 0°	5°	10°	15°	20°	25°	
17,89	14,77	11,99	9,54	7,41	5,62	*Vol.* H_2S.

Eine gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff in Äther enthält 14,46 *Vol.* H_2S auf 1 *Vol.* Lösung. Auch in Glycerin ist H_2S recht gut löslich. Eine Mischung gleicher Teile Wasser und Glycerin absorbiert zwar nur $^3/_5$ soviel Gas wie Wasser, ist aber an der Luft haltbar.

Die wässerige Lösung von H_2S ist nicht beständig. Infolge Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bildet sich Schwefel, der in fein verteilter Form ausfällt und die Flüssigkeit trübt. Flüssiger Schwefelwasserstoff ist im Gegensatz zu flüssigem SO_2 kein gutes Lösungsmittel für anorganische Stoffe (BILTZ und KEUNECKE, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **147**, 171 [1925]).

Die Bildungswärme für gasförmigen Schwefelwasserstoff beträgt: S fest rhomb. $+ H_2 = H_2S +$ $+ 9{,}6$ *Kcal.*; S gasförmig $+ H_2 = H_2S + 7{,}2$ *Kcal.*

Bei tiefen Temperaturen bildet Schwefelwasserstoff mit Wasser ein krystallisiertes Hydrat, das auch bei gewöhnlicher Temperatur unter hohem Druck beständig ist. Ob es der Formel $H_2S + 5\ H_2O$ oder $6\ H_2O$ entspricht, ist noch nicht einwandfrei geklärt (R. DE FORCRAND, *Compt. rend. Acad. Sciences* **135**, 959, 1344 [1901]; SCHEFFER & MEYER, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 1087). Von einigen Salzen, besonders den Aluminiumhalogeniden, sind Verbindungen mit Schwefelwasserstoff nach Art der Hydrate bekannt, sog. Thiohydrate (BILTZ und KEUNECKE, l. c.).

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen, z. B. Durchleiten durch ein glühendes Rohr, zerfällt Schwefelwasserstoff in seine Bestandteile. Diese Zersetzung beginnt bei etwa 400° und ist bei etwa 1690° vollständig. Über den Dissoziationsgrad bei den einzelnen Temperaturen s. G. PREUNER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **55**, 279 [1907]; G. PREUNER und W. SCHUPP, *Ztschr. physikal. Chem.* **68**, 157 [1909]; M. RANDALL und VON BISCHOWSKY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **40**, 368 [1918]. Wird das Gas angezündet oder mit glühender Kohle in Berührung gebracht, so verbrennt es bei genügender Luftzufuhr mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser: $H_2S + 3\ O = H_2O + SO_2$, während bei Mangel an Sauerstoff freier Schwefel abgeschieden wird: $H_2S + O = H_2O + S$. Die Entzündungstemperatur des Gases, d. h. die Temperatur, auf die man es erhitzen muß, um es beim Zusammentreffen mit Sauerstoff (Luft) von gleichem Hitzegrad zur Entflammung zu bringen, liegt für Sauerstoff bei 220–235°, für Luft bei 346–379° (H. B. DIVON und H. F. COWARD, *Journ. Chem. Soc. London* **95**, 514 [1909]). Wasserdampf wird von H_2S bei Rotglut zersetzt. Es entstehen Schwefeldioxyd und Wasserstoff, außerdem geringe Mengen Schwefelsäure. $2\ H_2O + H_2S = 3\ H_2 + SO_2$ (GAUTIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 1465; **143**, 7 [1906]). Mit Kohlendioxyd reagiert H_2S nur bei hohen Temperaturen. Es stellt sich ein Gleichgewicht nach der Gleichung $CO_2 + H_2S \rightleftarrows CO + H_2O + S$ ein (R. MEYER und S. SCHUSTER, *B.* **44**, 1931 [1911]). Bei nicht zu hohen Temperaturen bildet sich wahrscheinlich intermediär auch *COS* (GAUTIER, l. c.). Wie von Sauerstoff, wird Schwefelwasserstoff auch von den Halogenen zu Schwefel oxydiert: $H_2S + 2J = 2\ HJ + S$. Bei Gegenwart von überschüssigem Halogen verbindet sich dieses mit dem abgeschiedenen Schwefel zu Halogenschwefel. In wässeriger Lösung verläuft diese Reaktion gerade umgekehrt wie in der Gasphase: $S'' + 2J = S + 2J'$, da das Jod eine stärkere Elektro-Affinität als Schwefel hat und Jodwasserstoff stärker dissoziiert ist. Die übliche quantitative Bestimmungsmethode für H_2S beruht auf dieser Reaktion. Mit konzentrierter Salpetersäure reagiert Schwefelwasserstoff sehr heftig, unter Umständen explosionsartig, so daß nicht nur Schwefel, sondern auch Schwefelsäure entsteht, während die Salpetersäure zu Stickoxyden reduziert wird. Mit wasserfreier Schwefelsäure zersetzt sich Schwefelwasserstoff sofort zu Wasser und Schwefel, der sich mit blauer Farbe in überschüssiger Säure löst. Mit *konz.* Schwefelsäure bildet sich neben Schwefel auch Schwefeldioxyd. Da Schwefelwasserstoff sehr leicht oxydabel ist, so wirkt er vielfach als Reduktionsmittel. So führt er Eisenoxydsalze, Bromsäure, Mangansäure u. s. w. in niedrigere Oxydationsstufen über und reduziert in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung organische Nitroverbindungen zu Aminen (s. Reduzieren, Bd. **VIII**). Mit Schwefeldioxyd setzt er sich zu Schwefel um: $SO_2 + 2\ H_2S = 2\ H_2O + 3\ S$, eine Reaktion, die bei völliger Trockenheit der Gase nicht stattfindet, sondern die Gegenwart von Wasser erfordert. In wässeriger Lösung erfolgt ebenfalls diese Umsetzung; doch bilden sich hierbei auch Polythionsäuren und Thioschwefelsäure. Außer in Wasser findet die Reaktion auch in vielen organischen Lösungsmitteln statt. Mit Phosphorpentachlorid setzt sich Schwefelwasserstoff zu Chlorwasserstoff und Phosphortrisulfid um.

Die wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff ist eine sehr schwache Säure (Dissoziationskonstante $0{,}91 \cdot 10^{-7}$ für die erste Stufe). Schon Kohlendioxyd treibt H_2S aus seinen Alkalisalzen aus. Als zweibasische Säure bildet Schwefelwasserstoff 2 Reihen von Salzen, die sauren Salze oder Hydrosulfide (z. B. *NaHS*) und die normalen Salze oder Sulfide (z. B. Na_2S). Von den Hydrosulfiden sind nur die der Alkalien und alkalischen Erden bekannt, dagegen existieren Sulfide von fast allen Metallen. Viele Metallsulfide kommen krystallisiert in der Natur vor. Die metallisch glänzenden mit hellen Farben werden Kiese, die mit dunklen Farben Glanze genannt; die nicht metallisch glänzenden, bisweilen durchsichtigen oder durchscheinenden heißen Blenden.

Die künstliche Darstellung der Sulfide kann erfolgen: aus Metall und Schwefel, eine Reaktion, die bei vielen Metallen schon in der Kälte stattfindet und meist unter starker Wärmeentwicklung verläuft. Ferner können Sultide gewonnen werden durch Erhitzen von Oxyden oder Hydroxyden der Metalle mit Schwefel oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle oder Metalloxyde. Bei einigen Metallen ist hierbei Luftzutritt ertorderlich, z. B. reagiert Kupfer bei Luftzutritt mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung $2\ Cu + H_2S + O = Cu_2S + H_2O$. Auch aus den Lösungen vieler Metallsalze werden durch das Gas die Sulfide ausgefällt, ein Teil nur aus saurer, ein anderer nur aus alkalischer Lösung, wieder andere sowohl aus alkalischer wie aus angesäuerter Lösung, während schließlich manche Salze in wässeriger Lösung nicht zur Reaktion gebracht werden können. Dieses Verhalten der Metallsalze zu Schwefelwasserstoff ist bekanntlich die Grundlage des Ganges der qualitativen Analyse; es ermöglicht eine gruppenweise Trennung der Metalle. Schließlich erhält

man Sulfide durch Reduktion von Sulfaten, z. B. beim Erhitzen mit Kohle. Nach diesem Verfahren werden Natriumsulfid (Bd. **VIII**, 88), Bariumsulfid (Bd. **II**, 120) und Calciumsulfid (Bd. **III**, 58) hergestellt. Die einzelnen Sulfide sind unter den betreffenden Metallverbindungen abgehandelt.

Physiologisches Verhalten. Schwefelwasserstoff wird bezüglich seiner Giftigkeit meist unterschätzt. Bei höheren Konzentrationen nähert er sich in der Stärke seiner Wirkung der Blausäure, in geringeren Konzentrationen kann er zu langwierigen, chronischen Schädigungen führen. Er ist ein Reizstoff für die gesamten Atemwege und für die Hornhaut der Augen, gleichzeitig auch ein schweres Nervengift, das wahrscheinlich infolge Störung der Zellatmung Betäubung und Krämpfe und bei hoher Konzentration den Tod durch Atemstillstand herbeiführt. Nach HENDERSON-HAGGARD (Noxious Gases **1927**, S. 188) beruht die letztere Wirkung darauf, daß der Schwefelwasserstoff bei der Berührung mit den feuchten Geweben Natriumsulfid bildet, das resorbiert wird und ins Blut übergeht. Durch Hydrolyse spaltet es dort wieder Schwefelwasserstoff ab, der – soweit er nicht sofort zu harmlosem Sulfat oxydiert wird – lähmend auf das gesamte Nervensystem wirkt (HOLTZMANN, Zentralbl. Gewerbehyg. **7**, 217 [1919]). Nach anderer Ansicht wirkt der Schwefelwasserstoff vergiftend auf das eisenhaltige Oxydationsferment der Zellen, wodurch Störungen bzw. völlige Aufhebung der inneren Atmung der Zellen erfolgt. Nicht zutreffend ist, wie früher oft behauptet wurde, daß sich H_2S mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet und die roten Blutkörper zerstört. LEHMANN-HESS geben folgende Wirkung des H_2S auf den Menschen an (abgedruckt in FLURY-ZERNIK, Schädliche Gase **1931**, S. 138):

1,2–2,8 *mg/l* sofort tödlich; 0,6–0,84 *mg/l* in $^1/_2$–1 h tödlich; 0,5–0,7 *mg/l* in $^1/_2$–1 h lebensgefährlich; 0,24–0,36 *mg/l* ohne Folgen 1 h ertragbar; 0,11–0,18 *mg/l* ohne Folgen 6 h ertragbar.

Meist ermöglicht der in sehr großer Verdünnung (0,002 *mg/l*) bereits wahrnehmbare Geruch, sich vor Vergiftungen zu schützen. Es ist aber zu beachten, daß leicht eine Gewöhnung an den Geruch (nicht an das Gift!) erfolgt und stärkere Konzentrationen (0,28–0,4 *mg/l*) nicht mehr so unangenehm wirken. Akute Vergiftungen kommen fast nur in chemischen Laboratorien und Fabriken vor. Gegenmittel: Frische Luft, künstliche Atmung, Excitanzien, wie Campher, Cardiazol u. a. Bei Augenbeschädigungen: dunkles Zimmer, feuchte und warme Umschläge mit Borwasser, Einträufeln von Novocain mit Suprarenin, keine Adstringenzien! (FLURY und ZERNIK, l. c.; s. auch Bd. **V**, 737).

Mischvergiftungen, bei denen der Schwefelwasserstoff die wesentliche Rolle spielt, kommen in der Praxis häufig vor durch Gase von Kloaken, Latrinen, Mistgruben und Lohgruben der Gerberei. Derartige Gase enthalten neben Kohlendioxyd und Ammoniak 2,5–8% Schwefelwasserstoff, die der Lohgruben sogar bis 13%. Auch beim Granulieren von Hochofenschlacke, Abziehen von Schwefelquellen, bei der Fabrikation von Ultramarin, LEBLANC-Soda, Schwefelphosphorverbindungen, Schwefelfarbstoffen, Schwefelmetallen sowie von Viscose-Kunstseide entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der zu Vergiftungen führen kann.

Vorkommen: Schwefelwasserstoff findet sich in vulkanischen Gasausströmungen und in zahlreichen Quellen, die als Schwefelwasser Heilmittel gegen Hautkrankheiten darstellen, so in Aachen, Heilbrunn, Tölz, Leopoldshall, Aschersleben, Lauterbad, Monmorency, Bagnères, ferner Landeck, Schwalbach, Homburg, Neudorf. Man nimmt an, daß das Gas durch Reduktion von Gips zu Calciumsulfid und Zersetzung des letzteren durch Kohlendioxyd: $CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$ entstanden ist. Nach anderer Ansicht ist die Reduktion auf Bakterienwirkung zurückzuführen, während nach den Untersuchungen von WINOGRADSKY erst die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff die notwendige Existenzbedingung für diese sog. Thiobakterien schafft. Jedenfalls entsteht Schwefelwasserstoff überall, wo schwefelhaltige organische Verbindungen pflanzlicher oder tierischer Herkunft der Fäulnis bei Luftabschluß oder ungenügendem Luftzutritt ausgesetzt sind. Daher erklärt sich das Vorkommen des Gases in faulen Eiern, Kloaken, Aborten, Mist- und Lohgruben sowie im menschlichen Darm. Schwefelwasserstoff findet sich auch in Erdölen.

Bildung. Schwefelwasserstoff bildet sich aus den Elementen bei andauerndem Erhitzen auf etwa 300–350°, schneller beim Überleiten von Schwefeldampf und Wasserstoff über poröse Stoffe, wie Bimsstein, Kieselgur u. s. w. Bei höheren Temperaturen findet umgekehrt wieder ein Zerfall des H_2S statt. Aus den Sulfiden erhält man das Gas in bequemster Weise durch Einwirkung von Säure: $FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S$. Manche Sulfide entwickeln schon mit Wasser Schwefelwasserstoff, z. B. Aluminiumsulfid und Magnesiumsulfid, ferner einige Schwefelverbindungen des Phosphors und Bors. Aus den Lösungen der Erdalkalisulfide wird Schwefelwasserstoff durch CO_2 ausgetrieben, ebenso durch Magnesiumchlorid. Schwefelwasserstoff ist das Endprodukt bei der Reduktion von Schwefelverbindungen mit Wasserstoff. So entsteht H_2S durch Reduktion von SO_2, das man mit Wasserdampf zusammen über glühenden Koks leitet: $SO_2 + H_2O + 2\,C = H_2S + CO + CO_2$. Diese Reaktion liegt vielen Vorschlägen zur Gewinnung von Schwefel aus sulfidischen Erzen oder SO_2-haltigen Röstgasen zugrunde (Bd. **IX**, 219). Beim Erhitzen von Schwefel mit organischen,

wasserstoffreichen Substanzen, wie Paraffin, Naphthalin, Anilin, Phenol, Glycerin u. a., entsteht ebenfalls H_2S.

Wie bereits im Kapitel Schwefel (Bd. **IX**, 208) beschrieben, wird ein wesentlicher Teil des Schwefelgehaltes der Kohlen bei der Verkokung oder Verschwelung als Schwefelwasserstoff erhalten. Die Menge ist weitgehend abhängig von der Kohlenart und der Temperatur der Verkokung; im allgemeinen gehen 30—50 % des *S*-Gehaltes der Kohle in H_2S über. Bei der Verkokung von Steinkohle beginnt die H_2S-Entwicklung bei etwa 300° und hält bis zu den höchsten Temperaturen (1100—1200°) an (s. FOERSTER und GEISSLER, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 193 [1922]; GRÜNERT, *Journ. prakt. Chem.* **122**, 1120 [1929]; G. MANECKE, *Stahl u. Eisen* **51**, 133 [1931]). Über die Entfernung des H_2S aus den Gasen s. Schwefel (Bd. **IX**, 208), ferner Leuchtgas (Bd. **VII**, 335), Kokerei (Bd. **VI**, 701), Ammonsulfat (Bd. **I**, 448).

Darstellung. Zur praktischen Darstellung des reinen Gases wird meist die angegebene Bildungsweise aus Sulfiden und Säure benutzt. Das zweckmäßigste und billigste Ausgangsmaterial ist hierbei das technisch gewonnene Schwefeleisen. Der aus ihm mit Salzsäure (1 *Vol. konz.* Säure und 1 *Vol.* Wasser) erzeugte Schwefelwasserstoff enthält stets Wasserstoff, welcher aus dem nicht zur Reaktion gekommenen Eisen im Schwefeleisen stammt. Er stört in den meisten Fällen nicht. Von den anderen Verunreinigungen ist am bemerkenswertesten Arsenwasserstoff, der in der Regel aus der Säure stammt. Durch Verwendung von synthetischer Salzsäure, die heute leicht zu beschaffen ist, läßt sich ein praktisch *As*-freies Gas erhalten, das auch zu den meisten analytischen Zwecken benutzt werden kann.

Für gewisse forensische Zwecke stören auch die geringen Spuren Arsenwasserstoff, die aus dem Schwefeleisen herrühren. Um sie zu entfernen, genügt Waschen des Gases mit warmer Salzsäure nicht; besser ist Überleiten des Gases über auf 300—400° erhitztes Kaliumsulfid, wobei der Arsenwasserstoff als Thioarseniat gebunden wird (V. D. PFORDTEN, *B.* **17**, 2897 [1884]). Am wirksamsten ist langsames Überleiten des gut getrockneten Gases über festes Jod und Auswaschen des gebildeten Arsenjodürs und Jodwasserstoffs mit Wasser (O. JAKOBSON, *B.* **20**, 1999 [1887]). Geringe Mengen Sauerstoff können mit Chromochlorid absorbiert werden, das auch bei der Analyse von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen zur Absorption des Sauerstoffs benutzt werden muß, da alle anderen Sauerstoff absorbierenden Stoffe gleichzeitig Schwefelwasserstoff absorbieren. Salzsäure und Kohlensäure werden durch Waschen mit *konz.* Kaliumhydrosulfidlösung zurückgehalten. Das Trocknen geschieht mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd. *Konz.* Schwefelsäure ist nicht brauchbar, da sie zum Teil zu SO_2 reduziert wird. Reinen arsen- und wasserstofffreien Schwefelwasserstoff erhält man ferner aus Antimontrisulfid Sb_2S_3 durch Erwärmen mit reiner *konz.* Salzsäure oder aus Calcium- und Bariumsulfid oder aus Natriumsulfid. Aus Calciumsulfid kann man mit Gips und wenig Wasser leicht Würfel formen, die die Verwendung im KIPPschen Apparat ermöglichen. Nach DIVERS und SHIMITZU (*Journ. chem. Soc. London* **45**, 699 [1884]) kann man einen regelmäßigen Strom von reinem Schwefelwasserstoff erhalten durch Erhitzen einer Lösung von $Mg(SH)_2$ auf 60—70°, die man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Magnesia- (MgO) Suspension hergestellt hat.

Zur Entwicklung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff bedient man sich des bekannten KIPPschen Apparates. Da dieser nur eine sehr beschränkte Leistung hat und das oftmalige Neufüllen infolge des hierbei frei werdenden giftigen und widerlich riechenden Gases unangenehm ist, werden in großen Laboratorien meist besondere Konstruktionen benutzt, bei denen üblicherweise getrennte Gefäße für Schwefeleisen und Säure vorhanden sind. Oft wird noch ein größeres Gefäß als Druckausgleich in die Gasleitung geschaltet. In Laboratorien mit zentraler Schwefelwasserstoffanlage erfolgt die Verteilung des Gases durch Blei- oder Glasleitungen. Nachteil aller Konstruktionen sind die Druckschwankungen und die Nachentwicklung von Gas. Es werden heute noch jedes Jahr viele Vorschläge zur Konstruktion von Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparaten gemacht, ohne daß einer bisher allen Ansprüchen genügte. Flüssiger Schwefelwasserstoff ist nicht im Handel, weil es, besonders für die Ventile, kein geeignetes Material gibt, das seiner korrodierenden Wirkung widersteht.

Zur Herstellung größerer Mengen H_2S in chemischen Betrieben finden besondere Entwickler aus verbleiten Eisengefäßen oder am besten aus Steinzeug Verwendung, wie sie von den Steinzeugfabriken für die verschiedensten Leistungen

hergestellt werden. Abb. 211 zeigt einen Gasentwickler nach BRACKELSBERG der *D. T. S.*, *D. R. P.* 404637 und 405310. Er wird mit *FeS* und *HCl* beschickt. *W* ist ein Wasserverschluß, *S* die Säure. Der größte Typ faßt 50 *kg FeS* und entwickelt rund 12500 *l* H_2S. Ein von den WESTDEUTSCHEN STEINZEUGWERKEN vertriebener Entwickler nach v. SCHÜTZ arbeitet mit Na_2S und H_2SO_4. Es soll hierdurch die Bildung von schlecht zu entfernenden Rückständen vermieden werden (*Chem.-Ztg.* **54**, 744 [1930]).

Wie schon erwähnt, wird aus Calcium- und Bariumsulfidlösung durch CO_2 reiner Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Reaktion fand lange Zeit praktische Anwendung bei dem Verfahren von CHANCE und CLAUS zur Aufarbeitung der Rückstände des LEBLANC-Sodaprozesses (vgl. Bd. **VIII**, 14). Der erhaltene H_2S wurde im CLAUS-Ofen zu Schwefel (Bd. **IX**, 221) oder zu SO_2 verbrannt. Das SO_2 wurde auf H_2SO_4 verarbeitet. Mit der Verdrängung des LEBLANC-Prozesses durch den SOLVAY-Prozeß wurde das Verfahren bedeutungslos. Ein ähnliches Verfahren wird aber heute noch im Zusammenhang mit der Herstellung von $BaCO_3$ aus Schwerspat ausgeübt. Bei der KALICHEMIE, Hönningen, die nach diesem Verfahren arbeitet, wird das durch Reduktion von Schwerspat erhaltene BaS mit natürlich vorkommender Kohlensäure zersetzt: $BaS + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2S$ (Bd **II**, 105). An Stelle von Kohlendioxyd kann auch Magnesiumchlorid zum Austreiben von H_2S aus Calcium- und Bariumsulfidlösung dienen.

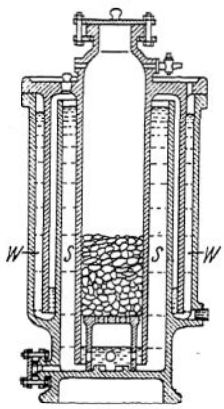


Abb. 211. Schwefelwasserstoffentwickler nach BRACKELSBERG der *D. T. S.*

Auch aus Natriumsulfid kann man mittels Kohlendioxyds Schwefelwasserstoff erhalten: $Na_2S + 2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + H_2S$. Das entstandene Natriumbicarbonat wird mit Natriumsulfid gemischt und das Gemenge mit Wasserdampf behandelt. Es gibt hierbei Soda und reinen Schwefelwasserstoff: $Na_2S + 2\,NaHCO_3 = 2\,Na_2CO_3 + H_2S$ (VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim, *D. R. P.* 194994). Dieses Verfahren, das die Gewinnung von Soda erstrebte, hat keine technische Bedeutung erlangt (Bd. **VIII**, 41).

Über die Umsetzung von SO_2 mit Kohle und Wasserdampf zu H_2S s. Bd. **VII**, 194. Der so gewonnene H_2S sollte zum Fällen von Kupferlaugen dienen, doch hat sich die Sulfidfällung gegenüber der Zementation mit Eisen nicht durchsetzen können.

Verwendung. Bekannt ist der Gebrauch des Gases in der qualitativen und quantitativen Analyse. Hier wird das Gas als solches oder in Form von Schwefelwasserstoffwasser benutzt. Letzteres muß aus luftfreiem, destilliertem Wasser hergestellt sein. Es soll völlig mit Gas gesättigt sein und muß vor Zutritt von Luft geschützt werden, um Oxydation unter Abscheidung von Schwefel zu vermeiden. Durch Sättigen von 3 Tl. Ammoniak (0,96) mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von 2 Tl. desselben Ammoniaks erhält man eine Lösung von Ammonsulfid $(NH_4)_2S$, gleichfalls als Reagens viel gebraucht. Gelbes Schwefelammon, Ammondisulfid $(NH_4)_2S_2$ enthaltend, entsteht durch Auflösung von etwas Schwefel in der Monosulfidlösung.

Die technische Verwendung des Schwefelwasserstoffs ist beschränkt. In der Hauptsache dient er als Hilfsstoff, z. B. bei der Herstellung verschiedener reiner Salze zum Ausfällen der Schwermetalle, ebenso zum Herstellen einiger Metallsulfide, z. B. Antimonpentasulfid (Bd. **I**, 546). Wichtig ist ferner die Verwendung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak zur Reduktion organischer Nitroverbindungen und zur Herstellung von Hydrazobenzol aus Azobenzol (Bd. **II**, 21). Er wird hierzu meist in Form seines Natriumsalzes (Natriumsulfid) gebraucht. Schließlich sei auf die Darstellung von Thioharnstoff aus Cyanamid durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff hingewiesen (Bd. **III**, 33; **VI**, 117). Die Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Schwefelwasserstoff zu Schwefel wurde sehr oft vorgeschlagen, um entweder SO_2 aus Röstgasen oder H_2S aus den Gasen der Kohlendestillation zu entfernen. Die Verfahren sind im Kapitel Schwefel (Bd. **IX**, 208) ausführlich beschrieben. Große praktische Bedeutung haben sie nicht erlangt. Die genannte Reaktion kann auch zur Herstellung von fein verteiltem Schwefel dienen, der zur Bekämpfung von Schädlingen geeignet ist. Ebenso kann nach diesem Verfahren kolloidaler Schwefel gewonnen werden (SVEN ODEN, *Chem. Ztrlbl.* **1913**, II, 654), der als Sulfoid (*D. R. P.* 245621) in den Handel kommt.

Analytisches. Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff dient außer seinem charakteristischen Geruch die Schwärzung von feuchtem Bleipapier, das man zweckmäßig mit etwas Ammoniak betupft.

Man kann mit dieser Reaktion z. B. noch 1 Tl. des Gases in 10 000 000 Tl. Leuchtgas nachweisen (Bd. **VII**, 350). Soll eine Spur Alkalisulfid neben Alkalihydroxyd oder -carbonat nachgewiesen werden, so mischt man der Lösung der Probe etwas Alkaliplumbit zu, erhalten durch Auflösen von Bleiacetat in überschüssiger Natronlauge. Mercurichlorid gibt mit wenig Schwefelwasserstoff in stark salzsaurer Lösung eine citronengelbe Trübung oder Fällung; sehr empfindliche Reaktion (E. TIEDE und F. FISCHER, *B.* **44**, 1711 [1911]). Cadmiumacetat, in Ammoniak gelöst, gibt mit Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid; noch 0,0002 *g* in 100 cm^3 Flüssigkeit erkennbar (S. HILPERT, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, II, 543). Blankes Silber wird durch das Gas unter Bildung von Silbersulfid geschwärzt. Versetzt man eine Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid enthaltende Flüssigkeit mit etwas Natriumhydroxyd und Nitroprussidnatrium, so entsteht eine rotviolette Färbung. Mit ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung getränktes Papier eignet sich sehr gut zum Nachweis von Schwefelwasserstoff in anderen Gasen. Es entsteht hierbei aus dem $[Fe(CN)_5NO]Na_2 + 2\,H_2O$ eine Schwefelstickoxydverbindung der Formel $[Fe(CN)_5NOS]Na_4$. Geringste Spuren des Gases werden schließlich durch die Methylenblaureaktion nachgewiesen (E. FISCHER, *B.* **16**, 2234 [1883]). Man versetzt die Lösung mit $^1/_{20}$ *Vol.* Salzsäure und einigen Körnchen Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat, sodann mit 1–2 Tropfen Eisenchlorid. Die Flüssigkeit wird intensiv blau. Noch 0,0000182 *g* Schwefelwasserstoff in 1 *l* sind erkennbar. Andere Reaktionen beruhen auf der Verbrennung des Gases zu Schwefeldioxyd und dessen Nachweis.

Quantitative Bestimmung. Die üblichste Methode ist die jodomerische: $H_2S + 2J = 2HJ + S$. Man arbeitet zweckmäßig mit überschüssiger Jodlösung und titriert ihren Überschuß mit Thiosulfat zurück (LUNGE, *Ztschr. angew. Chem.* **3**, 573 [1890]; O. BRUNCK, *Ztschr. analyt. Chem.* **45**, 54 [1906]). Zur bequemen Ausführung der Bestimmung hat man zahlreiche Apparate ersonnen (s. z. B. CZAKO, a. a. O.; ferner G. B. FRANKFORTER, *Journ. engin. Chem.* **6**, 675 [1914]). Ein anderes Verfahren beruht auf der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure mittels Broms: $H_2S + 4\,Br_2 + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 8\,HBr$, wobei man entweder das überschüssige Brom zurücktitriert (E. P. TREADWELL und C. MAYR, *Ztschr. anorgan. Chem.* **92**, 127 [1915]) oder die entstandene Säure mit $^n/_{10}$-Boraxlösung gegen Phenolphthalein titriert (L. W. WINKLER, *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 283 [1916]). Potentiometrische Titration s. BERL-LUNGE, VIII. Aufl. I, 500.

Hat man Schwefelwasserstoff neben Schwefeldioxyd zu bestimmen, wie z. B. in den Austrittsgasen, die den CLAUS-Ofen bei der Schwefelgewinnung aus Schwefelwasserstoff verlassen, so läßt man das Gasgemisch titrierte Jodlösung durchstreichen und findet durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Jods den Gesamtschwefel. Es werden für 1 Atom Schwefel 2 Atome Jod verbraucht: $H_2S + 2J = 2HJ + S$ und $SO_2 + 2J + 2\,H_2O = 2HJ + H_2SO_4$. Nach letzterer Reaktion entsteht also neben Jodwasserstoff auch Schwefelsäure. Titriert man also die Gesamtsäuren und zieht den dem Jod entsprechenden Betrag ab, so zeigt der Überschuß die Menge des vorhanden gewesenen Schwefeldioxyds an (G. LUNGE, *Ztschr. angew. Chem.* **3**, 573 [1890]; *Lunge-Berl* **1**, 528).

Im Abwasser bestimmt man Schwefelwasserstoff am besten colorimetrisch durch Färbung alkalischer Bleilösung sowie mittels der Methylenblau- oder Nitroprussidnatriumreaktion, indem man eine durch bekannte Mengen Schwefelwasserstoff erhaltene Farbskala zum Vergleich benutzt (*Lunge-Berl* **2**, 284, 328). *E. Thieler.*

Schweflige Säure s. Schwefeldioxyd, Bd. **IX**, 232.

Schweinfurtergrün s. Arsen, Bd. **I**, 588.

Schweißen s. Aluminothermie, Bd. **I**, 325; Autogene Metallbearbeitung, Bd. **II**, 1; Eisen, Bd. **IV**, 155.

Schwelgas s. Braunkohlenschwelerei, Bd. **II**, 602; Kraftgas, Bd. **VI**, 807.

Schwerspat s. Bariumverbindungen, Bd. **II**, 117, und **V**, 79.

Schwimmaufbereitung s. Bd. **I**, 793.

Scillaren (SANDOZ & Co., Nürnberg) ist wirksames Glucosid der Meerzwiebel (Bulbus Scillae) in reiner krystallisierter Form, hergestellt aus der Droge nach *D. R. P.* 446 782 durch Extraktion mit Alkohol. Die Extrakte werden zur Abscheidung von Begleitstoffen mit gerbstoffällenden Mitteln behandelt; sodann wird durch Verteilung zwischen wässeriger Lösung und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel das Glucosid in sehr hochprozentiger Form in das organische Lösungsmittel übergeführt. Anwendung als Herztonicum. Tropfen, Ampullen, Suppositorien und Tabletten.

Scillikardin (DR. DEGEN & KUTH, Düren), Meerzwiebelpräparat. *Dohrn.*

Scopolamin s. Solanaceenalkaloide, Bd. **I**, 224, und **IX**, 527.

Sebacinsäure, Octan-1,8-dicarbonsäure, $HCO_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$, federartige Krystalle. *Schmelzp.* 133°; Kp_{100} 294,5°, Kp_{10} 232°; löst sich bei 15° in 1000 Tl., bei 100° in 50 Tl. H_2O. Alkali- und Magnesiumsalze sind in Wasser leicht löslich.

Zur Darstellung wird die Kaliseife aus Ricinusöl mit Ätzkali destilliert (WITT, *B.* 7, 220; BÖTKER, *B.* 39, 2765; GRÜN und WIRTH, *B.* 55, 2214), wobei Caprylalkohol (Bd. III, 87, und Bd. VIII, 788) übergeht. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung die Sebacinsäure mit Salzsäure ausgefällt.

Der Dimethylester, Tafeln, *Schmelzp.* 38°, und der Diäthylester, flüssig, *Kp* 307–308°, finden als Fixateure (Bd. VIII, 788) in der Parfümerie Verwendung. *Ullmann.*

Secacornin, Mutterkornpräparate, s. Bd. VII, 749.

Secalan, Secale cornutum, Secalysat, s. Bd. VII, 749.

Sedobrol (CHEMISCHE WERKE, Grenzach) sind Suppenwürfel zu 2 *g* mit 1,1 *g* Bromnatrium, etwas Chlornatrium, pflanzlichen Extraktivstoffen und Fett. Anwendung als Sedativum bei Bromkuren.

Sedormid (HOFMANN-LA ROCHE, Basel), Allylisopropylacetylharnstoff. Nach *D. R. P.* 459 903 wird Allylisopropylbarbitursäure mit 5%igem Ammoniak auf dem Wasserbade mehrere Tage erhitzt, wobei sich der Harnstoff allmählich abscheidet. Weißes, schwer lösliches Pulver, *Schmelzp.* 194°. Anwendung als Schlafmittel. Tabletten zu 0,25 *g*. *Dohrn.*

Segerkegel s. Tonwaren.

Seide ist der sehr widerstandsfähige Faden, mit dem sich gewisse Raupen einspinnen, bevor sie sich in eine Puppe, d. h. die Übergangsform zum Schmetterling, verwandeln. Die anfangs klebrige Ausscheidung der Raupe erhärtet an der Luft und schließt sich zu einer Hülle, dem Kokon, zusammen, der die Puppe gegen Witterungseinflüsse und gegen Feinde schützt. Läßt sich der Faden nach Entfernung des äußeren wirren Geflocks als ganzer fortlaufend aus dem Kokon wieder abhaspeln, so spricht man von „echter" oder auch Maulbeerseide, weil sie von dem Maulbeerspinner erzeugt wird; hat aber die Raupe beim Spinnen öfter abgesetzt, so daß der Faden nicht wieder abgewickelt werden kann, sondern der ganze Kokon erst mechanisch zerfasert werden muß, um ähnlich wie z. B. lose Baumwolle auf Maschinen versponnen zu werden, so bezeichnet man solche Seide als „wilde", weil solche Spinner nicht gezüchtet werden, sondern wild leben und höchstens durch Anpflanzen ihrer Nahrungspflanzen und Schutz vor Feinden gefördert werden. Die echte Seide wird allein von dem Maulbeerspinner, Bombyx mori, erzeugt. Seine Heimat ist Ostasien. Der Name Seide stammt vom chinesischen Si.

Schon vor 3000 v. Chr. bereiteten die Chinesen Angelschnüre und Saiten für Musikinstrumente, indem sie aus den Spinndrüsen der Raupe Fäden ausdrückten und auszogen. 2698 v. Chr. soll die Kaiserin SI-LUNG-SHI das Abwinden und Verweben des Fadens erfunden haben. 552 sollen 2 persische Mönche in hohlen Stöcken Seidenraupeneier aus Ostasien dem Kaiser JUSTINIAN nach Byzanz gebracht haben. Damit begann die Seidenraupenzucht in Europa, wo sie sich namentlich in den Mittelmeerländern ausbreitete.

Die Maulbeerseide. Die Zucht des Seidenspinners hängt wesentlich ab von dem durch Klima und Bodenbeschaffenheit bedingten Gedeihen des Maulbeerbaums, Morus alba, dessen Blätter der Raupe als Nahrung dienen. Versuche, den Spinner an andere Nahrung, z. B. Schwarzwurzel, zu gewöhnen, sind nach anfänglichen Erfolgen immer wieder gescheitert. Die Maulbeerbäume werden aus Schößlingen gezogen, die in Reihen gepflanzt sind. Vom 10. bis zum 20. Jahr ihres Wachstums liefern sie das reichlichste Futter. Nach WITT sind 1000 elfjährige Maulbeerbäume erforderlich, um die 458 *kg* Blätter zur Fütterung der 14 000 Raupen zu liefern, die $1^1/_2$–2 *kg* Seide erzeugen. Die Eier zur Aufzucht werden der Blutauffrischung wegen von den europäischen Züchtern meist aus Japan bezogen, da die dortigen Raupen weniger Krankheiten unterworfen sind. Frisch gelegt, sehen die Eier gelb, nach der Überwinterung blaugrau aus. 1400 Stück wiegen etwa 1 *g*. Bei allmählicher Temperatursteigerung, täglich um 2° bis auf 25°, schlüpfen die $2^1/_2$ *mm* langen, schwärzlich behaarten Räupchen aus. Dies geschieht in den sog. Bruträumen. Von da kommen die Räupchen mit den Maulbeerzweigen, auf denen sie sitzen, auf Hürdengestelle in die sog. Fütterungsräume der Raupereien oder Magnanerien. Hier

herrscht peinliche Reinlichkeit; der Chinese wäscht sich und kleidet sich um, bevor er die Rauperei betritt. Temperatur und Feuchtigkeit werden immer gleich gehalten. Die Raupen wachsen rasch, werden bis zu 8 *cm* lang, 5 *g* schwer, und sind dann weiß und unbehaart. Am 5., 10., 16. und 22. Tage häuten sie sich, wonach sie jedesmal auf frische Hürden gebracht werden. Zwischen dem 30. und 35. Tage verpuppen sie sich. Während des Wachstums erzeugen sie in 2 an der Unterseite ihres Körpers gelegenen Drüsen die später zur Seide erhärtende Spinnflüssigkeit. Die Raupe spinnt zunächst eine Art Hängematte (Bourre) als Unterlage für den Kokon, indem sie einige Zweige durch wirre Fäden verbindet. Dann spinnt sie in ununterbrochenen 8-förmigen Windungen den eigentlichen Kokon. Nach $3^1/_2$—4 Tagen ist sie fertig, häutet sich zum letztenmal und wird zur Puppe. Die besten männlichen und weiblichen Kokons — diese sind eiförmig, jene in der Mitte etwas eingeschnürt — werden für die Fortzucht ausgelesen, die übrigen an die Seidenhaspeleien abgeliefert. Nach etwa 20 Tagen, bei einer Temperatur von 19—20°, streift der Schmetterling die Puppenhülle ab, speichelt den Kokon so weit auf, daß er mit den Vorderfüßen die Fäden auseinanderschieben kann und kriecht aus. Nach wenigen Stunden vermag er zu fliegen und sich zu paaren. Darauf bringt man die Weibchen nach dem PASTEURschen Verfahren in einzelne Zellen aus Karton, wo sie nach etwa 10 h etwa 400 Eier legen und sterben. Ergibt der spätere mikroskopische Befund, daß das Weibchen krank war, so werden die von ihm stammenden Eier vernichtet, um so der Verbreitung der mannigfachen Krankheiten des Seidenspinners (Fleckkrankheit, Schlaf-, Kalk-, Fettsucht u. a.) vorzubeugen.

Zur Gewinnung der Seide werden die nicht zur Weiterzucht bestimmten Kokons entweder einige Stunden auf 75° erhitzt oder Wasserdämpfen ausgesetzt, um die Puppen zu töten. G. BERTRAND (*Chem. Ztrbl.* **1924**, II, 774; **1926**, II, 132) schlägt hierfür Chlorpikrin vor. Das Verfahren mit Wasserdampf ist zwar kürzer, erfordert aber die sofortige Weiterverarbeitung, um Schimmelbildung zu verhüten. Zum Abhaspeln werden die Kokons kurze Zeit in siedendem Wasser erweicht und zu je 4—18 in ein Becken mit Wasser von 28° übergeführt. Die Anzahl hängt von der gewünschten Dicke des Rohseidenfadens ab. Durch Quirlen der Kokons mit einem Reisigbesen findet die Arbeiterin leicht den Anfang des Fadens; sie wirft ihn auf den Haspel und ersetzt ihn durch einen neuen, sobald er zu Ende geht oder abreißt. Der Haspel macht 800—900 Umdrehungen in der Minute; der Fadenführer bewegt sich hin und her. Dadurch wird bewirkt, daß wohl die einzelnen Kokonfäden beim gemeinsamen Auflaufen durch den erweichten Seidenleim miteinander verkleben, nicht aber die aus ihrer Vereinigung entstandenen Rohseidenfäden. Diese nennt man Grège; man erhält aus 100 *g* Kokon etwa 9 *g*, da der Kokon aus 14,8% Seide, 0,7% Seidenabfall, 16,8% trockener Puppe und 68,2% Wasser besteht. Organsin oder Kettseide erhält man durch scharfes, Tram oder Schußseide durch schwaches Verdrehen mehrerer Grègefäden.

Die bei der beschriebenen Gewinnung der Rohseide sich ergebenden Abfälle werden mit den nicht abhaspelbaren Kokons (z. B. fleckigen, Doppelkokons u. a.) wie Baumwolle und Wolle auf entsprechenden Maschinen zu sog. Schappe versponnen. Die Abfälle der Schappespinnerei werden dann abermals versponnen zu der noch geringerwertigen Bourette. Die Nummer der Schappe- und Bourettegarne entspricht derjenigen der Wollgarne; sie gibt an, wieviel *m* auf 1 *g* gehen. Der Titer der gehaspelten Seide dagegen in „deniers" gibt an, wieviel *g* 9000 *m* wiegen.

Eigenschaften. Physikalisch zeichnet sich die Seide durch ihren hohen Glanz und ihre Festigkeit aus. Man rechnet etwa 3 *g* Reißbelastung je denier. Hinzu kommt eine unvergleichliche Dehnbarkeit, nämlich 15—20%. Die Seide ist ein vorzüglicher Isolator für Wärme und Elektrizität. Als Eiweißkörper dreht sie polarisiertes Licht links. Unter dem Mikroskop erkennt man bei Rohseide noch den von den

beiden Spinndrüsen der Raupe gebildeten Doppelfaden, ferner die die innere Fibroinschicht umschließende Sericinhülle. Ist diese durch einen Entbastungsprozeß entfernt, so tritt der glatte Fibroinfaden zutage, der infolge seines geringeren Querschnitts (17–40 μ) mit mercerisierter Baumwolle nicht zu verwechseln ist. Das *spez. Gew.* ist gering, nur 1,442–1,32; für Fibroin — 1,32–1,37 — geringer als für Sericin.

Chemisch ist die Seide recht widerstandsfähig. Sie verträgt im reinen Zustande Temperaturen bis 170°. Auch Wasser wirkt im Gegensatz zu Wolle erst bei 180° auf sie. Außer dem bereits erwähnten Fibroin (72–76%) und Sericin (22–23%) enthält die Rohseide noch etwa 0,3–1,6% Mineralsalze und 1–3% Wachs und Fett. Das Fibroin selbst enthält als Durchschnitt aus verschiedenen Analysen 48,5% *C*, 6,4% *H*, 18,4% *N* und 26,7% *O*. Im Gegensatz zum Fibroin ist das Sericin in Alkalien, sogar schon in Seifenlösungen, in der Hitze sehr leicht löslich. Man macht davon beim Entbasten der Seide in der Technik Gebrauch (Bd. **IV**, 336). Das Fibroin gibt die bekannten Reaktionen der Eiweißkörper, insbesondere die Biuretreaktion. Durch Hydrolyse wird das Fibroin der Seide ebenso wie das Keratin der Wolle (s. d.) zu Aminosäuren abgebaut. Seide löst sich in Kupferoxydammoniak langsamer als Baumwolle. *Konz.* Säuren lösen sie schon in der Kälte, u. zw. Salz- und Schwefelsäure unter gleichzeitiger Braun- bis Violett-, Salpetersäure unter Gelbfärbung. Alkalien greifen die Seide besonders in der Hitze an, aber langsamer als Wolle. Ammoniak ist so gut wie unschädlich. Gegen Reduktionsmittel und schwache Oxydationsmittel ist Seide vollständig unempfindlich; sie kann daher auf diesem Wege gebleicht werden. Unterchlorigsaure Salze aber und starke Oxydationsmittel wie *konz.* Chromsäure und Permanganatlösungen zerstören sie. Gerbstoffe und Metallsalze wie Zinnchlorid zieht sie begierig an. Darauf beruht die technisch ausgeübte Seidenbeschwerung. Die Seide ist sehr hygroskopisch. Sie kann bis 30% Feuchtigkeit aufnehmen, ohne sich feucht anzufühlen. Im Handel wird sie daher „konditioniert", d. h. durch Trocknen bei 140° wird das Trocken- und durch Hinzurechnen von 11% das Handelsgewicht ermittelt.

Die Seide ist gegen Licht empfindlich (E. RISTENPART, *Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 18; P. HEERMANN und H. SOMMER, *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1925**, 161; *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1927**, 465). Nach dem *D. R. P.* 446 484 der Färberei- und Appreturgesellschaft vorm. A. CLAVEL & FRITZ LINDEMEYER A. G. schützt die Nachbehandlung mit schwachen Alkalien (NH_3, Na_3PO_4) gegen das Licht.

Wirtschaftliches. Nach LEY-RÄMISCH, S. 491, betrug die Welterzeugung von Rohseide 1871–1927 in *t*:

	1871–1875	1909–1913	1924	1926	1927
Frankreich	658	450	335	240	295
Italien	2 880	3 867	5 255	3 855	4 450
Spanien	138	83	95	85	80
Österreich-Ungarn		344			
Österreich, Ungarn, Tschechoslowakei, Jugoslawien, Rumänien, Bulgarien u. s. w.		178	260	300	
Griechenland	157	375	280	225	
Anatolien (Brussa)	125	1129	360	335	
Syrien und Cypern	137				
Kaukasus, Turkestan, Persien	257	996	195	210	
China (Shanghai)	2 996	8 039	7 715	5 545	5 550
„ (Kanton)	945			3 200	2 640
Japan	691	7 933	24 525	30 025	32 100
Indien	562			55	75
Indochina		203	80	65	60
	9 546	23 597	39 100	44 140	46 350

Der Wert der Welterzeugung 1912/13 an Rohseide berechnete sich nach KERTESZ, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1917**, 14, auf etwa 1073 Million. M. Dazu kam aber noch die aus den Ausschußkokons und Abfällen gewonnene Schappe und Bourette, nämlich etwa 20 273 *t* — $^3/_4$ Schappe und

¼ Bourette – im Wert von 243 Million. M. Diesen Zahlen liegt die Annahme zugrunde, daß der Ertrag an Schappe und Bourette aus den ganzen Kokons 60% desjenigen an Grège ist.

Entschälen, Bleichen und Beschweren der Seide. Das Sericin umhüllt den glatten, glänzenden Fibroinfaden und erteilt der Seide ein rauhes, hartes, sprödes Gefüge und glanzloses Aussehen. Nur selten verarbeitet man daher Rohseide mitsamt ihrem Bast, sog. „harte Seide" („Ecru"), fast immer wird vollständig entschält („Cuiteseide"), manchmal auch nur zum Teil entbastet, um dem Faden mehr Fülle zu belassen („Souple"). Wird vollkommen entschält, so wird gleichzeitig der natürliche Farbstoff heruntergezogen, und ein weiteres Bleichen des an sich weißen Fibroins ist überflüssig. Souple dagegen, besonders mit gelbem Bast, erfordert ein besonderes Bleichverfahren. Der beim Entbasten entstehende Gewichtsverlust hat die ersten Versuche veranlaßt, das Mindergewicht durch Beschweren wieder auszugleichen. Später ist man weit über dieses Ziel hinausgegangen und hat aus der Seidenbeschwerung ein umfassendes Gewerbe gemacht, das mit Faserveredlung nicht mehr viel gemein hat. Auch einige wilde Seiden, besonders der Tussahklasse, und ebenso die stärker verunreinigten, aus Abfällen versponnenen Seiden – Schappe, Florette, Bourrette – bedürfen einer wirksameren Reinigung und Bleiche.

A. Entbasten. Der Seidenbast, der bereits in kochendem Wasser sich allmählich löst, wird von starker Seifenlösung – 30–40% vom Gewicht der Rohseide, bei kleineren Partien 15–20 *g* in 1 *l* – nahe bei 100° leicht abgezogen. Das Fibroin wird in diesem Bade chemisch nicht angegriffen, ist aber infolge seines schlüpfrigen Zustands gegen mechanische Beschädigungen äußerst empfindlich.

Fehler, die bei der Gewinnung der Seide unterlaufen sind, können jetzt unliebsam in Erscheinung treten. Dahin gehören „fliegende Fäden" (Bava volante), d. s. zu lange freie Enden schlecht angeworfener Einzelfäden oder von schlechten Knoten (Nodi malfatti) herrührend. Ferner Schlingen, die dadurch entstanden sind, daß Teile des vor dem Abhaspeln ungleichmäßig aufgeweichten Kokons als solche unaufgelöst in den Grègefaden gelangen, u. zw. entweder als Einzelschlinge (Occhiello) oder als Klümpchen (Grummello) oder als größere Schlingen (Sfiloni) oder als Flocken (Arruffamenti).

Zu den genannten, bereits an der Rohseide sichtbaren Fehlern, die man auch unter dem Namen „Pelosität", „Düvet" zusammenfaßt, kommen noch die erst nach der Entbastung sich zeigenden „Seidenläuse" (Fiocchetti). Diese sind Fädchen, viel zarter und feiner als die Elementarfäden, an denen sie hängen, und sind von der wohl nicht ganz gesunden Raupe in die den eigentlichen Fibroinfaden umgebende Basthülle hineingesponnen worden. Diese „Sekundärfädchen" bestehen ebenfalls aus Fibroin, sie zerreißen aber infolge ihrer Zartheit leicht und verknäueln sich dann um den Hauptfaden. Infolge ihrer Feinheit nehmen sie nur wenig Farbstoff auf und sind daher besonders in der gefärbten Ware als hellgraue Flöckchen zu sehen (W. WAGNER, Neuere Untersuchungen über die Seidenflöckchen. Mitteilungen der Textilen Forschungsanstalt Krefeld 1925).

Das Vorhandensein dieser teils sichtbaren, teils unsichtbaren Fehler in der Rohseide zwingt zur äußersten Vorsicht beim Entbasten. Heftiges Hin- und Herbewegen ist zu vermeiden. Man hängt deshalb die Seide, die hauptsächlich in Strähnform entschält wird, auf Stöcken in das kochend heiße Seifenbad und schiebt die Stöcke während 20′ ganz allmählich, einen nach dem andern, vom einen Ende der Wanne beginnend, ein kleines Stückchen zum andern Ende hin weiter und ebenso wieder zurück, eine Arbeit, die man als „Durchsetzen" bezeichnet. Nachdem so der Bast von dem im Bad hängenden Teil des Strähnes heruntergelöst ist, wird umgezogen und mit der anderen Hälfte ebenso verfahren. Nach abermals 20′ zieht man noch einmal um, aber nur zur Hälfte. Nach wiederum 20′ stellt man auf ein lauwarmes Sodabad, dem noch ein oder 2 reine, weiche Wasser folgen, zum Ausspülen der letzten Seifenreste. Für Weiß bestimmte Seide erhält wohl im Anschluß an das erste noch ein zweites Seifenbad mit 20% Seife (sog. „Repassierbad"). Das den gelösten Bast enthaltende Seifenbad wird als „Bastseife" zum gleichmäßigen Färben der Seide den Bädern in der Färberei zugesetzt.

Seit einigen Jahren hat sich das Schaumabkochverfahren der GEBR. SCHMID, Basel (*D. R. P.* 179229, 196571, 207133; *Schw. P.* 73186; *Kunststoffe* **1916**, 315), gut eingeführt, da es die Faser sehr schont. Abb. 212 zeigt den zugehörigen Apparat von TILLMANN GERBER SÖHNE, Krefeld.

Die Haspel aus Aluminiumstangen werden, nachdem die darüber befindlichen Spritzrohre nach oben gedreht sind, schief gestellt und in dieser Lage mit den Seidensträhnen (etwa 30 *kg*) gleichmäßig behängt. Die Unterbändel hängen nach unten. Die 2–2½% Seife enthaltende Lösung steht nur 30 *cm* hoch und wird so vorsichtig erhitzt, daß der Schaum nur langsam steigt und die Strähne nicht in ihrer Lage verschiebt. Dann wird die Seifenlösung abgezogen, um nach jedesmaliger Verstärkung mit 7–8% frischer Seife vom Gewicht der Seide noch 3–4mal gebraucht und schließlich als Bastseife verwendet zu werden. Das Waschen der Seide kann gleich auf dem Apparat vorgenommen werden.

Nach dem *D. R. P.* 295 944 der Färberei- und Appreturgesellschaft vorm. A. CLAVEL & F. LINDENMEYER, Basel, läßt sich die Seide bereits bei 75–95° entbasten; der Schaum wird hier nicht durch Kochen, sondern durch Einblasen von Luft durch feinporige Körper (Röhren aus Ton) in die Seifenlösung gebildet. Nach dem *D. R. P.* 275 286 von CHR. RIS, Basel, wird die Schaumbildung bei Temperaturen unter 95° in geschlossenen Kesseln durch Evakuieren hervorgerufen.

Die im Schaum abgekochte Seide zeichnet sich vor der nach dem alten Verfahren entschälten dadurch aus, daß sie besseren Glanz und Griff, zudem weniger Gewichtsverlust hat und sich besser spulen läßt.

Seidengewebe werden in der Hauptsache nur in Form von Halbseide (seidene Kette und baumwollener oder wollener Einschlag) entbastet. Man verwendet dazu Breitabkochapparate ähnlich den Breitbleichapparaten für Baumwollgewebe. Zweckmäßig läßt man die Ware vorher auf einer Paddingmaschine bei starker Spannung 3mal durch kochendes Wasser laufen. Dadurch wird das Einlaufen der Seide und die Entstehung querlaufender Runzeln verhindert. Das Seifenbad ist ebenso zusammengesetzt wie zum Abkochen von Seidensträhn.

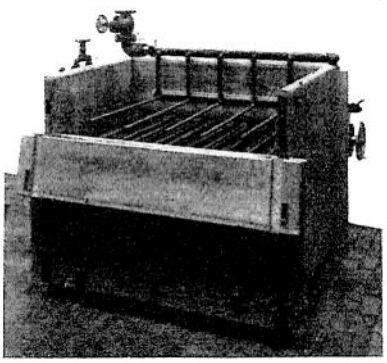


Abb. 212.
Apparat zum Entbasten von Seide im Schaum von TILLMANN GERBER SÖHNE, Krefeld.

Schappe wird mit 2–3% calc. Soda nahe bei Kochhitze 1 h behandelt und durch ein anschließendes, kochend heißes Bad mit 10–15% Seife fertig entbastet.

Souple, unvollständig entbastete Seide, wird in der Weise hergestellt, daß man der Rohseide durch nicht zu warme Seifen- und alkalische Bäder Schmutz und Fett entzieht und durch warme Säurebäder (schweflige und Schwefelsäure, Weinsäure) den Faden weich und geschmeidig macht. Ob dies genügend erreicht ist, erkennt man leicht, wenn man einige Fäden in Spannung über den Daumennagel hinwegzieht. So behandelter Souple hat einen Gewichtsverlust von nur etwa 3%. Durch das nachfolgende Färben zu weiß oder hellen Farben verliert er aber noch ungefähr 5%. Er ist nicht so glänzend wie Cuiteseide, dafür aber fester und voller. Souple in dunklen Farben wird während des Färbens und Beschwerens weich gemacht. Man behandelt ihn so lange auf einem heißen Gerbsäurebad — je nach der Farbe aus Gallusextrakt, Sumachextrakt, Catechu, Kastanienextrakt bereitet —, bis er genügend weich geworden ist. Steht zu befürchten, daß er im Lauf des langen Färbe- und Beschwerungsvorgangs zuviel Bast verlieren sollte, so kann man ihn nach dem *D. R. P.* 87288 von RIS-KUMMER durch eine etwa 3stündige Behandlung mit ¼–½% Formaldehyd gegen heiße, namentlich alkalische Bäder unempfindlich machen.

B. Bleichen. In den äußerst seltenen Fällen, in denen die entschälte Seide noch gebleicht werden soll, wendet man schweflige Säure und Wasserstoffsuperoxyd an (Bd. **II**, 482 und 485).

Schappe und andere Gespinstseiden müssen für Weiß und helle Farben unter allen Umständen gebleicht werden.

Nach dem Spülen wird in einem Wasserstoffsuperoxydbad gebleicht, das in folgender Weise bereitet wird:

58,5 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) werden in 1500 *l* Wasser gelöst und 45 *kg* Natriumsuperoxyd eingestreut (Bd. **II**, 481), wobei haarscharf auf den Neutralisationspunkt eingestellt wird. Nun setzt

man 15 *kg* Wasserglas zu, erwärmt auf 50° und legt das Bleichgut einige Stunden ein. Sollte das erzielte Weiß noch nicht befriedigen, so kann man die Temperatur von 10 zu 10° steigern, vorausgesetzt, daß das Bad richtig neutralisiert wurde. Darnach wird 2mal gespült, mit 5 *g* Marseiller Seife im *l* kochend geseift und unter Umständen noch in der Kammer geschwefelt oder mit Blankit nachbehandelt (*Färb. Ztg.* **1911**, 278; Bd. **II**, 486). Die beschriebenen Verfahren geben vorzügliche Ergebnisse.

Souple von weißer Rohseide wird noch in der Schwefelkammer, solcher von gelber Rohseide außerdem mit Nitrosylschwefelsäure oder einfacher mit Natriumnitrit und Schwefelsäure gebleicht. Die Ausführung im einzelnen möge an Hand der Vorschrift für die Herstellung eines weißen Organsinsouples aus gelber Seide veranschaulicht werden (*Färb. Ztg.* **1909**, 313):

1. Aufstellen auf 30% Seife, 35° warm, $1^1/_2{}^h$ umziehen, auswringen; 2. Einhängen in die Schwefelkammer über Nacht, 2mal in Wasser spülen; 3. 10% Ammoniak, 25° warm; 4. 40% Seife, 35° warm, nach 1^h zwischen Messingstäben ausquetschen; 5. salpetrige Säure aus 30 cm^3 Nitritlösung (34° *Bé*) und 125 cm^3 Schwefelsäure (66° *Bé*) sowie 35 cm^3 Salzsäure für 1 *kg* Seide. Man zieht etwa 7mal flott um und wirft zur richtigen Zeit auf, ehe das entstandene grünliche Weiß wieder in Gelb umzuschlagen droht; 6. wie 4, mit 10% Seife verstärkt, bei 30°; 7. wie 2; 8. Assouplieren mit Weinsäure bei 55°. Zur Titration von 100 cm^3 des Bades sollen 3–4 cm^3 *n*-Natronlauge verbraucht werden. 2mal in Wasser spülen; 9. wie 3; 10. wie 2.

C. Beschweren. Das Beschweren der Seide bezweckt nicht wie bei anderen Gespinstfasern eine Gewichtsvermehrung, sondern in erster Linie eine Volumzunahme des Fadens, die ihn in den Stand setzt, eine größere Fläche im Gewebe zu bedecken. Da aber Volumzunahme und Gewichtsvermehrung naturgemäß in einem gewissen Abhängigkeitsverhältnis zueinander stehen und letztere viel einfacher festzustellen ist, so benutzt man sie als Maß der ersteren.

Der Fabrikant schreibt also dem Färber eine gewisse Beschwerungshöhe vor, wobei er ihm einen Spielraum von 10% bei niederen und 20% bei höheren Beschwerungen läßt. Leider besteht daneben vielfach eine mündliche Übereinkunft, wonach diese Vorschrift unter allen Umständen zu überschreiten ist. Zudem läßt eine althergebrachte Berechnungsweise die Beschwerungshöhe viel niedriger erscheinen, als sie in Wirklichkeit ist. Sie wird nicht auf das Gewicht der tatsächlich vorhandenen Seide, sondern auf das der Rohseide, also einschließlich des gar nicht mehr vorhandenen Bastes bezogen. Das Gewicht der Rohseide bezeichnet man mit pari. Die aus 100 Tl. Rohseide nach dem Abkochen erhaltenen 75 Tl. bezeichnet man dementsprechend als 25% unter pari und, wenn sie mit 75 Tl. Beschwerung behaftet wurden, als 50% über pari beschwert.

Die Seide wird hauptsächlich im Strähn beschwert, seltener im Stück, da hier der eigentliche Zweck, die größere Raumerfüllung der beschwerten Fäden, besonders bei dichten Geweben nicht mehr recht zur Geltung kommen kann. Farbige Organsin wird bis 50–60, Tram bis 70–80, schwarze Organsin bis 140–150, Tram bis 180–200 vorgeschrieben. Ganz unerschwert bleibt heute wohl nur noch Seide für Schirm- und Fahnenstoffe, Stickereien und Effektfäden u. ä.

Natürlicherweise vermindern die in der stark aufgetriebenen Faser abgelagerten Fremdkörper den Zusammenhalt und die Festigkeit. Besonders am Licht werden beschwerte Seidenstoffe schnell morsch. MFISTER (*Chem.-Ztg.* **1905**, 723) und RISTENPART (*Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 18) lehnen eine chemische Zersetzung der Seide ab, da sie nach dem Abziehen der Beschwerung durch chemische Lösungsmittel wieder kräftig und haltbar ersteht. MEISTER schreibt der Umwandlung der kolloidalen Zinn-Siliciumverbindungen in Krystalloide, RISTENPART dem Übergang des Zinnoxyds in Metazinnsäure zerstörende Einflüsse zu. MEISTER hat auch zuerst im Jahre 1902 (*Ztschr. angew. Chem.* **1911**, 2392) in der Nachbehandlung beschwerter farbiger Seide mit Rhodansalzen ein Mittel angegeben, um die etwa seit 1898 gleich einer ansteckenden Krankheit auftretenden „roten Flecke“ wirksam zu bekämpfen. An diesen Stellen war die Seide vollständig morsch geworden. Da sich jedesmal Kochsalz nachweisen ließ, so lag der Schluß nahe, daß die Berührung mit schweißigen Händen die erste Ursache für die Zerstörung des Stoffes an den betreffenden Stellen gewesen war. Größere Sauberkeit in den Webereien und die erwähnte Nachbehandlung mit Schutzmitteln – heute verwendet man nach GIANOLI (*Färb. Ztg* **1907**, 257) 5–15 *g* Thioharnstoff in 1 *l* Avivage – sog. „Solidfärbung“, haben die gefürchtete Erscheinung heute fast vollständig verschwinden lassen.

Geschichte. Die Seidenbeschwerung ist nachweislich bereits im 17. Jahrhundert geübt worden (BRAUN, *Färb. Ztg.* **1904**, 1, und GNEHM, Zur Geschichte der Seidenbeschwerung, ebenda **1906**, 217). Anfänglich wendete man nur vegetabilische Mittel an, für helle Farben Zucker, für dunkle Gerbstoffe, diese allein oder in Verbindung mit Leim. Etwa 1884 tauchte Zinnchlorid ($SnCl_4$) als Beschwerungsmittel auf. Jedoch bald zeigte sich, daß die so behandelte Seide, besonders am Licht, morsch wurde. Dagegen schützte eine Nachbehandlung mit Gerbstoff, und so entstand die sog. „gemischte“ (zugleich mineralische und vegetabilische) Beschwerung. 1893 erfand die Krefelder Firma NEUHAUS NACHF. das Zinn-Phosphat-Silicatverfahren, das mit geringen Abänderungen sich bis heute bewährt hat. In theoretischer Hinsicht sind die Vorgänge bei der Seidenbeschwerung namentlich von HEERMANN (*Färb. Ztg.* **1903–1906**), GNEHM und seinen Mitarbeitern (ebenda **1906**, 217), RISTENPART (ebenda **1909**, 233), MEISTER, FEUBEL (*Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 897), FICHTER und MÜLLER (*Färb. Ztg.* **1915**, 253) und H. LEY (*Chem.-Ztg.* **1915**, 973 ff.) untersucht worden.

Ausführung s. Färberei, Bd. V, 63 ff.

Der Nachweis der Beschwerung ist für die mineralische Beschwerung leicht durch eine Veraschung zu führen. Die Gerbsäurebeschwerung verrät sich durch die Dunkelfärbung mit Eisen. Über den Nachweis von Catechu s. WEYRICH, *Färb. Ztg.* **1915**, 317.

Die Bestimmung der Höhe der Beschwerung kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Allgemein anwendbar ist die Stickstoffmethode nach KJELDAL (O. STEIGER und H. GRÜNBERG, Qualitativer und quantitativer Nachweis der Seidenchargen, Zürich 1897; GNEHM und DÜRSTELLER, *Färb. Ztg.* **1906**, 233). Gute Zahlen erhält man nach der Abziehmethode mit Fluorwasserstoffsäure (GNEHM und WEBER; MÜLLER und ZELL, *Färb. Ztg.* **1906**, 233 ff.) oder Salzsäure (RISTENPART, ebenda **1907**, 273; **1908**, 34; **1909**, 126). Die Aschenbestimmung gestattet namentlich an Hand von empirisch aufgestellten Tabellen einen ziemlich richtigen Schluß auf die Höhe der Beschwerung bei farbigen und weißen Seiden (s. auch W. WELTZIEN, Seide **1927**, 28). Weniger genau sind die rein physikalischen Methoden, die das Gewicht eines Meters Kokonfaden der zu untersuchenden Seide ermitteln und in Beziehung setzen zum Gewicht eines Meters Rohfaden, da letzteres je nach Seidengattung großen Schwankungen unterworfen ist (*Färb. Ztg.* **1907**, 298).

Die wilden Seiden. Die wilden Seiden treten in ihrer Bedeutung erheblich gegen die echten zurück. Die Welterzeugung an Tussah, die hauptsächlich in Betracht kommt, betrug 1912/13 nur 1000 *t* im Wert von 17 Millionen M. Die Tussah ist das Erzeugnis von Antheraea mylitta, die in Indien und Südchina verbreitet ist. Der Schmetterling ist, wie die übrigen zur Klasse der wilden Seidenspinner gehörigen, lebhaft gefärbt und gezeichnet. Er lebt 11 Tage. Nur das Männchen fliegt umher, während das Weibchen meist sitzen bleibt und 3 Tage nach dem Ausschlüpfen seine Eier ablegt. 12 Tage darauf kriechen die Räupchen aus. Sie nähren sich von verschiedenen einheimischen Pflanzen, gedeihen aber auch, wie europäische Zucht gelehrt hat, von Eichenblättern. Alle 5–8 Tage häuten sie sich. Am 40. bis 45. Tage, nachdem sie 13–14 *cm* lang und $2^1/_2$–3 *cm* dick geworden sind, spinnen sie ihren braungefärbten, eiförmigen Kokon, der mittels eines Stieles an einem Zweig aufgehängt ist. Dabei scheidet die Raupe zugleich aus ihrem After eine dickliche Masse von saurem harnsauren Natrium ab, die sie als Kitt in die Fugen des Kokons hineinstreicht. Daher ist ihr Kokon härter als der von Bombyx mori. 4–6 Wochen später schlüpft der Schmetterling aus. Die Gewinnung der Tussahseide ließe sich vielleicht ganz gut durch Abhaspeln bewirken, wenn man sich die Mühe nähme, die verkittende Substanz der Kokons vorher genügend durch alkalische Mittel aufzuweichen. Bis jetzt wird alle Tussah ähnlich wie Schappe gewonnen.

Physikalisch unterscheidet sich die Tussah von der echten Seide durch ihre braune Färbung, ihren geringeren Glanz und ihr mikroskopisches Bild. Sie besteht zwar auch aus 2 Einzelfäden, diese sind aber nicht von einer Bastschicht umhüllt, sondern ganz und gar und außerdem unregelmäßig von ihr durchdrungen. Eigentümlich ist ferner die große Dicke der Fäden — 40–70 μ — und eine durch das Zutagetreten von Fibrillen hervorgerufene Längsstreifung. Chemisch ist der Unterschied fast noch größer, indem die wilde Seide noch viel widerstandsfähiger ist. So vermag *konz.* Salzsäure Tussah erst bei längerem Kochen zu lösen. Selbst kochende Kalilauge wirkt kaum ein. Der Aschengehalt beträgt 5–6%.

Diese größere Dauerhaftigkeit, verbunden mit größerer Billigkeit infolge der einfachen Gewinnung und des geringen Bastverlustes, sichern der Tussah eine dauernde Verwendung. Für viele Zwecke, wie Plüsche, Samte, Teppiche, Besatzartikel, Stickereien, ist sie geradezu unersetzlich, da sie infolge ihrer ausgeprägten Fibrillenstruktur eine Steifigkeit und dabei doch genügende Elastizität besitzt, die der echten Seide nicht in dem Maße zu eigen ist.

Gebleicht wird die Tussah, nachdem sie mit einer Lösung von 10 *g* krystallisierter Soda in 1 *l* Wasser 1^h abgekocht, gespült und mit 2–3 *g* Salzsäure in 1 *l* lauwarm abgesäuert und wieder gespült wurde, in einem starken Wasserstoffsuperoxydbade, ähnlich wie Schappe (S. 360). Auch das Verfahren mit Bariumsuperoxyd (Bd. **II**, 481) wird angewendet.

Von anderen wilden Spinnern verdienen noch Erwähnung: Antheraea Yamamai, der japanische Eichenspinner, dessen Seide der echten Seide am ähnlichsten ist. Der Kokon ist regelmäßig gesponnen, abhaspelbar und von blaßgrüner Farbe. Antheraea Pernyi, der chinesische Eichenspinner, dessen Seide der Tussah sehr nahe steht, nur etwas feiner, brauner und glanzloser ist. Antheraea assama, der indische Mugaspinner, dessen Seide ebenfalls der Tussah nahesteht. Die Kokons sind

je nach Nahrung weiß oder blaßbraun. Die ganze Erzeugung wird in Indien verbraucht. Attacus ricini, der indische Ricinusspinner, der die Eriaseide liefert. Attacus atlas, in China heimisch und die Fagaraseide liefernd, ist der größte aller Schmetterlinge.

In den letzten Jahren vor dem Weltkrieg hat die afrikanische oder Nesterseide Aufsehen erregt. Sie stammt von Familienspinnern, deren Raupen zu Hunderten in Nestern leben, Gattung Anaphe, hauptsächlich A. infracta und A. venata. Die Nester sind 15–40 *cm* lang und 8–15 *cm* dick. Innerhalb einer noch von einem Fadengewirr umgebenen 1 *mm* starken braunen pergamentartigen Haut liegen die etwa 4 *cm* langen und etwa 8 *mm* dicken Einzelkokons. Ein Nest wiegt etwa 50 *g*. Die Kokonfäden sind bandförmig, 22–26 μ breit und 9–10 μ dick, also außerordentlich fein. Infolgedessen läßt sich die Anapheschappe bis zu 200er, ja 400er Garn ausspinnen, dagegen Tussah nur bis 160er (metrisch). Vorteilhaft ist ferner das geringe *spez. Gew.*, nur 1,282. Leider rufen die feinen Raupenhärchen, mit denen die Nester durchsetzt sind, leicht Entzündungen der Schleimhäute hervor, ein Übelstand, der der Gewinnung noch Schwierigkeiten entgegensetzt (Els. Textilblatt **1914**, 42).

Spinnenseide ist bis jetzt nur versuchsweise zur Erzeugung von Garnen und Geweben benutzt worden. E. FISCHER hat die Seide von Nephila madagascariensis, einer in den Wäldern Madagaskars lebenden und dort auch in kleinen Käfigen gehaltenen großen Spinne, untersucht und als dem Fibroin sehr nahe verwandt befunden. Die Spinnwarze der Nephila befindet sich an ihrem Hinterleib (*Färb. Ztg.* **1901**, 80; Prometheus **1917**, 554; Ztschr. ges. Textilind. **1918**, 189).

Muschel- oder Seeseide, Byssus, ist ebenfalls dem Fibroin sehr ähnlich und wird von Steckmuscheln (besonders Pinna nobilis und rudis) in Form eines vielfaserigen, langen Stranges erzeugt, mit Hilfe dessen sie sich an Felsen im Meer befestigen.

Die Fäden sind braun, von elliptischem Querschnitt und 3–6 *cm* lang und 10–100 μ dick. Sie werden meist ungefärbt zu Geldtäschchen, Wäschestücken u. dgl. verarbeitet, die aber infolge des seltenen Vorkommens sehr kostbar sind.

Literatur: Außer den unter Baumwolle (Bd. **II**, 148) bereits erwähnten Werken: H. LEY und E. RAEMISCH, Technologie und Wirtschaft der Seide. Berlin 1929. – H. TAMBOR, Seidenbau und Seidenindustrie in Italien. Berlin 1929. – DE GREIFF, Ein Beitrag zur Seidenbaufrage. Berlin 1929.

Ristenpart.

Seide, künstliche, s. Kunstseide, Bd. **VII**, 20.

Seidenfarbstoffe eignen sich wegen ihres klaren, feurigen Tones besonders zum Färben von Seide. Im Handel sind von der *I. G.* Seidendruckschwarz B; -gelb GF, R; -grün M; -rot G; -schwarz BS, 4 BF extra; von *Sandoz* Seidenblau H ein Triphenylmethanfarbstoff; Seidenechtgelb S, saurer Farbstoff für Wolle und Seide. Seidengrau GC (*Ciba*) färbt gut und ist lichtecht. *Ristenpart.*

Seidlitzpulver ist ein abführendes Brausepulver. 7,5 *g* gepulvertes Kaliumnatriumtartrat und 2,5 *g* Natriumbicarbonat werden gemischt. Dieses Salzgemisch wird in gefärbter, und 2,0 *g* Weinsäure in weißer Papierkapsel abgegeben. *Dohrn.*

Seife ist ein Sammelbegriff für Alkalisalze höherer Fettsäuren, welche mindestens 6 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. In weiterem Sinne werden auch die Alkalisalze der Naphthensäuren (Bd. **VIII**, 855) und der Harzsäuren (Bd. **VI**, 130) als Seifen bezeichnet. Feste Seifen des Handels sind im allgemeinen Natriumseifen (Kernseifen), salbenartige Kaliumseifen (Schmierseifen) (s. auch *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 519).

Geschichtliches. Die ersten positiven Nachrichten aus dem Altertum über Benutzung der Seifen finden sich bei GALENUS im 2. Jahrhundert n. Chr. GALENUS gibt an, daß die Seife aus Fett und Aschenlauge mit Kalk hergestellt werde, als Heilmittel erweichend wirke und den Schmutz von Körpern und Kleidern entferne. Frühere Angaben bei PLINIUS deuten nur darauf hin, daß ein aus Talg und Holzasche bereitetes Produkt von seifenähnlicher Beschaffenheit bei den Galliern und Germanen als Haarpomade benutzt worden sei; dagegen sind keine Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß die Verwendung als Waschmittel damals bereits bekannt gewesen sei. Die in Germanien hergestellte Seife dürfte eine Kaliseife gewesen sein, wie sie mit Hilfe der Asche von Landpflanzen erzeugt wurde, während die härtere gallische Seife mit der natronhaltigen Asche von Seepflanzen hergestellt wurde. Die Verwendung der in den Mittelmeerländern reichlich vorhandenen Seepflanzenasche und des dort ebenfalls reichlich vorhandenen Olivenöls zur Seifenbereitung führte schon sehr früh zur Entwicklung einer gewerbsmäßigen Seifenherstellung in den Häfen des Mittelländischen Meeres. Schon im 9. Jahrhundert findet sich die Seifenherstellung in Marseille; im 11. Jahrhundert wurde durch die Kreuzzüge die Entwicklung dieser Industrie gefördert. Im 15. Jahrhundert treten die italienischen Küstenstädte, insbesondere Savona und Venedig, als Produktionsstätten für Seife hervor, später im 17. Jahrhundert auch Genua. Durch den Handel der italienischen Städte kamen diese Seifen auch nach Nordeuropa. Im 17. Jahrhundert wurde durch Maßnahmen des Ministers COLBERT die inzwischen zurückgegangene Marseiller Seifenindustrie neu belebt und nahm dann bis in die neueste Zeit eine andauernd aufsteigende Entwicklung.

In Deutschland war die Seife im Mittelalter noch Luxusartikel. Die Wäsche wurde im wesentlichen mit Holzaschenlauge gereinigt. Soweit eine Herstellung von Seifen erfolgte, dienten als Rohmaterial hauptsächlich Talg und Holzasche, in den norddeutschen Küstenländern auch Tran. Die Seife wurde vielfach hauswirtschaftlich erzeugt; daneben kamen später handwerkliche Seifen-

siedereien auf. In Bayern z. B. läßt sich erst im 17. Jahrhundert eine gewerbsmäßige Seifensiederei nachweisen. Im übrigen wurde der Bedarf durch importierte venezianische und genuesische Seife gedeckt. Trotz der verhältnismäßig geringen Entwicklung der Seifensiederei finden wir schon im 18. Jahrhundert Nachrichten über die Verfälschung der Seife, welche bis in die Gegenwart eine unerfreuliche Rolle spielen sollte.

Eine Entwicklung der Seifenherstellung zur Industrie im wirklichen Sinne des Wortes erfolgte erst, als durch die Erfindung LEBLANCs Soda in großen Mengen zur Verfügung stand und als in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts durch die Einfuhr tropischer Öle und Fette die Menge der verfügbaren Rohstoffe eine früher ungeahnte Erweiterung erfuhr. In den Dreißigerjahren wurde zuerst in Deutschland das Cocosöl zur Herstellung sog. kaltgerührter Seifen verwendet. Das Palmöl führte sich speziell in der englischen Seifenfabrikation ein. Durch den Engländer KENDAL wurde zu Anfang der Vierzigerjahre die Leimseifenfabrikation in Deutschland begründet. In den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts erhielt die Seifenfabrikation ein neuartiges Rohmaterial in Gestalt des Oleins, desssen Verarbeitung zuerst in Frankreich im Jahre 1834 durch BÉNOIT DROUX vorgenommen wurde. Von Amerika aus bürgerte sich die Verwendung von Harz zur Seifenherstellung auch in Europa ein. Während man in Frankreich das Harz als Verfälschung der Seife betrachtete, spielt es in Deutschland als legitimer Bestandteil der Seife dauernd eine bedeutende Rolle und wird insbesondere wegen der das Schaumvermögen der Seife vergrößernden Wirkung gern angewendet.

Etwa um die Jahrhundertwende wurde die Seifenindustrie in größerem Umfang auf die Verarbeitung von Rohstoffen abfallender Qualität angewiesen, nachdem infolge des Aufblühens der Kunstspeisefett- und Margarineindustrie und des sich stetig steigernden Fettkonsums zu Ernährungszwecken eine erhebliche Preissteigerung der Fette und eine gewisse Knappheit der Weltvorräte eingetreten war. Diese Entwicklung gab den Anstoß zur Vervollkommnung der Fettraffinationsmethoden; insbesondere wurde die Fettsäuredestillation auch in den Dienst der Seifenindustrie gestellt. Um aus minderwertigen dunklen Fetten ansehnliche Seifen zu erzielen, griff man zur chemischen Bleichung der Öle und Seifen durch Oxydations- und Reduktionsmittel.

Die Spaltung der Fette vor der Verseifung führte sich seit Beginn des 20. Jahrhunderts auch in der Seifenindustrie immer mehr ein, nachdem infolge der sehr scharfen Konkurrenz die Seifenpreise im Verhältnis zu den Rohstoffpreisen recht gedrückt waren und der Seifenfabrikant durch Erzeugung von Glycerin die Rentabilität seines Betriebs zu steigern versuchen mußte. Die Einführung der Fettspaltung gestattete zugleich, den Verseifungsprozeß durch Anwendung von calcinierter Soda an Stelle von Ätznatron zu verbilligen.

In maschineller Beziehung behalf sich die Seifenindustrie bis in die neueste Zeit mit einem äußerst primitiven Inventar. Die größeren Fabriken gingen in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zum Dampfbetrieb über und verließen das System der direkten Feuerung des Siedekessels. Auf diese Weise wurde es möglich, eine Massenfabrikation in großen Kesseln durchzuführen, welche die Herstellung mehrerer Wagen Seife in einem Sud gestatteten. Einer der wesentlichsten Fortschritte war die zu Anfang des 20. Jahrhunderts eingeführte künstliche Kühlung der Seife, welche den Produktionsprozeß erheblich abkürzte. Bis dahin war man gewohnt, die Seife in großen Kühlkästen (Formen) der allmählichen Abkühlung und Erstarrung zu überlassen. Besondere Fortschritte in maschineller Beziehung machte während des 19. Jahrhunderts die Toiletteseifenfabrikation. Während man bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts Toiletteseife durch Parfümierung von flüssiger Kernseife oder kaltgerührter Cocosseife herstellte, kam um diese Zeit das Pilierverfahren auf. Von besonderer Bedeutung für die Toiletteseifenfabrikation war die von CRESSONIÈRES eingeführte unmittelbare Verarbeitung von flüssiger Seife auf getrocknete Seifenspäne. Durch die Einführung des Pilierverfahrens wurde es erst möglich, alkali- und hitzeempfindliche Riechstoffe zur Parfümierung von Seife zu verwenden.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts kamen die sog. Seifenpulver, Gemische von Seife und Soda, auf, welche in der Folge durch bleichende Zusätze (Persalze) verbessert wurden.

Während des letzten Krieges fand unter staatlicher Kontrolle in Deutschland eine organisatorische Zusammenfassung der Seifenindustrie in einem Zwangssyndikat der „SEIFENHERSTELLUNGS- UND VERTRIEBSGESELLSCHAFT“ statt. Die einzelnen Betriebe wurden kontingentiert und die Fabrikation rationalisiert. Hergestellt wurden während der Kriegsjahre lediglich hochgestreckte Fabrikate, wie das $4^1/_2-5\,\%$ige K. A.-Seifenpulver und die tonhaltige K. A.-Seife mit einem Fettsäuregehalt, der zwischen $16-25\,\%$ schwankte. Infolge der Einrichtung des Zwangssyndikats gelang es, den Fortbestand der Industrie über die Kriegsjahre hinweg zu sichern.

Eigenschaften der Seifen. Im allgemeinen stellen die Seifen der festen Fettsäuren krystallisierbare Stoffe dar, während die Salze der ungesättigten Fettsäuren nur teilweise krystallisiert erhalten werden können. Krystalline Eigenschaften besitzen saure Seifen (*Journ. chem. Soc. London* **1927**, 1392). Das Kalium- und Ammoniumsalz der Ölsäure besitzt bereits Plastizität.

Die wasserfreien Seifen sind hygroskopisch, u. zw. die Kaliumsalze in erheblich höherem Maße als die Natriumsalze, ebenso die Salze der ungesättigten Fettsäuren in höherem Grade als die Salze der gesättigten Fettsäuren. So nehmen Natriumstearat und Natriumpalmitat aus feuchter Luft etwa $8\,\%$, Kaliumstearat etwa $30\,\%$, Natriumoleat etwa $12\,\%$ und Kaliumoleat etwa $162\,\%$ Wasser unter gallertartiger Quellung auf.

In Wasser lösen sich die fettsauren Alkalisalze zu stark schäumenden Lösungen und erleiden dabei, da die Fettsäuren sehr schwache Säuren sind, in geringem Umfange Hydrolyse. Die wässerigen Seifenlösungen gehören zu den sog. kolloiden Elektrolyten (vgl. weiter unten). Entsprechend diesem kolloiden Charakter der Lösungen kann von einer definierten Löslichkeit bzw. einer Sättigungskonzentration nicht gesprochen werden. Mit steigender Konzentration wächst die Viscosität der Seifenlösungen außerordentlich stark. Die *konz.* Lösungen sind sirupös-dickflüssig, ähneln in ihrer Beschaffenheit einer Leimlösung und werden daher auch als Seifenleime bezeichnet.

Von Natriumstearat geht unter Einfluß großer Wassermengen nur Alkali in Lösung, während eine saure Seife ungelöst zurückbleibt (CHEVREUL). In heißem Wasser sind die Seifen fester Fettsäuren klar löslich; die Seifen flüssiger Fettsäuren lösen sich bereits bei Zimmertemperatur vollständig klar. Hiermit steht im Zusammenhang, daß solche technischen Seifen, welche vorwiegend Salze hochmolekularer fester Fettsäuren enthalten, in der Kälte keine erhebliche Waschwirkung äußern, sondern erst in heißer Lösung wirksam werden, während die aus flüssigen Ölen erzeugten Seifen sowie die fettsauren Salze niedrig-molekularer fester Fettsäuren bereits bei Zimmertemperatur in hohem Maße Waschwirkung und Schaumvermögen besitzen. Bei Abkühlung scheiden sich aus verdünnten, klaren Lösungen der Seifen (1—2%) saure Salze bzw. Komplexe von Seife und Fettsäure ab, u. zw. bei einer unterhalb des Schmelzpunktes der Fettsäure liegenden Temperatur. Die Differenz der Temperaturen wächst beim Hinabsteigen in der homologen Reihe, wie folgende Beispiele zeigen:

	Na-Stearat	*Na*-Palmitat	*Na*-Laurat
Ausscheidungstemperatur der Seife . . .	60°	45°	11°
Schmelzp. der Fettsäure	69,2°	62°	43,6°
Differenz	9,2°	17°	32,6°

KRAFFT (*B.* **28**, 2566 [1895]) bezeichnet diese Erscheinung als „Krystallisationsgesetz der Seifen" (vgl. auch F. GOLDSCHMIDT, Seifenfabrikant **1902**, 1247). *Konz.* Seifenlösungen erstarren bei Abkühlung zu Gallerten, u. zw. bei einer dem Schmelzpunkt der betreffenden Fettsäure ziemlich genau entsprechenden Temperatur (KRAFFT, *B.* **32**, 1596 [1899]). Die bei dieser Gallertbildung ausgeschiedene Masse ist wesentlich normales fettsaures Salz, da die auspreßbare „intermicellare" Flüssigkeit keine wesentliche Erhöhung der Alkalität aufweist.

In Alkohol sind die Seifen zu echten Lösungen löslich, deren schwaches Leitvermögen eine beschränkte elektrolytische Dissoziation anzeigt. Die einzelnen fettsauren Salze haben definierte Löslichkeiten: z. B. lösen 100 Tl. Alkohol bei 10° 0,432 Tl. Kaliumstearat und 0,2004 Tl. Natriumstearat. Die Alkohollöslichkeit von Seifen natürlicher Fette hängt von dem Mischungsverhältnis hochmolekularer fester und flüssiger bzw. niedrigmolekularer Fettsäuren in diesen Fetten ab. In dieser Hinsicht sind die Kaliseifen aus Ricinusöl, Cocosöl, Palmkernöl, Cottonöl u. s. w. in Alkohol sehr leicht, Seifen aus Rindertalg oder Hammeltalg erheblich weniger und Seifen aus technischem Stearin nur minimal löslich. *Konz.* alkoholische Lösungen von Seifen fester Fettsäuren, welche in heißem Alkohol hergestellt werden können, erstarren bei der Abkühlung zu gallertartigen Massen, eine Erscheinung, von welcher bei der Fabrikation des Hartspiritus (s. Bd. **VI**, 121) Gebrauch gemacht wird.

In Äther und Kohlenwasserstoffen lösen sich neutrale Alkaliseifen wenig, jedoch löst sich z. B. leinölsaures Kalium in wasserhaltigem Äther, welchem wenige Tropfen absoluten Alkohols zugesetzt werden, völlig auf. Saure Seifen besitzen eine erhebliche Löslichkeit in Äther und Benzin. Hiervon wird bei der Herstellung der in der chemischen Wäscherei benutzten Benzinseife Gebrauch gemacht (s. Reinigerei, Bd. **VIII**, 685), welche ein saures Kaliumoleat darstellt, also auf 1 Äquivalent der Base 2 Äquivalente Ölsäure enthält. Für diesen Zweck wird auch saures Ammoniumoleat verwendet. Die Löslichkeit in Benzin kann durch Zusatz von Cyclohexanolen erhöht werden.

Die übrigen Metallseifen, z. B. Kalkseifen, Zinkseifen, Aluminiumseifen u. dgl., sind in Wasser unlöslich und bilden sich als Niederschläge bei Mischung einer wässerigen Seifenlösung mit einer Lösung der wasserlöslichen Salze des betreffenden Metalls; dagegen sind diese Seifen löslich in fetten Ölen und Mineralölen, diejenigen der ungesättigten Fettsäuren auch in Benzin, Äther und anderen Fettlösungsmitteln. Salze der Naphthensäuren s. Bd. **VII**, 856.

In der Analyse macht man von der Löslichkeit der Bleiseifen ungesättigter Fettsäuren in Äther Gebrauch, um die ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten zu trennen. Technische Bedeutung hat die Löslichkeit der Metallseifen in der Firnisindustrie (Löslichkeit der als „Sikkative", s. d., bezeichneten leinölsauren Mangan- und Bleisalze in Leinöl), ferner bei der Bereitung der konsistenten Fette (Lösungen von Kalkseife in Mineralöl, s. Schmiermittel, Bd. **IX**, 166) und verdickten Öle. Bemerkenswert ist die Emulgierbarkeit der öligen Metallseifenlösungen mit Wasser. Diese Emulsionen sind äußerst viscos. Das Wasser stellt in ihnen die disperse Phase dar. Zu technischen Störungen gibt die Anwesenheit von Kalkseife beim Sieden der Kernseife Anlaß, da kalkseifenhaltige Seifenleime der Aussalzung (s. u.) hartnäckigen Widerstand entgegensetzen. Über Ölemulsionen von Metallseifen vgl. auch Ztschr. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. **41**, 161 [1921].

Durch Zusatz von Alkalisalzen oder Alkalihydroxyden in hinreichender Konzentration werden die Seifen aus ihren wässerigen Lösungen ausgesalzen. Bei Zusatz von Natriumsalzen zu Kaliseifen findet hierbei eine teilweise gegenseitige Umsetzung statt, ebenso bei Zusatz von Natriumsalzen zu Ammoniakseifen. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, und die ausgesalzene Seife enthält je nach den angewendeten Konzentrationen mehr oder weniger große Mengen von Natronseife. Durch häufigere Wiederauflösung der ausgesalzenen Seifen und Wiederholung der Aussalzung kann man auf diese Weise Kali- und Ammoniakseifen mehr oder weniger vollständig in Natronseife umsetzen.

Die ausgesalzene, als Seifenkern bezeichnete Seife stellt ein Hydrat bzw. eine Sorptionsverbindung von Seife und Wasser dar, welche mechanisch eingeschlossene Mutterlauge enthält. Letztere läßt sich durch Druck aus dem Kern abpressen. Der Wassergehalt ändert sich im umgekehrten Sinne wie die Konzentration des aussalzenden Elektrolyten. Bei der Aussalzung mit Ätznatron tritt eine negative Sorption desselben ein (*Journ. chem. Soc. London* **115**, 1300 [1919]).

Neutralisiert man Fettsäure mit einem äquimolaren Gemenge von Ätznatron und Ätzkali, so verteilt sich die Fettsäure ziemlich gleichmäßig zwischen beiden Alkalien. Natronseifen werden durch Behandlung mit Ätzkali und Kaliseifen durch Behandlung mit Ätznatron etwa zur Hälfte in die Seife des andern Alkalis umgesetzt; dagegen verläuft bei Umsetzung einer Alkaliseife mit der äquivalenten Menge des andern Alkalicarbonats der Umsatz stets zugunsten der Kaliseife. Hieraus erklärt es sich, daß ein Zusatz von Pottaschelösung zu Natronseife die harte Seife durch Bildung weicher Kaliseife geschmeidiger macht.

Über Struktur und Konstitution von Seifen und Seifenlösungen, wofür sich I. W. Mc Bain besonders verdient gemacht hat, s. die zusammenfassenden Berichte: *Seifensieder-Ztg.* **1919**, 1279; **1922**, 565 u. f., 746; **1927**, 2 u. f.; Ztschr. d. Deutsch. Öl- und Fettindustrie **1924**, 297 u. f., 284, und *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 37.

Der in den Seifenlösungen vorhandene Elektrolyt, welcher das Leitvermögen der Seifenlösungen bedingt, enthält als Kation das Ion des Alkalimetalls, dagegen als Anion nicht bzw. nicht ausschließlich das gewöhnliche Fettsäureanion, sondern ein komplexes Gebilde, welches eine große Zahl elektrischer Ladungen führt und durch Zusammentritt einer großen Zahl von Fettsäureanionen wahrscheinlich unter gleichzeitiger Anlagerung einer erheblichen Anzahl von Molekülen neutraler Seife entsteht. In verdünnter Lösung kommen daneben gewöhnliche Fettsäureanionen vor, während schon in $^n/_2$-Lösung die ganze Lösung nur noch kolloiden Elektrolyt enthält. Mit wachsender Konzentration geht auch die undissoziierte Seife in vollständig kolloide Form über. Mc Bain bezeichnet das komplexe Gebilde als Ionmicelle. Die Micelle ist stark solvatisiert; doch nimmt die Solvatation mit wachsender Konzentration ab, was das Leitvermögen derselben verbessert.

Die Hydrolyse der Seifenlösungen ist im Gegensatze zu früheren Annahmen sehr geringfügig. Die Konzentration des Hydroxylions, welche durch elektrometrische Messungen, durch Katalyse von Nitrosotriacetonamin sowie durch Analyse des Ultrafiltrats gemessen werden kann, liegt zwischen $^n/_{3000}$ und $^n/_{300}$. Die Hydrolyse ist am stärksten bei den Salzen hochmolekularer Fettsäuren, geringer bei den Seifen von niedrigem Molekulargewicht. Durch Titration ist die Hydrolyse nicht bestimmbar, da sich hierbei das Gleichgewicht verschiebt. Nach Mc Bain und Hay beträgt bei 1%igen Seifenlösungen das hydrolytisch abgespaltene Alkali 0,004%, als *NaOH* berechnet. Alkohol drängt die Hydrolyse zurück, so daß höhere Fettsäuren in einer 40%igen Alkohol enthaltenden Lösung mit Phenolphthalein genau titriert werden können. Eine durch Ausschüttlung der hydrolytisch abgespal-

tenen Fettsäure mit Benzin nachweisbare Hydrolyse verschwindet nach HOLDE (*Ztschr. Elektrochem.* **1910**, 436) erst bei 80% Alkoholgehalt.

Molare Leitfähigkeit fettsaurer Salze (MC BAIN). Konzentration bedeutet: Gehalt der Lösung in Molen auf 1000 *g* Wasser, Temperatur 90°.

Konzentration . . .	1,0	0,5	0,1	0,01
Na-Stearat	88,3	76,1	76,0	125,9
K-Stearat	113,4	113,9	96,0	147,7
Na-Laurat	104,2	109,5	125,5	193,9
K-Laurat	143,2	146,0	159,7	233,0
Na-Acetat	129,7	–	195,0	228,2
K-Acetat	176,9	196,6	236,5	270,4

Der kolloide Charakter der Seifen äußert sich auch in ihrem Vermögen, als Schutzkolloide zu wirken (Ztschr. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. **1921**, 149; **1922**, 410). Durch Zusatz von Elektrolyten tritt bereits vor Erreichung der Aussalzung eine tiefgreifende Änderung in der Konstitution der Seifenlösung ein, welche ihren äußeren Ausdruck in einer Veränderung der Viscosität findet (GOLDSCHMIDT und WEISSMANN, *Elektrochem. Ztschr.* **1912**, 380, und *Kolloid-Ztschr.* **1913**, 18; KURZMANN, *Kolloidchem. Beih.* **5**, Heft 11/12). Die Viscosität wird durch Zusatz kleiner Elektrolytmengen zunächst erniedrigt, durchläuft ein Minimum und steigt dann bei weiterem Elektrolytzusatz stark an, bis schließlich eine ausgesprochene Gelatinierung eintritt (s. auch *Biochem. Ztschr.* **1919**, 34). Das bei Abkühlung einer klaren Seifenlösung entstehende transparente Gel unterscheidet sich von dieser nur hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, ist aber hinsichtlich Leitvermögen, Brechungsvermögen und osmotischer Aktivität mit der Lösung identisch, besteht also aus gleichartigen Teilchen, die in der Lösung frei beweglich, im Gel wahrscheinlich zu einer Fadenstruktur angeordnet sind. Aus dem Gel scheidet sich durch eine Art Koagulation eine Faserstruktur besitzende mikrokrystalline Phase von definierter Löslichkeit aus. Hierbei wird das Gel opak, und es tritt ein Rückgang von Leitfähigkeit und osmotischer Aktivität ein. Die Vermeidung dieses Koagulations- bzw. Krystallisationsvorgangs ist Voraussetzung für die Herstellung sog. Transparentseifen (s. S. 388).

Die Aussalzung. Setzt man einer verdünnten Seifenlösung sukzessive steigende Elektrolytmengen zu, so findet bei einer bestimmten Elektrolytkonzentration (Schwellenwert) eine Trennung in 2 Phasen statt, eine seifenfreie Unterlauge und darüber eine Seifenlösung, welche elektrolytärmer als die Unterlauge ist und mit dem Seifenleim der Technik verglichen werden kann. Bei weiterer Steigerung des Elektrolytzusatzes nimmt das Volumen der Unterlauge und ihr Elektrolytgehalt zu, während das Volumen der Leimschicht unter Steigerung ihres Seifen- und Elektrolytgehalts abnimmt. Bei Erreichung einer bestimmten Konzentration scheidet sich aus dem Leim eine dritte flockige Phase ab, die sich über dem Leim ansammelt und dem Seifenkern der Technik entspricht. Der Kern besitzt einen hohen Seifengehalt und enthält erheblich weniger Wasser und Elektrolyte als der Leim. Steigert man den Elektrolytzusatz nun noch weiter, so verschwindet die Leimphase vollkommen, und als Endzustand ergibt sich das System Kernunterlauge, s. S. 379.

In der Technik wird das Dreiphasensystem in den seltensten Fällen verwirklicht, weil man mit so *konz.* Lösungen arbeitet, daß die Leimphase das vorhandene Wasser völlig bindet und zunächst nur das System Leim-Kern auftritt. Bei weiterem Elektrolytzusatz geht dieses System dann in das System Unterlauge-Kern über. Vgl. die Karlsruher Dissertationen **1918** von BAETZ und V. THÖRL über das Aussalzen von Seifen.

Für die Technik ist von besonderem Wert diejenige Elektrolytkonzentration, die gerade ausreicht, um die Auflösung von Seife völlig zu verhindern bzw. gelöste Seife aus ihrer Lösung völlig auszusalzen. Eine derartige Elektrolytlösung wird von MERKLEN als Grenzlauge bezeichnet (vgl. MERKLEN, Die Kernseifen vom Standpunkte der physikalischen Chemie, Halle 1907). Die Grenzlauge ist von der Art der in der Seife enthaltenen Fettsäuren abhängig (vgl. S. 368). Weiteres zur Theorie der Aussalzung s Ztschr. d. Deutsch. Öl- und Fettindustrie **1920**, 521; *Kolloidchem. Beih.* **1922**, 84; *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 893.

Waschwirkung der Seifen. Man pflegte früher die Waschwirkung der Seifen allgemein auf ihre hydrolytische Spaltung zurückzuführen und als eine gemilderte Alkaliwirkung aufzufassen. Diese Auffassung ist unzutreffend. Aus den inzwischen exakt gemessenen Hydrolysengraden der Seifen geht hervor, daß die in Frage kommenden Alkalikonzentrationen so minimal sind, daß von einer irgendwie erheblichen Alkaliwirkung keine Rede sein kann. Insbesondere genügen die von der Seife abgespaltenen Alkalimengen nicht, um Fette, welche als fixierende Substanzen des Schmutzes besonders in Betracht kommen, zu verseifen. Man hat dann erkannt, daß die Waschwirkung in engem Zusammenhang mit dem Kolloidzustand der Seifenlösungen steht. Wie alle Kolloide setzt die Seife die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark herab, wodurch eine erleichterte Benetzung des Substrats eintritt und Öle und Fette in Emulsion gebracht werden. Eine quantitative Meßmethode für das Waschvermögen der Seifenlösungen beruht auf ihrer Herabsetzung der Oberflächenspannung gegen Öle (*Kolloid-Ztschr.* **1910**, 208). Die Wirkung der Seife auf nichtfettartigen Schmutz, wie z. B. Ruß, Eisenoxyd u. dgl., beruht auf der Bildung von Adsorptionsverbindungen zwischen Seife und wegzuwaschendem Stoff. Bei der Bildung dieser Adsorptionsverbindung spielen elektrostatische Kräfte eine Rolle (*Ztschr. Chem. Ind. Kolloide* **1909**, 161). Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Schaumfähigkeit s. *Chem.-Ztg.* **1930**, 328. GEPPERT, *Dtsch. med. Wchschr.* **1918**, 51, nimmt als Ursache der Waschwirkungen an, daß das Substrat durch das Waschmittel leichter benetzt wird als durch das verunreinigende Öl oder Fett, welches dadurch vom Substrat abgehoben wird. Die Seife wird von dem zu reinigenden Körper stärker adsorbiert als der Schmutz. Die Körperoberfläche wird durch die Seife adsorptiv gesättigt und der Schmutz verdrängt. Der Waschprozeß beruht offenbar auf einem komplizierten Ineinandergreifen physikalisch-chemischer sowie chemischer Erscheinungen. Bemerkenswert ist, daß das Waschvermögen der Laurate und Oleate besser ist als das der Stearate (*Chem.-Ztg.* **1930**, 762). Hingewiesen sei auch auf das eigenartige Verhalten der Desoxycholsäure, welche bekanntlich Komplexe mit Fettsäuren bildet (*Ztschr. physiol. Chem.* **1917**, 1). Das spezifische Waschvermögen der Galle steht offenbar mit derartigen Erscheinungen im Zusammenhang, s. auch UBBELOHDEs Handbuch der Öle und Fette, 2. Aufl., Bd. III, 119 ff.

Die Rohstoffe der Seifenfabrikation. Grundsätzlich ist die Mehrzahl der natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fette zur Seifenherstellung benutzbar. In der Praxis wird die Auswahl durch die Beschaffungsmöglichkeit und die Preisfrage bestimmt. Neben den pflanzlichen und tierischen Fetten (Bd. **V**, 179) bzw. deren Fettsäuren (Bd. **V**, 257) spielt das Fichtenharz (Kolophonium) (Bd. **VI**, 127) eine erhebliche Rolle in der Seifenindustrie. (Zur Herstellung der Sunlight-Seife werden 15% Harz auf den Fettansatz benutzt.) In den letzten Jahren finden auch die aus der Natroncelluloseablauge gewonnenen Harzsäuren (s. Tallöl [Bd. **VI**, 195], Mirabolaöl) Verwendung. Von verhältnismäßig untergeordneter Bedeutung ist die Verwendung der in der Erdölindustrie abfallenden Naphthensäuren. Die während der Kriegsjahre erfolgte Knappheit an natürlichen Fetten und Ölen hatte in verstärktem Maße zu Versuchen angeregt, durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen (Paraffin) auf künstlichem Wege Fettsäure herzustellen. Diese synthetischen Fettsäuren haben keine Bedeutung für die Seifenindustrie erlangt (s. *Chem.-Ztg.* **1921**, 177, 1, ferner das kritische Sammelreferat Ztschr. Deutsch. Öl- u. Fettindustrie **1921**, 193; *Chem.-Ztg.* **1930**, 257, 279).

Über die chemischen Eigenschaften der Fette und Öle s. Bd. **V**, 179. Über das seifentechnische Verhalten der einzelnen Öle und Fette sei folgendes hinzugefügt:

Zur Herstellung von harten Seifen, insbesondere Kernseifen, eignen sich speziell solche Öle und Fette, welche einen erheblichen Gehalt an gesättigten Fettsäuren aufweisen. Von Ölen mit einem erheblichen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren kommen für die Fabrikation harter Seifen wesentlich solche in Betracht, welche hauptsächlich Ölsäure, in geringeren Mengen auch Linolsäure enthalten; dagegen sind Öle mit hohem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, z. B. Linolensäure und Clupanodonsäure, für die Fabrikation harter Seifen ungeeignet. Abgesehen von ihrem ungünstigen Einfluß auf die Konsistenz der Seife, sind die Natriumsalze dieser Fettsäuren auch chemisch instabil und unterliegen der Einwirkung des Luftsauerstoffes unter Bildung dunkelgefärbter und übelriechender Produkte. Im allgemeinen wird von der Verwendung eines Öles zur Kernseifenfabrikation abgesehen, wenn seine Jodzahl 110 wesentlich übersteigt.

Die zur Seifenherstellung verwendeten Fette lassen sich unter dem Gesichtspunkte der Elektrolytempfindlichkeit ihrer Seifen in 2 große Klassen teilen: die sog. Kernfette und Leimfette. Die Seifen der ersten Klasse sind leicht aussalzbar. Ihre Grenzlauge, welche als Maß der Elektrolytempfindlichkeit betrachtet werden kann, ist von niedriger Konzentration. Die zweite Klasse, die sog. Leimfette, bildet Seifen, welche gegen Aussalzung sehr stabil sind und deren Grenzlauge dementsprechend eine hohe Konzentration besitzt. Praktisch kommen aus dieser Klasse nur 2 Vertreter, das Palmkernöl und das Cocosöl, in Betracht.

In der nachfolgenden Tabelle ist die bei Siedetemperatur geltende Grenzlaugenkonzentration einiger wichtiger Fette und Öle für Natriumhydroxydlösung und Kochsalzlösung zusammengestellt (s. auch *Seifensieder-Ztg.* **1919**, 273, und *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 893).

Grenzlaugen von Seifen verschiedener Fette.

Art des Öles (Fettes)	Natronlauge Grad *Bé*	Kochsalzlösung Grad *Bé*	Art des Öles (Fettes)	Natronlauge Grad *Bé*	Kochsalzlösung Grad *Bé*
Leinöl	9	6	Sulfurolivenöl	11	6
Sojabohnenöl	8,5	6	Ricinusöl	—	gesättigt
Maisöl	7	5	Palmöl	7½	5
Baumwollsaatöl	8	5,5	Palmkernöl	19	16,5
Rüböl	5,5	3,5	Cocosöl	23	19
Erdnußöl	7,5	5,5	Schweinefett	8	6
Olivenöl, frisch	7	5,5	Talg	7	5

Seifen aus Leimfetten erfordern zur vollständigen Aussalzung so große Salzmengen, daß die gebildeten Seifenkerne einerseits wasserarm, andererseits stark mit adsorbiertem Salz beladen sind. Aus ihnen hergestellte Seife ist spröde und neigt zum Reißen. Bei unvollständiger Aussalzung treten erhebliche Fettverluste durch die Löslichkeit der niedrigmolekularen fettsauren Salze in Salzwasser ein. Derartige Verluste treten auch bei der Verarbeitung von Naphthensäuren in erheblichem Umfange auf. Fettverluste bei der Kernseifenherstellung können auch bei Anwesenheit oxydierter Fettsäuren und oxydierter Harzsäuren im Fettansatz vor-

kommen. Die Alkalisalze dieser Fettsäuren haben eine ganz erhebliche Löslichkeit in der Unterlauge und gehen daher bei der Seifenfabrikation größtenteils verloren (*Seifensieder-Ztg.* **1917**, 591, 613, 616, 667). Aus diesem Grunde besitzen Abfallfette, welche während ihres Herstellungsprozesses ausgiebig mit der Luft in Berührung gestanden haben, seifentechnisch einen geringeren Wert als frische Fette, selbst wenn man von der durch schlechtere Farbe und Geruch bedingten Wertminderung absieht. Schon die dunkle Farbe solcher Fette ist in der Regel ein Zeichen dafür, daß eine erhebliche Oxydation ihrer ungesättigten Fettsäuren Platz gegriffen hat. Über die Konstitution der sog. Oxyfettsäuren besteht noch keine Klarheit. Man kann sie aus der Unterlauge von Kernseifen durch Ansäuern in Gestalt einer braunen bis schwarzen, harzigen oder teerartigen Masse gewinnen.

Für die Kernseifenfabrikation werden folgende Rohstoffe bevorzugt: Rindertalg und Hammeltalg, Knochenfett, Palmöl, Schmalz, Pferdefett (Abdeckerfett), Olein aus der Stearinfabrikation, Olivenöl, insbesondere die abfallenden Qualitäten (Sulfuröl, Lavatöl), Erdnußöl. Zusatzweise werden zu Kernseifen neben andern folgende Öle benutzt: Baumwollsaatöl, Sojabohnenöl, Maisöl, Sesamöl, Bucheckernöl. Als Leimfette werden in der Kernseifenfabrikation Palmkernöl und Cocosöl benutzt.

Die besten Qualitäten der Öle und Fette werden für Speisezwecke raffiniert (s. Speisefette). Die beim Raffinieren mit Natronlauge abfallenden Rückstände (Soapstock) sind dagegen von größter Bedeutung für die Seifenindustrie. Diese Rückstände bestehen aus Seife, welche gewöhnlich noch größere Mengen Neutralöl einschließt und überdies Verunreinigungen des Öles adsorbiert. Sie werden in den Ölraffinerien mit Schwefelsäure zersetzt. Hierbei findet eine gewisse Reinigung statt, und es resultiert eine für die Seifenindustrie ausgezeichnet geeignete neutralölhaltige Fettsäure. Zu beachten ist, daß der Soapstock aus flüssigem Öl in der Regel Oxyfettsäuren enthält.

Wichtige Seifenrohstoffe sind die gehärteten Öle (Bd. **V**, 169). In erster Linie fand gehärteter Tran in der Seifenindustrie Eingang (Talgol, gehärtetes Walöl; Linolith, gehärtetes Leinöl). Diese Fette enthalten in großen Mengen Stearinsäure und gesättigte Fettsäuren von noch höherem *Mol.-Gew.* sowie erhebliche Mengen Isoölsäure. Für sich verarbeitet, geben sie eine bei normaler Temperatur fast gar nicht schäumende, harte und spröde Seife. Dagegen eignen sie sich vorzüglich zur Verarbeitung im Verschnitt mit flüssigen Ölen. Insbesondere wirken kleine Zusätze von Ricinusöl günstig. Ebenso wird das Schaumvermögen dieser Seifen durch einen gewissen Kaligehalt verbessert.

Für die Schmierseifenfabrikation sind im Gegensatz zu den Rohstoffen der Kernseifenfabrikation insbesondere solche Öle geeignet, welche eine möglichst hohe Jodzahl aufweisen. Das klassische Rohmaterial der Schmierseifenindustrie ist das Leinöl. Daneben sind von Bedeutung Sojabohnenöl, Maisöl, Sonnenblumenöl, Mohnöl, Baumwollsaatöl. Auch die Trane eignen sich zur Herstellung von Schmierseifen, soweit sich der Verbraucher nicht am üblen Geruch der Seife stößt.

Ein besonderes Verhalten zeigen das Ricinusöl und das Rüböl. Während das erstere infolge der chemischen Besonderheit der Ricinusölsäure eine überaus schwierig aussalzbare Seife bildet, ist andererseits das Rüböl durch die große Elektrolytempfindlichkeit der erucasauren Salze zur Seifenherstellung wenig geeignet. Beide Öle werden daher nur mit anderen Ölen vermengt verwendet. Eine besondere Rolle spielt das Ricinusöl bei der Herstellung transparenter Toiletteseifen.

Für die Toiletteseifenindustrie kommen allgemein die Rohstoffe der Kernseifenindustrie in Betracht; jedoch finden nur verhältnismäßig reine Fette mit normalem Eigengeruch Verwendung. Am meisten benutzt werden Rindstalg, Schweineschmalz, Palmöl, Cocosöl. Seit einer Reihe von Jahren werden mit zweifelhaftem Erfolg gehärtete Fette als Zusatz verwendet. Hammeltalg wird vermieden, da er selbst bei sehr sorgsamer Verarbeitung zu Fehlern (Flecken) und Parfümbeeinträchtigung führt. Als

Überfettungsmittel für Toiletteseifen dienen raffiniertes Wollfett (s. d.), Ricinusölsäure, Türkischrotöl und Fettalkohole (*D. R. P.* 404 189, 476 261, 471 140; *Chem.-Ztg.* **1931**, 17).

Anorganische Rohstoffe.

A. Alkalien. 1. Calcinierte Soda. Die Hauptmengen dienen zur Herstellung von Seifenpulver (s. d.); kleinere Mengen werden zur Verseifung der Fettsäuren benutzt („Carbonatverseifung"). Für die zur Seifenpulvererzeugung dienende Soda ist Eisenfreiheit zu fordern.

2. Natriumhydroxyd (Ätznatron, kaustische Soda). In der Regel wird das feste in Blechtrommeln (125—128°) versandte Produkt verwendet. Die in der Nähe der Standorte der elektrochemischen Großindustrie gelegenen Seifenfabriken pflegen elektrolytische Natronlauge in Kesselwagen zu beziehen. Für spezielle Sorten von Feinseifen (Transparentseifen) wird bisweilen das besonders reine Natriumhydroxyd in Schuppen verwendet.

3. Kaliumhydroxyd (Ätzkali) wird häufig in Form 50%iger elektrolytischer Lauge verwendet und dient der Herstellung von Schmierseifen. Kleinere Mengen werden zur Rasierseifenherstellung gebraucht.

4. Pottasche findet in der Schmierseifenfabrikation zur sog. „Reduktion der Kaustizität" der Siedelauge, auch „Versetzung" der Siedelauge genannt (s. S. 378), Anwendung. Für sog. Naturkornseifen kann nur hochprozentige 96—98%ige elektrolytische Pottasche (Bd. **VI**, 367) verwendet werden; für andere Schmierseifen genügt auch die geringere Melassepottasche. Letztere findet auch als Füllmittel für Leimseifen ausgiebige Anwendung.

B. Sonstige Rohstoffe. 1. Steinsalz (technisches Natriumchlorid, „Salz") wird bei der Kernseifenerzeugung in größtem Umfange zur Aussalzung verbraucht; geringere Mengen dienen zur Füllung von Leimseifen (Cocosseifen). Das Salz soll frei von größeren Mengen von Magnesium- und Calciumsalzen sein. Zur Ermöglichung der abgabenfreien Verwendung wird das Salz denaturiert, u. zw. mit $^1/_2$% Petroleum, 2—5% calcinierter Soda oder 1% Kernseifenpulver. Weiteres über Salzdenaturierung s. Seifenfabrikant **1913**, 415.

Das beim Eindampfen von Unterlauge zwecks Glyceringewinnung zurückgewonnene Salz (Recovered Salt) findet in der Seifenindustrie wieder Verwendung. Wird die Neutralisation der Unterlauge mit Schwefelsäure vorgenommen, so ist das Salz sulfathaltig und für Aussalzungszwecke weniger geeignet. Aus diesem Grunde neutralisiert man, wenn das Salz wieder in den Betrieb zurückkehrt, in der Regel mit Salzsäure (Näheres s. Bd. **V**, 806).

2. Natriumsulfat hat sich als Streckungsmittel für Seifenpulver nicht bewährt.

3. Kaliumchlorid wird als Füllstoff in der Schmierseifenindustrie verwendet. Gefordert wird Abwesenheit größerer Mengen von Magnesiumsalzen, welche eine Trübung der Seife bewirken würden.

4. Wasserglas findet in großem Umfange als Seifenfüllstoff und als Seifenpulverzusatz Anwendung. Da die Auflösung von Stückwasserglas unter Dampfdruck das Vorhandensein besonderer Apparatur voraussetzt, beziehen die Seifenfabriken die käufliche sirupöse Lösung von 36—38° *Bé* mit einem Gehalt von etwa 26% SiO_2 und 6,5% Na_2O. Das Kieselsäure-Alkali-Verhältnis der käuflichen Lösung entspricht etwa dem Tetrasilicat. Das Wasserglas wird vor der Zugabe zur Seife „abgerichtet", d. h. mit 5—$7^1/_2$% Natronlauge (38° *Bé*) gemischt. Ohne eine solche Alkalisierung wirkt das Wasserglas auf die zu füllende Kernseife stark verdickend und läßt sich nicht homogen verteilen. Große Alkalichloridkonzentrationen wirken auf Wasserglas aussalzend.

5. Unlösliche Füllstoffe. Zur Beschwerung bzw. Füllung von Seifen spielten unlösliche mineralische Stoffe vor dem Kriege eine untergeordnete Rolle. Während des Krieges sind sie zu großer Bedeutung gelangt. Hauptsächlich verwendete man Kaolin, welcher sowohl zur Streckung

von Kernseifen durch Inkorporierung in der Form (österreichische K.-V.-Seife) als auch zur Streckung pilierter Seifen (deutsche K.-A.-Seife) Verwendung fand. Brauchbar sind nur feingeschlämmte, von grobkrystallinischen Teilen freie Kaoline. Besonders bewährt hat sich ein elektroosmotisch gereinigter Kaolin (Osmoton), ferner böhmischer Kaolin (von Zettlitz bei Karlsbad) (s. auch Ztschr. d. deutschen Öl- u. Fettind. **1926**, 801 und *D. R. P.* 319856). Für schwächer gefüllte pilierte Seifen wird häufig Talkum (s. Bd. **VII**, 435) benutzt.

Apparatur und maschinelle Hilfsmittel der Seifenfabrikation.

1. Lagerung und Vorbereitung der Rohstoffe. Zur Lagerung fettsäurefreier Öle und Fette werden in der Regel schmiedeeiserne Reservoire benutzt, die zum Anwärmen bzw. Aufschmelzen der Fette mit Dampfschlange versehen sind. Fettsäuren werden am besten in Aluminium- oder verbleiten Eisengefäßen gelagert, da sie sich in eisernen Reservoiren leicht infolge Eisenaufnahme dunkel färben. Am Boden der Reservoire ist ein Hahn mit weiter Bohrung zum Ablassen von Wasser, welches sich aus den Fetten absetzt (Kondenswasser vom Ausblasen der Fässer), angebracht. Etwas höher befindet sich der eigentliche Ölablaß. Diese Reservoire werden am besten oberhalb der Seifensiedekessel aufgestellt, so daß das Öl direkt den Kesseln zufließen kann. Ein mit Skala verbundener Schwimmer zeigt den Flüssigkeitsstand an und gestattet das Abmessen des Öles. Die in der Fabrik eintreffenden Öle und Fette werden in der Regel zunächst in ein zu ebener Erde befindliches, im Boden versenktes Reservoir mit Dampf „ausgeblasen" und dann in die oben beschriebenen hochstehenden Behälter hinaufgepumpt.

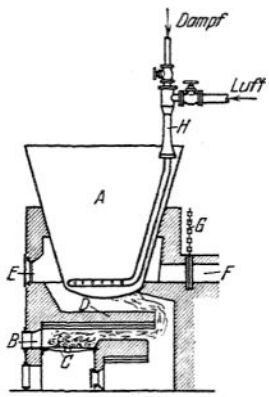


Abb. 213. Seifenkessel mit direkter Feuerung und Rührgebläse. *A* Siedekessel; *B* Feuertür; *C* Rost; *D* Feuerzunge; *E* Putzloch; *F* Fuchs; *G* Regulierschieber; *H* KÖRTINGsches Dampfstrahlgebläse.

Soweit eine Lagerung der Rohstoffe in Fässern erfolgt, sind die Fässer mit dem Spund nach oben zu lagern, u. zw. auf hartem, gut gefugtem Fußboden, um Leckageverlust und Versickerung zu verhüten. Bei Lagerung im Freien ist Schutz vor Sonnenbestrahlung erforderlich.

Laugen werden in 4eckigen schmiedeeisernen Behältern, vielfach als „Äscher", nach der früher üblichen Laugenbereitung aus Holzasche, bezeichnet, aufbewahrt. Man stellt die Lauge in diesen Behältern selbst her, indem man die Ätznatrontrommeln mit geöffneten Böden an Ketten in das Wasser hängt, wobei sich unter Selbsterhitzung die Auflösung vollzieht. Da *konz.* Natronlauge in der Kälte unter Abscheidung des Hydrats $2\,NaOH + H_2O$ fest wird, sind die Reservoire, falls die Räume nicht dauernd beheizt sind, mit Dampfschlange zu versehen. Die Laugenäscher werden ebenfalls oberhalb der Siedekessel aufgestellt.

Vorreinigung der Fette. Hierzu sind ausgebleite Reservoire mit offener und geschlossener Dampfschlange erforderlich; die meisten unreinen Abfallfette, besonders aschenhaltige Fette, werden mit Schwefelsäure vorgereinigt. Die Fette werden nach der Behandlung mit Chemikalien mit Wasser gewaschen.

2. Die Siedekessel. Die Herstellung der Seifen erfolgt in offenen schmiedeeisernen Kesseln. Die Kessel sollen einen die Sudgröße um 50% übersteigenden Fassungsraum besitzen. Bei Anwendung der Carbonatverseifung soll der Kessel das 4—5fache Volumen des Fettansatzes haben, da der Sud beim Freiwerden des Kohlendioxyds stark steigt.

Im Kleinbetrieb sind Kessel von Kegelstumpfform mit eingesetztem, gewölbtem Boden üblich. Für letzteren ist bei direkter Beheizung Feuerblechqualität vorgeschrieben. Bei einem Inhalt J (in l) gelten für D (oberer Durchmesser), d (unterer Durchmesser) und H (Höhe) folgende Beziehungen:

D (in cm) $= 12{,}2 \times \sqrt[3]{J}$; $d = {}^2/_3\,D$; $H = D$.

In mittleren Betrieben sind Kessel mit zylindrischem Oberteil und konischem Unterteil üblich. Sie sind häufig sowohl mit Dampfeinrichtung wie direkter Feuerung versehen (Abb. 213).

In Großbetrieben mit reinem Dampfbetrieb findet man zylindrische oder rechteckige Kessel, letztere häufig als Siedepfannen (Abb. 214) bezeichnet. Die

Siedepfannen gestatten eine sehr gute Raumausnutzung. Die für Dampfbetrieb eingerichteten Kessel sind in der Regel mit einer offenen und einer geschlossenen Dampfschlange ausgestattet. Jede muß mit geeigneter Entlüftungsvorrichtung (Hahn, Ventil) versehen sein. Zum Austreiben des Kohlendioxyds bei der Carbonatverseifung versieht man die Kessel häufig mit einem Luftstrahlgebläse. Kleine Kessel (für gewisse Feinseifen z. B.) werden bisweilen mit einem Dampfmantel konstruiert. Am Boden sind die Kessel mit einem Ablaß für die Unterlauge versehen. Die Seife wird durch einen etwas höher angebrachten Stutzen entleert, der in der Regel mit einem Schwenkrohr verbunden ist, welches das Ablassen der Seife aus beliebigem Niveau gestattet. Die Seife läuft aus dem Kessel in eine Rotationspumpe, welche sie durch Rohrleitungen in die Kühlkästen (Formen) oder die Kühlmaschine drückt. Berechnung des Wärmeverbrauchs s. LÖFFL, Technologie der Seifenfabrikation. Stuttgart 1828, S. 213.

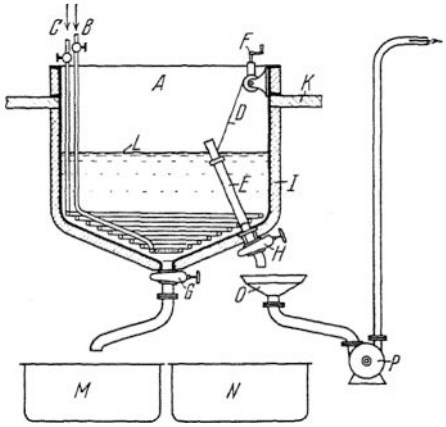


Abb. 214. Quadratischer Siedekessel. *A* Kesselwandung; *B* direkter Dampf (offene Dampfschlange); *C* indirekter Dampf (geschlossene Dampfschlange); *D* Kette; *E* Schwenkrohr; *F* Winde zur Bewegung von *E*; *G* Unterlaugenablaß-Schieber; *H* Seifenablaß-Schieber; *I* Isolation; *K* Eisenbetonfußboden; *L* Seifenoberfläche; *M*, *N* Unterlaugenreservoire; *O* Seifen-Auffangtrichter; *P* Seifenpumpe.

3. Mischvorrichtungen. Für die Herstellung von Kernseifen sind bei Vorhandensein von offenem Dampf besondere Mischvorrichtungen im allgemeinen entbehrlich. Dagegen sind bei der Herstellung von Schmierseifen und Leimseifen solche Vorrichtungen in Gebrauch, um die Seifenmasse mit Lösungen, mechanischer Füllung u. s. w. zu vermischen. Ein Einleiten von offenem Dampf wäre für diesen Zweck unzulässig, da hierdurch die Masse schaumig werden und durch Kondenswasser in unerwünschter Weise verdünnt werden würde. Die Krückwerke (Abb. 215) bewirken eine Mischung in vertikalem Sinne; sie sind besonders praktisch bei Mischung des Seifenleims mit spezifisch schwereren Stoffen. Die Rührwerke (s. Mischen, Bd. **VII**, 623, 626, Abb. 267) arbeiten in horizontaler Richtung; sie sind bei Mischungen von Komponenten annähernd gleicher spezifischer Schwere gebräuchlich. Kleine Planetenrührwerke (Bd. **VI**, 79, Abb. 27) und Taifunrührwerke (s. Mischen, Bd. **VII**, Abb. 268) sind insbesondere zur Herstellung kaltgerührter Seifen üblich.

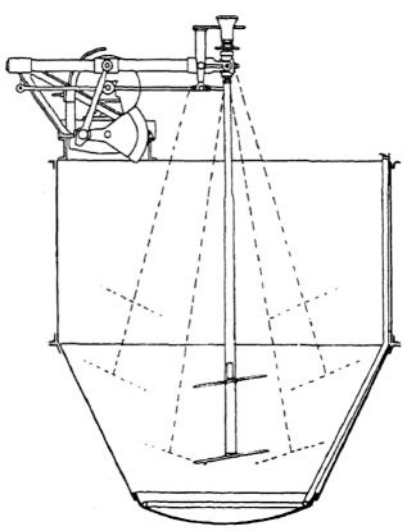


Abb. 215. Seifensiedekessel für Dampfsiederei mit Krückwerk.

Die selten benutzten Wehrvorrichtungen dienen dazu, durch Zerteilung der Oberfläche der siedenden Seife das Übersteigen der Masse zu verhindern, welches leicht durch die hochtreibende Wirkung des in ihr entwickelten Dampfes oder des Kohlendioxyds auf die infolge von Oberflächenspannung und Viscosität ihren Zusammenhang bewahrende Oberfläche eintritt. Sie bestehen aus einfachen, um eine Welle gruppierten Schaufeln, welche durch Drehen mit der Hand oder maschinell in Bewegung gesetzt werden (Abb. 216).

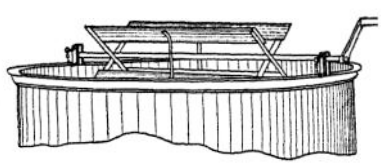


Abb. 216. Wehrwerk von C. F. Rost & Co., Dresden.

4. Pumpen. Zur Entleerung der Seife aus dem Kessel sind Saugpumpen nur in besonderen Fällen anwendbar, z. B. bei gefüllten Schmierseifen, welche bei niedriger Temperatur aus dem Kessel gepumpt werden. Hierzu kann man sich in den Kessel einstellbarer Kolbenpumpen bedienen. Im allgemeinen müssen die Seifen ihres hohen Erstarrungspunktes wegen bei ziemlich hoher Temperatur aus dem Kessel gebracht werden. Man läßt sie daher unter eigenem Gewicht einer Rotationspumpe (s. Abb. 214) zufließen, welche sie durch Druck nach dem Kühlraum u. s. w. befördert. Moderne Siedeeinrichtung mit Umpumpzirkulation nach KRINGS s. *Seifensieder-Ztg.* **1927**, 702; *D. R. P.* 476211. Im Kleinbetrieb ist auch heute noch die primitive Methode des Ausschöpfens von Hand mittels eines an einem langen Stiel befestigten Blechtopfes üblich.

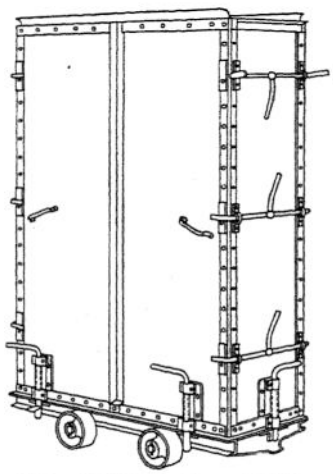


Abb. 217. Seifenform (Kühlvorrichtung) mit Momentverschluß von A. KRULL, Helmstedt.

5. Kühlvorrichtungen. Die einfachste, noch vielfach gebräuchliche Kühlmethode besteht darin, die Seife in zerlegbaren Kästen (Formen), in der Regel von hoher und schmaler Form, erstarren zu lassen (Abb. 217). Boden und Wandungen von ihnen bestehen aus schmiedeeisernen Blechen; ersterer besitzt oft einen Ablaß mit Hahn zum Abfließenlassen von Unterlauge, die sich während des Erstarrens der Seife noch absetzen sollte. Die Wände werden in Nuten des Bodens eingesetzt und greifen in gleicher Weise ineinander ein. Durch Schraubzwingen wird eine vollkommen feste Verbindung hergestellt. Die Erstarrung in solchen Kästen erfordert mehrere Tage, im Sommer oft eine recht erhebliche Zeit, weshalb man in modernen Betrieben vielfach zur künstlichen Kühlung (s. u.) übergegangen ist.

Fabriken, welche über eine große freie Bodenfläche verfügen, führen die Erstarrung in flachen, auf Steinplattenfußboden aufgesetzten Rahmen aus Holz oder Bandeisen ohne Böden durch, welche gegen die Unterlage durch Verstreichen mit Seife abgedichtet sind. Dieses Verfahren ist für Industrieseifen üblich, bei denen es auf gleichmäßige und glatte Oberfläche nicht ankommt. Ebenso wird die sog. Oberschalseife in derartige Rahmen gegossen.

Es ist dies eine Kernseife, deren Oberfläche beim Erkalten „gemandelt", d. h. durch Bearbeiten mit einem Stäbchen in unebene und gefurchte Beschaffenheit gebracht wird. Dieses Verfahren bezweckt, die Seife den Oberschalstücken, d. h. den vom Kopf des Formblocks geschnittenen Stücken, ähnlich zu machen, welche zur Zeit, als noch allgemein die Kühlung in Kästen ausgeführt wurde, vom Publikum wegen ihrer besonderen Trockenheit und Reinheit bevorzugt wurden.

Kühlmaschinen. Die Abkürzung der langen Zeitdauer einer Kühlung in Formen wird mit bestem Erfolge durch die Kühlmaschinen erreicht, welche überdies nur einen Bruchteil des Raumes jener beanspruchen.

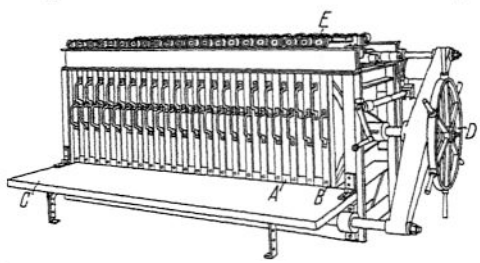


Abb. 218. Kühlmaschine von HAUFF, Berlin. *A* Seifenrahmen; *B* Kühlkammer; *C* Plattform zum Ausziehen des Rahmens; *D* Handrad der Schraubenspindel; *E* Rollenführung der Kühlkammern.

a) In den Plattenkühlmaschinen wechseln vertikal stehende, von Wasser durchflossene Kühlkammern mit Rahmen ab, welche die zu kühlende Seife aufnehmen. Die Blechbeläge der zweckentsprechend konstruierten Kühlkammern sind nickelplattiert. Die Seife läuft entweder direkt unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln für vollkommene Füllung oder unter Luftdruck in die Rahmen ein. Diese sind so sorgfältig plan gearbeitet (gefräst), daß sie seifendicht an die Kühlplatten anschließen (Kühlmaschine von HAUFF; Abb. 218), oder werden gegen eine Gummi-

dichtung gepreßt. Die Bewegung der Kühlelemente und deren dichtes Aneinanderpressen erfolgt ähnlich wie bei der Filterpresse mit Hilfe einer Schraubenspindel. Die meisten Seifen können unter Benutzung erwärmbarer Vorratsgefäße ohne Zuhilfenahme von Luftdruck eingefüllt werden. Sehr zähflüssige Seifen erfordern jedoch Druck, um Hohlräume in den Platten zu vermeiden.

Während bei den beschriebenen Rahmenkühlpressen für jede Plattenstärke ein besonderer Rahmensatz nötig ist, besitzt die von WEGELIN & HÜBNER, Halle a. d. S., fabrizierte Kühlpresse nach KLUMPP (Abb. 219) verstellbare Preßkammern, so daß die Maschine Platten verschiedener Dicke herstellen kann. Das mehrkammerige Modell besitzt vertikale Preßkammern und arbeitet mit Spindeldruck, das ältere, in Kleinbetrieben gut bewährte Modell arbeitet mit hydraulischem Druck und besitzt die Form einer Kopierpresse. Die horizontale Preßkammer wird mit Wasser gekühlt.

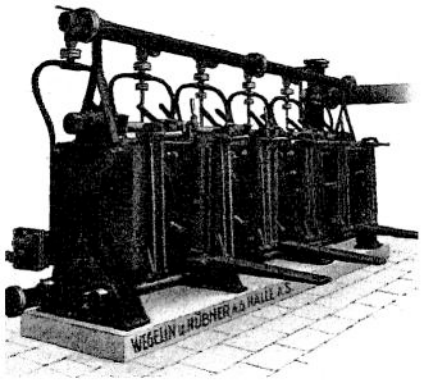


Abb. 219. KLUMPPsche Kühlpresse mit Spindeldruck von WEGELIN & HÜBNER, Halle a. d. S.

Strangkühlpressen s. LÖFFL: Technologie der Seifenfabrikation. Berlin 1928, S. 275 ff. Sie finden kaum technische Anwendung.

b) Riegelkühlmaschinen. Praktische Anwendung im großen hat nur die Maschine von SCHNETZER gefunden, welche im Betrieb der GEORG SCHICHT A. G., Aussig, benutzt wird. Die Maschine arbeitet nach dem Prinzip der Kerzengießmaschine (Bd. **VI**, 547, Abb. 200) (Abb. 220). Die Seifenformen *L* von rechteckigem Querschnitt befinden sich in einem von Kühlwasser durchflossenen Kasten *K*. In ihnen laufen hölzerne, auf einer Platte *P* aufmontierte Stäbe *J*, die durch Druckwasser od. dgl. gleichzeitig gehoben oder gesenkt werden können. Aus einem fahrbaren Füllreservoir *F*, dessen Bodenöffnungen nach Öffnung eines Schieberverschlusses *S* mit den Seifenformen korrespondieren, wird durch Senken der Stempel *J* die heiße Seife in die Formen *L* hineingesogen. Die gekühlten Seifenziegel werden nach Entfernung des Füllwagens durch Heben der Stempel oben ausgestoßen.

Das Verfahren eignet sich nur für große Produktion einheitlich dimensionierter Stücke, da für jedes Format ein besonderer Formensatz nötig ist. Auch müssen die fertigen Stücke gepreßt werden, da ungepreßte Stücke einen schlechten Zusammenhang haben und im Querschnitt die nacheinander erstarrten Schichten in konzentrisch angeordneten Ellipsen erkennbar sind. Die Oberflächen derartiger Stücke zeigen konkave Einbauchungen.

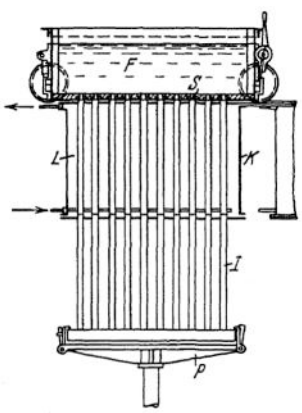


Abb. 220. Riegelkühlmaschine von SCHNETZER.

6. Formgebung. Schneideeinrichtungen. Die in Formen erstarrten Blöcke bzw. die in den Kühlmaschinen erhaltenen Platten werden mit Stahldrähten oder solche bewegenden maschinellen Vorrichtungen in die zum Gebrauch geeigneten Riegel oder Stücke geteilt und diese in der Regel gepreßt. Diese Pressung verbessert unter Umständen die Homogenität des Stückes (s. o.), ermöglicht aber vor allem eine handlichere Formgebung und eine Kennzeichnung der Stücke mit Firmenzeichen.

Blockschneidemaschinen (Fällapparate). Zum Zerteilen der durch Erstarrung in Formen erhaltenen großen Blöcke bedient man sich des sog. Fällapparates (Abb. 221). Dieser ist ein durch Stifte am Formblock fixierter Holzwinkel, welcher ein Windewerk trägt. Auf dieses Windewerk wird mittels Handkurbel ein um den ganzen Formblock gelegter Draht aufgewickelt, welcher hierbei den Block in sog. Fällstücke zerlegt. Diese Fällstücke werden durch einen Vorschubmechanismus so weit vorgeschoben, bis die Abtrennung eines Blockes von praktikabler Länge mit Hilfe des Drahtes möglich ist. Die abgetrennten Blöcke werden mit Hilfe fahrbarer Transportbühnen, deren Höhe mittels eines eine Spindel bewegenden Kegelradgetriebes reguliert wird, den Schneidemaschinen zugeführt, welche sie in Platten und Riegel zerlegen.

In England und Amerika ist in beschränktem Umfang auch der sog. Slabber in Anwendung, eine Vorrichtung zur Zerteilung des ganzen Formblockes in horizontale Platten durch einen Schneidevorgang. Das Verfahren ist natürlich nur bei schmalen Formblöcken anwendbar.

Die Fällstücke werden in besonderen Schneidemaschinen, in der Regel mit Handbetrieb, in Platten zerlegt. Diese Platten sowohl wie die aus der Kühlpresse kommenden Platten werden in Riegel und diese meistens in Stücke geteilt. Das Prinzip aller dieser Schneidemaschinen beruht darauf, daß die zu schneidende Seife

auf einem Schneidetisch mit Hilfe eines vermittels Zahntriebs verschiebbaren Schlittens mit Druckkopf durch einen Rahmen hindurchgedrückt wird, welcher mit Stahldrähten von geeignetem Abstande bespannt ist. Die Drähte können sowohl vertikal wie horizontal angebracht sein. Abb. 222 zeigt eine derartige Maschine.

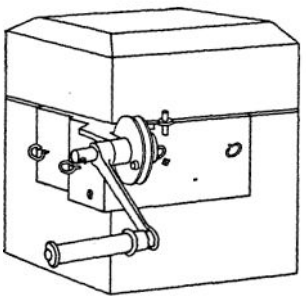


Abb. 221.
Seifenblock-Schneidevorrichtung von C. E. Rost & Co., Dresden.

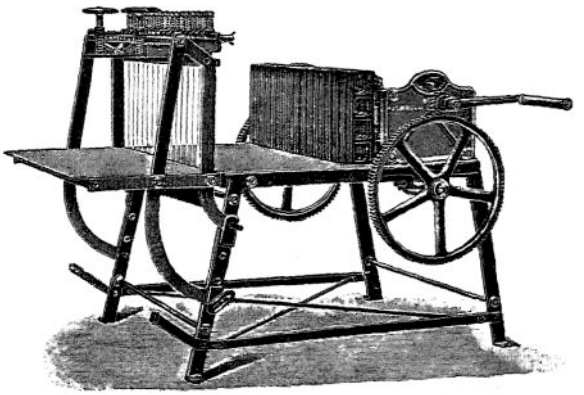


Abb. 222. Platten- und Riegelschneidemaschine von A. Krull, Helmstedt.

Seifenpressen. Am häufigsten werden Schlagpressen benutzt, welche durch kurzen, kräftigen Schlag den Seifenstücken eine Prägung erteilen. Weniger verbreitet sind Spindel- und Kurbelpressen, welche durch länger wirkenden starken Druck Prägung und Formgebung bewirken.

Abb. 223 zeigt eine Schlagpresse der in Seifenfabriken, besonders Feinseifenfabriken, üblichen Form, eine sog. Pendelschlagpresse. Ein hängendes, oben um einen Drehpunkt schwingendes Pendel wird mit dem Fuße zurückgetreten und führt bei seiner Ausschwingung durch Niedergehen eines mit ihm verbundenen horizontalen Arms die Pressung aus.

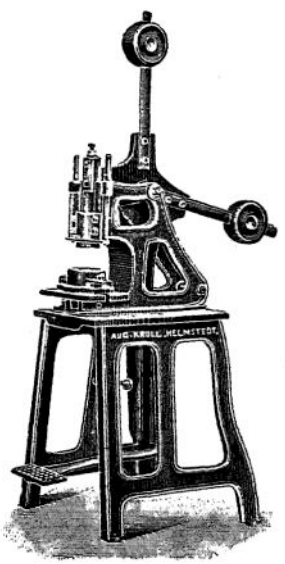


Abb. 223. Pendelschlagpresse von A. Krull, Helmstedt.

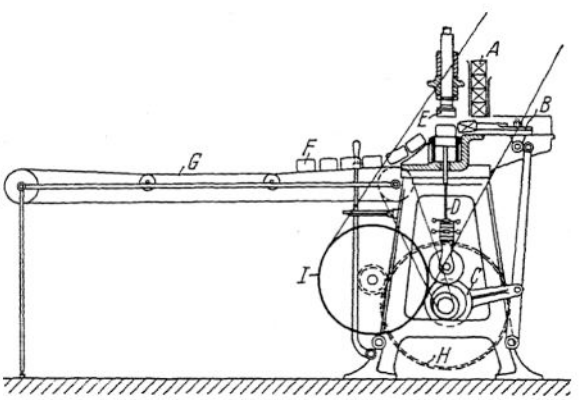


Abb. 224. Schema einer automatischen Seifenpresse. *A* Zubringer; *B* Vorschieber; *C* Exzenter, auf Vorschieber *B* und Ausstoßer *D* eingestellt. *E* Stanzenoberteil; *F* Gepreßte Seifenstücke auf *G* Transportband; *H* Zahnrad; *I* Riemenscheibe.

Die automatischen Pressen, bei denen die Einführung der zu pressenden Stücke in die Stanze, ebenso ihre Entfernung, selbsttätig erfolgt, sind in der Regel als Kurbelpressen konstruiert und arbeiten mit Kraftbetrieb (Abb. 224).

Von den aus einem schachtartigen Magazin zugebrachten Seifenstücken wird durch einen Vorschieber jedesmal das unterste heraus und auf einer etwas geneigten Fläche entlang unter den Pressestempel geschoben, wobei es das in der Stanze liegende, fertiggepreßte Stück herausschiebt und auf ein endloses Transportband gleiten läßt.

Ein wesentlicher Bestandteil der Pressen sind die Stanzen oder Formen (Abb. 225), aus mehreren Teilen gebildete Hohlkörper, in welche die Seife hineingepreßt wird. Am häufigsten werden „Kastenstanzen" verwendet mit festen Seitenwänden und beweglichen Ober- und Unterteilen. Der Unterteil ist in der Form selbst geführt und wird durch sich auf- und abwärts bewegende stiftartige „Ausheber" und entsprechende Bewegungsmechanismen gehoben.

Vorteilhaft werden besonders beim Arbeiten mit automatischen Pressen die Stücke angetrocknet. Seltener werden sie, um ein Verziehen der fertigen Preßlinge beim Lagern zu vermeiden, nachgetrocknet (s. Trockenapparate): Prinzipien der mit Dampfheizung arbeitenden Trockenkammern, Gegenstromtrocknung, Kanaltrocknung.

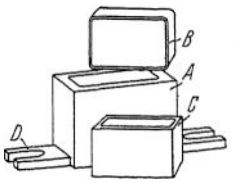


Abb. 225. Seifenstanzform. *A* Kasten; *B* Oberteil; *C* Unterteil; *D* Befestigungs-Aussparung.

Technische Herstellung der Seifen. Gemäß den Eigenschaften, welche von den zahlreichen Seifenqualitäten gefordert werden, einerseits und andererseits der Art der Fette oder Fettmischungen (Fettansätze) erfolgt die technische Verseifung mit mehr oder minder *konz.* Alkalihydroxydlösungen nach verschiedenartig ausgebildeten Verfahren. Der Fettansatz ist von besonderer Bedeutung für die Löslichkeit und das Schaumvermögen der Seifen (s. Deutsche Parfümerie-Ztg. **1930**, 527). Ansätze, welche überwiegend hochmolekulare feste Fettsäuren enthalten, liefern Seifen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und geringes Schaumvermögen besitzen. Ihre Wirksamkeit entfalten sie erst in heißem Wasser. Seifen, die entweder niedrigmolekulare gesättigte Fettsäure oder flüssige ungesättigte Fettsäuren enthalten, sind auch in kaltem Wasser leicht löslich und schäumen stark. Ein Kaligehalt erhöht im allgemeinen die Löslichkeit und das Schaumvermögen.

Allgemeine Arbeitsweisen.

Die Verseifung der Öle und Fette mit wässerigen Lösungen der Alkalien ist an sich ein exothermer Vorgang. Die entwickelte Wärme kann technisch nur bei der sog. kalten Verseifung ausgenutzt werden. Bei allen anderen Verseifungsmethoden erfolgt Wärmezufuhr. Entsprechend den erzielbaren Produkten lassen sich die Herstellungsmethoden in 2 Gruppen mit Neben- und Untergruppen zusammenfassen:

A. Leimseifen (Nebengruppen: 1. Mottledseifen, 2. Schmierseifen).

B. Kernseifen. 1. Auf Unterlauge, 2. auf Leimniederschlag, 3. Halbkernseifen.

Die Verfahren für Leimseifen sind einfacher in der Durchführung und in der Apparatur, während die Kernseifen von weitaus größerer technischer Bedeutung sind.

A. Leimseifen. Vermischt man Leimfette (50 *kg* Cocosöl oder Palmkernöl) mit etwas weniger als der äquivalenten Menge „Natronlauge" (26 *kg*) von 38° *Bé*, *spez. Gew.* 1,357, in einem Rührkessel (s. Bd. **VI**, 79, Abb. 27) bei 30—40°, so entsteht in dieser starken Natriumhydroxydlösung eine rasch stabil werdende Emulsion, welche sich bei anhaltendem Rühren allmählich unter fortschreitender Verseifung verdickt. (Stadium einer starken Schlierenbildung: Auflegen oder Schreiben des Ansatzes.) Füllt man die cremeartig verdickte Masse in eine Form, wo sie sich selbst überlassen ist, so erfolgt im Verlaufe mehrerer Stunden erhebliche Selbsterhitzung, und das gesamte vorhandene Alkali wird zur Fettverseifung verbraucht. Die Methode bezeichnet man als kalte Verseifung. Mittels dieser lassen sich, mit dem Leimfett gemischt, erhebliche Mengen eines Kernfetts (Schweinefett, Talg, Hartfette u. a.) verseifen. Das in Form einer erstarrten Leimseife erzielte Endprodukt zeigt infolge der überfettenden Wirkung des unverseift gebliebenen Fettes kaum Sprödigkeit und weist eine gewisse Transparenz auf (s. auch *Seifensieder-Ztg.* **1921**, 2, 22; **1927**, 298, 547, 563, 651).

Eine mit verdünnterer Natriumhydroxydlösung als solcher von 37—38° *Bé* (1,345—1,357 *spez. Gew.*) hergestellte Emulsion entmischt sich leicht bei verhältnismäßig geringer Erhöhung der Mischtemperatur. Die bei der kalten Verseifung auftretenden Emulsionen enthalten das Öl in geschlossener, die Lauge in disperser Phase, während bei der Verseifung mit verdünnten Laugen (s. S. 378 und 380) das umgekehrte Verhältnis auftritt.

Die oben beschriebene Methode wird zur Herstellung der sog. kaltgerührten (kaltverseiften) Cocosölseifen, einer nur in kleinem Maße hergestellten Toiletteseifensorte, die 10—15% unverseiftes Fett enthält, benutzt. Um Haltbarkeit und Geruchsreinheit zu erzielen, muß reinstes, säurefreies, frisches Fett verwendet werden. In neuerer Zeit wird versucht, unter geeigneten Verhältnissen (Anfangstemperatur 60°, langes Erhalten dieser und höherer Temperaturen und Ausnutzung der Reaktionswärme) eine möglichst völlige Verseifung von Neutralfetten mittels kalter Verseifung zur technischen Herstellung von selbst für Toiletteseifen geeigneten Seifenleimen zu erzielen, ohne daß diesbezügliche Verfahren bisher Verbreitung gefunden haben (*Seifensieder-Ztg.* **1927**, 281, 547, 563, 851; *Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind.* **1926**, 737; *E. P.* 313 019).

Durch Erstarrenlassen von heißen Seifenlösungen jeder Art entstehen ebenfalls Leimseifen (Seifen-Gel, s. S. 367). Die in der Lösung vorhandenen Elektrolyte sind von bestimmendem Einfluß sowohl auf die Viscosität der Seifenlösung wie auf die Härte des erstarrten Gels (s. S. 367). Je nach der Art der in Betracht kommenden Fettsäuren sind zur Erzielung der sog. härtenden Wirkung verschiedene Elektrolytkonzentrationen erforderlich. Wird die zur Erzielung der Härtung notwendige optimale Konzentration nicht erreicht, so mangelt der Seife die erforderliche Festigkeit. Wird diese Konzentration überschritten, so tritt Zerstörung des Verbandes der Seife, d. h. Aussalzung, ein (s. S. 367). Der Elektrolytgehalt einer Leimseife ist also je nach der Natur des Fettansatzes innerhalb bestimmter Konzentrationen feststehend. Bei den Kernfetten tritt infolge der hohen Elektrolytempfindlichkeit die Aussalzung schon bei verhältnismäßig niedrigen Elektrolytkonzentrationen ein. Infolge ihrer hohen Grenzlaugenkonzentration (s. S. 368) vertragen dagegen Seifen der sog. Leimfette (Cocosöl und Palmkernöl) sehr hohe Elektrolytzusätze, welche ausreichend sind, um selbst ziemlich verdünnte Lösungen zu festen, verhältnismäßig harten Gelen erstarren zu lassen.

Palmkernöl und Cocosöl sind daher die Rohmaterialien für Herstellung der sog. hochgefüllten Leimseifen, d. h. von Seifen, welche bei einem verhältnismäßig geringen Gehalt an fettsauren Salzen sehr große Wassermengen gebunden halten. Derartige schnittfeste Produkte ergaben folgende Durchschnittsanalysenresultate: Cocosfettsäure 13,5%, Pottasche 6,5%, Kochsalz 9,0%, Wasser 71,0%.

Zur Herstellung von Leimseifen auf halbwarmem Wege benutzt man Temperaturen, die im Beginne dem *Schmelzp.* der angewendeten Fette entsprechen und im Verlaufe von 1—2^h auf eine Temperatur nahe der Siedetemperatur gebracht werden. In Verwertung des Einflusses von Elektrolyten auf Seifenleime (s. S. 366) gibt man schon von Beginn 0,3—0,5% Salz zu und nach beendigter Verseifung die Füllung, ev. auch Glycerin oder Lösungsmittel. Bei der halbwarmen Verseifung lassen sich bequem Abfälle früherer gleichartiger Fabrikate oder von Cocosleimseifen mitverarbeiten. Die Methode wird zur Herstellung billiger gefüllter Toiletteseifen, von transparenten Toiletteseifen (s. d.) und von Teerseifen (s. S. 390) benutzt.

1. Mottledseife ist eine hochgefüllte marmorierte Leimseife, bei welcher die Marmorierung nicht wie bei der Eschweger Seife (s. S. 383) durch Phasentrennung bewirkt wird, sondern durch die Ausscheidung von Kieselsäure aus zugesetzter Wasserglaslösung. Zwecks Erzielung der Marmorbildung wird ein Alkaliüberschuß in der Seife vermieden. Infolgedessen scheidet sich unter Mitwirkung der noch vorhandenen Elektrolyte (Kochsalz, Pottasche) hydrolytisch abgespaltene

Kieselsäure in einem Seife enthaltenden Komplex als marmorartig verteiltes Gel aus der Seifenmasse aus. Mit der Wasserglaslösung werden gleichzeitig Farbstoffe (Ultramarin) zugesetzt, die im Gel adsorbiert werden und die Marmorzeichnung sichtbar machen.

2. Schmierseifen. Analog wie bei den Natronseifen läßt sich eine charakteristische Konsistenz auch bei Kaliseifen durch Zusatz bestimmter Elektrolytmengen erzielen. Bei überschüssigen Elektrolyten wird heiße Kaliseifenlösung verhältnismäßig dünnflüssig, nach dem Erkalten eine zähere, fadenziehende Beschaffenheit zeigend. Die Schmierseifen sind unter Ausnutzung dieser Eigenschaften hergestellte gelatinierte Kaliseifenlösungen.

Das Siedeverfahren für Schmierseife erfolgt mit Kalilauge in analoger Weise wie dasjenige der Natronseifen (s. S. 380). Bei Verarbeitung von Leinöl, einem der wichtigsten Öle für die Schmierseifenherstellung, beginnt man gewöhnlich mit einer Kalilauge von 15° *Bé* (*spez. Gew.* 1,116, etwa 14% *KaOH*) und siedet mit einer solchen von 20—25° *Bé* (1,162—1,210 *spez. Gew.*) zu Ende.

Bei erheblichem Zusatz von Elektrolyt zum Kaliseifenleim im Siedekessel tritt bei der Probe mit dem Seifensiederspatel nicht mehr das lange, für die Leimphase charakteristische Abziehen ein, sondern die Seife reißt in kurzen Spitzen auf dem Spatel ab (Kürzung der Seife). Zur Erzielung dieses charakteristischen Stadiums der Schmierseifenfabrikation wird vorwiegend Pottasche verwendet, welche gewöhnlich in der Siedelauge gelöst wird (s. S. 370). Der seifentechnische Ausdruck dafür ist Reduktion, eine Bezeichnung, welche aus der Zeit stammt, als die Seifensieder die Alkalilauge aus Carbonat durch Kaustizierung mit Kalk selbst herstellten. Eine carbonatarme Lauge wurde damals als hoch im Kalk stehend bezeichnet, ein Verhältnis zwischen Carbonat und Hydroxyd, das durch Zusatz von Carbonat heruntergedrückt, reduziert wurde. In untergeordneten Mengen kann die Pottasche durch Kaliumchlorid oder, was seltener geschieht, durch Soda ersetzt werden. Außer vom erforderlichen Gehalt an Pottasche oder diese vertretenden Salzen ist die Konsistenz der Schmierseife noch von dem Vorhandensein eines bestimmten Alkaliüberschusses abhängig. Die richtige Zusammensetzung des Sudes wird durch Beobachten der Art des Erstarrens einer kleinen Probe flüssiger Seife auf einer Glasplatte geprüft.

Der Fettsäuregehalt der handelsüblichen normalen Schmierseifen schwankt zwischen 38 und 42%. Die im Handel meist verbreitete Schmierseife ist die sog. glatte Schmierseife, welche in ihrer besten Qualität auch transparente oder Krystallseife bezeichnet wird. Für die Herstellung derartiger transparenter Seifen sind möglichst reine und helle Öle oder Ölsäuren zu verwenden, deren Gehalt an festen Fettsäuren möglichst gering sein soll. Gewöhnlich verwendet man Leinöl und Sojabohnenöl, in solchen Fällen, wo der Geruch nicht beanstandet wird, auch Tran. Im allgemeinen können jegliche anderen Pflanzenöle von hoher Jodzahl verwendet werden.

Bisweilen gibt man, hauptsächlich zum Zwecke der Verbilligung, einen geringeren Prozentsatz (bis zu 10%) Harz hinzu. Im Winter sieht man von einem Harzzusatz ab, da mit ihm die Seifen zum Trübwerden neigen.

Zur Herstellung einer Leinölschmierseife für die kalte Jahreszeit werden auf 100 *kg* Öl rund 40 *kg* Kalilauge von 50° *Bé* gebraucht, welche mit 6 *kg* Pottasche reduziert wird, nach deren Zusatz man auf 30° *Bé* verdünnt. Eine Erhöhung der Ausbeute kann durch Füllung mit Chlorkaliumlösung oder mit Kaliwasserglaslösung erfolgen.

Für die heiße Jahreszeit wird ein Teil der Kalilauge durch Natronlauge ersetzt, u. zw. verseift man $^2/_3$ des Ansatzes mit Kalilauge, $^1/_3$ mit Natronlauge.

Hochgefüllte Qualitäten stellte man früher unter Zusatz eines mit Pottaschelösung angerührten Kartoffelmehlkleisters her, welcher durch einen relativ hohen Kaliumhydroxydzusatz zur fertigen Seife gelatiniert wurde.

Analysenresultate reiner Schmierseife: Fettsäure 39,4%; Gesamt-K_2O 9,1%; an Fettsäure gebundenes K_2O: 6,8%; freies Alkali, *KOH* 0,45%; *KCl* 1,0%; K_2CO_3 3,1%; Glycerin 0,5%; Rest Wasser.

Eine nur in einzelnen Gegenden Deutschlands hergestellte Schmierseifensorte ist die sog. Naturkornseife, welche in transparenter Masse körnige, weiße Anteile von etwa Reiskorngröße besitzt, die von krystallinischer Beschaffenheit sind. Der transparente Grund entspricht in seiner Zusammensetzung der glatten Schmierseife, während das ausgeschiedene Korn aus Krystallen von Kaliumstearat bzw. -palmitat besteht.

Zur Herstellung dieser Seife benutzt man einen Fettansatz, der neben einem Pflanzenöl von hoher Jodzahl einen beträchtlichen Prozentsatz von stearinreichen Fetten enthält. So z. B. 55 Tl. Leinöl, 40 Tl. Talg und 5 Tl. Palmöl. Wesentlich für die Erzielung des Kornes ist die Verwendung reiner natriumfreier Kalilauge, da die Gegenwart von Natriumseifen fester Fettsäuren ein gleichmäßiges Durchwachsen der Seife mit krystallinischen Massen bewirkt. Die Krystallisation des Kornes tritt erst allmählich beim Lagern der Seife in einem auf 10–15° temperierten Raume ein.

Das obenerwähnte Durchwachsen der ganzen Seifenmasse mit krystallinischen Ausscheidungen wird erstrebt bei Herstellung der sog. Silberseife. Diese ist gewöhnlich von heller oder weißer Farbe und benötigt zu ihrer Herstellung außer einem Natriumgehalt einen gewissen Prozentsatz an festen Fettsäuren zur Erzielung der charakteristischen krystallinischen, moiréeartig glänzenden Ausscheidungen, des sog. Silberflusses.

Solche Seifen werden beispielsweise mit einem Fettansatz aus 85 Tl. Baumwollsaatöl, 10 Tl. Talg und 5 Tl. Palmkernöl hergestellt. Für gefüllte Silberseifen läßt sich ein Ansatz von 80 Tl. Baumwollsaatöl, 20 Tl. Talg unter Benutzung des nach oben beschriebener Methode hergestellten Mehlkleisters als Füllung verwenden.

Die sog. Salmiakterpentinschmierseife ist eine aus weißem Talg ohne Zusatz von Öl hergestellte Kalischmierseife, welche den sog. Silberfluß nicht aufweist.

Schmierseifen, welche mit Fettsäuren anstatt Neutralfetten hergestellt werden, fallen in der Färbung — besonders gilt dies für Transparentseife — dunkler aus als bei Verwendung von Neutralölen.

Die sog. Carbonatverseifung (s. S. 370 und 381) hat für die Kaliseifenherstellung aus ökonomischen Gründen kein Interesse, da Kaliumcarbonat teurer ist als Kaliumhydroxyd.

B. Kernseifen. Unter Kernseife versteht man im allgemeinen eine durch Elektrolytzusatz aus ihrer Lösung (dem Leim) ausgesalzene Seife. Im Gegensatz zu Leim wird das ausgeflockte Produkt Kern genannt.

Während bei Herstellung der Leimseifen eine Gelatinierung unter Wahrung der räumlichen Homogenität der Verteilung des kolloiden fettsauren Salzes erfolgt, findet bei der Aussalzung partielle Entwässerung des Gels und eine Verringerung des Dispersitätsgrades der Seife unter Aufhören der Homogenität der räumlichen Verteilung statt. Der Kern besteht nicht aus reinem fettsauren Salz, sondern stellt ein hydrophiles Quellprodukt dar, welches, entsprechend der Elektrolytkonzentration des Mediums, Wasser und Elektrolyte in bestimmtem Verhältnis enthält (S. 366).

1. Kernseifen auf Unterlaugen. Vor der Einführung von Cocosnußöl und Palmkernöl in die Seifenindustrie (s. Geschichtliches, S. 364) wurden die Kernseifen fast ausschließlich aus Talgfetten (Talg, Knochenfett, Schmalz, Abdeckerfett u. a.) hergestellt, wobei mit Hilfe von aus Holzasche bereiteten Laugen versotten wurde. Es resultierten so Seifen mit einem gewissen Prozentsatz an Kaliseife, welcher Gehalt eine gewisse Geschmeidigkeit verursachte und das Schaumvermögen verbesserte. Späterhin, bis in die neueste Zeit, versott man reine Talgfette für Herstellung der sog. altdeutschen Kernseife und Oberschalseife (s. S. 373) unter Zusatz von Kalilauge zur kaustischen Soda. Die dabei proportional mitentstehende Kaliseife wird bei der Aussalzung bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes (s. S. 366) umgesetzt.

a) Verseifung von neutralen Fetten. Gegenwärtig wird reine Talgseife kaum mehr hergestellt; jedoch wird sehr häufig der Talg als relativ schwer verseifbares Fett für sich allein mit kaustischer Soda versotten, ehe man andere seifen-

bildende Fette zusetzt. Dies gilt besonders für die Fälle, wo sehr unreine und unangenehm riechende Talgfette (Knochenfette, Abdeckereifette) verarbeitet werden müssen. Die Wärmezufuhr bei der Verseifung der Kernseifenansätze erfolgt in kleinen Betrieben durch direkte Beheizung des Siedekessels, in der Regel mit Hilfe einer Unterfeuerung (Abb. 213), in größeren Betrieben ausschließlich mit Dampf (Abb. 214).

Je nach der Art der Heizeinrichtung des Kessels wird die Konzentration der zur Verwendung gelangenden Alkalilauge bemessen. Beim Sieden mit Unterfeuerung oder mit geschlossener Dampfschlange, ev. Heizmantel, ist mit der während des Prozesses eintretenden Verdampfung zu rechnen, während beim Sieden mit offenem Dampf umgekehrt die Verdünnung der Seifenlösung durch das entstehende Kondenswasser zu berücksichtigen ist. Außer von der Siedeweise hängt die Konzentration der zu verwendenden Laugen auch von der Art der zu verseifenden Öle und Fette ab. Solche Fette oder Fettmischungen, deren Seifen eine erhebliche Elektrolytempfindlichkeit besitzen, d. h. eine Grenzlauge von niedriger Konzentration haben (Kernfette, s. S. 367), werden mit verhältnismäßig verdünnten Laugen angesetzt, während diejenigen Fette, deren Seifen gegen Elektrolytzusatz sehr stabil sind (Leimfette, s. S. 367), mit konzentrierteren Laugen versotten werden. Der Zusatz der berechneten Menge Lauge zu dem im Kessel befindlichen geschmolzenen Fett erfolgt portionsweise. Zunächst wird etwa der dritte Teil der zur völligen Verseifung bestimmten Alkalimenge in den Kessel gebracht, u. zw. bei Kernfettansätzen für das Sieden mit offenem Dampf in einer Stärke von 10^0 *Bé* (1,075 *spez. Gew.*), entsprechend ungefähr 6 bis 7 % *NaOH*. Fett und Lauge werden nun innig vermischt, beim Arbeiten mit offenem Dampf durch diesen, bei Kesseln mit Unterfeuerung mit Hilfe mechanischer Einrichtungen. Es bildet sich zunächst eine milchartige Emulsion von Fett und Lauge. Bei fortschreitender Reaktion wird die Masse nach und nach dunkler und durchscheinend; es erfolgt die Herstellung des Verbandes. Zu hohe Konzentration der Lauge ist zu vermeiden, weil sie das Zustandekommen der Emulsion verhindern oder den Verband zerstören kann, wobei Partikel des noch unverseiften Fetts von Membranen ausgesalzener Seife umhüllt werden. Rechtzeitig, ehe die zugesetzte Lauge völlig verbraucht ist, wird mit dem Alkalizusatz fortgefahren. Versäumt man den richtigen Augenblick, so kann die äußerst störende Erscheinung eines Dickwerdens des Sudes eintreten, d. h. es bildet sich ein konsistentem Fett ähnliches emulgiertes System von Öl und Wasser, in welchem anscheinend das Wasser die disperse Phase bildet. Tritt dieser, bei Vorhandensein genügenden Alkaliüberschusses, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Natriumchlorid (s. S. 365, Viscosität) vermeidbare Vorgang ein, so ist die Weiterverarbeitung des Sudes äußerst schwierig. Deshalb beobachtet man sorgfältig die physikalischen Veränderungen und prüft während des Verlaufs des ganzen Siedeprozesses auf einen Alkaliüberschuß mit Hilfe von Phenolphthaleinpapier. Das zweite Drittel des für den Sud erforderlichen Alkalis kann, da der Sud bereits genügend Wasser enthält, in höherer Konzentration zugeführt werden, u. zw. verwendet man (je nach der Art des Öles oder Fettes) Laugen, deren Konzentration zwischen 16 und 23^0 *Bé* (1,125—1,190 *spez. Gew.*, entspricht etwa 11—17 % *NaOH*) liegt. Nach Verbrauch dieses Laugenquantums gibt man das letzte Drittel Alkali in Form einer noch konzentrierteren Lauge von 25—30^0 *Bé* (1,210—1,263 *spez. Gew.*, d. i. etwa 19—23 % *NaOH*) zu. Sobald die auf Grund der Verseifungszahl des Fettansatzes berechnete Menge Alkali im Kessel ist, wird von Zeit zu Zeit mit Hilfe von Phenolphthaleinpapier auf das Vorhandensein eines genügenden Alkaliüberschusses geprüft. (Quantitative Bestimmung S. 394.) Ein solcher soll etwa 0,2—0,3 % betragen. In früherer Zeit wurde der Alkaliüberschuß mittels der Zungenprobe festgestellt. Hierfür wurde mit dem Finger eine kleine abgekühlte Seifenmenge an den seitlichen Rand der Zunge geführt und am Fühlen oder Fehlen eines stechenden Reizes (Stich oder Zungenstich) auf das Vorhandensein des Alkaliüberschusses geschlossen. Diese uralte Methode wird heute

noch von den meisten Seifentechnikern während kritischer Zustände des Sudes benutzt. Der Alkaliüberschuß ist unbedingt erforderlich, um der völligen Verseifung der Kernfette sicher zu sein. Um eine solche korrekt durchzuführen, ist bei normalen Suden ein Sieden während mindestens 1^h, in welcher das freie Alkali nicht verschwinden darf, erforderlich.

Für Toiletteseifen wird sogar dieses Sieden unter beständiger Kontrolle des Alkaligehalts (Abrichten des Sudes) viele Stunden lang aufrechterhalten. Die so hergestellte Seifenmasse zeigt bei der seifentechnischen Prüfung mit dem Spatel ein Fadenziehen und hat entfernte Ähnlichkeit mit einer heißen Leimlösung, weshalb sie als Leim bezeichnet wird. Der in normaler Weise fertig abgerichtete Seifenleim enthält ungefähr 45—50% Fettsäure.

Je größere Mengen Leimfette der Ansatz enthält, desto konzentrierter können schon bei Beginn die Siedelaugen gewählt werden. (Verseifen von reinen Leimfetten s. S. 376.)

Der erhaltene alkalische Leim wird ausgesalzen (s. S. 367 und 370), indem man zunächst den Sud mit feinkörnigem Steinsalz abwechselnd überstreut und aufsieden läßt, bis die Probe mit dem Seifensiederspatel ein Abtropfen von Unterlauge anzeigt und der Sud die bekannte körnigflockige Ausscheidung des Seifenkerns erkennen läßt. Gewöhnlich werden $1^1/_2$—2% an Salz in bezug auf den normalen Sud erfordert. Nach mehrstündigem Absetzen kann man die Unterlauge, welche 10—12° *Bé* besitzt, ablassen.

b) Die Verseifung von Fettsäuren erfolgt technisch sowohl mit Alkalihydroxydlösungen wie auch mittels konzentrierter Lösungen von Alkalicarbonaten. Die letztere Methode wird als Carbonatverseifung bezeichnet. Für beide Methoden wird die Alkaliverbindung zuerst in den Kessel gebracht und die geschmolzene Fettsäure in relativ dünnem Strahl in die kochend heiße intensiv gerührte Flüssigkeit einlaufen lassen. Verfährt man umgekehrt, so tritt Klumpenbildung ein, welche die gleichmäßige Neutralisation der vorhandenen Fettsäure unmöglich macht. Bei der Durchführung der Carbonatverseifung von Kernfetten mittels Natriumcarbonats muß mit sehr hochgespanntem Dampf (10—12 *Atm.*) gearbeitet werden. Ökonomischer ist das Arbeiten mit KÖRTINGschem Dampfstrahlrührgebläse (s. Abb. 213). Dadurch wird das Entweichen des bei der Einwirkung der Fettsäure auf das Carbonat entstehenden Kohlendioxyds erleichtert, so daß ein Übersteigen der Seifenmasse über den Kesselrand vermieden wird. Man benutzt für die Lösung der Soda auf 1 Tl. der letzteren 2 Tl. heißes Wasser. Mit Rücksicht auf das starke Steigen der Masse während der Carbonatverseifung soll der Siedekessel mindestens das 4—5fache Volumen des Fettansatzes besitzen. Da die technischen Fettsäuren noch Neutralfette enthalten, ist es notwendig, nach der leicht an der physikalischen Beschaffenheit erkenntlichen Beendigung der Neutralisation durch die Soda, das in der Seife noch enthaltene Neutralfett durch Zusatz von kaustischer Sodalösung vollends zu verseifen und dann „abzurichten". Bei der bereits erwähnten Verarbeitung sehr unreiner Fette muß man, um den erhaltenen Seifenkern von den adsorbierten Verunreinigungen zu befreien, in schwacher kaustischer Sodalösung (von ungefähr 2% *NaOH*-Gehalt) wieder auflösen und nochmals eine Aussalzung vornehmen. Dieses manchmal öfters zu wiederholende Verfahren bezeichnet man als Sieden auf mehreren Wässern. Der dabei resultierende Seifenkern ist mit Schaum durchsetzt. Durch längeres Sieden auf konzentrierter Unterlauge verschwindet der Schaum, und beim Erstarren entsteht eine kompakte Masse (Klarsieden der Seife). Dieses Klarsieden erfolgt mit direktem Unterfeuer oder durch Erhitzen mit der geschlossenen Dampfschlange. Durch Verdampfung findet dabei eine Konzentration der Unterlaugen statt, welche die Aussalzung vervollkommnet und das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Kern und Unterlauge herstellt. Der Kern nimmt dabei eine dunklere Farbnuance an und stößt am Schluß der Operation leichte, klare Schaumblasen aus.

Der aus dem Kessel in Formen (S. 373, Abb. 217) abgelassene und erkaltete Kern zeigt bei Herstellung einer Schnittfläche große Homogenität oder nur unbedeutende, in parallelen Wellenlinien auftretende Unregelmäßigkeiten (Fluß). Die Ursache des Flusses ist eine geringfügige Homogenitätsstörung, verursacht durch die Wirkung der von der Seife adsorbierten und okkludierten Elektrolytmengen. Diese Flußbildung kann bis zu ausgesprochener Marmorierung führen, wenn die Seife, wie dies z. B. bei der aus Olivenöl gesottenen Marseiller Seife der Fall ist, verhältnismäßig lange flüssig bleibt und mit relativ hohem Elektrolytgehalt in die Form kommt. Das Eintreten der Marmorierung wird bei Herstellung dieser Seifensorte dadurch gefördert, daß man den Kern mit der Unterlauge durch „Krücken" dauernd in innige Berührung bringt (s. auch Marmorbildung bei Halbkernseifen S. 383).

2. Kernseifen auf Leimniederschlag. Einen Seifenkern von größerer Reinheit und besserer Homogenität erzielt man, wenn der bei der Verseifung erhaltene Leim nur so weit ausgesalzen wird, daß an Stelle klarer Unterlauge eine seifenarme Leimlösung (Leimniederschlag) entsteht. Am leichtesten läßt sich dieses Verfahren durchführen, wenn im Fettansatze neben den Kernfetten Leimfette enthalten sind. Man siedet mittels dieses Verfahrens weiße glatte Kernseifen und die Harzkernseifen, deren verbreitetste wohl die rund 10% Harz im Fettansatz enthaltende Oranienburger Kernseife ist.

Ein typischer Fettansatz für diese Seifensorte besteht aus 45–50% Palmkernöl oder Cocosöl, 20–25% Talg oder Hartfett, 20% Erdnußöl und 10% Harz. Talg und Erdnußöl lassen sich darin leicht durch etwa 30% Knochenfett und 10% Schweineschmalz ersetzen.

Verarbeitet man für dieses Verfahren Fette von normaler Beschaffenheit, so wird dem durch die Verseifung erhaltenen Leim beim Aussalzen vorsichtig nur so viel Salz oder heißkonzentrierte Salzlösung zugefügt, daß es nicht zur Ausscheidung klarer Unterlaugen kommt, sondern sich der Kesselinhalt in 2 seifenhaltige Phasen scheidet: den seifenreichen Kern und den seifenarmen Leimniederschlag. Der Endpunkt ihrer Bildung läßt sich erkennen, wenn man den mit Dampf gut durchgearbeiteten Sud mit einem Spatel hochwirft. Es bilden sich dann im Falle genügender Leimbildung beim Niederfallen aus der verdünnten Leimlösung, welche den Leimniederschlag bildet, Seifenblasen (Flattern der Seife). Beim Abfließenlassen einer auf dem Spatel aus dem gut durchgemischten Sud entnommenen Probe zeigen sich dann neben dünnen Seifenschichten trockene Streifen. Nach 24–36stündigem Stehenlassen wird der klar abgesetzte transparente Seifenkern in die Formen gebracht und der Erstarrung überlassen. Die größere Reinheit und die günstigeren physikalischen Seifeneigenschaften werden dadurch verursacht, daß infolge der geringeren, bei der Aussalzung angewandten Elektrolytkonzentrationen der Gehalt an adsorbierten, härtend wirkenden Elektrolyten gering ist. Der adhäsive Zusammenhang der Seife ist deshalb besser als jener der Kernseife auf Unterlauge, welche ziemlich leicht zerbröckelt.

Bei Verarbeitung sehr unreiner Fette, welche ein Sieden „auf mehreren Wässern" (s. S. 381) erfordern, verfährt man in der Weise, daß man, nachdem der Kern zum letztenmal ausgesalzen ist, die Unterlauge wieder entfernt und den im Kessel zurückgebliebenen Seifenkern durch Zusatz von schwach alkalischem, sehr verdünntem Salzwasser teilweise auflöst. Man fügt zu dem Kern so viel der Flüssigkeit unter beständigem Kochen zu, bis die oben beschriebenen Endreaktionen (Flattern, Spatelprobe) die Bildung eines genügend großen Leimniederschlages erkennen lassen. Die Operation bezeichnet man als Schleifen des Seifenkerns, da der Unterschied zwischen dem über Unterlauge abgeschiedenen und dem über Leimniederschlag stehenden Seifenkern ähnlich ist wie die Verschiedenheit eines rauhen Körpers vor und nach mechanischer Abschleifung. Die Kernseifen aus Leimniederschlag werden deshalb häufig auch als geschliffene Kernseifen bezeichnet.

Leimniederschlag und Unterlauge enthalten den größten Teil der bei der Verseifung verwendeten Alkaliüberschüsse, bei der Carbonatverseifung auch meist

nicht unbeträchtliche Mengen von unverbrauchter Soda. Eine Nutzbarmachung dieser Alkalimengen erfolgt, indem man den Leimniederschlag oder die Unterlauge mit berechneten Mengen einer hochgespaltenen Fettsäure durchsieden läßt (Ausstechen). Aus dem Leimniederschlag scheidet sich dabei meist die Seife vollkommen aus, da die vorhandenen Salzmengen in neutraler Lösung stärker aussalzend wirken als in schwach alkalischer Lösung. Tritt eine Ausfällung der Seife nicht ein, so gibt man die dafür nötige Salzmenge zu. In Unterlaugen ist die Salzkonzentration meist so groß, daß ihretwegen die aus der Fettsäure gebildete Seife in ungelöster Form entsteht. Man neutralisiert gewöhnlich so weit, daß die ausgestochene Lauge nur noch etwa 0,5% Soda enthält. Glycerin enthaltende Unterlaugen werden auf dieses verarbeitet (s. Bd. V, 806). Unterlaugen der Carbonatverseifung sind so arm an Glycerin, daß sich seine Gewinnung daraus nicht lohnt.

3. Halbkernseifen. Setzt man zu einem Seifenleim Elektrolyte in einer Konzentration, welche zur Auslösung einer Homogenitätsstörung bei Siedetemperatur nicht ausreicht, und läßt langsam erkalten, so tritt bei Abkühlung unter eine gewisse Temperatur partielle Aussalzung ein, weil mit fallender Temperatur die Elektrolytempfindlichkeit wächst. Bei der Trennung ist jedoch der Seifenleim bereits zu zähflüssig, um die Ausbildung zweier genau abgesetzter Schichten zu ermöglichen. Deshalb findet keine scharfe Trennung in Kern- und Leimniederschlag statt, sondern beide Phasen bleiben vermengt und bilden auf diese Weise eine sog. marmorierte Seife (Abb. 226). Die Leimphase hält die färbenden Bestandteile der Lösung zurück, während die Kernphase sich in reiner Beschaffenheit ausscheidet und deshalb in hellerer Farbe auf dem Grunde der dunkleren Leimphase unter Erzeugung des „Marmors" erscheint. Die Herstellung dieser Seife hängt durchaus vom genauen Erfassen der Elektrolytkonzentration ab. Bei zu geringem Elektrolytzusatz erstarrt der ganze Sud zu einer homogenen Leimseife. Bei zu großem Elektrolytzusatz tritt Schichtentrennung unter Bildung einer Kernseife auf Leimniederschlag ein. Aus Gründen, welche unter Schmierseife S. 378 erörtert sind, werden die Elektrolyte (Steinsalz, Soda) gewöhnlich als Kürzungsmittel bezeichnet.



Abb. 226. Marmorbildung bei Halbkernseifen.

Die verbreitetste Halbkernseife ist die Eschweger Seife. Als Fettansatz für sie werden gewöhnlich 30–40% Palmkernöl und 70–60% talgartige Fette verwendet. Als Kürzungsmittel benutzt man häufig Wasserglas. Die für diese Seife charakteristische blaue Marmorierung wird erzielt dadurch, daß man dem fertigen Sud im Kessel eine geringe Menge Ultramarin zusetzt, nochmals aufkochen läßt, dann in große Formen einfüllt, in welchen langsame Erstarrung stattfindet. Meist werden die Eschweger Seifen auf einen Gehalt von 46–50% Fettsäure eingestellt.

Analyse einer Eschweger Seife, hergestellt aus 60% Palmkernöl, 30% Talg, 10% Schweineschmalz: Fettsäure 48,03%, Na_2O an Fettsäure gebunden 5,84%, Na_2O an SiO_2 gebunden 1,03%, $NaOH$ 0,25%, Na_2CO_3 1,36%, SiO_2 3,81%, unlösliche Bestandteile 0,86%.

Besondere Verseifungsverfahren.

Die Ammoniakverseifung, welche Fettsäuren mit Ammoniak neutralisiert, und durch Steinsalz die Ammoniakseife in Natriumseife umsetzt, hat die in der Zeit der Sodaknappheit auf das Verfahren gesetzten Hoffnungen nicht erfüllt, u. zw. infolge von unvollkommener Ammoniakumsetzung, beträchtlichen Ammoniakverlusten und Apparaturschwierigkeiten (s. LÖFFL, *Seifensieder-Ztg.* **1921**, 145; KREBITZ, *D. R. P.* 189 685; ZIPSER, *D. R. P.* 381 450).

Kontinuierliche Ammoniakverseifung von Neutralfett unter Druck mit darauffolgender Zersetzung der Ammoniakseife durch Schwefelsäure zwecks Gewinnung von Fettsäure, Glycerin und Ammoniumsulfat s. *D. R. P.* 421 438, *Seifensieder-Ztg.* **1930**, 591, 697.

Verfahren, Fettsäuren mit fester Soda zu verseifen (WELTER, *D. R. P.* 396 155, 397 222; SPENSLEY, *D. R. P.* 433 160), sind auf fast theoretisch gespaltene Fettsäuren beschränkt. Die rationelle Fabrikation solcher im Großbetriebe ermöglicht den DREIRINGWERKEN, Krefeld, die technische Durchführung des WELTERschen Verfahrens.

Verseifung von Talg mit Soda bei 200° im offenen Rührkessel s. *D. R. P.* 365 618 der VER. CHEM. WERKE, Charlottenburg.

Verseifung unter Druck. Methoden, Neutralfette unter Druck mit Natriumhydroxydlösungen zu verseifen (*Seifensieder-Ztg.* **1926**, 745; Ztschr. der Deutsch. Öl- und Fettindustrie **1926**, 225), finden keine allgemeine industrielle Anwendung, weil das Arbeiten im offenen Siedekessel sich wirtschaftlich günstiger auswirkt als die Verseifung in einer Autoklavenanlage von gleicher Leistung. Für Fette mit unangenehmem Geruch (Trane, Sielfette, Abdeckereifette) wirkt die Druckverseifung geruchsverbessernd. Umsetzungen der Alkalisalze ungesättigter in solche gesättigter Fettsäuren im Autoklaven im Sinne der VARRENTRAPPschen Reaktion s. *Seifensieder-Ztg.* **1914**, 950; Seifenfabrikant **1915**, 874.

Das Verseifungsverfahren nach KREBITZ. Bei dem KREBITZschen Verseifungsverfahren werden die Fette mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Ätzkalk emulgiert, durch Einleiten von Dampf auf 96° erhitzt und hierauf die Masse in gut zugedecktem Reservoir der Ruhe überlassen. Innerhalb von 1—2^h tritt Verseifung unter Selbsterhitzung ein. Es entsteht nach mehrstündigem Stehen eine poröse trockene Kalkseife, welche in einer Mühle mit Vorbrecher fein gemahlen wird. Die gemahlene Kalkseife wird in einer turmartigen Berieselungsvorrichtung mit heißem Wasser, welches aus einer Brause feinverstäubt austritt, ausgelaugt und durch 2—3malige Waschung vollkommen vom Glyceringehalt befreit. Statt in einer turmartigen Vorrichtung kann die Auslaugung auch in einer Filterpresse vorgenommen werden. Die ausgelaugte Kalkseife wird nunmehr in eine kochsalzhaltige kochende Sodalösung, welche sich in einem Seifensiedekessel befindet, eingetragen. Es findet eine vollständige Umsetzung statt, wobei unter Niederschlagung von Calciumcarbonat Natronseife entsteht. Diese wird ausgesalzen und der Calciumcarbonatniederschlag nebst der Unterlauge abgelassen. Die ausgesalzene Seife wird ausgeschliffen und bei dieser Gelegenheit mit der zur vollständigen Verseifung erforderlichen Ätznatronlauge behandelt. Ohne einen solchen Zusatz von Ätznatronlauge würde eine hydrolytische Dissoziation der Seife eintreten. Die in dieser Weise „abgerichtete" Seife wird dann in üblicher Weise fertiggemacht. Eine Hauptschwierigkeit des KREBITZschen Verfahrens, deren Überwindung Vorraussetzung für seine technische Verwendung war, besteht darin, daß der Kalkschlamm erhebliche Seifenmengen mitreißt. Diese müssen durch sorgfältige Dekantierung und Auswaschung des verbleibenden Restes in einer Filterpresse mit absoluter Auslaugung zurückgewonnen werden. Das KREBITZ-Verfahren hat sich in der Toiletteseifenindustrie gut bewährt, da durch den dabei gebildeten feinverteilten kohlensauren Kalk die verunreinigenden Farbstoffe weitgehend niedergeschlagen werden und die resultierenden Seifen eine sehr helle Farbe besitzen. Das erhaltene Glycerin ist von guter Beschaffenheit und die Glycerinausbeute bei sorgfältiger Auswaschung der Kalkseife vollständig befriedigend.

Elektrolytische Verseifung, *Ztschr. angew. Chem.* **1924**, 640; *D. R. P.* 354 234, 377 218, 410 258.

Bleichung der Seifen.

In der Seifenindustrie sind sehr häufig dunkel gefärbte Fette zu verarbeiten. Von den Methoden der Fettbleichung (s. Bd. **II**, 489, Bd. **V**, 224) wird in den Seifenfabriken nur selten Gebrauch gemacht, mit Ausnahme der Oxydationsbleiche von Palmöl mit Luft. Häufiger werden die aus dunkel gefärbten Fetten erhaltenen dunklen Seifen entweder mit Oxydations- oder Reduktionsmitteln gebleicht (Bd. **II**, 492). Für erstere kommen Hypochloritlösungen in Betracht, welche jedoch vorsichtig in sehr geringen Mengen bei Temperaturen von etwa 60° verwendet werden müssen, da sie den Seifen leicht einen nachteiligen Chlorgeruch erteilen. Harzhaltige Seifen können natürlich mittels dieser Methode nicht gebleicht werden. Seifen, die mit großem Prozentsatz von Cocosöl hergestellt wurden, erhalten bei der Hypochloritbleiche einen besonders unangenehmen Geruch.

Für Reduktionsbleiche wird Natriumhydrosulfit (Blankit), Bd. **VI**, 212, in Mengen von 0,1—0,5% des Fettansatzes in schwach alkalischer Lösung von etwa 5—10% Alkalihydroxydgehalt dem „abgerichteten" Seifenleim zugegeben. Mit Natriumhydrosulfit gebleichte Seifen dunkeln beim Lagern leicht nach, besonders wenn die dunkle Färbung des Fettes durch Einwirkung seiner Fettsäuren auf das Eisen von Lagerbehältern zurückzuführen ist. Über das Bleichen mit Persulfaten (Palidol) s. Bd. **II**, 492.

Da bei der Persulfatzersetzung freie Schwefelsäure entsteht, ist der Seifenleim entsprechend stärker alkalisch abzurichten (s. auch DAVIDSOHN: Die Bleichung der Öle, Fette, Wachse und Seifen. Berlin 1930).

Herstellung von Feinseifen.

Die den Zwecken der Körperpflege dienenden Feinseifen oder Toiletteseifen müssen so sorgfältig hergestellt werden, daß sie in erster Linie dermatologischen Ansprüchen genügen. Ferner müssen die zu ihrer Parfümierung erforderlichen ätherischen Öle und Riechstoffe im Seifenkörper (Grundseife) möglichst lange haltbar sein. Dieser Forderung und den Ansprüchen an Farblosigkeit entsprechen am besten die aus geeigneten, möglichst reinen Fetten mittels des als Siedeverfahren für Kernseifen auf Leimniederschlag, S. 382, hergestellten Seifen (s. Deutsche Parfümerie-Ztg. **1929**, 461, 485).

Herstellung kaltgerührter Toiletteseifen s. S. 377, halbwarm hergestellter Seifen s. S. 377. Wenn die Parfüms in den kaltgerührten Seifen haltbar sein sollen, so müssen sehr reine Fette verwendet werden. Diese sind so teuer (s. S. 369), daß das Verfahren trotz seiner Einfachheit unwirtschaftlich wird, zumal das gesamte Glycerin in der Seife verbleibt. Zur Parfümierung müssen alkalibeständige Parfüms verwendet werden.

Als vornehmste Rohmaterialien kommen Rindertalg, weißgebleichtes Palmöl, Schweinefett und Cocosöl in Betracht. Hammelfett und ungesättigte Fettsäuren enthaltende Öle sind zu vermeiden, da sie leicht bei längerem Lagern der Endprodukte Fleckenbildung auf ihnen hervorrufen. Diese Erscheinung wird auch verursacht bei Verwendung vieler gehärteter Öle. Die mit letzteren hergestellten Seifen, ebenso wie diejenigen, welche mit Hammelfettzusatz hergestellt wurden, zeigen überdies bei längerem Lagern erheblichen, wenig angenehmen Eigengeruch, der die Parfümierung stört.

Für billigere Qualitäten von Feinseifen, welche in Massenproduktion hergestellt werden, verwendet man häufig geringe Zusätze bester Qualitäten von Hartfetten unter gleichzeitiger Mitverwendung von reinem Erdnußöl oder Maisöl. Harz kann nur in Mengen von etwa 1% des Fettansatzes benutzt werden und übt dann günstige fixierende Wirkung auf viele Riechstoffe aus.

Eine gute Seifengrundlage ist beispielsweise ein Fettansatz mit 70% Talg, 18% Schweinefett, 12% Cocosöl. Es empfiehlt sich, selbst gute Talgsorten einer Vorreinigung zu unterwerfen (s. Bd. V, 264).

Beim Sieden von Toiletteseifen verfährt man vorteilhaft in der Weise, daß man zuerst die Kernfette auf „mehreren Wässern" siedet (s. S. 381 und 382), dann die für Verseifung des Cocosöls nötige Lauge und hierauf dieses Fett zufügt, abrichtet und schließlich sorgfältig ausschleift (s. S. 382). Die fertige Grundseife darf höchstens 0,1% unverseifbares Fett, 0,01–0,02% freies Alkali und etwa 0,35% Natriumchlorid enthalten (s. auch *Seifensieder-Ztg.* **1925**, 4). Die gekühlte Grundseife wird mittels der Späneschneidemaschine (Spanhobelmaschine) fein geschnitzelt und auf Bandtrocknern (s. d. unter Trockenapparate), getrocknet, so daß hiernach eine Seife mit einem Fettsäuregehalt von durchschnittlich 78–82% resultiert.

Es wird jedoch mit bestem Erfolge auch so verfahren, daß die direkt dem Kessel entnommene warmflüssige Grundseife über hohle, durch Wasser gekühlte Stahlwalzen geleitet wird und die so erhaltenen Späne in den Bandtrockner gelangen (CRESSOINIÈRES Apparat).

Im modernen T. A. G.-Doppeltrommeltrockner (s. auch Trockenapparate), der TROCKNUNGSANLAGEN G. M. B. H., Berlin (Abb. 227, s. auch S. 392 und Dünnschichtwalzenverdampfer, Bd. I, 23, Abb. 42), gelangt die heiße Seife auf ein Paar mit Dampf von niedriger Spannung geheizte Walzen und passiert dann, getrocknet, jedoch immer noch in heißflüssigem Zustande, ein Paar Kühlwalzen, von welchen sie mit Messern abgestreift wird.

Gegenüber der Toiletteseifentrocknung mit dem T. A. G.-Trockner bestanden manche Bedenken. Er liefert jedoch bei sachgemäßer Einstellung einwandfrei für

Toiletteseifenfabrikation verwendbare Trockenspäne. Die daraus hergestellten Toiletteseifen fallen meist etwas glasig aus, ein Umstand, der durch Mitverarbeitung von weniger scharf getrockneten Spänen beim Pilieren ausgeglichen werden kann. Moderne Kammertrockner s. Die Chemische Fabrik **1929**, 181.

Im weiteren Verlauf der Fabrikation werden die getrockneten Seifenspäne in einem Mischtrog (s. Mischen, Bd. **VII**, 619, und Bd. **VI**, 77, Abb. 23) oder auch mittels Zetakneter (Bd. **VII**, 620, Abb. 256, 257) mit Parfüm und ev. mit Farbstoffen oberflächlich gemischt und dann auf einem Walzenstuhl, der Piliermaschine (Seifenreibemaschine, Broyeuse), so lange durchgeknetet, bis eine völlig gleichmäßige Verteilung erfolgt ist. Die Walzen der Piliermaschine bestehen aus Syenit. Vielfach werden auch Stahlwalzen verwendet, welche manchmal mit Wasserkühlung ausgestattet sind. Bezüglich der Konstruktion s. Mischen, Bd. **VII**, 621, sowie Bd. **VI**, 79, Abb. 26.

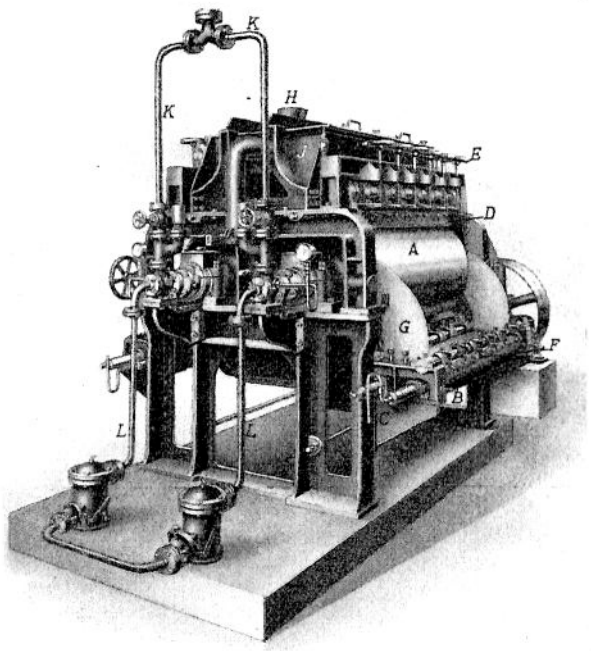


Abb. 227. T. A. G.-Seifentrockner der TROCKNUNGS-A.-G., Berlin. *A* Dampfzylinder; *B* Kühlwalzen; *C* Kühlwasserablauf; *D* Abstreifmesser; *E* Stellschrauben von *D*; *F* Abstreifmesser; *G* Schutzbleche; *H* Seifeneinlauf; *J* Füllkasten; *K* Dampfeintrittsrohr; *L* Kondenswasserablauf.

Die vierwalzigen Piliermaschinen (Abb. 228) sind so eingerichtet, daß die eingegebene Seife nach einmaligem Durchgange auf einen im Einschüttkasten angeordneten Zwischenboden geleitet werden kann, um nach dem Herausziehen desselben den Durchlauf zu wiederholen.

Die homogene Mischung gelangt auf die Strangpresse (Peloteuse), Abb. 229. In ihr wird die Seife von einer rotierenden Schnecke über eine Lochplatte durch ein konisches Mundstück gepreßt, aus welchem sie als endloser Strang heraustritt. Der Strang wird mittels Drahtschneider oder mit Hilfe einer automatischen Schneidemaschine in genau gleichmäßige Stücke geteilt, welche mittels einer Presse in entsprechenden mehrteiligen Formen geprägt werden (Abb. 225). Kleine und mittlere Betriebe bedienen sich meistens der Fußpendelpresse (Abb. 223), während bei Massenproduktion gleichmäßiger Stücke die automatischen Pressen (Abb. 224) die besten Erfolge erzielen.

Die Erfordernisse der modernen Körperhygiene haben den Verbrauch an guten Toiletteseifen so gesteigert, daß ihre Großfabrikation auch nach den Prinzipien einer Art Fließarbeit erfolgt (s. auch *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 632). Von dem automatischen Trockner werden die Späne in Vorrat-Silos gesammelt, gelangen von dort über eine automatische Waage in den Mischer, wo das Parfüm zugeteilt wird, und dann über kontinuierlich hintereinander geschaltete Piliermaschinen in die automatische Presse. Die Stücke werden zu den Verpackungsmaschinen und dann in den mit automatischen Kisten-Nagelmaschinen ausgestatteten Packraum transportiert.

Rasierseifen (s. Bd. **VI**, 774) sind reine Kaliseifen oder natriumhaltige Kaliseifen, welche bis zu äquivalenten Mengen beide Alkalimetalle enthalten

können. Gewöhnlich stellt man sie nach dem Siedeverfahren bei einmaligem Aussalzen mit Kochsalz her. In kleinerem Maßstabe wird Rasierseife auf „kaltem", wie auch auf „halbwarmem Wege" hergestellt. Dabei verwendet man vorteilhaft Stearin statt Talg unter Zumischung von wenig (bis zu 10%) Cocosöl.

Man rührt in ein Gemisch von 24,5 *kg* Natronlauge von 38° *Bé* und 25,5 *kg* Kalilauge von 35° *Bé* ein Gemisch von 90 *kg* Stearin mit 10 *kg* Cocosöl und neutralisiert ev. überschüssiges Alkali mit Stearinsäure (s. S. 389).

Die amerikanische Colgateseife (Stangenseife) kann nach DAVIDSOHN aus Stearin (100 Tl.), dem etwa 6% Glycerin zugemischt ist, mit Kalilauge oder einem Gemisch von dieser (40 Tl. *KOH*, 38° *Bé*) mit geringer Menge Natronlauge (14 Tl. *NaOH*, 38° *Bé*) hergestellt werden (*Seifensieder-Ztg.* **1925**, 696).

Für Seifen-Parfümierung ist der deutliche Eigengeruch auch sorgfältig hergestellter Grundseifen zu beachten, welchem die Riechstoffabriken in ihren Seifen-Parfüm-Kompositionen Rechnung zu tragen versuchen. Besondere Erwähnung verdient der Umstand, daß der entfernt an Veilchen erinnernde Geruch der Palmöl-

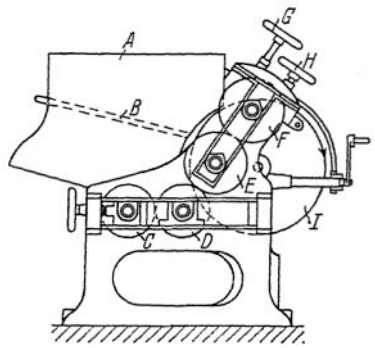


Abb. 228. Schema der Vierwalzen-Piliermaschine von ROST, Dresden.
A Fülltrichter; *B* herausziehbarer Zwischenboden; *C, D, E, F* Syenitwalzen; *G, H* Handgriffe für Einstellung der Abstreifmesser; *I* Riemenscheibe.

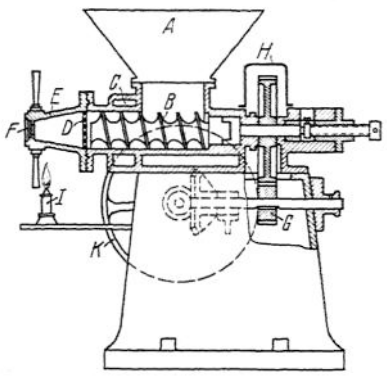


Abb. 229. Strangpresse.
A Fülltrichter; *B* Schnecke; *C* Kühlmantel; *D* durchlochte Verteilungsplatte; *E* Horizontal im Scharnier abdrehbares Kopfstück; *F* Mundstück; *G* Triebwerk; *H* abnehmbarer Schutzhelm; *I* Bunsenbrenner zum Anwärmen; *K* Riemenscheibe.

seifen diese besonders zur Aufnahme von Veilchenparfüms geeignet macht. Die Harmonisierung des in Seifen verteilten Parfüms läßt sich erst nach Verlauf von mindestens einigen Tagen beurteilen.

Die meisten Riechstoffe sind ziemlich leicht flüchtig. Eine geeignete Fixierung ist deshalb wichtig und gelingt gut mit den Spezialpräparaten Fixoressin (SCHIMMEL & Co., Leipzig) und Fixatol (MEHRLÄNDER und BERGMANN, Hamburg). Allgemeines über Riechstoffe s. Bd. **VIII**, 729. Über das Verhalten wichtiger Riechstoffe in Seifen s. Deutsche Parfümerie-Ztg. **1930**, 319; **1931**, 470, 489. Erwähnt sei diesbezüglich nur folgendes. Gut haltbar sind in Seifen, ohne sie zu verfärben: Bergamotteöl, Geraniumöl, Linaloeöl, Benzoe, ferner: Bromstyrol, Bornylacetat, Citronellol, Cumarin, Geraniol, Diphenyloxyd, Diphenylmethan, Jonon, Linalool, Methylacetophenon, Safrol, synthetischer Moschus, Phenyläthylalkohol, Zimtalkohol. Nur kurze Zeit haltbar sind: Anisaldehyd, Benzaldehyd, Benzylacetat, Citronenöl, Citral. Verfärbung der Seifen bei gleichzeitiger unvorteilhafter Geruchsänderung veranlassen: Eugenol, Isoeugenol, Phenylacetaldehyd, Vanillin. Geringe Verfärbung bei mäßiger Geruchshaltbarkeit: Lavendelöl, Zimtaldehyd chlorfrei, Citronellaöl.

Über Parfümkompositionen für Seifen s. die einschlägigen Handbücher, wie: WINTER, Handbuch der gesamten Parfümerie und Kosmetik. Wien **1927**; DURVELLE, Nouveau Formulaire des Parfums et des Cosmétiques. Paris **1923**; MANN, Die moderne Parfümerie. Augsburg.

Beispiele von Parfümierung und Färbung für Toiletteseifen:

Rose: Xylolmoschus 2,0 *g*, Cumarin 2,5 *g*, zusammen gelöst in Benzylbenzoat 12,0 *g*, Bromstyrol 1,0 *g*, Citronellol 8,0 *g*, Diphenyloxyd 1,0 *g*, Geraniumöl, afrik. 12,0 *g*, Geraniumöl, künstl., 8,0 *g*, Geraniol 8,0 *g*, Lavendel 7,0 *g*, Rosenblütenöl, künstl., Ia, 6,5 *g*, Patchouliöl 2,0 *g*, Phenyläthylalkohol 5,0 *g*, Zimtalkohol 8,0 *g*, Fixatol-Rose 8,0 *g*. 0,60% dieser Komposition, Farbe: 2,0 *g* Rhodamin für 100 *kg* Seife.

Flieder: Terpineol 13,0 *g*, Benzylidenaceton 2,0, *g*, Benzylacetat 10,0 *g*, Methylacetophenon 2,0 *g*, Bromstyrol 3,0 *g*, Aubépine 5,0 *g*, Heliotropin 5,0 *g*, Fliederblütenöl, künstl., 50,0 *g*, Fixatol-Flieder 10,0 *g*. 0,70% dieser Komposition, ungefärbt, oder 0,5–0,8 *g* Methylviolett pro 100 *kg* Seife.

Maiglöckchen: 20,0 Linaloeöl Cayenne, 20,2 *g* Linaool, 2,5 *g* Xylolmoschus, gelöst in 12,5 *g* Benzylbenzoat, 20,0 *g* Terpineol, 3,0 *g* Geraniumöl, afrik., 3,0 *g* Geranium, künstl., 5,0 *g* Ylang-Ylang, künstl., 10,0 *g* Fixatol-Maiglöckchen; 0,8% dieser Komposition, 100 *g* Chlorophyll pro 100 *kg* Seife.

Kölnisch-Wasser-Seife: 18,0 *g* Lavendelöl, 22,0 *g* Bergamottöl, 10,0 *g* Citronenöl für Seife, 10.0 *g* Melissenöl, 20,0 *g* Neroliöl, künstl., 5,0 *g* Rosmarin, 1,0 *g* Thymianöl, 2,0 *g* Nerol, 120 *g* Fixatol-Weiße Nelke. 0,7% dieser Komposition, ungefärbt.

Für die Färbung der Feinseifen werden sowohl Anilinfarbstoffe wie Erdfarben verwendet. Die ersteren verdienen bei der Herstellung feinerer Sorten den Vorzug, sind jedoch im allgemeinen in Seife wenig lichtbeständig. In Betracht kommen z. B. Säure- und Echtgelb, Phthaleine, Vesuvin, Chinolingelb, Rhodamin, Malachitgrün, Patentblau, Säureviolett (s auch *Farben Ztg.* **1912**, 187, *Farbe und Lack* **1912**, 104). Besser lichtbeständig ist Chlorophyll, Bd. **V**, 127. Die Anilinfarbenfabriken liefern für die Seifenindustrie besondere Farbstoffe, die jedoch in bezug auf Alkali- und Lichtbeständigkeit sorgfältig durchgeprüft werden müssen. Überfettung der Toiletteseifen s. S. 389.

Gestreckte pilierte Seifen. Zur Verbilligung für besondere Handelszwecke werden leider bisweilen die pilierten Seifen in der Mischmaschine entweder mit mineralischen Stoffen oder mit quellungsfähigen organischen Stoffen, wie Stärke, Casein, vermengt und dann auf der Walzenmühle homogen eingeknetet. Bei geringerer Füllung wird Talkum verwendet.

Transparentseifen. Als besondere Spezialität bedürfen die Transparentseifen, deren bekannteste Vertreterin die englische Pears Soap ist, einer kurzen Erwähnung. Die Transparentseifen zeichnen sich durch ihre vollkommen klare, durchscheinende bis durchsichtige Beschaffenheit aus. Sie werden sowohl in ganz heller bernsteingelber Farbe wie auch in rotbrauner oder dunkelbrauner Farbe hergestellt. Verwendung finden nur reinste Fette bzw. Fettsäuren und vollkommen reine, eisenfreie Natronlauge. Die Transparentseifen sind Leimseifen, deren Eigenart darin besteht, daß bei der Erstarrung sorgfältig jede Krystallisation oder sonstige Störung der Homogenität vermieden wird. Man kann sie als unterkühlte oder übersättigte Lösungen, in denen die Seifenteilchen sich in hochdispersem Zustande befinden, bzw. als Gallerten von extrem hoher Zähigkeit betrachten. Zur Erzeugung der Transparenz erhalten diese Seifen Zusätze, welche den Lösungszustand der Seife beeinflussen. Derartige Stoffe sind Alkohol, Glycerin oder Zucker. Auch ein Zusatz von ricinusölsaurem Natrium oder Harzseife begünstigt den transparenten Zustand. Durch spontane Krystallisation kann ähnlich wie bei den Naturkornseifen eine Ausscheidung von Krystallaggregaten hochmolekularer fettsaurer Salze in dem transparenten Grund entstehen. Die bekannte Pears Soap soll durch Auflösen von trockener Talgkernseife in Alkohol und Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols hergestellt werden. Eine derartige Seife behält auch nach Verflüchtigung des Alkoholgehalts ihre Mikrostruktur.

Gewöhnlich wird Transparentseife auf direktem Wege als Leimseife hergestellt. Ein guter Ansatz von Transparentseifen besteht aus 100 *kg* Preßtalg, 100 *kg* Cocosöl und 75 *kg* Ricinusöl, welche auf halbwarmem Wege mit 150 *kg* Natronlauge von 38° *Bé.* verseitt werden. Die Transparenz wird durch Zusatz von 80 *kg* Glycerin, 120 *kg* Zuckerlösung (50%) und 8 *kg* Krystallsoda erzeugt.

Flüssige Toilettenseifen sind Kaliseifenlösungen von Leimfetten. Nach DAVIDSOHN, Lehrbuch der Seifenfabrikation, 1928, gibt folgender Ansatz eine klare, flüssige Seife:

50 *kg* Palmkernöl werden mit 23,5 *kg* Kalilauge von 50° *Bé* und 16 *l* Wasser halbwarm verseift und eine Lösung von 30 *kg* Zucker und 10 *kg* Kaliumchlorid in 240 *l* Wasser in einzelnen Portionen in den Seifenleim eingetragen (s. auch Bd. **VI**, 781).

Medizinische Seifen.

Die Seifen an und für sich besitzen kaum desinfizierende Eigenschaften; noch viel weniger können ihre wässerigen Lösungen antibactericid wirken. Tatsache ist jedoch, daß ein in normaler Weise mit Seife gewaschener Körperteil fast völlig keimfrei wird, wahrscheinlich infolge der Emulsionswirkung der stattfindenden physikalisch-chemischen Reaktionen (s. S. 367) und der Glätte, welche die Seifenlösung bei dem Waschprozeß der Haut erteilt.

In den medizinischen Seifen sucht man durch Zusatz von wirksamen Präparaten die keimbefreiende Wirkung zu vergrößern oder mit Hilfe der Seife die Resorptionsfähigkeit der Haut für Medikamente zu erhöhen. In dieser Beziehung sind beispielsweise Kresolseifenlösungen erheblich wirksamer als Lösungen gleicher Konzentration von Kresol in reinem Wasser. Von den für die Hautbehandlung günstigen Eigenschaften der Seifen macht die Medizin schon lange Gebrauch, und deshalb sind die pharmazeutische Kali- und Natronseife (Sapo kalinus, sapo kalinus venalis, sapo medicatus) in die Pharmakopöen aller Länder aufgenommen. Weiteres s. Bd. **III**, 581.

Bei der Auswahl der zu verwendenden Medikamente ist ihr Verhalten im Seifenkörper zu berücksichtigen. Angedeutet sei diesbezüglich nur folgendes:

Phenole und Carbonsäuren sind nur in wasserfreier Seife haltbar, nach *D. R. P.* 433 025 Salicylsäure in Kaliseife besser als in Natronseifen. Halogene (Jod) werden von ungesättigten Fettsäuren addiert oder wirken substituierend, so daß bei der sog. Jodseife die desinfizierende Wirkung des Jods kaum zum Ausdruck kommt.

Anorganische Schwermetallsalze (Quecksilber) werden in unlösliche und dann unwirksame Verbindungen übergeführt. Quecksilber kann nur dann wirksam sein, wenn es in komplexer Form in der Seife enthalten ist (s. Afridol, Bd. **I**, 181). Günstige Fettansätze für Quecksilberseifen s. *Seifensieder-Ztg.* **1915**, 370.

Glycerin, Alkohol, Öle und Fette können die Wirkung von Desinfektionsmitteln herabmindern (s. Bd. **III**, 569).

Persalze zersetzen sich leicht bei Gegenwart von Wasser. Sie besitzen überdies geringe Desinfektionswirkung (s. Bd. **III**, 575). Persalze in Seifen bei Anwesenheit von Alkohol s. *D. R. P.* 425 178 [1924].

Die Art der in die Seife hineinzuarbeitenden Medikamente ist in gewisser Hinsicht für die Konsistenz des Vehikels bestimmend. Demgemäß werden hergestellt: 1. Feste, 2. salbenförmige und 3. flüssige medizinische Seifen.

1. Feste medizinische Seifen (Natronseifen) sind die populärsten. Die meisten Arten von ihnen werden durch Pilieren von Grundseifen (s. S. 386) unter Zugabe der Medikamente hergestellt. Die früher benutzten Methoden der kaltgerührten (s. S. 377) (seltener halbwarm hergestellten, s. S. 377) Cocosseifen haben sich nur noch für Teerseifen und Teerschwefelseifen erhalten (mit 5—10% Teer- bzw. Schwefelpräcipitatgehalt).

Wohl der wichtigste Grund, weshalb man die kaltgerührte Cocosölseife als Grundlage für Medikamente verlassen hat, ist die Tatsache, daß Cocosseifen von mancher Haut nicht vertragen werden. Die von ihnen verursachten unangenehmen Reizerscheinungen dürften sowohl auf den Gehalt an Salzen niedrigmolekularer Fettsäuren wie auch auf solchen an freien Fettsäuren zurückzuführen sein. Der letztere wird meist nicht erkannt, da selbst bei einwandfrei erscheinenden Cocosseifen die Möglichkeit einer Ranzidität besteht.

Feste Kaliseifen s. *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 519.

Überfettung. Um die reizende Wirkung, die schon durch Spuren von Alkali auf die Epidermis erfolgen kann, auszuschalten, werden die meisten medizinischen Seifen mit einem Überschuß freien Fetts, das gewöhnlich auf der Piliermaschine eingearbeitet wird, versehen. Man benutzt dazu meistens das nicht ranzig werdende

Lanolin (s. Wollfett). Diesbezügliche Verwendung von höhermolekularen Alkoholen s. *Chem.-Ztg.* **1931**, 17. „Lamettewachs" der DEUTSCHEN HYDRIERWERKE s. Dtsch. Parfümerie-Ztg. **1930**, 309. Die der Überfettung zugeschriebene neutralisierende Wirkung auf das hydrolytisch abgespaltene Alkali dürfte im Hinblick auf die minimale Hydrolyse der Seife illusorisch sein. Ebenso kann die Bedeutung eines Zusatzes von Eiweißstoffen, wie Casein, Albumosen (s. auch das erfolgreiche *D. R. P.* 221 623 von DELBANCO), der bei medizinischen Seifen manchmal erfolgt, nicht in dieser Richtung gesucht werden. Der Wert der Überfettung besteht darin, daß der Haut fein emulgiertes Fett bei der Waschung zugeführt bzw. die entfettende Wirkung der Seife auf die Haut gemildert wird. Die Wirkung der Eiweißstoffe besteht in ihrer günstigen Beeinflussung des Schaumvermögens der Seife sowie darin, daß sie als Schutzkolloide der Dispersion kolloider Medikamente förderlich sein können. Schließlich kann man auch dem Lanolin in den überfetteten Seifen, wenn es mit dem medikamentösen Zusatz angerieben wird, eine gewisse chemisch schützende Wirkung zusprechen, welche den chemischen Angriff des Medikaments durch den Seifenkörper abschwächt. Über desinfizierende Wirkung des freien Alkalis in Seifen s. Bd. **III**, 581.

Das *D. A. 6* läßt für medizinische Kernseife einen Gehalt von freiem Alkali bis zu 0,2% zu (*Chem.-Ztg.* **1928**, 261).

Auch mit Parfümierung werden die medizinischen Seifen häufig versehen, u. zw. wählt man dafür solche ätherischen Öle und Synthetica, von welchen gleichzeitig eine desinfizierende Wirkung nachgewiesen ist (s. Bd. **III**, 586). Erwähnt sei auch Terpineol; s. auch Deutsche Parfümerie-Ztg. **1931**, 127, und The Perfumery and Essential Oil Record **1930**, 342.

Die Menge der den Seifen zugesetzten Medikamente beträgt in den meisten Fällen ungefähr 5%, von präcipitiertem Schwefel bis 10%, Naphtholen bis 15%.

Schwefelseifen gegen Comedonen, Acne, leichte Ekzeme.

Ichthyol-, Thiol- und Tumenolseifen (s. Bd. **VI**, 219) (gegen Gesichtsrose und Hauterkrankungen, Brandwunden und Frostbeulen) werden sowohl in fester wie in salbenförmiger Konsistenz hergestellt.

Teerseifen und Teerschwefelseifen gegen Hautentzündungen und chronische Ekzeme. An Stelle von Teer, dessen Anwendung viele Unannehmlichkeiten mit sich bringt, werden die gelb bis hellbraun gefärbten Teerpräparate Anthrasol (Bd. **I**, 516), Lianthral (s. Bd. **VII**, 353), Pitral, Empyroform (Bd. **IV**, 430) angewendet. Außer festen sind auch flüssige Teerseifen in Gebrauch (Pixavon, s. Bd. **VIII**, 475). An Stelle von Buchenholzteer wird Kreosot benutzt (Bd. **VI**, 809). Bezüglich fester Quecksilberseifen s. Afridol (Bd. **I**, 181; **III**, 577, 581) und Providol (Bd. **VIII**, 541). Nicotinseifen gegen Pflanzenschädlinge.

Formaldehydseifen s. Bd. **III**, 580. Für feste Seifen kommen die Polymeren Trioxymethylen und Paraformaldehyd in Betracht. Beim Waschprozeß in lauwarmem Wasser wird entpolymerisierter Formaldehyd abgegeben.

Chrysarobinoseife s. Bd. **III**, 433. Perubalsamseifen wirken nicht antiscabiös und kommen deshalb nur zur Nachbehandlung in Betracht.

2. Salbenförmige Seifen enthalten als Grundlagen für das Medikament im wesentlichen Kaliseifen, die häufig natriumhaltig sind, und pharmazeutische Salben. Man reibt die Emulsion in die Haut ein und kann sie nach beliebig langem Aufliegenlassen leicht und gründlich durch Waschen entfernen. Quecksilberseifen, Afridolsalbe (Bd. **I**, 181), Kolloidalschwefelsalbe (*Seifensieder-Ztg.* **1921**, 400), Bromocollseife gegen Hautjucken (Bd. **II**, 680). Die desinfizierenden Eigenschaften der Naphthensäuren und Naphthenseifen (Bd. **VII**, 855) lassen diese besonders geeignet erscheinen als Grundlage für medizinische Seifen, wie Naphthalan und Petrosapol.

3. Flüssige medizinische Seifen. Neben dem Seifenspiritus der Apotheken (S. 391) sind am bekanntesten Lysol (Bd. **VI**, 584) und die offizinelle Kresolseife (Bd. **III**, 585), ein Gemisch gleicher Teile Kalischmierseife und Kresol.

Die Abschwächung der Desinfektionswirkung von Phenolen oder Naphtholen durch Alkalien oder Seifen ist bei deren halogenierten Derivaten in Seifenpräparaten nicht mehr zu beobachten. Näheres Bd. **III**, 585, 586, 587. Besonders günstig zur Erzielung einer Desinfektion der Hände erweisen sich Chlor-m-kresol enthaltende Seifen, s. auch Bd. **III**, 587. Formaldehydseifenpräparate, wie Lysoform, Morbicid, Trikresolamin u. a. s. Bd. **III**, 580, Ipsoform (mit 15% Formaldehyd in Kaliseifenlösung) s. *Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen* **1928**, 145.

Seifenpräparate des deutschen Arzneibuches, s. *D. A. 6.*

1. Sapo kalinus oder Sapo viridis. Nach dem *D. A. 6* werden 43 Tl. Leinöl im Wasserbade unter Umrühren mit 58 Tl. Kalilauge vom *spez. Gew.* 1,138–1,140 und 5 Tl. Weingeist bis zur völligen Verseifung erwärmt. Die Seife soll in 2 Tl. Wasser und in Weingeist klar löslich sein; sie dient zur äußerlichen Behandlung von Hautkrankheiten und zu Seifeneinreibungen in der Tuberkulosetherapie.

2. Sapo medicatus. Medizinische Seife. Es werden 50 Tl. Schweineschmalz und 50 Tl. Olivenöl mit 120 Tl. Natronlauge (*spez. Gew.* 1,168–1,172) $^1/_2{}^h$ im Wasserbade erhitzt, darauf nach Zusatz von 12 Tl. Weingeist und Gleichförmigwerden der Masse 200 Tl. Wasser zugefügt und bis zur völligen Verseifung, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Laugenmengen, weiter erhitzt. Dann wird mit einer filtrierten Lösung von 25 Tl. Kochsalz und 3 Tl. Soda in 80 Tl. Wasser ausgesalzen. Die erkaltete, von der Unterlauge getrennte Seife wird mehrmals mit geringen Wassermengen ausgewaschen, vorsichtig, aber stark ausgepreßt, in Stücke zerschnitten und an einem warmen Ort getrocknet. Vor dem Gebrauch wird die Seife gepulvert. Sie dient als Pillenconstituens, zur Herstellung von Stuhlzäpfchen und von Klistieren. Die Seife soll ein weißes, nicht ranziges, in Alkohol klar lösliches Pulver darstellen, dessen alkoholische Lösung nicht alkalisch reagieren darf.

3. Spiritus saponatus (Seifenspiritus) wird bereitet aus 60 Tl. Olivenöl, 70 Tl. Kalilauge 1,139 *spez. Gew.*, 300 Tl. 90%igem Alkohol, 170 Tl. destilliertem Wasser. Der Seifenspiritus soll ein *spez. Gew.* von 0,925–0,935 haben.

Die fabrikmäßige Herstellung der pharmazeutischen Seifen wird nach den für Feinseifen üblichen Methoden durchgeführt unter Verwendung der Fettansätze des Arzneibuches. Es können so selbst ohne Anwendung von Alkohol reinere Produkte erhalten werden als in den Apotheken.

Seifen mit Gehalt an Fettlösungsmitteln.

Durch hydrotrope Wirkung vermögen Seifenlösungen erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen klar wasserlöslich zu machen. Solche Lösungen mit einem Gehalt an Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen werden von der Textilindustrie und vom Wäschereigewerbe vielfach zur Entfettung des Textilgutes und in kleinem Umfange als Haushaltseifen gebraucht. Nähere Angaben werden in dem Beitrag „Textilseifen“ gemacht. Über Seifen mit Gehalt an Fettlösungsmitteln, speziell an hydrierten Phenolen, s. Ztschr. d. Deutsch. Öl- und Fettindustrie **1921**, 129, 534 und 587.

Benzit der Deutschen Hydrierwerke (*D. R. P.* 365 160) ist ein Gemisch cyclischer Alkohole mit hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen, emulgiert mit hydroaromatischen Sulfosäuren (Reactivspaltern) und Kaliseife. Benzit wirkt schon günstig bei Zusätzen von 8–16%.

Seifenpulver.

Waschmittel, welche sich in den letzten Jahrzehnten in immer steigendem Maße eingebürgert haben, sind die Seifenpulver; in den seltensten Fällen pulverisierte reine Seife. Das Seifenpulver des Handels stellt gewöhnlich ein Gemisch von Seife und wasserhaltiger Soda dar. Das Waschvermögen des Seifenpulvers (siehe F. Goldschmidt, Seifenfabrikant **1918**, 543) ist nicht das additive Ergebnis der Wirkung der darin enthaltenen Seife und Soda; vielmehr wird die oberflächenspannungsvermindernde Wirkung der Seife gegen Öl durch den Sodazusatz vervielfacht. Minderwertige Seifenpulver enthalten häufig Zusätze von Wasserglas, welches als hydrolytisch gespaltenes Alkalisalz einer schwachen Säure und infolge des teilweise kolloiden Charakters seiner Lösungen eine gewisse Waschwirkung besitzt (s. *Journ. Ind. engin. Chem.* **1921**, 241). Über faserschädigende Wirkungen eines Wasserglaszusatzes bestehen Meinungsverschiedenheiten (Seifenfabrikant **37**, 417, 449; **38**, 507, 529, 553, 579, 603 [1918]). Wasserglas erhöht den Aschengehalt des Gewebes, macht die Faser rauh, spröde und kurzstapelig (s. auch *Seifensieder-Ztg.* **1921**, 520). Es verursacht bei Baumwoll- und Leinengeweben Festigkeitsverminderung (*Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 1169). In Holland ist das Füllen der Seifen mit Wasserglas neuerdings gesetzlich verboten.

Selbsttätige Seifenpulver geben infolge eines Zusatzes von Persalzen (Bd. **II**, 483, 561) beim Auflösen in der Wärme Sauerstoff ab und üben hierdurch außer der Waschwirkung gleichzeitig eine Bleichwirkung auf die Wäsche aus (Persil der Firma HENKEL & CIE., Düsseldorf). Als bleichender Zusatz wurde früher fast ausschließlich Natriumperborat verwendet, welches man während des Krieges durch Natriumpercarbonat zu ersetzen lernte. Wesentlich für die Herstellung brauchbarer Sauerstoffwaschmittel ist die Haltbarkeit des Persalzes (s. Bd. **II**, 562). Diese wird durch stabilisierende Zusätze, wie z. B. Wasserglas, Magnesiumsilicat, außerordentlich erhöht. Es ist ferner vorteilhaft, diese bleichenden Seifenpulver unter Verwendung gesättigter Fettsäuren herzustellen, da die ungesättigten Fettsäuren eine Reduktionswirkung auf das Persalz ausüben.

Im Persil der Firma HENKEL & CO. ist die Haltbarmachung der Persalze günstig erreicht, wahrscheinlich infolge Anwendung ihres *D. R. P.* 415 124, gemäß welchem die den Waschpulvern zuzusetzenden gepulverten Seifen durch Aufstäuben mit einer Umhüllungsschicht (Paraffin, Wasserglas) versehen werden (*Seifensieder-Ztg.* **1925**, 612, 793).

Nur bei sachgemäßer Anwendung sind die sauerstoffentwickelnden Bleichmittel ohne Gefahr für die Wäschefasern verwendbar. Im allgemeinen ist die Wirkung auf die Faser abhängig von der Zerfallsgeschwindigkeit der Natriumperboratlösung. Als brauchbares Stabilisierungsmittel erwies sich Magnesiumsilicat (*Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 1196) (s. auch *Chem.-Ztg.* **1918**, 85; Seifenfabrikant **1917**, 579, 603; **1918**, 145, 189, 209, 235, 281).

Herstellung der Seifenpulver. Kernseifenpulver wird in kleinem Maßstabe aus einer mittels möglichst harter Fette hergestellten Seife, welche in dünnen Riegeln zum Trocknen aufgestellt und nach genügender Austrocknung auf einer Reibmaschine zu Pulver gemahlen wird, gewonnen. Diese Maschine besteht aus einer Reibwalze, welcher die Seife durch einen Schacht zugeführt wird. Zur Produktion von Kernseifenpulver in größeren Quantitäten bedient man sich der in der Feinseifenindustrie üblichen Kühl- und Trockenvorrichtungen und pulverisiert die erhaltenen trockenen Seifenmassen. Ein geeigneter Ansatz für Kernseifenpulver besteht aus 60% Preßtalg, 30% Palmöl, 10% Palmkernöl.

Sodahaltige Seifenpulver werden hergestellt, indem man zunächst in einem Mischkessel mit Krückwerk oder einem horizontalen Mischtrog (s. Mischen, Bd. **VII**, 615d, 619, Abb. 255; ferner Bd. **VI**, 77, Abb. 23) einen Kernseifenleim mit den berechneten Mengen Soda und Wasser zu einer möglichst homogenen Masse mischt. Hierbei werden gleichzeitig auch etwaige Zusätze (Wasserglas) eingearbeitet.

Statt von einer Kernseifenlösung auszugehen, kann man auch, wenn man über Fettsäuren von genügender Reinheit verfügt, diese direkt mit einem Teil der Soda in einem Mischkessel in Reaktion treten lassen. Das in der Fettsäure etwa noch vorhandene Neutralfett muß durch Zusatz der entsprechenden Mengen Ätznatronlauge verseift werden, damit nicht ein schmieriges, unverseiftes Fett enthaltendes Fabrikat erzeugt wird. Man vermeidet auch die Verwendung von solchen Fetten, welche erhebliche Mengen unverseifbarer Kohlenwasserstoffe od. dgl. enthalten. Am einfachsten gestaltet sich die Herstellung der Seifenpulver unter Verwendung einer guten destillierten Fettsäure. Solche verbindet sich mit der Soda ohne Anwendung des Siedeverfahrens und ohne Verseifung mit Natronlauge. Es können daher derartige Seifenpulver selbst in den primitivsten Kleinbetrieben aus Destillatolein hergestellt werden; man traf diese Produkte früher gewöhnlich unter dem Namen „Fettlaugenmehl“ im Handel an.

Die gut durchgemischte Masse wird in dünner Schicht auf flachen Eisenschalen oder auf einem mit Steinplatten belegten Fußboden ausgebreitet der Abkühlung und Erstarrung überlassen, bei fettsäurearmen Seifenpulvern unter Zusatz von calcinierter Soda oder Natriumbicarbonat (bezüglich dieses letzteren s. auch *D. R. P.* 323 359 von HENTSCHEL). Es wird dabei öfters umgeschaufelt, um die Bildung größerer kompakter Stücke zu verhindern. Die erstarrte Masse wird in

einer mit Vorbrecher kombinierten Mühle mit Schlagwirkung zu Pulver gemahlen (Walzenmühlen, Schlagkreuzmühlen, Schlagstiftmühlen s. Zerkleinerung).

Ideen, die Herstellungsmethoden zu rationalisieren, führten zu einer Anzahl patentierter Verfahren.

Eine Gruppe von diesen bezweckt, durch Aufbringen der warmen Seifenschmelze in dünner Schicht auf gekühlte Flächen ein körniges, leicht mahlfähiges Produkt zu erzeugen (*D. R. P.* 301 911 u. a.). Als erfolgreich erwies sich nur das Verfahren der TROCKNUNGSANLAGEN GESELLSCHAFT (T.A.G.), Berlin (*D. R. P.* 388 678), welche die heißflüssige Seifenmasse auf innen gekühlte Drehtrommeln aufträgt. Von ihnen wird das erstarrte Seifengut durch Abstreichmesser aufgenommen und zur Vervollständigung der Kühlung einem Luftstrom ausgesetzt, der durch einen gleichzeitig die Wasserdämpfe abtransportierenden Exhaustor erzeugt wird.

Eine andere Gruppe der Patente sprüht die Seifenschmelze mittels Dampfdrucks, Preßluft oder mit Hilfe von Zentrifugalkraft in Kühlkammern oder Türme, teilweise entgegen einem Luftstrom. Besonderes Interesse erregt WELTER (*D. R. P.* 396 155, 397 222) mit seinem „Sprühkornverfahren", das Fettsäuren mit trockener, fein verteilter verstäubter Soda versprüht und in den DREIRINGWERKEN, Krefeld, fabrikatorische Anwendung findet.

Technisch setzte sich das KRAUSE-Verfahren durch (*D. R. P.* 297 388, 329 357, 329 358, 329 658; *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 533; **1925**, 351) (Bd. **VII**, 568, ferner Trockenapparate), bei welchem flüssige Seife mittels einer rasch rotierenden Zentrifugalscheibe in nebelartigen Staub übergeführt wird, der in einem warmen langsamen Luftstrom sich als Pulver zu Boden senkt. Mittels dieses Verfahrens, das sich nur für Produktion in größtem Maßstabe eignet, wird das Persil der Firma HENKEL hergestellt. Gleichfalls nur für Seifenpulver-Großbetrieb geeignet ist der Zerstäubungstrockner der TROCKNUNGSANLAGEN-GESELLSCHAFT, Berlin (Siccatomverfahren) (s. Trockenapparate). Erschöpfende Zusammenstellung der Patentliteratur über Seifenpulver bis 1929 s. DAVIDSOHN, Deutsche Parfümerie-Ztg. **1930**, 470, 503, 528, 571.

Seifenflocken.

Die bessere Möglichkeit einer Qualitätsbeurteilung, als sie dem Verbraucher die Seifenpulver gestatten, verschafften den Seifen in Blättchenform, den Seifenflocken, die zuerst der SUNLIGHT-SEIFEN-KONZERN auf den Weltmärkten unter der Handelsmarke Lux einführte, eine noch immer zunehmende Anwendung. Die Seifenflocken werden im allgemeinen aus sorgfältig nach den für geschmeidige Grundseifen (s. Feinseifen, S. 385) üblichen Methoden hergestellt (Ansatz z. B. 73% Talg, 12% Schweinefett, 15% Cocosöl). Die so erhaltene, auf 82—83% Fettsäuregehalt vorgetrocknete Seife wird auf Piliermaschinen mit kühlbaren Stahlwalzen (s. Feinseifen, S. 386) und mit Schneidevorrichtung für das Endprodukt auf rhombische oder quadratische glänzende durchscheinende Blättchen verarbeitet. Seifenflocken von unregelmäßiger Form lassen sich leicht mit dem T.A.G.-Trockner (s. S. 385) erhalten. Seifenflocken, Persalze enthaltend: *D. R. P.* 428 878; bleichende und fettlösende Mittel enthaltend: *D. R. P.* 453 457, 462 524, 472 047. Benzitseifenflocken der BENZIT A. G., Berlin, s. S. 391.

Neuere Seifenpräparate.

In jüngster Zeit wird versucht, für Waschzwecke Seifenpräparate einzuführen, welche im Waschwasser die Seife produzieren. Das Marwaverfahren benutzt in diesem Sinne die Tatsache, daß Alkalicarbonate schon unterhalb des Siedepunkts von Wasser mit Fettsäuren in Reaktion treten. Das Polybasenverfahren ersetzt einen Teil der Fettbestandteile durch Stickstoffbasen, wodurch der Wascheffekt derart verbessert wird, daß er das 1,9fache desjenigen von gewöhnlicher Seife erreicht (*Chem.-Ztg.* **1931**, 530).

Äthanolaminseifen (*Ind. engin. Chem.* **1929**, 685) besitzen sehr gute Waschwirkung. Das technisch in großem Maßstabe verwandte Triäthanolamin, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$, (s. d.) enthält stets geringe Mengen von Mono- und Diäthanolamin, deren Seifen stark zum Dunkeln neigen. Diese Amine lösen sich leicht in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Die Seifen der Äthanolamine sind pastenartig; am festesten ist die Natriumseife des Triäthanolamins. Beim Mischen der Seifen mit Glyceriden sowohl wie mit konsistenten oder flüssigen Mineralfetten und Wasser mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln bilden sich leicht gut haltbare Emulsionen und emulgierbare, sog. wasserlösliche Öle. Technische Anwendung finden die Triäthanolaminseifen in der Textilindustrie und der Parfümerie. Einer größeren Ausdehnung ihrer Anwendung ist nur der relativ hohe Preis des Triäthanolamins hinderlich. S. auch Deutsche Parfümerie-Ztg. **1929**, 508; **1931**, 119.

Sapamine (*Ciba*), sog. saure Seifen, s. Bd. **IX**, 74.

Fettlose Seifen- und Seifenpulverersatzmittel.

Während des Krieges entstand unter dem Druck der Fettnot eine umfangreiche Industrie von Seifen- und Seifenpulverersatzmitteln, über deren Leistungen wenig Rühmliches zu melden ist. Soweit es sich um Mittel zur Reinigung der Wäsche handelt, bestanden die Produkte dieser Industrie teils aus Waschpulvern ohne Seifengehalt, teils aus sog. „Schmierwaschmitteln".

Die Waschpulver bestanden größtenteils aus Mischungen von Soda und Wasserglas mit indifferenten Salzen, hauptsächlich mit Natriumsulfat. Ein Gemisch von 40% Soda und 60% Wasserglaslösung von 38° *Bé* war schon vor dem Kriege unter dem Namen „Bleichsoda" als relativ brauchbares Hilfsmittel für die Wäschereinigung verbreitet.

Die Sulfitzellstoffablauge, die infolge ihres Gehalts an ligninsulfosauren Salzen ein gewisses Waschvermögen besitzt, wurde in neutralisiertem und verdicktem Zustande ebenfalls zu Waschmitteln benutzt. Über ein Pankreatin neben Natriumcarbonat und -bicarbonat enthaltendes Waschpräparat für Krankenhauswäsche s. Burnus, Bd. **II**, 702 (*D. R. P.* 283 923). Vorschläge für Sulfosäuregruppen enthaltende Kolloide (Neradole) wegen ihrer fettlösenden Wirkung zu Waschzwecken s. *Ztschr. angew. Chem.* **1917**, 1, 85. Ebenso wie diese Produkte erzielten auch Bemühungen, die hydrotrope Wirkung des naphthalinsulfosauren Natriums (*D. R. P.* 332 649) oder ein schwaches Schaumvermögen aromatischer sulfurierter Kohlenwasserstoffverbindungen, z. B. kernbutylierte Naphthaline und kernbutylierte cyclische Kohlenwasserstoffe (s. *D. R. P.* 336 558, 340 027, 371 293, 381 103, 399 359; Bd. **VII**, 798), als Waschmittel zu verwenden, keine Erfolge.

Vgl. auch Deite, Deutsche Waschmittelfabrikation (Berlin 1920), ferner Herbig, Seifenfabrikant **40**, 65, 97, 131, 148, 163, daselbst auch eingehende Erörterungen über die Wirkung von Wasserglas und aktivem Sauerstoff auf die Faserstoffe.

Verwendung. Abgesehen von ihrer Hauptverwendung zu Wasch- und Reinigungszwecken in Haushalt und Industrie, finden Seifen ausgedehnte technische Anwendung zu den verschiedensten industriellen Zwecken. Diese Verwendungen beruhen teils auf der Benetzungsfähigkeit der Seifenlösungen, teils auf ihrem Emulgierungsvermögen, ihrer Schmierfähigkeit und ihrem Vermögen, andere Kolloide in Lösung zu bringen (letzteres z. B. bei der Seidenentbastung). Über die ausgedehnte Verwendung von Seife in der Textilindustrie vgl. Färberei, Bd. **V**, 9, Baumwolle, Bd. **II**, 135, Seide, Wolle, Imprägnieren von Geweben, Bd. **VI**, 222. Als Emulgierungsmittel findet sich Seife in Bohnermassen (Bd. **II**, 531), Schuhcreme (s. d.), in Fettschmieren für die Lederbearbeitung, in Pflanzenschutzmitteln, in der Buntpapierindustrie zum Emulgieren von Carnaubawachs u. s. w. In der Stickereiindustrie dient Seife zum Einseifen des Stickgarns, in der Konfektionsindustrie als Hilfsmaterial zum Bügeln, in der Hutindustrie als Appreturzusatz, in der Alabaster- und Marmorindustrie als Hilfsmittel beim Schleifen und Polieren, in der keramischen Industrie als Formschmiere. Sehr ausgedehnt ist die Anwendung von Seife in der Metallbearbeitungsindustrie, z. B. zur Herstellung von Bohröl oder sog. Kühlwasser (s. Schmiermittel, Bd. **IX**, 171), als Gesenkschmiere, zur Herstellung von Ziehschmiere für Drähte, Rohre u. s. w., von Metallputzmitteln (Bd. **VII**, 506), zum Abkochen von Metallteilen, zur Herstellung von Metallfolien, zum Schleifen und Polieren (auch in der Edelmetallindustrie), zur Schmierung von Gießformen. Bekannt ist die Verwendung von Schmierseife zur Schmierung bei Stapelläufen und von Gleitbahnen in Bergwerken. Die Mannigfaltigkeit der industriellen Verwendungszwecke der Seifen wird durch vorstehende Aufzählung keineswegs erschöpft.

Analytisches. Vgl. Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöff). Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie, Stuttgart 1927. Internationale Vereinbarungen kamen bis jetzt noch nicht zustande. Die wichtigste Bestimmung bei der Analyse der Seifen ist diejenige des Fettsäuregehaltes, welcher für den Handelswert der Seife ausschlaggebend ist. Ferner ist die Bestimmung des Gehaltes an gebundenem, freiem und kohlensaurem Alkali von Bedeutung.

Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes und des vorhandenen Gesamtalkalis wird in der Weise kombiniert, daß je nach dem Fettsäuregehalt 2–5 *g* Seife nach Auflösung in Wasser mit einem Überschuß von titrierter Salzsäure zersetzt werden. Man trennt die in Freiheit gesetzte Fettsäure durch 2malige Ausschüttelung mit zuerst 75, dann mit 25 cm^3 Äther von dem Säurewasser. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit wenig 10%iger Kochsalzlösung gewaschen und das Waschwasser mit dem Säurewasser vereinigt. Die Säure wird dann unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit Alkali zurücktitriert. Nach Abdestillieren des Äthers wird die Fettsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Enthält die Seife leicht oxydable Fettsäuren, z. B. Leinölfettsäure, so erfolgt die Trocknung im Kohlendioxydstrom oder im Vakuum. Bei Gegenwart flüchtiger Fettsäuren (Cocosfettsäure, Palmkernölfettsäure) wird die Trocknung bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen. Das an Fettsäure gebundene Alkali ergibt sich durch Bestimmung der Verseifungszahl der abgeschiedenen Fettsäuren.

Charakterisierung der Fettsäuregemische s Bd. **V**, 275. Zur Bestimmung der Oxyfettsäuren wird ihre Unlöslichkeit in Petroläther benutzt (s. auch Seifenfabrikant **1919**, 49; *Ztschr. angew. Chem.* **1919**, 33, 96).

Berechnung des Kern- und Leimfettes aus der Verseifungszahl der Seifenfettsäuren s. *Seifensieder-Ztg.* **1926**, 762; s. auch S. 927, 949.

Das freie Alkali wird bestimmt, indem man 5–10 *g* Seife in 50–150 cm^3 neutralisiertem Alkohol löst und mit Phenolphthalein als Indicator titriert. Bei weichen Seifen (Seifenpasten, Schmier-

seifen u. s. w.) werden 3–4 *g* Seife durch Kochen am Rückflußkühler mit 50–70 *cm*³ neutralisiertem Alkohol gelöst, nach Erkalten mit 4–6 *g* entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit alkoholischer $^n/_{10}$-Salzsäure titriert. Kleine Mengen von freiem Alkali werden am besten nach der von HEERMANN angegebenen Methode bestimmt, indem man etwa 5 *g* Seife in 300 *cm*³ ausgekochtem destilliertem Wasser löst und mit 15 *cm*³ 30%igen Bariumchlorids in der Hitze fällt. Das freie Alkali wird dann im Filtrat bestimmt. Benutzt man an Stelle von Wasser als Lösungsmittel 50%igen Alkohol, welcher eine Hydrolyse der Barytseife verhindert, so kann man ohne Filtration titrieren.

Eventuell vorhandenes, an Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure od. dgl. gebundenes Alkali ergibt sich als Differenz zwischen dem Gesamtalkali und der Summe des an Fettsäure gebundenen und des freien Alkalis. Ist die Seife von sonstigen Salzen schwacher Säuren frei, so berechnet man die Differenz als Carbonat. In Seifen und besonders in Seifenpulvern von höherem Carbonatgehalt wird Carbonat vorteilhaft direkt durch Kohlendioxydbestimmung, am einfachsten aus dem Gewichtsverlust, bestimmt. Bei Gegenwart von Wasserglas ist eine Kieselsäurebestimmung erforderlich. Man löst die Seife in Alkohol, bestimmt die Kieselsäure im Rückstand, oder man löst in Wasser, filtriert heiß, säuert mit Salzsäure an und bestimmt die Kieselsäure nach dem Ausäthern im Wasser.

Unverseifbare Stoffe (Kohlenwasserstoffe, Wachsalkohole) bestimmt man, indem man die alkalisch gemachte Seifenlösung im Scheidetrichter mit Äther ausschüttelt. Etwa entstehende Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Alkoholmengen gewöhnlich getrennt. Der ätherische Auszug wird, da er stets etwas Seife aufnimmt, mit Salzsäure gewaschen und durch Titration die dabei entstandene freie Fettsäure bestimmt, welche vom Gewicht des Extraktes in Abzug zu bringen ist. Wachsalkohole werden im Unverseifbaren durch Acetylierung bestimmt. Soll auf unverseiftes Neutralfett geprüft werden, so unterläßt man die Alkalisierung der wässerigen Lösung, schüttelt dann aber besser nach Zusatz von Alkohol mit Petroläther aus. Liegt die Verseifungszahl des Extraktes wesentlich höher als die Säurezahl, so ist unverseiftes Neutralfett vorhanden.

Ein etwaiger Gehalt der Seife an freier Fettsäure wird durch direkte Titration der alkoholischen Seifenlösung mit Phenolphthalein als Indicator auf Rot bestimmt.

Die Reinheit einer Seife, d. h. die Abwesenheit von Füllstoffen, wird durch Feststellung der klaren Löslichkeit in Alkohol geprüft. Anorganische Füllstoffe, Stärkemehl, Casein u. dgl. bleiben ungelöst. Durch Prüfung des alkoholunlöslichen Rückstandes nach den üblichen Methoden wird die Art des Füllmittels festgestellt. Durch Veraschung wird die Menge der organischen und anorganischen Füllstoffe bestimmt, Kartoffelstärke, welche besonders früher zur Streckung von Schmierseife viel verwendet wurde, wird durch die Blaufärbung mit Jod identifiziert. Zucker läßt sich nach Inversion mit FEHLINGscher Lösung oder polarimetrisch bestimmen. Da Zucker in Alkohol nicht vollkommen unlöslich ist, ermittelt man ihn in dem bei der Fettsäurebestimmung erhaltenen Säurewasser.

Die Bestimmung von Glycerin erfolgt ebenfalls im Säurewasser, wobei man zur Zersetzung der Seife verdünnte Schwefelsäure verwendet. Man bedient sich zur quantitativen Bestimmung der Bichromatmethode. Eine annähernde Bestimmung kann auch durch direkte Wägung des Glycerins erfolgen, indem man das Säurewasser eindampft und das Glycerin aus den zurückbleibenden Salzen mit einem Gemisch gleicher Teile Äther und Alkohol herauslöst. Das nach Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleibende Glycerin wird gewogen. Die Bichromatmethode ist bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer reduzierender Stoffe, wie Zucker oder Alkohol, nicht anwendbar.

Qualitativ weist man Glycerin durch die Farbenreaktion von DENIGÈS nach. Zu diesem Zweck werden einige Tropfen der Lösung mit 10 *cm*³ frischbereitetem Bromwasser (0,3 *cm*³ Brom in 100 Wasser) 20′ im siedenden Wasserbad erhitzt und dann das Brom weggekocht. Nach dem Erkalten werden 10–15 Tropfen dieser Lösung mit 2 *cm*³ *konz.* Schwefelsäure gemischt und mit 0,1 *cm*³ einer 5%igen alkoholischen Guajacollösung 2′ im Wasserbade erwärmt. Hierbei tritt blauviolette Färbung auf, wenn Glycerin zugegen ist. Der Nachweis von Glycerin kann von Wichtigkeit sein, wenn festgestellt werden soll, ob eine Leimseife aus Neutralfett ohne Aussalzung hergestellt ist, oder ob es sich um eine Leimseife aus Fettsäure oder eine ausgesalzene Kernseife handelt.

Die Bestimmung von Harz erfolgt nach dem TWITCHELLschen Verfahren, indem man die Gesamtfettsäuren mit alkoholischer Salzsäure verestert oder nach WOLFF mit alkoholischer Schwefelsäure. Die unverestert bleibende Harzsäure wird mit verdünnter Lauge aus der ätherischen Lösung der Ester ausgeschüttelt und nach Ansäuern aus der Lauge mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird gewogen.

Über die Ausführung der chemischen Betriebskontrolle in Seifenfabriken vgl. F. GOLDSCHMIDT (Seifenfabrikant **1920**, 213).

Untersuchung seifenhaltiger Spirituspräparate s. *Chem.-Ztg.* **1931**, 518.

Einen Apparat zur quantitativen Messung des Schaumvermögens einer Seife hat STIEPEL angegeben (*Seifensieder-Ztg.* **1914**, 347, s. auch Seifenfabrikant **1918**, 546; Ztschr. dtsch. Öl- u. Fett-Ind. **1923**, 499; Deutsche Waschmittelfabrikation von DEITE **1920**, 154). Eine praktische Vorrichtung zur Untersuchung der Waschkraft wurde von SCHIEWE und STIEPEL (Seifenfabrikant **36**, 737, 754 [1916]) beschrieben. Colorimetrische Methode s. THIES, Neuzeitliche Waschprozesse, Heidelberg 1926; s. dort auch bezügl. Faserschädigung. Über Löslichkeitsbest. s. SCHERTAKOFF, *Seifensieder-Ztg.* **1911**, 982. Sparsamkeitsbest. *Seifensieder-Ztg.* **1927**, 490. Prüfung der Lagerbeständigkeit von Seifen, speziell Toilettenseifen, mit Quarzlampenlicht. *Seifensieder-Ztg.* **1927**, 796. Wertbestimmung von Harz für die Seifenproduktion s. GOLDSCHMIDT u. WEISS, Seifenfabrikant **1919**, 49; *Ztschr. angew. Chem.* **1919**, 33, 96.

Wirtschaftliches[1]. 1928 wurden in Deutschland 625 Betriebe mit einer Gesamterzeugung von 456 245 *t* im Werte von 395 Million. RM. gezählt. Über die Hälfte, 247 326 *t* im Werte von 251 Million. RM., wurde in 25 Großbetrieben mit mehr als 100 Beschäftigten hergestellt. Der Rest

[1] Bearbeitet von Dr. SCHAUB.

wurde in 600 Betrieben mit 100 und weniger Beschäftigten erzeugt. Insgesamt beschäftigt die Seifenindustrie etwa 18 000 Arbeiter. Die Gesamtproduktion verteilte sich auf folgende Erzeugnisse:

Erzeugnis	Menge *t*	Wert 1000 RM.	%
Gewöhnliche feste Seife, Seifenflocken und -schnitzel, Seifenpulver	276 809	253 849	64,2
Fein- (Toiletten-) Seife, Glycerin-, Medizinalseife	37 564	67 029	16,9
Schmierseife	103 115	50 328	12,7
Türkischrotöl und ähnliches	8 102	6 012	1,5
Unterlauge und ähnliches	13 487	8 869	2,2
Sonstige Erzeugnisse (z. B. Scheuerpulver, flüssige, technische Seifen)	17 994	9 985	2,5

In den vorstehenden Zahlen ist nicht eingeschlossen die Schmierseifenerzeugung handwerksmäßiger Kleinstbetriebe, die nicht in die Erhebung einbezogen wurden und besonders stark in den Rheinlanden vertreten sind.

Den Verbrauch an Rohstoffen zeigt nebenstehende Tabelle.

	Menge *t*	Wert Million. RM.
Fette, Öle und Fettsäuren	210 000	154,7
Harze	4 408	2,0
Riechstoffe	.	5,5
Alkalien, Wasserglas, Füllstoffe und Mineralöle	.	20,4

Der deutsche Jahresverbrauch an Waschmitteln einschließlich Seifenpulver betrug 1928 6,3 *kg* je Kopf (s. auch *Chemische Ind.* **1931**, 425).

In England hat sich, abweichend von den deutschen Verhältnissen, der Großbetrieb in der Seifenindustrie während der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts siegreich durchgesetzt, und es hat sich durch Fusionen der größten Firmen unter Führung der Firma LEVER BRS. ein Konzern von riesiger Kapitalkraft gebildet, welcher nicht nur die englische Seifenindustrie beherrscht, sondern seine Einflußsphäre über den größten Teil der wichtigsten Industrieländer ausgedehnt hat. Die englische Seifenindustrie verdankt ihre außerordentliche Entwicklung hauptsächlich einer zielbewußten großkaufmännischen Leitung, ferner aber der Spezialisierung und Typisierung ihrer Fabrikate (THE CHEMICAL AGE **1921**, 178).

Die Erzeugung der Seifenindustrie Großbritanniens wurde 1907 und 1924 ermittelt; sie ist innerhalb dieser Zeit um $^1/_5$ gestiegen:

	1907		1924	
	Menge 1000 cwts.	Verkaufswert 1000 £	Menge 1000 cwts.	Verkaufswert 1000 £
Schmierseife	562	432	311	483
Haushalt- und Waschseife	5 657	6 194	5 947	12 672
Scheuerseife für den Industriegebrauch	113	146	163	287
„ „ „ Haushaltgebrauch			420	947
Toiletteseife (ausschließlich Rasierseife)	251	946	433	3 045
Rasierseife			14	212
Andere Seifen	857	846	1 537	3 461
Gesamtseifenerzeugung	7 440	8 564	8 825	21 107

Verbrauch sämtlicher Seifensorten pro Kopf der Bevölkerung 1907 18 lbs.; 1924 19 lbs.

1928: Seifenimport (gesch.) 28 1365 cwts, Wert 696 119 £; Export: 126 226 cwts., Wert 306 202 £.

Die Seifenerzeugung in Italien war 135 426 *t* (1923), 142 657 *t* (1924) und 154 252 *t* (1925). 1926–1928 hat sie sich auf ungefähr 150 000 *t* gehalten. 1929: Seifenimport 3400 *t*, Wert 13,2 Million. Lire; Export 2600 *t*, Wert 11,3 Million. Lire.

In der Seifenindustrie der Niederlande wurden 1928 61 Betriebe mit einer Belegschaft von 2423 Arbeitern erfaßt; der Erzeugungswert war 31 Million. Gulden.

	1921	1926	1928
	t		
Verbrauch an Ölen, Fetten und Fettsäuren	.	25 000	30 800
Erzeugung von:			
Schmierseife	55 200	40 000	41 000
Hartseifen und flüssige Seifen	8 600	13 700	15 700
Seifenpulver	15 200	18 100	19 000

Nach dem ursprünglich aufgestellten Programm war in Rußland für 1931 eine Erzeugung von 260 000 *t* Seife vorgesehen. Infolge des starken Seifenmangels wurde kürzlich erwogen, die Erzeugung 1931 auf 500 000 *t* zu erhöhen. Für die früheren Jahre war die russische Seifenerzeugung:

	1927/28	1928/29
Haushaltseife	175 132 *t*	195 562 *t*
Flüssige Seife	2 123 *t*	3 923 *t*
Toiletteseife	17 112 000 Dutzend	20 423 000 Dutzend

Der Gesamtwert der Seifenerzeugung in Schweden beträgt jährlich rund 23 Million. Kronen. Es wurden hergestellt:

	1927	1928	1929
	t		
Waschseife	25 260	27 970	26 488
Toiletteseife	3 656	3 714	3 853
Andere Seifen	1 361	1 520	1 641
Wasch- und Seifenpulver	5 659	5 389	5 640
Insgesamt	35 936	38 593	37 622

Norwegen erzeugte 1928 10 198 *t* Waschseife, 1795 *t* Haushaltseife, 1559 *t* Seifenpulver und 1378 *t* Toiletteseife.

Der Erzeugungswert der Seifenindustrie in Dänemark war 1929 19,9 Million. Kronen. In 28 Großbetrieben wurden 740 Arbeiter und in 21 Kleinbetrieben 30 Arbeiter beschäftigt. Die Erzeugung in den beiden letzten Jahren war:

	1929	1928
	t	
Toiletteseife	2 906	2 980
Waschseife	2 945	3 067
Seifenschnitzel	3 689	3 119
Hartseife für technische Zwecke	129	123
Seifenpulver	2 150	2 136

In den Vereinigten Staaten von Amerika wurden 1927 in 274 Betrieben Seifenerzeugnisse im Werte von 259 Million. $ hergestellt. Mengenmäßig verteilte sich die Erzeugung 1914, 1925 und 1927:

	1914	1925	1927
	Million. lbs.		
Hartseifen	1 696	2 219	2 189
davon Toiletteseifen	170	288	432
Gepulverte und gekörnte Seifen	363	174	288
Seifenpulver und Waschpulver		526	453
Flüssige Seifen	.	25	21
Schmierseifen	57	80	64
Pastenseifen	.	30	41

Canada hatte 1929 38 Seifenfabriken und 23 Waschmittelbetriebe; sie beschäftigten 1854 Arbeiter und hatten eine Gesamterzeugung von 19,22 Million. $. Die Erzeugung der Seifenfabriken betrug 18,61 Million. $, daran waren beteiligt in 1000 $: Haushalt- und Waschseifen 8881, Toiletteseifen 4345, andere Seifen 1076, Reinigungspräparate 1762.

Seifenproduktion in Japan.

	Toiletteseife Dutzend	Wert Yen	Industrieseife Kwan[1]	Wert Yen	Waschseife und andere Wert Yen	Totalwert Yen
1913	–	4 989 313	–	337 208	1 090 445	6 416 966
1914	–	4 426 762	–	432 072	2 330 191	7 189 045
1920	8 573 912	10 871 922	904 040	1 324 318	6 060 936	19 448 281
	+ Andere	+ 831 924		+ 359 381		
1926	16 408 079	21 123 722	1 890 173	2 114 113	9 966 994	33 906 120
	+ Andere	+ 701 291				
1927	–	–	–	–	–	36 141 000

[1] 1 Kwan = 3,75 *kg*.

Literatur: J. DAVIDSOHN, Lehrbuch der Seifenfabrikation. Berlin 1928. – DAVIDSOHN-STADLINGER, Hilfsbuch für das Gebiet der Fette und Fettprodukte. Leipzig 1930. – DEITE, Deutsche Waschmittelfabrikation. Berlin 1920. – EHRSAM, La Chimie du Savonneur et du Commerce de corps gras. Paris 1924. – M. H. FISCHER, Soaps and proteins, their colloid Chemistry in theory and practice. New York 1921. – G. FRANCHI, Saponi da Toeletta. Milano 1915. – HEERMANN, Die Wasch- und Bleichmittel. Berlin 1925. – G. H. HURST und W. H. SIMMONS, Textile soaps and oils. London 1914. – R. KRINGS, Neuzeitliche Seifen und Waschmittel und deren, Herstellung. Berlin 1929. – R. KRINGS, Die zeitgemäße rationelle Herstellung der Schmierseifen 1928. – LEIMDÖRFER, Beiträge zur Technologie der Seife auf kolloid-chemischer Grundlage. Dresden 1911. – J. LEWKOWITSCH, Chemical Technology and analysis of oils of fats & Wachses. Vol. III. London 1915. – MARTIN, The modern soap and detergent industry. London 1924. – K. LÖFFL, Technologie der Seifenfabrikation. Stuttgart 1928. – F. MERKLEN, Die Kernseifen vom Standpunkt der physikalischen Chemie. Deutsch von F. GOLDSCHMIDT. Halle 1907. – V. SCANSETTI, L'Industria dei Saponi. Milano 1915. – Jul. SCHAAL, Die moderne Toiletteseifenfabrikation. Augsburg 1926. – W. SCHRAUTH, Die medikamentösen Seifen. Berlin 1914; Handbuch der Seifenfabrikation. 5. Aufl. Berlin 1921. – Seifenindustrie-Kalender, Jahrbuch des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands. Leipzig. – L. UBBELOHDE und F. GOLDSCHMIDT, Handbuch der Öle und Fette. Bd. 3. Leipzig 1930. – Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands, Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen u. s. w. Berlin 1910. – Zeitschriften: Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie (neue Folge des Seifenfabrikant). – *Seifensieder-Ztg.* – Die Öl- und Fettindustrie. Wien – Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze. – Die Seife. Wien. – Les Matières Grasses, Paris. – L'Industria Saponiera. Mailand. – Soap Gazette und Perfumer. New York. – Olien en Vetten. Amsterdam.

Justus Wolff (Franz Goldschmidt †).

Seigerungen. Über Definition, Block- und Gasblasenseigerung s. Eisen, Bd. **IV**, **251**, 253. Über Krystallseigerung, Bildung von Schichtkrystallen s. Legierungen, Bd. **VII**, 280, 281.

Eine besonders eigenartige Erscheinung ist die umgekehrte Blockseigerung, die vor allem bei Kupferlegierungen mit Mischkrystallbildung beobachtet wird. Bei ihr sammelt sich die Restschmelze in den äußeren Zonen des Gußstückes an.

Zur Verhütung der groben Blockseigerung dient häufig eine schnelle Abkühlung; ferner läßt sich unter Umständen durch eine geeignete Zusammensetzung die Seigerung hintanhalten, wie dies z. B. bei dem Weißgußlagermetall durch den Zusatz einer kleinen Menge *Cu* geschieht (s. Lagermetalle, Bd. **VII**, 267).

Ausgenutzt wird die Seigerung beim Pattinsonieren, dem Entsilbern des Werkbleies. Bei der Erstarrung des eine gewisse Menge Silber enthaltenden Bleies scheiden sich zunächst Krystalle aus reinem Blei ab, die sich am Boden absetzen, während die verbleibende Mutterlauge sich an Silber anreichert und von den Krystallen getrennt wird. Ist diese Anreicherung genügend weit getrieben, so wird die hochsilberhaltige Mutterlauge auch zum Erstarren gebracht und das Silber abgetrieben (s. Silber, Bd. **IX**, 430).

E. H. Schulz.

Seignettesalz s. Weinsäure.

Selen, *Se*, hat die Atom-Ordnungszahl 34 und das Atomgewicht 79,20, als Mittelgewicht eines komplexen Gemisches von 6 Selen-Isotopen mit den Atomgewichten 80, 78, 76, 82, 77 und 74 von konstanter Zusammensetzung und konstanten Eigenschaften. Es wurde 1817 von BERZELIUS gelegentlich einer Fahndungsuntersuchung des rot-hellbraunen Bodensatzes der Schwefelsäure aus den Bleikammern zu Gripsholm auf Tellur entdeckt und darum der konträren Analogie halber nach dem griechischen Σελήνη = Mond benannt; 1851 beobachtete HITTORF seine verschiedenen allotropen Zustandsumwandlungen (*Poggendorfs Ann.* **84**, 214 [1851]), 1873 erkannten MAY und SMITH (*Amer. Journ. Science (Silliman)* [3] **5**, 301 [1873]) und SALE (*Proceed. Roy. Soc. London* **21**, 283 [1873]) seine photochemisch beeinflußbare elektrische Leitfähigkeitsänderung, welche 1907 von MARC teilweise aufgeklärt wurde (Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Selens, Hamburg 1907). Selen gehört innerhalb der sechsten Gruppe des periodischen Systems der *b*-Reihe und darin als Mittelglied der Familien-Triade *S-Se-Te* an.

Ähnlich seinem nächsten Verwandten, dem Schwefel, ist das Selen ein typisches Nichtmetall, selbst in der sog. metallischen Modifikation, in der Metallglanz, elektrische Leitfähigkeit u. dgl. nur relativ schwach ausgeprägt erscheinen. Analog

dem *S* bildet das *Se* eine Reihe von allotropen Modifikationen des elementaren Zustandes, die man gemäß J. MEYER (s. Literatur) wie folgt einteilt:

1. Selendampf, 2. geschmolzenes *Se*, 3. festes amorphes *Se* mit den Untergruppen *a)* glasiges, *b)* amorphes und *c)* kolloidales *Se*; 4. das rote krystallinische *Se* mit seinen beiden monoklinen Modifikationen α und β, und 5. das graue, metallisch-krystallinische *Se* mit seinen beiden Modifikationen A und B. Eine kritische Zusammenstellung älterer Arbeiten über die allotropen Modifikationen und ihre genetischen Beziehungen zueinander gab 1900 SAUNDERS im *Journ. physical Chem.* **4**, 474; Untersuchungen von R. MARC vgl. auch *B.* **39**, 698 [1907] und von KRUYT in *Ztschr. anorgan. Chem.* **64**, 305 [1909]. Über die einzelnen Selen-Modifikationen ist zu vermerken:

1. Selendampf. Alle *Se*-Modifikationen sind durch Erhitzen von etwa 665° ab, in der Hauptsache bei 715—800°, verdampfbar. Der *Se*-Dampf strahlt ein rötlichgelbes, bei höherer Temperatur mehr weißlichgelbes Licht aus und entspricht etwa der Farbe des *S*-Dampfes und des *Cl*-Gases. Von 900° ab dissoziieren die bei tieferen Temperaturen sich im allgemeinen zu Se_8 assoziierenden Moleküle zu Se_2, gemäß $Se_8 \rightleftarrows 4\,Se_2$.

2. Geschmolzenes Selen. Alle *Se*-Modifikationen schmelzen etwa oberhalb 217° zu einer braunroten Flüssigkeit, die im Gegensatz zu geschmolzenem Schwefel die Farbe bei Temperaturerhöhung beibehält. Geschmolzenes *Se* läßt sich stark unterkühlen und erstarrt dann schließlich als

3. Festes amorphes Selen. *a)* Glasiges Selen. Am einfachsten erhält man es rein-amorph, ohne nennenswerte Krystallkeimbildung, wenn man geschmolzenes *Se* in kaltes Wasser eingießt. Ist das *Se* frei von Verunreinigungen, die schon in minimalen Mengen die Umwandlung des unterkühlten *Se* in eine beständigere krystallinische Form beschleunigen, so erhält man auch bei langsamem Abkühlen die rein-amorphe *Se*-Modifikation. Beim Abkühlen von in dickwandige (gußeiserne) flache Schalen gegoßenem *Se* kühlt es schnell ab und erstarrt dabei in der glasigen Modifikation mit dunkelroter spiegelnder Oberfläche. Solche *Se*-Gußplatten bleiben trotz des bei 217° liegenden Schmelz-Erstarrungs-Punktes noch bei 80° weich-plastisch, werden dann aber bei Zimmertemperatur spröde-zerschlagbar. Die Bruchstücke hiervon sind dunkelrot, an scharfen Kanten durchscheinend glasig. Wenn die ausgegossenen *Se*-Platten zu dick sind (etwa 1 *cm* übersteigen), so bildet sich während des Erstarrens in der schon glasig werdenden Masse an irgend einer Stelle der Glasstarre eine winzig kleine Partie von krystallinisch erstarrendem *Se*, die infolge der exothermen Reaktion dieser Modifikationsbildung die diesen krystallinen Inseln angrenzenden Partien wiederum erwärmt, den Erstarrungspunkt reversibilisiert und zumindest äußerst verlangsamt. Im Endeffekt läuft die sonst glasig-glänzende Oberfläche einer solchen *Se*-Gußplatte, von einer Erregerstelle aus, langsam matt an, als ein sichtbares Zeichen für die langsam allseitig fortschreitende Umwandlung der glasigen in die krystalline Form. Dieser Vorgang ist rein thermisch und ohne irgend welchen Zusammenhang mit dem Reinheitsgrad des betreffenden Selengusses (K. WAGENMANN [Literatur], S. 55). Glasiges *Se* hat keine präzisierbaren physikalischen Daten; trotz der Sprödigkeit ist es nicht hart, läßt sich leicht ritzen, ist zu einem leicht stäubenden rotbraunen Pulver verreibbar, als solches durch genügend hohen Druck wieder zu kompakten Stücken zusammenpreßbar, wird beim Abreiben wie *S*, wenn auch schwächer, negativ-idioelektrisiert und ist darum ein guter Isolator mit mehreren 100 000 Ω Widerstand, der aber mit steigender Temperatur, von etwa 160° an abnimmt. Die Befunde für die Dielektrizitätskonstante des *Se* schwanken von 6,13 bis 7,58, die für die Dichte von 4,28 bis 4,86. Ohne bestimmten *Schmelzp.*, erweicht es schon bei 50°, um bei 125—130° viscos und bis 217° ganz flüssig zu werden. Ist in H_2O völlig unlöslich, dagegen etwas in CS_2, $SeOCl_2$, *konz.* H_2SO_4 u. s. w. löslich.

b) Amorphes Selen, sich bei der Destillation des *Se* an den kälteren Stellen der Vorlage oder beim Ansäuern von Kaliumselencyanid oder bei den Reduktionsausscheidungen aus wässerigen *Se*-Verbindungen vermittels SO_2, Hydrazin, aus *konz.* H_2SO_4 durch Verdünnen, u. s. w., feinstverteilt als Staub bzw. Pulver niederschlagend, unterscheidet sich von feinpulverisiertem, glasigem *Se* im Grunde genommen nur in der wesentlich feineren Zerteilung und stellt trocken ein loses, infolge seiner Feinheit überall anhaftendes, schön scharlachrotes Pulver dar, das sich physikalisch sonst wie Pulver von glasartigem *Se* verhält und sich chemisch nur etwas löslicher als jenes erweist. Nach schwacher Erwärmung oder Konglomerierung in Lösungsmitteln erfolgt Farbenverdunklung bzw. Löslichkeitsherabsetzung. Die amorphe *Se*-Modifikation löst sich in *KCN* glatt unter Bildung von *SeKCN*, was bei der Extraktion von *Se*-Schlamm benutzt wird.

c) Kolloidales Selen. Durch Reduktion einer sehr verdünnten, neutralen SeO_2-Lösung mit der genau erforderlichen SO_2-Menge, zuerst von H. SCHULZE (*Journ. prakt. Chem.* [2] **32**, 390 [1885]), als rotes, in auffallendem Lichte opalescierendes, auf Zusatz von Elektrolyten das Gel ausscheidende Hydrosol erhalten. Von GUTBIER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **32**, 106, 349 [1902] und *Kolloid-Ztschr.* **4**, 260 [1909]) mit Hydrazin dargestellt; z. B.: 1 *g* reinstes SeO_2 in $^1/_2$ *l* dest. H_2O gelöst und mit Hydrazinhydratlösung 1 : 2000 reduziert und zur Reinigung dialysiert, gibt filtrierbares und unverändert abdampfbares, in Draufsicht blau opalescierendes, in Durchsicht rotes Sol und daraus durch Elektrolytwirkung rotes Gel. Sehr gleichkörnige, haltbare *Se*-Sole nach diesem Verfahren gewannen KRUYT und VON ARKEL (*Kolloid-Ztschr.* **32**, 29 [1923]). Sehr haltbare *Se*-Hydrosole lassen sich auch nach J. MEYER (*Ztschr. Elektrochem.* **25**, 80 [1919]) durch Zersetzung von Natriumselenosulfat mit Säuren darstellen, indem man Na_2SO_3 mit etwas *Se* kocht, filtriert, verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure ansäuert. In Kautschuk löst sich amorphes Selen beim Verarbeiten mit roter Farbe (wahrscheinlich als kolloidales *Se*) auf. Organo-Selensole erhält man beim Erhitzen von *Se* unter

Anilin, Glycerin u. dgl. (*D. R. P.* 216 825). Hydrosole mit Trockenbeständigkeit lassen sich nur mit Hilfe von Schutzkolloiden, wie Protalbin- und Lysalbinsäure u. dgl. (vgl. z. B. C. PAAL und C. KOCH, *B.* **38**, 526 [1905] und *Heyden, D. R. P.* 164 664 [1905]), gewinnen. Elektrische Dispergierung von *Se* s. THE SVEDBERG, *B.* **39**, 1705 [1906].

4. Rotes monoklin-krystallinisches Selen, α- und β-Modifikation. Beim Umkrystallisieren von amorphem oder glasigem *Se* aus heißem CS_2 erhält man neben großen auch kurze dicke rote Prismen (MITSCHERLICH, *Ann. chim. phys.* [3] **46**, 301 [1856]; MUTHMANN, Ztschr. f. Krystallographie **17**, 353 [1889]).

5. Graues, hexagonal-rhomboedrisch krystallinisches oder metallisches Selen, A und B. Erhitzt man glasiges, amorphes *Se* genügend lange auf etwa 170°, so erhält man eine von MARC (s. Literatur) als Selen A bezeichnete krystallinische Modifikation von grauer Farbe, die sich schon rein äußerlich durch die Farbe und das etwas metallische Aussehen, dann durch die Schwerlöslichkeit in CS_2, von der roten krystallinischen *Se*-Modifikation unterscheidet. 100 cm^3 CS_2 lösen nur 3—3,4 *mg* dieses *Se* auf. Ist praktisch nichtleitend für Elektrizität; sein gepreßtes Pulver hat $5{,}10^5\ \Omega/cm^3$ Widerstand. Diese A-Form des grauen *Se* ist metastabil und wandelt sich leicht in die andere graue Modifikation des metallischen *Se*, in die B-Form, um. Dieses B-Selen erhält man durch längeres Erhitzen irgend einer Selenart auf 200°. Selen B ist etwas heller und metallisch glänzender als das A-Selen. Es ist dehnbar und auf der Drehbank fast wie ein Metall bearbeitbar. Die Löslichkeit in CS_2 ist auf 2 *mg* in 100 cm^3 herabgesetzt. Im Gegensatz zum A-Selen ist die B-Modifikation Leiter der Elektrizität. Nach Untersuchungen MARCs (a. a. O.) scheint das B-Selen wiederum aus zwei *Se*-Modifikationen zu bestehen, von denen die eine sich durch eine etwas größere elektrische Leitfähigkeit von der anderen unterscheidet. Das LAUE-Diagramm des Pulvers von B-Selen zeigt Elementar-Rhomboeder, 3 *Se*-Atome und $D = 4{,}82 - 4{,}84$ (Physical Review [2] **25**, 333 [1925]). Der *Schmelzp.* von B-Selen beträgt nach BERGER (*Ztschr. anorgan. Chem.* 85, 75 [1914]) $220{,}2 \pm 0{,}5°$. Die B-Form des grauen krystallinischen *Se* ist von allen Modifikationen dieses Metalloids die beständigste, also die energieärmste, und darum bildet sie sich gemäß der OSTWALDschen Regel als letzte der bekannten *Se*-Modifikationen. Von weittragender wissenschaftlicher und technischer Bedeutung ist die Eigenschaft des Selens B (oder dessen allotroper Komponente nach MARC), den elektrischen Widerstand auf optischen Strahlungsreiz zu ändern, was in den sog. Selenzellen zur Ausnutzung gelangt.

Da es sich lediglich um eine Änderung des elektrischen Widerstandes und nicht um eine Hervorufung elektromotorischer Kraft bei diesem Vorgang handelt, so sollte man nach dem Vorschlag J. MEYERS (ABEGGs Handbuch IV, 1, 1, S. 703) füglich nicht von einer Selen-Zelle, sondern von einer Selen-Brücke sprechen. Trotz einer umfassenden Literatur über dieses Phänomen seit der Entdeckung durch MAY und SMITH im Jahre 1873 und der Einführung durch SIEMENS (1875) kann man von einer alle Beobachtungen umfassenden Theorie darüber noch nicht sprechen. Nach einer neueren Ansicht wäre die Widerstandsänderung der Selenbrücke unter dem Einfluß von Strahlung eine Polarisationserscheinung, die man als „unsymmetrischen BEQUEREL-Effekt" bezeichnen könnte, für welche Auffassung frühere Versuche als Beweis erbringbar wären (D. REICHINSTEIN, *Naturwiss.* **18**, 685 [1930]). Daß beim Erwärmen der elektrische Widerstand des metallischen *Se* abnimmt, u. zw. bedeutend, hatte schon HITTORF (1851) bemerkt. Die thermoelektrische Kraft nimmt bei beleuchtetem *Se*-Metall ab, u. zw. nach HOLMES (Physical Review [2] **25**, 826 [1925]) um 5%, während die Leitfähigkeit um 500% zunimmt. Ähnlich wie durch Licht- und Röntgenbestrahlung nimmt durch Elektronenbombardement, nach Untersuchungen von R. DE LAER KRONIG (Physical Review [2] **24**, 377), die Leitfähigkeit von metallischem *Se* ebenfalls zu.

Während die physikalischen und physiko-chemischen Eigenschaften des *Se* mehr oder weniger weitgehend durch seinen allotropen Zustand bedingt sind, hat dieser für das rein chemische Verhalten des Selens praktisch weniger oder gar keine Bedeutung. Auch hierin erweist sich das *Se* als Analogon des *S*, aber gewissermaßen als dessen kleinerer Bruder. So läßt sich z. B. die H_2SeO_4, das Analogon der H_2SO_4, schon durch *HCl* (unter *Cl*-Entwicklung) leicht reduzieren. *Se* verbrennt in *O* bei höherer Temperatur mit blauer Flamme zu SeO_2, auch an der Luft, jedoch nicht völlig und nur bei ständiger Wärmezufuhr (LIDDEL, Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, Vol. 2, New-York 1926, S. 1405). Mit den Halogenen verbindet sich *Se* direkt. Von HNO_3 und $HNO_3 + HCl$ wird es zu SeO_2 oxydiert, von *HCl* allein jedoch nicht angegriffen. H_2SO_4 von 66° löst in der Wärme mit schmutziggrüner Farbe, woraus durch Wasserzusatz rotflockiges *Se* ausgefällt wird. $H_2SO_4 + H_2O$, entsprechend 84,5%iger H_2SO_4 vermag nach LITTMANNs Befunden (*Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1039 [1906]) *Se* nicht mehr zu lösen. Schwefelsäure von mehr als 66° oxydiert *Se* zu SeO_2 unter SO_2-Entwicklung, wodurch eine farblose Lösung resultiert. $H_2S_2O_7$ gibt grüne bis gelbe Lösungen, die beim Ausfällen charakteristische bathochrome Farbänderungen aufweisen (R. AUERBACH, *Kolloid-Ztschr.* **38**, 343 [1926]). Chlorsäure, ebenso solche Säure entwickelnde Mischungen aus $KClO_3 + H_2SO_4$ oxydieren ebenfalls zu SeO_2. Der erheblich giftige H_2Se, der einen empfindlichen „Selenschnupfen" bei sorglosem Arbeiten mit diesem Gase bewirkt, läßt sich analog dem H_2S z. B.

aus Eisenselenid entwickeln. Na_2O_2 gibt beim Verschmelzen mit *Se* das Na_2SeO_4. Das *Se* kann in vielen anorganischen wie in organischen Verbindungen den *S* ersetzen.

Vorkommen. Die Massenhäufigkeit des *Se* beträgt nach den Berechnungen von J. und W. NODDACK (*Naturwiss.* **18**, 757 [1930]) $8 \cdot 10^{-7}$. Das Vorkommenverhältnis *S*:*Se* ist rund 600:1. Selen ist weitverbreitet, aber überall nur in geringen Mengen. Gediegenes *Se* ist bisher nur vereinzelt, z. B. als Begleiter im Riolith von Culebras in Mexiko und in dem californischen *V*-Mineral Metahewettit, nachgewiesen worden. Als anhänglicher Begleiter des Schwefels kommt es in Mischkrystallen mit ihm, z. B. im vulkanischen *S* des liparischen Volcano, in den Solfataren von Neapel (bis 0,264%), auf Hawai u. s. w., vor. Von den mit den Sulfiden der Schwermetalle meistens isomorphen Seleniden (Selenglanzen), die im Harz, in Mexiko, in La Plata u. s. w. vorkommen, seien genannt der Klausthalit, *PbSe* (bis 28% *Se*), Tiemannit, *HgSe*, Berzelianit, Cu_2Se, Naumannit, Ag_2Se, und dann Mischselenide, wie Lerbachit, Zorgit (*Pb*, *Hg*, Cu_2, *Ag*, *Fe* u. s. w.)*Se* (bis 31% *Se* enthaltend), Crookesit, $(Cu, Ag, Tl)_2Se$, Frenzelit, $Bi_2(SSe)_3$ u. a. Chalkomenit, Molybdomenit und Kobaltomenit sind die natürlich vorkommenden Selenite des *Cu*, *Pb* und *Co*. Das Mineral Selenit ($CaSO_4$) ist kein Selenmineral und enthält auch kein Begleit-*Se*. Da nach den Untersuchungen TH. GASSMANNS (*Ztschr. physiol. Chem.* **97**, 307 [1916]; **98**, 182 [1917] und Sonderausgabe als „Leitfaden f. d. qual. u. quant. chem. Analyse von Knochen u. s. w.", Bern 1926) das *Se* ein ständiger Spurenbestandteil der tierisch-menschlichen Knochen, der Zähne und des Zahngewebes sowie der Milch ist, wäre die bisher offengebliebene Frage nach dem Zufuhr-Ursprunge für dieses *Se* in den Organismus zu klären, etwa in der Richtung, ob nicht *Se* ein Begleiter des Phosphors ist und als solcher mit den von den Pflanzen resorbierten Phosphaten über die Fauna in den menschlichen Körper gelangt. Ebenfalls nur in Spuren (etwa bis 0,02%) ist das Selen in fast allen Kiesen und Pyriten enthalten. Bei der Verarbeitung dieser Kiese auf H_2SO_4 reichert es sich im Flugstaub, im Bleikammerschlamm u. s. w. an, ferner auch im Anodenschlamm bei der elektrolytischen *Cu*-Raffination, und dies sind die Ausgangsmaterialien für die technische Gewinnung von *Se*.

Gewinnung. Aus den angegebenen Nebenprodukten gewinnt man das *Se* in verhältnismäßig einfacher Weise, durch Oxydieren des elementar anfallenden *Se* zu seleniger Säure und durch Reduktion ihrer gereinigten Lösung zu elementarem *Se*.

1. Aus Kiesflugstaub. Beim Abrösten der fast immer etwas *Se* haltigen Kiese entweicht mit dem SO_2 und dem Flugstaub auch das *Se*, wohl hauptsächlich in Form von SeO_2, das dann in Reaktion mit dem SO_2-Gas wiederum elementares *Se* abscheidet. Der aus den Kammern der Röstöfen für den Bleikammerprozeß in Mansfeld anfallende Flugstaub bzw. der daraus erschmolzene Rohspurstein enthielt nach den Befunden von 1919 (O. BARTH [s. Literatur] S. 37/38) 0,002, 0,006 und 0,009% *Se* (in 3 Proben verschiedener Provenienz) Flugstaub aus den Gutröstöfen der Entsilberungsanstalt auf der MANSFELDER GOTTESBELOHNUNGSHÜTTE 22,70% *Se* neben 0,15% *Cu* und 0,25% *Ag*. Solchen Flugstaub verschmolz BÖTTGER (*Arch. Pharmaz.* [2] **90**, 298 [1857] und Bergwerksfreund **20**, 503 [1857]) mit $K_2CO_3 + NaNO_3$ und reinigte das aus der Auslaugung beim Stehenlassen an der Luft abgeschiedene *Se* durch Destillieren. DENNIS und KOLLER (*Journ. Amer. chem. Soc.* **41**, 419 [1919]) verschmelzen den Flugstaub mit $Na_2CO_3 + Na_2O_2$ zu Selenat, reduzieren mit kochender *HCl* zu Selenit und mit SO_2 zu Selen.

2. Aus Gloversäure. Beim Durchgang der Kiesröstgase zur Bleikammer über den Gloverturm bleiben in diesem etwa 20% des *Se* zurück. Die Gloversäure, die bis $^1/_2$% *Se* aufnehmen kann, erscheint durch den *Se*-Gehalt zuweilen blutrot gefärbt. Ist die Säure sehr konzentriert und nicht gänzlich denitriert, so ist das *Se* in der SeO_2-Form vorliegend; denitrierte Gloversäure setzt beim Verdünnen einen roten Schlamm ab, der im Falle von Rio-Tintokies-Röstgas z. B. 12% *Se* neben 76% $PbSO_4$ enthält. Die aus Gloversäure hierbei gewonnenen *Se*-Mengen verlohnen im allgemeinen eine Verarbeitung auf Reinselen für sich allein nicht; es ist zweckmäßiger, sie dem Bleikammerschlamm zuzuschlagen.

3. Bleikammerschlamm. In den Bleikammern erfährt das mit dem SO_2 mitgerissene *Se* infolge Einwirkung der Stickoxyde, der Luft- und der Nitrosylschwefelsäure, trotz Gegenwart des sonst reduzierend wirkenden SO_2, eine Oxydation zu SeO_2 und gelangt so in die Kammersäure (die etwa nach dem *F. P.* 682 058 der METALLGESELLSCHAFT A. G. auf elektrolytischem Wege mit Diaphragma von Selen

befreit werden kann). Das unoxydiert verbleibende *Se* setzt sich dann im Bleikammerschlamm ab, wodurch dieser seine charakteristisch rötlichgraue Farbe bekommt. Solcher Bleikammerschlamm enthält z. B. im Mansfelder Betrieb zeitweise 4–5% *Se*, in der Regel aber nur 2,3–2,5%. Der *Se*-Gehalt kann andernorts in besonders günstigen Fällen bis zu 12% ansteigen.

In Mansfeld wurde 1871 ein einfaches Verfahren eingeführt, das auf der Behandlung des gewaschenen Schlammes mit HNO_3 und verdünnter H_2SO_4 bis zum Weißwerden und elektrolytischer Reduktion der dabei gebildeten und vom $PbSO_4$ abfiltrierten H_2SeO_3 beruht (O. BARTH [s. Literatur], S. 39). Hierbei fällt das *Se* in dichter Form und sehr rein aus. KOCH (*D. R. P.* 167 457) oxydiert den Bleischlamm mit Kammersäure und festem Kaliumpermanganat bei 50–60°, wobei aber leicht Explosionen auftreten können (O. BARTH [Literatur], s. S. 44).

Nach dem 1918–1920 in Mansfeld durchgeführten billigeren Aufschlußverfahren mit Chlorat, gemäß der Gleichung: $3\,Se + 2\,KClO_3 + H_2SO_4 = 3\,SeO_2 + 2\,HCl + K_2SO_4$ nach K. WAGENMANN (O. BARTH, a. a. O. S. 47 und 59) erwärmt man den Schlamm auf 50° und führt das $KClO_3$ in Form eines mit Wasser dünn angerührten Breies auf den Boden des Rührwerks partienweise bis zum Weißwerden der Schlammfarbe zu. Die Masse wird filtriert und die Lösung in Steinzeugapparaten erst mit *HCl* und Dampf gekocht und dann mit SO_2 behandelt; das ausgeschiedene *Se* wird durch Dampfkochung zusammengeballt, filtriert, getrocknet und destilliert. Durch den Chloratauschluß werden durchschnittlich 70% *Se* des Schlammgehaltes ausgebracht; im Endschlamm sind noch 0,3–0,4% vorhanden.

Nach dem Verfahren von PETTERSON (*B.* **6**, 1466 [1873]) und NIELSEN (ebenda **7**, 1719 [1874]) kann man mit *KCN*-Lösung das *Se* in dem ausgewaschenen Kammerschlamm in Selenkaliumcyanid überführen und aus dem Filtrat das *Se* durch *HCl* wieder ausfällen; jedoch enthält das Se Ferrocyankupfer, das bei der Reinigung stört. Eine Anreicherung des Bleikammerschlammes erzielen H. HOF und B. RINK (*D. R. P.* 227 389) durch Erhitzen des Schlammes mit *konz.* $MgCl_2$-Lauge, wobei als Umsetzungsprodukt $PbCl_2$ und $MgSO_4$ sich bilden, die in der Siedehitze von dem *Se*-Konzentratrückstand herausgelöst werden können. Zur Selengewinnung aus Bleikammerschlamm durch rauchende H_2SO_4 oder rauchende HNO_3 und Ausfällen des *Se* durch einfaches Verdünnen mit Wasser bzw. mit SO_2 machen W. STAHL, ferner ZS. LITTMANN (*Chem.-Ztg.* **50**, 208 bzw. 704 [1926]) Angaben. Gemäß *D. R. P.* 426 669 der MANSFELD A. G. FÜR BERGBAU- UND HÜTTENBETRIEB (K. WAGENMANN) erhitzt man das *Se*-Material mit $NaHSO_4$ oder H_2SO_4 + Alkalisulfat auf über 700° und fängt das hierbei abdestillierende *Se* in bekannter Weise in einer Kondensvorrichtung auf.

War früher der Bleikammerschlamm der einzige ergiebige Rohstoff für die *Se*-Gewinnung, so wird die Hauptmenge des z. Z. gewonnenen Selens aus dem Anodenschlamm (Bd. **VII**, 211) der elektrolytischen Kupferraffination gewonnen.

4. Aus Anodenschlamm. Beim Abrösten dieses Schlammes verflüchtigt sich das *Se*, besonders bei niederer Rösttemperatur und Anwesenheit von etwas freier H_2SO_4 im Schlammgut. Das *Te* verschlackt zum größten Teile und kondensiert sich sonst vor dem *Se*, so daß mit der Entfernung von dem Ofen der *Se*-Gehalt im Kondensat anwächst. Das *Se* ist darin zum Teil als SeO_2 enthalten und mit Wasser unmittelbar herauslösbar, der Rückstand davon wird nach einem von D. M. LIDDEL 1907 angegebenen Prozeß (LIDDEL, Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, Vol. II, New York 1926, S. 1404) mit $KClO_3 + HCl$ in Steinzeuggefäßen ausgelaugt und aus dem auf etwa 50% *HCl*-Gehalt einzustellenden Filtrat mit SO_2 ausgefällt, während *Te* in Lösung bleibt (aus der dieses dann beim Verdünnen und Stehenlassen schwarz ausfällt). Für gewöhnlich wird der Anodenschlamm mit $NaNO_3$ und Sand geschmolzen oder mit etwas HNO_3 behandelt, ausgelaugt und im Filtrat das SeO_2 mit *HCl* bzw. SO_2 zu *Se* reduziert (*Chem. Trade Journ.* **69**, 496 [1921]). Bei diesem Salpeterschmelzverfahren ist aber vor der Reduktion eine Trennung vom *Te* erforderlich, das neben dem Na_2SeO_3 als Na_2TeO_3 beim Auslaugen der Schmelze in Lösung geht. Man versetzt die Lösung mit H_2SO_4, worauf nach der Gleichung $Na_2TeO_3 + H_2SO_4 = TeO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$ das Tellur als weißes Tellurdioxyd ausfällt. Da H_2SO_4 das TeO_2 löst, ist H_2SO_4-Überschuß zu vermeiden.

Die MASUMI CHIKASHIGE schmelzen nach ihrem *A. P.* 1 415 526 [1919/1922] die elektrolytischen Schlämme in Gegenwart eines Sammlers für die Edelmetalle und eines Alkalimetall-Flußmittels.

Daß man auch aus *HCl*-freien Lösungen von H_2SeO_3 durch SO_2 das *Se*, u. zw. in schwarzer amorpher Form, ausscheiden kann, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, beansprucht das *A. P.* 1 730 681

[1928] der U. S. METALS REFINING CO. Den Verlauf des gesamten Gewinnungsvorganges von *Se* bei der Kupferraffinade beschreiben und veranschaulichen in 2 Fabrikationsschemen H. MERRIS und A. T. BINDER im *Engin.-Mining Journ.* **106**, 443 [1918].

Die Raffinierung des Roh-*Se* zu Rein-*Se* von mindestens 99,5% Gehalt, durch Destillation in Posten von je 25 *kg* Roh-*Se*, in Siliciumeisenkesseln (mit 7—8% *Si*) oder Kesseln aus Stahlguß beschreibt K. WAGENMANN (s. Literatur, O. BARTH, S. 51 und 60). Solche Kessel halten in der Regel 10, vereinzelt 20, vielfach aber nur 1—2 Destillationen aus. Maximaltemperatur 800°, monatliche Ofenleistung 440 *kg*. Der Destillationsrückstand enthält neben *Pb*, *Te* u. s. w. noch etwa 20—40% *Se*, die am besten durch Naßbehandlung der pulverisierten Masse mit H_2SO_4 (*Fe*-Entfernung) und dann mit HNO_3 auf SeO_2 zu verarbeiten sind. Nach Versuchen WAGENMANNS können diese Rückstände durch Verblasen bei nicht zu hoher Temperatur direkt als SeO_2 bzw. *Se* in den Abgasen mit Wasser und Wasserdampf niedergeschlagen werden. Die 0,5% Verunreinigungen im Mansfelder Selen setzen sich hauptsächlich aus *Fe* und *S* (bis 0,3%) zusammen. Der *S*-Gehalt des *Se* kann nur die optische Sensibilität beeinträchtigen, wäre aber sonst belanglos. Will man vollständig reines *Se* haben, so wird es nochmals entweder mit HNO_3 oder noch einfacher nach J. MEYERS Vorschlag (*B.* **55**, 2082 [1922]) durch Erhitzen in einem starken, durch rauchende HNO_3 passierenden Sauerstoffstrom zu SeO_2 oxydiert, sublimiert und zu *Se* reduziert.

Verwendung. Selen (und *Te*), die „nutzlosen" Elemente, mit deren Verwertungsmöglichkeiten ein, Anfang der Zwanzigerjahre dieses Jahrhunderts von dem U. S. A. NATIONAL RESEARCH COUNCIL betrauter Ausschuß sich beschäftigte (G. H. CLEVENGER, *Mining and Metallurgy* **4**, 15 [1923]), hat bisher nur in der Glasindustrie als Färbungs- bzw. Entfärbungsmittel an Stelle von *Mn*, in der Gummiindustrie und in der photoelektrischen Feintechnik größere Absatzgebiete sich erobern können.

Durch Selen wird Glas (Bd. **V**, 757) rosa bis rotorange gefärbt. Das *Se* kann hierzu elementar oder in Form von Selenit verschmolzen werden. Durch reduzierende Zusätze, wie *C*, Flammgase, *As* od. dgl., wird das *Se* im Glas elementar-kolloidal ausgeschieden. Die *Se*-Färbung ist der grünen Färbung *Fe*-haltigen Glases komplementär, so daß man weißklares Glas erzielen kann. Der Produktionszuwachs an *Se* von 22 867 lbs. auf 130 000 lbs. in den U. S. A. innerhalb der 10 Jahre von 1914—1924 ist in der Hauptsache auf die wachsende Verwendung des *Se* als *Mn*-Ersatz zur Glasentfärbung zurückzuführen (G. T. MORGAN, The Encyclopaedia Brittanica 14. Ed., London, Vol. 20, S. 300 [1929]). Die Bemessung des *Se*-Zusatzes zur Glasentfärbung erfordert erfahrungsreiche Aufmerksamkeit, da ein *Se*-Überschuß über den „komplementären Bedarf" hinaus die Eigenfarbe des *Se* zum Vorschein bringt. Der *Se*-Gehalt kann nach A. COUSEN und W. E. S. TURNER (Glass Industry **7**, 213 [1926]) kaum niedrig genug gehalten werden, muß aber dabei konstant sein, was sehr schwierig einzuhalten ist. Setzt man dem Glasschmelzgut mehr *Se*, sei es als solches oder in Form von Verbindungen, z. B. als Na_2SeO_3 od. dgl. zu, so erhält man ein klares reines Selen-Rubinglas, das besonders im Eisenbahnsignalwesen gute Dienste leistet (G. T. MORGAN, a. a. O.). Nach J. B. KRAK (Journ. Amer. Ceram. Soc. **12**, 530 [1929]) verflüchtigen sich bei der Herstellung von *Se*-Rubingläsern etwa 75% des eingebrachten *Se*; Na_2SeO_3 und $BaSeO_3$ sind dabei noch bis 950° und wahrscheinlich noch darüber stabil.

Die Verwendung des Selens in der Gummiindustrie hat nicht die gehegten Erwartungen erfüllt. In dieser Industrie sind 1929 erst 50 000 *kg*, rund $^1/_5$ der Welterzeugung an *Se*, verbraucht worden. Wären die von BOGGS und FOLLANSBEE (India Rubber Journal, London 1926, Bd. II, 272) veröffentlichten Versuchsergebnisse über den bis 50% erreichenden Vergütungseffekt eines *Se*-Zusatzes von 1—3% zum Gummi hinsichtlich seines Abnutzungskoeffizienten begründet, so wäre ein sofort fühlbarer Mangel an *Se*-Material eingetreten. Jene Laboratoriumsbefunde stehen jedoch mit den praktischen Prüfungen auf der Landstraße u. s. w. nicht im Einklang. Vgl. auch H. RIMPEL (Kautschuk **7**, 94 [1931]). *Se* allein vulkanisiert Gummi nicht, kann ihm auch wegen seines hohen *Schmelzp.* nicht geschmolzen einverleibt werden, es muß also im Gemisch mit *S*, mit dem es ein bei 106° schmelzendes Eutektikum mit 40 Atom-% *Se* bildet, eingeführt werden (J. WILLIAMS, *Ind. engin. Chem.* **15**, 1019 [1923]). Über weitere *Se*-haltige Vulkanisationsmittel s. *E. P.* 290 602 [1928] der BRITISH THOMSON-HOUSTON CO., London; *E. P.* 291 438 [1928] der METALLBANK, Frankfurt a. M.; *E. P.* 311 372 [1928] der *I. G.* Über den physikalischen Einfluß von sog. Selenrot auf beschleunigte Kautschukmischungen s. R. DITMAR (*Chem.-Ztg.* **53**, 239 [1929]); über die *Se*-Verbindung Vandex s. *Gummi-Ztg.* **43**, 1583 [1929]. Einen Überblick über die Verwendung von *Se* im Kautschuk gibt ein Anonymus in Caoutschuc et Guttapercha **24**, 13 738 [1927].

Eine einzigartige Verwendung hat das metallische Selen für photoelektrische Zwecke als Selenzelle sowohl in der wissenschaftlichen wie in der technischen Praxis gefunden, die trotz ihrer prinzipiellen Einfachheit der Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit einer dünnen Selenmetallschicht durch Lichtstrahlen irgend welcher Art, weitgehende Kombinationsmöglichkeiten gestattet,

z. B. als Phototelegraph zur Drahtübermittlung von Zeichnungen, Dokumenten und Photographien, als Photographophon zur Synchronisierung von Ton und Filmbild, als Optophon, eine von E. E. FOURNIER D'ALBE 1914 erfundene Apparatur zum Lesbarmachen von gewöhnlichen Drucktypen für Blinde durch Gehörvermittlung, als Licht-Selbst-Ein- und -Ausschalter für Leuchtbojen u. dgl., der nur von dem Tageslicht betätigt wird, als Selenphotometer, das schon 1875 von SIEMENS konstruiert wurde, 2 Jahre nach der Entdeckung der Lichtsensibilität des *Se* durch WILLOUGHBY SMITH, als Minensucher, als Selenkompaß für Flugzeuge (The Encyclopaedia Brittanica, 14. Ed., London, Vol. 20, 203 [1929]), u. s. w. An Lichtempfindlichkeit übertreffen die Selenzellen das menschliche Auge bei weitem, so daß sie sogar zum Nachweise von Lichtquanten in Vorschlag gebracht worden sind (TOY, *Proceed. Phys. Soc. London* **36**, 432 [1924]). Eine solche Selenzelle besteht im wesentlichen aus isoliert aufgewickelten Drähten oder zusammengelegten Blechen, deren Abstand durch eine dünne Schicht von metallischem *Se* überbrückt ist. Die Zelle ist mit einer elektrischen Spannung verbunden. Im Dunkeln ist das *Se* praktisch nichtleitend, weshalb kein Strom durch die Zelle über die *Se*-Brücke hindurchfließen kann. Bei dem geringsten Lichteinfall auf die Brücke wird das *Se* leitend, und die angeschlossene Spannung kann ungehindert durchfließen. Die Empfindlichkeit der *Se*-Zelle hängt stark von der thermischen Vorbehandlung der *Se*-Schicht ab und wird auch durch Zusätze, z. B. von 0,01—0,1% *Ag*, günstig beeinflußt. Wegen der physikalischen Einzelheiten über Eigenschaften, Herstellung u. s. w. von *Se*-Brücken s. REIS, E. E. FOURNIER D'ALBE, G. J. BARNARD (Literatur), W. SPÄTH (*Naturwiss.* **10**, 14 [1922]), über Zellen für Ultra-Rot durch Behandlung von sublimiertem *Se* mit *J* oder *J*-Verbindungen in alkalischer Lösung s. R. HART (*A. P.* 1 730 505 [1928 1929]), über eine neue Selen-Sperrlicht-Photozelle L. BERGMANN (Physik. Ztschr. **32**, 287 [1931]).

Über Cadmiumrot s. Bd. **II**, 741. Über *Se* als Flammenschutzmittel s. Bd. **V**, 390, sowie G. M. DYSON, *Chem. Age* **18**, Monthly metall Sect 17 [1928].

Selen als Spritzmittel, zur Schädlingsbekämpfung, empfehlen F. M. LOUGÉE und B. S. HOPKINS (*Ind. engin. Chem.* **17**, 456 [1925]) in Form von $CaSe_5$, Na_2Se_5, Na_2SeO_3 und von kolloidalem *Se*, ebenso *BASF* (*D. R. P.* 401 049 [1921]). Die Untersuchungen von N. M. STOVER und B. S. HOPKINS über die fungicide und bactericide Wirkung von *Se*- (und *Te*-) Verbindungen (*Ind. engin. Chem.* **19**, 510 [1927]) zeigen die Unwirksamkeit von *K*- und *Na*-Selenit, dagegen Erfolg mit *Li*-Selenit und freier H_2SeO_3.

Schwermetall-Selenide als Katalysatoren verwendet die *I. G.* (*E. P.* 262 120 und 263 877 [1927]). Leitet man darnach, z. B. über *ZnSe* auf einem Bimssteinträger, bei 460° Isobutylalkohol dampfförmig über, so erhält man in guter Ausbeute Isobutyraldehyd.

Über die oxydationshemmende Wirkung von *Se* (und *S*) auf raffiniertes Transformatorenöl und Paraffin berichten S. MIZUSHIMA und T. YAMADA (Journ. Soc. chem. Ind. Japan. Suppl. **32**, 250 B [1929]), über Dehydrierung mit Selen, z. B. des Ergosterins, des Schellacks und der Chlorsäure O. DIELS und A. KARSTENS (*A.* **478**, 129 [1930]).

Se als Reagens ist z. B. zum Nachweis von Opiumalkaloiden von V. E. LEVINE (Journ. Lab. Clin. Médic. **11**, 809) in Form von Selenigschwefelsäure vorgeschlagen worden. SeO_2 ist ein spezifisches Reagens für *Bi*, *Ti*, *Zr* und *Th*. Die Empfindlichkeit der *Ti*-Fällung ist 1 : 200 000, die für *Bi* 1 : 300 000.

Selenverbindungen, Selendioxyd, SeO_2, scheidet sich bei der Verbrennung von *Se* (s. o.) oder beim Überleiten von *Se*-Dampf mit Luft über eine indifferente Schicht (*D. R. P.* 279 005 von W. D. TREADWELL und E. FRÄNKL) als weiße krystallinische Masse aus dem stechend riechenden, intensiv gelbgrünstichigen Dampf aus. SeO_2 sublimiert in langen Nadeln, die bei etwa 340° schmelzen; $D_{1,57}$ 3,9538. Es ist hygroskopisch und bildet hierbei schon die H_2SeO_3 in Form großer hexagonaler Nadeln. Das SeO_2 gibt beim Erwärmen an leicht oxydable Stoffe, z. B. an *S*, *P*, *C*, *H* und Metalle, seinen *O* glatt ab und ist auch sonst leicht reduzierbar.

Selenige Säure, H_2SeO_3, das Hydrat des SeO_2, in H_2O sehr leicht löslich, entspricht im chemischen Verhalten seinem Anhydrid und wird durch SO_2, Sulfite, Aldehyde u. s. w. glatt reduziert, durch $KMnO_4$, H_2O_2, Na_2O_2 u. dgl. aber zu Selensäure, H_2SeO_4, oxydiert. Die selenige Säure stellt man in der Technik (WAGENMANN [Literatur], S. 56) am einfachsten durch Eintragen von *Se* in HNO_3 (1,2) dar, wobei sich unter reichlicher *NO*-Entwicklung das *Se* größtenteils schon löst, völlig aber erst beim Abdampfen der Lösung. Etwa vorhandener Gips aus dem Rohselen ist infolge Bildung von selenigsaurem Calcium für die weitere Verarbeitung der abgerauchten Lösung nachteilig. Durch Eintragen von festem Ätzbaryt in geringstmöglichem Überschuß und ständiges Umrühren gelingt es, das $CaSO_4$ und andere schädliche Verunreinigungen zu entfernen. Diese Ausfällung wird dann auf *Se* verarbeitet. Das Lösen des Rohselens in HNO_3 erfolgt in Mansfeld in zylindrischen Steinzeugbehältern mit halbkugeligem Boden, die in einen durch Abgase aus einer seitlichen Kohlenfeuerung beheizten quadratischen Schacht eingebaut sind. Aus dem dicht abschließenden Verschlußflansch des Steinzeuggefäßes ziehen durch ein Tonrohr die nitrosen Gase ab, während eine verschließbare zweite Öffnung im Deckelflansch zum Einfüllen des *Se* (-Schlammes) dient. Erhitzen und Abdampfen erfolgt bis zur Weiße. Die erkaltete Lauge gelangt dann in eine halbkugelige, 25—30 bzw. 15—20 *l* fassende Porzellanschale. Die in dem Filtrat aus dem gelösten Abdampfrückstand resultierende reine H_2SeO_3 wird, in mit umgestülpten Trichtern gegen Verspritzen abgedeckten Schalen, durch portionenweises Zugießen berechneter *NaOH*-Lösung in Na_2SeO_3 umgesetzt. Das anfänglich rein weiße *Na*-Selenit ist luft- und lichtempfindlich, es muß darum verschlossen gelagert werden. Das Salz wirkt, im Gegensatz zum elementaren *Se*, schon in geringen Dosen (3 *mg* auf 1 *kg* Körpergewicht) sehr toxisch. Die H_2SeO_3 bewirkt auf der Haut unter Dauerbräunung durch *Se*-Ausscheidung bei längerer Einwirkung individuell verschiedene Ekzeme.

Selensäure, H_2SeO_4, hexagonale Prismen vom *Schmelzp.* 57—58°, ist aus SeO_2 bzw. H_2SeO_3 durch Oxydation schwerer erhältlich als analog die H_2SO_4 aus SO_2. Sie hat praktisch kaum Be-

deutung, muß jedoch wegen ihrer ätzenden Eigenschaft einerseits und ihrer spezifisch zerstörenden Wirkung auf die Haut und besonders auf die Fingernägel andererseits vorsichtig gehandhabt werden.

Selenoxychlorid, $SeOCl_2$, eine dem Thionylchlorid, $SOCl_2$, analoge, als das Chlorid der selenigen Säure $SeO(OH)_2$ anzusehende, schwach gelbstichige Flüssigkeit vom *Kp* 177,2°, *Schmelzp.* 8,5°, D_{13} 2,43, Brechungsindex n_{20} 1,6516, in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften besonders von LENHER untersucht (*Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2498 [1920]; **43**, 29 [1921]; **44**, 1664 [1922]). Es löst *S, Se, Te, Br, J* leicht, die meisten Metalle unter Bildung von Metallchloriden und Selenchlorür und mischt sich mit SO_3 zu einer dicken Flüssigkeit, die Al_2O_3, Cr_2O_3, die Oxyde der seltenen Erden u. s. w. sehr gut löst. Auch zum Vulkanisieren von Kautschuk, zur Darstellung von Organo-Selenverbindungen, als Antiklopfmittel zu Motorstoff u. dgl. erscheint es geeignet. Vgl. hierzu LENHER, *A. P.* 1 382 920, 1 382 921, 1 382 922, 1 385 080; WISE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1233 [1923]; RAY, ebenda, 2090. Nach Untersuchungen C. W. MÜHLBERGERS und V. LENHERS (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1842 [1925]) verhalten sich die Additionsprodukte von Selendioxyd mit den Halogenwasserstoffen, $SeO_2 \cdot 2\,HCl$, praktisch fast genau so wie das $SeOCl_2$. Durch *konz.* H_2SO_4 läßt sich ein solches Gemisch (4 Tl. $SeO_2 \cdot 2\,HCl$ + 1 Tl. H_2SO_4 von $D = 1{,}84$) zu $SeOCl_2$ mit *Kp* 176°, D_{22} 2,424 und *Schmelzp.* 10,90 umwandeln.

Organo-Selenverbindungen dürften möglicherweise in der Tumorenbekämpfung Bedeutung erlangen. Vgl. HANZLIK und TARR, Journ. Pharm. and Exp. Therap. **14**, 221 [1919]; PFEIFFER, *Chem.-Ztg.* **47**, 7 [1923]; LACLAN, IMAZ und ZAPPI, Compt. rend. de biol. **92**, 840 [1925]. Die bisherigen Resultate in dieser Richtung mahnen allerdings zur Skepsis. Über sonstige medizinische Indikation einiger Organo-Selenverbindungen s. S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, Berlin 1927, 6. Aufl.

Analytisches. *Se*, in allen Verbindungsformen, verbreitet in der Hitze einen charakteristischen Rettichgeruch, erteilt der entleuchteten Bunsenflamme eine fahl-kornblumenblaue Färbung und gibt auf kaltem Porzellan in der Reduktionsflamme einen roten, in der Oxydationsflamme einen weißen Beschlag, der nach Betupfen mit $(NH_4)_2S$-Lösung gelborange wird. Im Analysengang fällt H_2S die SeO_3- und SeO_4-Ionen aus *HCl*-Lösung als Gemisch von $S + Se$ aus, das in $(NH_4)_2S$ leichtlöslich ist. Den *As, Sb, Sn* und $Se + S$ enthaltenden H_2S-Niederschlag schmelzt man zum *Se*-Nachweis mit $Na_2CO_3 + NaNO_3$, extrahiert mit Wasser die Selen- und Arsensäure, reduziert durch Kochen mit *HCl* zu seleniger Säure und dann mit SO_2 zu *Se*. Die SO_2-Reduktion zeigt z. B. noch 0,003% *Se* in H_2SO_4 an (RICHARDS und HOOVER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **37**, I, 108 [1915]). In Cellulosekochlauge kann man so durch einfaches Erhitzen mit verdünnter *HCl* rasch und genügend genau auf Anwesenheit von *Se* prüfen (L. WOLKOW, *Zellstoff und Papier*, **5**, 355 [1926]). Außer SO_2 reduzieren auch Aldehyde, Hydrazin u. dgl. (E. MÜLLER, MENZEL, SCHUBERT, *Ztschr. physikal. Chem.* **100**, 346 [1922]). Diese Hydrazinreduktion kann man auch zum Nachweis von *Se* neben *Te* benutzen. Mit Natriumhypophosphitlösung (THIELES Reagens, *D. A. 6*) kann man sowohl aus Selenit- als auch aus Selenatlösung das *Se* mit einer Empfindlichkeit bis 0,01 *mg* abscheiden (G. BRÜMMING und K. FERREIN, *Pharmaz. Ztg.* **73**, 656 [1928]). Fester oder gelöster Thioharnstoff fällt auch aus sehr verdünnter *HCl*-Lösung, bei Abwesenheit von NO_3- und größeren Mengen von *Cu*-Ionen, in der Kälte das *Se* als charakteristisch-rotes Pulver mit einer Empfindlichkeit von 1 : 100 000 (P. FALCIOLA, *Annali Chim. appl.* **17**, 357 [1927]). Von der sehr empfindlichen smaragdgrünen Farbreaktion des SeO_2 mit Kodeïnphosphat in *konz.* (bis 75%iger) H_2SO_4, mit einer Empfindlichkeit von 0,00005% SeO_2, macht man unter anderm zum Nachweis des *Se* in H_2SO_4, unter Berücksichtigung und Paralysierung der ähnlichen *Fe*-Färbung (Z. REICHINSTEIN, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 230), und zur Ermittlung des *Se* in entfärbtem Flaschenglas nach Entfernen des ebenfalls mit dem Reagens sich färbenden *Mn* Gebrauch (E. J. C. BOWMAKER und J. D. CAUWOOD, Journ. Soc. Glass Technol., London, **11**, 386 [1928]).

Die quantitativen Bestimmungsmethoden für *Se*. A. CONGDON und W. W. BRAY (*Chem. News* **128**, 266 [1924]) haben 4 quantitative Methoden kritisch untereinander verglichen.

Über Bestimmung kleiner Selenmengen in sulfidischen Mineralien s. M. SCHMIDT, *Metall u. Erz*, **22**, 511 [1925].

Nach einer Schnellmethode von E. BENESCH (*Chem.-Ztg.* **52**, 878 [1928]) kann man das in kaltgesättigter Schwefelnatriumlösung mit roter Farbe sich glatt auflösende amorphe Selen quantitativ, nach der Gleichung $Se + KCN = SeKCN$ titrieren. Eine zweite Schnellmethode von E. BENESCH und E. ERDHEIM (*Chem.-Ztg.* **54**, 954 [1930]) benutzt das Hydrazin-chlorhydrat oder -sulfat zur Bestimmung von *Se*, ebenso von H_2SeO_3 und H_2SeO_4 und sieht Regenerierung des relativ kostspieligen Reagens vor. Elektrolytische Abscheidung des *Se* aus der SeO_3-Ionenform erfolgt zugleich mit *Cu* an der Kathode (E. MÜLLER und Mitarbeiter a. a. O.).

Potentiometrische Reduktometrie von H_2SeO_3 s. KIN'ICHI SOMEYA, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **187**, 337 [1930].

Verfahren zur *Se*-Bestimmung in organischen Verbindungen geben W. E. BRADT und R. E. LYONS (*Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2642 [1926]) und E. H. SHAW jun. und E. REID (ebenda **49**, 2330 [1927]) an.

Neuere Verfahren zur quantitativen Trennung des *Se* von *Te* s. V. LENHER und D. P. SMITH, *Ind. engin. Chem.* **16**, 837 [1924]; V. LENHER und C. H. KAO, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 769 [1925]; ZS. LITTMANN, *Chem.-Ztg.* **51**, 140 [1927] und P. FALCIOLA, a. a. a. O.

Wirtschaftliches. Die Produktion von *Se* betrug in den Vereinigten Staaten:

1917	etwa	40 000 lbs.	im Werte von	70 000 $	1925	etwa 194 000 lbs.	im Werte von 331 000 $
1920	„	92 000 „	„ „	„ 176 000 „	1927	„ 284 500 „	„ „ „ 492 000 „

Literatur: RUHMER, Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik. Berlin 1902. – REIS, Das Selen. München 1920. – O. BARTH (K. WANGENMANN u. a.), Die Entwicklung der Gewinnung einiger Mansfeldscher Nebenprodukte (Nickel, Selen, Schwefelsäure, Blei und Molybdän). Halle a. d. S. 1923. – E. E. FOURNIER D'ALBE, The Moon-Element. London 1925, 2. Abdr. – J. MEYER

in Abeggs Handb. d. anorg. Chemie. Bd. IV, 1. Abt., 1. Hälfte, Leipzig 1927, S. 669 [abgeschlossen August 1925]. – M. F. DOTY, Selenium. A list of references, New York 1927. – G. P. BARNARD, The Selenium Cell, its properties and applications. London 1930. – J. N. FRIEND, Text-Book of Inorg. Chemistry. Vol. VII, Part II, London 1931, S. 287. *Max Speter.*

Sellafarbstoffe (*Geigy*) sind Lederfarbstoffe. Im Handel sind Sellabrillantgelb 5G, P, basische Acridinfarbstoffe, Sellaflavin G, R, ähnlich, und Sellasäurebraun B, G, R, saure Azofarbstoffe, gut lichtecht. *Ristenpart.*

Sellatan (*Geigy*) ist ein synthetischer Gerbstoff zum Vorgerben vegetabil zu gerbenden Leders. *Ristenpart.*

Seltene Erden s. Erden, seltene, Bd. **IV**, 439.

Semicarbazid, Hydrazincarbonsäureamid, $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, *Schmelzp.* 96°; leicht löslich in Alkohol und Wasser; unlöslich in Äther und Benzol. Es entsteht durch Reduktion von Nitroharnstoff, wird aber zweckmäßig durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Kaliumcyanat bei Gegenwart von Soda oder Pottasche dargestellt (THIELE und STANGE, *B.* **27**, 32; *A.* **283**, 19; BILTZ und ARND, *A.* **339**, 250; BOUVEAULT und LOCQUIN, *Bull. Soc. chim. France* [3] **33**, 163). Semicarbazid reagiert leicht mit den meisten Oxoverbindungen (Acetaldehyd, Aceton u. s. w.) unter Bildung von Semicarbazonen $(R)(R')C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, die gut krystallisieren und sich mit Säuren wieder in die Komponenten zerlegen lassen. Es findet Verwendung zur Reinigung hochwertiger Ketone in der Riechstoffindustrie. *Ullmann.*

Senf (Mostrich) ist das durch Vermahlen der Samen des gelben und braunen Senfs mit Gewürzen und Essig gewonnene Würzmittel.

Geschichtliches. Die Eigenschaft der genannten, zu den Cruciferen gehörigen Pflanzen, in ihrem Samen scharf beißende und zu Tränen reizende Senföle (als Schutzmittel gegen tierische Schädlinge) aufzuspeichern, haben sich bereits unsere ältesten Vorfahren zunutze gemacht. Der römische Arzt DIOSKORIDES (78 n. Chr.) empfahl Senfpulvereinreibungen mit Olivenöl, desgleichen die Ärzte SCIB. LARGUS und AL. TRALIANUS (6. Jahrhundert), MARC. EMPIRICUS, PYTHAGORAS, CAELIUS AURELIANUS aus Sicca (Numidien). COLUMELLA gibt die erste schriftliche Anleitung zur Tafelsenfbereitung, desgleichen 400 Jahre später PALLADIUS. Der Senf als fertig bereitetes Wirtschaftsprodukt wird schon im Jahre 812 in der Landgüterordnung KARLS DES GROSZEN mehrfach erwähnt. Auch in einem Werk über mittelalterliche Kochkunst spielt der Senf als Speisewürzmittel in der Küche eine Rolle. Es war dies umso begreiflicher, als unsere Altvorderen scharf gewürzte Speisen besonders liebten. Seit Beginn der neuen Zeit steht die fabrikmäßige Herstellung des Mostrichs in allen zivilisierten Ländern in Blüte (seit dem 12. Jahrhundert in Deutschland, im 13. Jahrhundert in England in größerem Umfang).

Rohstoffe. 1. Senfsamen. Sinapis alba, gelber oder weißer Senf; Körner 2,0–2,5 *mm* groß, gelb, mit starkem Gehalt an geruchlosem, nicht flüchtigem Sinalbin-Senföl sowie etwa 30% fettem Öl. – Brassica nigra, Braunsenf, Körner rötlichbraun, annähernd kugelig, Samenschale mehr oder weniger netzig-grubig, Korndurchmesser 1–1,6 *mm*. – Sareptasenf, Sinapis juncea, eine Abart des letzteren, Samen meist etwas größer als voriger, heller rotbraun, weniger tiefgrubig, Samenoberfläche glatt, mit erhöhtem Netzwerk versehen. Letztere beide enthalten als wirksame Bestandteile das ätherische Allylsenföl sowie fettes Öl in Mengen bis zu etwa 30% und darüber, je nach Herkunft.

Der Handel kennt eine ganze Reihe von Braunsenfsorten verschiedener Herkunft, Größe und Form (holländische, italienische (sizilianische), rumänische, russische, indische (Bombay) sowie Elsässer Saat. Sie werden nach ihrem jeweiligen Senfölgehalt, ihren geschmacklichen Eigenschaften und ihrer Eignung zur Fabrikation mehr oder minder hoch in ihrer Qualität bewertet.

2. Essig. Spritessig oder Weinessig in 3–5%iger Verdünnung.

3. Gewürze und andere Zutaten: Pfeffer, Nelken, Piment, Ingwer, Thymian, Majoran, Estragon, Zwiebel, Knoblauch, Sardellen, Salz, Zucker, süßer Most, Wein u. a. je nach dem Rezept.

Die Saatreinigung erfolgt nach den im Bd. **V**, 185, angegebenen Methoden mittels Siebapparate, bei feineren Ansprüchen an Qualität und Farbe nach vorherigem Polieren auf besonderen Polier- oder Schälmaschinen. Die gereinigte Saat wird hiernach auf einem Zweiwalzenstuhl (Bd. **V**, 189) gequetscht.

Angeblich der besseren Haltbarkeit wegen, vor allem aber zum Zweck der Gewinnung des fetten Öles als Nebenprodukt wird die gequetschte Senfsaat in der Regel entölt; man bedient sich hierzu besonderer Ölpressen (s. Fette und Öle, Bd. V, 193) unter hydraulischem Druck oder im Großbetrieb der horizontal rotierenden Schraubenpressen (s. Bd. V, 203, Abb. 72), die den Vorzug der kontinuierlichen Betriebsweise besitzen. Die Entölung wird etwa zur Hälfte (bei Gelbsenf z. B. bis zu 15—20% Öl im Rückstand und einer Ölausbeute von 10 bis 15%) durchgeführt. Eine höhere Ausbeute läßt sich durch nochmalige Zermahlung des Preßkuchens und eine zweite Abpressung sowie durch Erwärmen der gequetschten Saat auf etwa 30° in einem besonderen, mit Unterfeuerung und Rührwerk versehenen Vorwärmer (Bd. V, 193) aus Eisenblech erzielen; höhere Temperaturen anzuwenden, ist nicht angängig, wenn der spätere enzymatische Prozeß keinen Schaden leiden soll.

Die Zerkleinerung des Preßkuchens erfolgt auf dem Ölkuchenbrecher, der aus 2 Hartguß-Zackenwalzen besteht, welche mit verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeit gegeneinander rotieren. Das zerkleinerte Material fällt auf ein Lochblech mit etwa $1^1/_2$ *cm* Lochweite; hier können größere Stücke zurückgehalten und den Brechwalzen zur nochmaligen feineren Zerkleinerung von neuem zugeführt werden. Zum Zweck der Entfernung von Eisensplittern aus dem Senfmehl bedient man sich mitunter langsam rotierender Magnete.

Herstellung von Feinmehl. Eine Neueinführung in die deutsche Senfindustrie bedeutet die trockene Vermahlung der entölten Senfsaat zum Zweck der Gewinnung von feinem Senfmehl, das in anderen Ländern (z. B. in England) vielfach in den Handel gelangt und unter anderm auch zur Selbstbereitung von Senf im Haushalt sowie zu therapeutischen Zwecken bestimmt ist. Die Vermahlung findet auf sog. Trockenmahlgängen (Bd. V, 188, Abb. 39) aus künstlichem Schmirgelstein (sog. Champagne-Material) statt, wie sie für vorliegenden Zweck z. B. W. KRÖPLIN, Hamburg, in den Handel bringt. Das Mahlgut kann, nach der ersten Vermahlung durch ein Schüttelsieb sortiert, dem Mahlgang nochmals zugeführt oder auch direkt zur Maische verwendet werden. Für gewöhnlich ist die vorherige Trockenvermahlung bei der Mostrichbereitung nicht erforderlich, da die Maische ja noch die Naßmahlgänge passiert. Sie bietet aber den Vorteil, daß das Mahlgut sich bei vorheriger feinster Zerkleinerung infolge der geringeren Reibung auf den Naßmahlgängen bei weitem nicht so hoch erhitzt und sich infolgedessen nicht so viel Allylsenföl verflüchtigt.

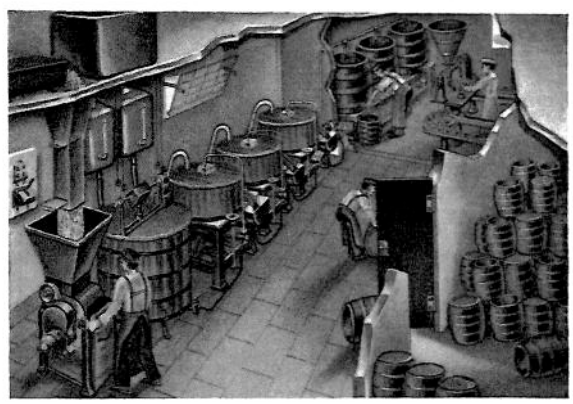


Abb. 230. Ansicht einer modernen Senffabrikanlage von JUNG & GRIMSEN, Magdeburg-Neustadt, bestehend aus Quetschwalzenstuhl, Maischbottich, drei Mahlgängen mit direkt gekuppeltem Elektromotorenantrieb und Mostrichfüllanlage.

Die Vermaischung. Das Anrühren des in der eben geschilderten Weise vorbereiteten Senfgutes — in der Regel eines Gemisches von gelbem Senfmehl und 10—50% Braunsenfmehl — mit 3—5% Essig unter Zusatz von aromatischen Kräutern und Gewürzen erfolgt im Maischebottich, der 300—600 *l* faßt, unter beständigem Rühren mittels eines Holzflügelrührwerks; die Vermaischung dauert je nach den Gepflogenheiten des Betriebs eine bis mehrere Stunden. Die dünne Maische wird hierauf mit Hilfe kleiner Speisepumpen mit verstellbarer Hubleistung durch emaillierte Eisenrohre hindurchgepumpt und den Naßmahlgängen zugeführt,

wo sie zu fertigem Mostrich vermahlen wird. Je nach der Größe dieser Naßgänge, die $1-1^1/_4$ *m* im Durchmesser beträgt, sowie dem gewünschten Feinheitsgrad (grob, mittel bzw. fein) läuft die Maische nur über einen oder nacheinander über mehrere (2—4) Mahlgänge, die entweder terrassenförmig aufgebaut sind, so daß das Senfgut von einem Naßgang von selbst zum andern fließt, oder nebeneinanderstehen, wobei die Zufuhr durch die schon erwähnten kleinen Speisepumpen erfolgt. Das Maischegut wird den Mahlgängen mittels Blechtrichters von der Mitte des oberen Steines aus zugeführt und gelangt auf dem Wege über das Rillensystem (die sog. „Schärfen") nach außen, wo es in darunterstehenden kleinen Bottichen gesammelt wird.

Abb. 230 zeigt die Ansicht einer Senffabrik von JUNG & GRIMSEN, Magdeburg-Neustadt.

Temperaturverhältnisse. Auf dem ersten Mahlgang steigt gewöhnlich die Temperatur infolge der Reibung auf 30—35°, auf den folgenden bis auf 50—60°, nach KOSSOWICZ sogar bis 72°. Ein Teil des Allylsenföls verflüchtigt sich bei dieser Temperatur und verbreitet einen zu Tränen reizenden Geruch; um den Aufenthalt in den Fabrikräumen erträglicher zu machen, hat man die Mostrichmühlen vielfach mit Holzverschalung und Vorrichtung zur Dunstabsaugung versehen.

Chemische Vorgänge. Der wirksame Bestandteil des braunen Senfs ist das flüchtige, die Schleimhäute reizende Allylsenföl, das in Form eines Glucosids Sinigrin in den Samen vorgebildet ist und mit Hilfe des Enzyms Myrosin unter Bildung von Traubenzucker und saurem Kaliumsulfat abgespalten wird. Nach GADAMER (*Arch. Pharmaz.* **235**, 44, 570, 577 [1897]) verläuft der enzymatische Prozeß in folgender Weise:

$$\underset{\text{(Sinigrin)}}{C_{10}H_{16}NS_2KO_9} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{(Allylsenföl)}}{C_3H_5 \cdot NCS} + KHSO_4$$

Im Gelbsenf ist an Stelle des Sinigrins Sinalbin vorhanden, welches gleichfalls unter Bildung von Traubenzucker das zum Unterschied von dem vorigen nichtflüchtige scharfe Sinalbinsenföl und Sinapinbisulfat liefert:

$$\underset{\text{(Sinalbin)}}{C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{(Sinalbinsenföl)}}{C_7H_7O \cdot NCS} + \underset{\text{(Sinapinbisulfat)}}{C_{16}H_{24}NO_5 \cdot HSO_4}$$

Beide Prozesse verlaufen nach A. KOSSOWICZ bei normaler Temperatur ohne Wärmeentwicklung, am schnellsten bei nicht zu hoher Essigsäurekonzentration (Maximum 4%). Die Enzyme verlieren im Alter und bei Überhitzung ihre Wirksamkeit.

Analyse. Die Bestimmung des fetten Öles im Senfsamen erfolgt in der Weise, daß 10 *g* eines gut zermahlenen Durchschnittsmusters in der Extraktionshülse des SOXHLET-Apparats nach vorheriger Trocknung 4 h extrahiert und der Rückstand nach nochmaliger 1stündiger Trocknung bei 100° und Zerreibung im Mörser mit etwa 10 *g* Seesand erneut 4 h mit Äther weiter behandelt werden. Nach Verdampfen des Äthers wird der Ölrückstand 2 h bei 100° getrocknet.

Allylsenfölbestimmung. Zwecks Feststellung des Gehalts an Allylsenföl bedient man sich folgender, im *D. A. B. 6* festgelegter Vorschrift: 5 *g* aufs feinste zerkleinerter Senfsamen werden in einem ERLENMEYER-Kolben von 300 cm^3 Inhalt mit 100 cm^3 Wasser von 20—25° angesetzt. Hierauf läßt man den verschlossenen Kolben 2 h unter häufigerem Umschütteln stehen und destilliert nunmehr 40 bis 50 cm^3 unter guter Kühlung, zunächst mit kleiner Flamme bis zum Sieden, dann mit größerer Flamme ab, wobei Korke und Kautschukstopfen zu vermeiden sind. Als Vorlage dient ein 100-cm^3-Meßkölbchen, das mit 10 cm^3 *konz.* Ammoniak, 10 cm^3 Alkohol und 20 cm^3 $^n/_{10}$-Silbernitratlösung beschickt ist. Das Kölbchen wird nun mit einem kleinen Trichter versehen und 1 h auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser werden 50 cm^3 des klaren Filtrats mit 6 cm^3 Salpetersäure und 5 cm^3 Ferriammoniumsulfatlösung als Indicator versetzt und mit $^n/_{10}$-Ammoniumrhodanidlösung titriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{10}$-Silbernitratlösung ergibt, verdoppelt und mit dem Faktor 0,004956 multipliziert, den Gehalt an Allylsenföl in der Ausgangssubstanz an.

Beurteilung. 0,7% Allylsenföl sind nach *D. A. B. 6* als Mindestgrenze für das zu therapeutischen Zwecken dienende Senfpulver anzusehen.

Analysen von Senfsaaten. Englischer Senf 1,37, griechischer Senf 1,98, Mervillsenf 1,08, sizilianischer Senf 0,99, Bombaysenf 0,81% Allylsenföl.

Anhaltspunkte für die Beurteilung der Brauchbarkeit von Senfsaaten und Senfmehlen gibt ferner die von H. WÜSTENFELD und H. KREIPE, *Dtsch. Essigind.* **1931**, Nr. 28, ausgearbeitete Ausgiebigkeitsprüfung.

Vorbedingung für die Gewinnung vergleichbarer Ergebnisse ist dabei die vollkommene Zerkleinerung der Saat in der Reibschale, die am besten durch $^1/_2$stündiges Verreiben mit Hilfe von motorischer Kraft vorgenommen wird. Die Vermaischung der gemahlenen Probe erfolgt nach der oben angegebenen Analysenvorschrift. Die Maische wird hierauf sukzessive bis über die unterste Schwelle des Geschmacksempfindens hinaus mit steigenden Wassermengen verdünnt; die einzelnen Verdünnungen werden, von der weitgehendsten Verdünnung ausgehend, nacheinander gekostet. Derjenige Ver-

dünnungsgrad, bei welchem der Geruch und Geschmack nach Allylsenföl zuerst deutlich, aber fein zum Ausdruck kommt, wird als „Ausgiebigkeit" bezeichnet. Gute frische Senfsaaten besaßen nach den Untersuchungen der Autoren in der Regel eine Ausgiebigkeit von 1:600 bis 1:800, d. h. mit anderen Worten, man konnte das in 1 *g* Ausgangsmaterial vorhandene Aroma auf das 600–800fache mit Wasser verdünnen, bis die unterste Geschmacksschwelle erreicht war.

Zur Beurteilung der Qualität werden ferner die Aschenanalyse (der in 1 *g* Senfmehl bestimmte Aschengehalt soll nach *D. A. B. 6* 0,5% nicht überschreiten) und die mikroskopische Untersuchung des Senfs auf Stärkekörner, die als Zeichen einer Verfälschung mit Getreidemehlen gelten können, sowie die Untersuchung auf Teerfarben (Wollfadenprobe) herangezogen.

Grundsätze für die Bewertung des Tafelsenfs sind im Deutschen Nahrungsmittelbuch, 3. Auflage, S. 198, festgelegt. Darnach darf als reiner Senf nur ein Fabrikat angesehen werden, welches lediglich aus Senfsamen unter Zusatz von Essig, Salz und geschmacksverfeinernden Zutaten sowie unschädlichen Farbstoffen hergestellt ist. Der Zusatz der letzteren ist zu deklarieren, wenn der Senf als „naturell" bezeichnet wird. Im Gegensatz zu diesem Standpunkt ist ein nicht unbeträchtlicher Teil der Nahrungsmittelchemiker heute noch der Auffassung, daß ein unter der Bezeichnung „naturell", „naturrein" od. dgl. in den Handel gebrachtes Erzeugnis überhaupt nicht gefärbt werden darf. Eine gesetzliche Regelung dieser umstrittenen Frage steht noch aus.

Wirtschaftliches. Senf ist eine wertvolle Ölfrucht. Er liefert von allen Sommerölsaaten den größten und sichersten Ertrag (800 *kg* pro *ha* im Durchschnitt). Infolge der großen Propaganda ist es gelungen, die Anbauflächen in Deutschland von 7000 *ha* im Jahre 1917 auf etwa 20 000 *ha* im Jahre 1918 zu vergrößern. In Deutschland wird freilich im wesentlichen nur Gelbsenf angebaut. Der Anbau des wertvollen Braunsenfs war in nennenswerten Mengen und in feinster Qualität nur in Elsaß-Lothringen eingebürgert; dort wurde die Jahreserzeugung in den Jahren 1916–1918 auf 200 000 *kg* geschätzt. Weitaus die größte Menge des verarbeiteten Senfs wird jedoch aus dem Ausland bezogen, u. zw. Gelbsenf aus Rußland (Kaukasus) und Rumänien, Braunsenf aus Holland und Italien, der etwas geringwertigere Sareptasenf aus Rußland und Indien.

In Deutschland wurden im Durchschnitt der Jahre 1913–1916 schätzungsweise 5 800 000 *kg* Saat in 315 Fabriken verarbeitet. Die letzteren sind größtenteils dem Verband deutscher Senffabrikanten, E. V. in Berlin angegliedert. Nach der zuverlässigen Statistik dieses Verbandes beträgt die Zahl der im Deutschen Reich ansässigen Senffabriken 378 im Jahre 1931; dazu kommen noch 5 Betriebe im Saargebiet und 3 Betriebe in Danzig. Der Senfverbrauch wird zur Zeit auf 3,0–3,5 Million. *kg* geschätzt, woraus etwa 15 Million. *kg* Speisesenf gewonnen werden = etwa 0,25 *kg* pro Kopf der Bevölkerung. Leider versagt die amtliche Statistik, da die Senfbetriebe bei der Berufs- und Betriebszählung nicht getrennt aufgeführt wurden.

Die Einfuhr von Senfmehl nach Deutschland betrug im Jahre 1930 163 *dz*, von Mostrich 46 *dz*. Demgegenüber steht eine Ausfuhr von 2077 *dz* Senfmehl und 871 *dz* Mostrich im gleichen Zeitraume. Wesentlich höher sind die Zahlen der Außenhandelsstatistik für Senfsamen, wobei Braunsenf und Gelbsenf nicht getrennt aufgeführt werden. Die Einfuhr belief sich im Jahre 1931 auf 85 572 *dz* gegenüber einer Ausfuhr von 6388 *dz*.

Literatur: J. FONTENELLE-ZIEGLER, Handbuch der Essigfabrikation und Senfbereitung. 7. Aufl. Weimar 1895. – A. HASTERLIK, Der Tafelsenf. Wien und Leipzig 1910. – R. HEINZELMANN, Der Essig in der Konservenindustrie. Selbstverlag des Instituts für Gärungsgewerbe. Berlin 1916; Deutsches Nahrungsmittelbuch. 3. Aufl. Heidelberg 1922. – J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. Bd. III, 3. Teil, Senf. S. 7–24, Berlin 1918. – A. KOSSOWICZ, Einführung in die Mykologie der Genußmittel und in die Gärungsphysiologie. Berlin 1911. – K. LEHMANN, Die Fabrikation des Tafelsenfs. Wien und Leipzig 1893. – Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Senfs, Tafelsenfs und anderer Senfpräparate von J. PRITZKER und R. JUNGKUNZ, *Dtsch. Essigind.* **1924**, Nr. 24–34.

H. Wüstenfeld.

Sennalysatum, dialysierter Extrakt aus Sennablättern, als Abführmittel.

Sennatin (CHEMISCHE FABRIK HELFENBERG, b. Dresden), Extrakt aus Sennablättern zur subcutanen und intramuskulären Injektion.

Sennax (*Knoll*), wasserlösliches Glucosid der Sennablätter, hergestellt nach *D. R. P.* 214 805. Braunes, hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Anwendung bei chronischer Verstopfung.

Septamid (*Heyden*), p-Toluolsulfonchloramidmagnesium, Magnesiumchloramin (s. Bd. **I**, 192). Hergestellt nach *D. R. P.* 422 076 aus dem entsprechenden Calciumsalz mit Chlormagnesium. Krystallinisches, schwach nach Chlor riechendes Pulver, mit 23,6% aktivem Chlor, in heißem Wasser löslich. Anwendung als Septamid-Streupulver, gemischt mit Ton, Speckstein und Magnesia, als Trockenantisepticum.

Dohrn.

Septoforma (SEPTOFORMA-GES., Köln), ein nach *D. R. P.* 142 017 hergestelltes Kondensationsprodukt aus Dioxynaphthalin und Formaldehyd. Bräunliche, durchsichtige, klare, ölige Flüssigkeit. Anwendung in 1- oder 5%iger spirituöser

Seifenlösung als Antisepticum, Desodorans und Antiparasiticum in der Veterinärpraxis. Auch 15%ige Septoformaseife und 15%iges Septoformaöl.

Septojod (CHEM. FABRIK DR. J. WIERNICK & CO., A. G., Berlin-Waidmannslust) ist eine 10fach verstärkte PREGLsche Jodlösung (s. Bd. **VIII**, 508). Anwendung bei Sepsis und Geisteskrankheiten, intramuskulär.

Seretin (*I. G.*), chemisch reiner Tetrachlorkohlenstoff, gegen Wurmkrankheit.

Dohrn.

Serumherstellung umfaßt die Technik der Darstellung und die Wertbestimmung der spezifischen Schutz- und Heilsera, die zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten benutzt werden.

Am wichtigsten sind die antitoxischen Serumpräparate, die spezifische Gegengifte (Antitoxine) gegen die Toxine der Infektionserreger enthalten und in der Weise hergestellt werden, daß man Tieren in gewissen Zeitabständen steigende Mengen der Toxine (Gifte) injiziert. Die Antitoxine, die im Tierkörper als Reaktionsprodukte der lebenden Zelle auf diese Giftinvasion auftreten — dieser Akt des Selbstschutzes wird „Immunisierung" genannt —, gehen in das Blutserum über: es entstehen „antitoxische Seren". Zu diesen gehören das Diphtherieserum, das spezifische Gegengifte gegen das Diphtheriegift enthält, das Tetanusserum mit Antitoxinen gegen das Toxin des Wundstarrkrampferregers, das Botulismusserum, das die Gifte des als Nahrungsmittelvergifters gefürchteten anaëroben Bacillus botulinus zu neutralisieren imstande ist, das gegen die Toxine der giftigen Ruhrbacillen wirksame Ruhrserum und die Sera gegen die als Wundinfektionserreger auftretenden und ebenfalls spezifische Gifte bildenden Erreger des Gasbrandes.

Außer den antitoxischen Seren werden bei einigen Krankheiten sog. antiinfektiöse Sera angewandt. Die Erreger jener Krankheiten bilden nicht, wie die bisher genannten Bakterien, lösliche Gifte (Ektotoxine), sondern sie wirken hauptsächlich durch die an die Bakterienzelle gebundenen Giftstoffe (Endotoxine), gegen die sich keine Antitoxine gewinnen lassen. Zur Immunisierung der serumliefernden Tiere verwendet man deshalb hier nicht Toxine, sondern Kulturen der Erreger, u. zw. entweder im lebenden oder abgetöteten Zustande, oder Bakterienextrakte. Die Antikörper, die bei dieser Immunisierung entstehen und bei der Verimpfung auf kranke Menschen oder Tiere den Infektionsverlauf günstig beeinflussen sollen, lösen entweder die Krankheitserreger auf (Bakteriolysine) oder bereiten sie zur Aufnahme durch die weißen Blutzellen vor (Bakteriotropine). Zu diesen antibakteriellen Seren gehören hauptsächlich das Genickstarre- (Meningokokken-) Serum, die Streptokokken- und Pneumokokkenseren, das Pestserum und das Milzbrandserum. Auch bei einigen akut verlaufenden Tierkrankheiten (Schweinepest, Rinderpest, Schweineseuche, Schweinerotlauf und Geflügelcholera) hat sich die Serumtherapie od r die Schutzimpfung mit spezifischen antiinfektiösen Serumpräparaten bewährt.

Eine Vorbedingung für lie Entdeckung der bei der Serumprophylaxe und -therapie einverleibten Antikö er war der Nachweis der Bakterientoxine, im besonderen des Diphtherie- un Tetanusgiftes. Nachdem ROUX und YERSIN sowie unabhängig von ihnen LÖFFL das Diphtherietoxin gefunden und KITASATO unter ROBERT KOCHS Leitung das tanustoxin gewonnen hatte, wurden die Antitoxine durch BEHRING entdeckt. Di erst von ihm und seinen Mitarbeitern KNORR und WERNICKE für Diphtherietoxi nd -antitoxin festgestellten Tatsachen wurden bald am Tetanustoxin und -antitox nd später auch für das Dysenterie- und Botulismusgift sowie für tierische und zliche Gifte und deren Gegengifte bestätigt und erweitert. PAUL EHRLICH ge es, Methoden für die systematische Gewinnung hochwertiger Antitoxine festz und exakte Verfahren für deren Wertbestimmung auszuarbeiten.

Gewinnung der Schutz- und Heilsera. Die in der Human- und Veterinärmedizin verwendeten Schutz- und Heilsera werden fast durchweg von Pferden oder Maultieren gewonnen. Für die Behandlung von Personen, die gegen Pferde-Proteine überempfindlich sind, werden Sera auch an anderen Tieren (Rindern und Schafen) hergestellt. Das Schweinepestserum muß, da sich Pferde mit dem ultravisiblen, d. h. als Form nicht sichtbaren, filtrierbaren Virus der Krankheit nicht immunisieren lassen, an Schweinen, das Maul- und Klauenseucheserum aus demselben Grunde an Rindern gewonnen werden. Die Vorteile der Pferde als Serumspender beruhen darin, daß bei ihnen die Vorbehandlung bequem ist, daß sie verhältnismäßig leicht und sicher zu hohen Immunitätsgraden zu bringen sind, daß sich bei ihnen durch Aderlaß aus der Halsvene leicht größere Blutmengen entnehmen lassen und daß sich das Serum aus Pferdeblut reichlicher und klarer abscheidet als z. B. aus Rinderblut. Zur Serumgewinnung dürfen nur gesunde Tiere benutzt werden, die nicht zu alt sind (am besten 4—7 Jahre).

Jedes Seruminstitut muß über mindestens 2 getrennte Stallgebäude verfügen, einen Hauptstall und einen Isolierstall. Ferner muß eine größere Laufbahn vorgesehen sein, da die Pferde auch während der Immunisierungsperioden aus Gesundheitsrücksichten täglich bewegt werden müssen. Ehe die Vorbehandlung begonnen wird, werden die Tiere in einen Quarantänestall eingestellt und dort 4—6 Wochen lang auf ihren Gesundheitszustand, besonders auf Freisein von Rotz und von infektiöser Anämie untersucht. In dieser Quarantänezeit wird gleichzeitig geprüft, ob sich die Pferde zur Serumgewinnung eignen, ob sie nicht übermäßig empfindlich sind oder Untugenden haben, die die Behandlung erschweren (Schlagen, Beißen u. s. w.). Ferner wird durch eine Probeblutentnahme festgestellt, ob sich bei der Gerinnung des Blutes der Blutkuchen fest und gut zusammenzieht und reichliches und klares Serum auspreßt. Die Blutkörperchen dürfen keine Neigung zu schnellem Zerfall und zur Lösung zeigen, das Serum muß also hämolysefrei sein. Das bei der Probeblutentnahme gewonnene Serum wird auf seinen Gehalt an Normalantikörpern (Diphtherie-, Tetanusantitoxin) untersucht, da sich Pferde, deren Blut normalerweise solche Stoffe enthält, erfahrungsgemäß zur Immunisierung besonders gut eignen. Wenn alle diese Prüfungen ein günstiges Ergebnis haben, werden die Tiere nach Abschluß der Quarantänedauer in den für die Immunisierungstiere bestimmten Hauptstall übergeführt. Auch hier müssen sie dauernd tierärztlich überwacht werden.

Die Immunisierung der das Serum liefernden Tiere, d. h. die allmähliche Steigerung der Antikörper in ihrem Blut, erfordert Geschick und große Erfahrung. Als Antigene, d. h. Stoffe, die die Antikörperbildung auslösen, werden bei den antitoxischen Seren, wie schon kurz erwähnt, die von den jeweiligen Bakterien in ihre Nährsubstrate hinein sezernierten Toxine verwendet. Wenn ein Pferd Diphtherieserum liefern soll, muß also zunächst ein wirksames Diphtherietoxin zur Verfügung stehen. Die von einem an Diphtherie erkrankten Menschen herstammenden Diphtheriebacillen werden auf flüssigen Nährböden gezüchtet, u. zw. bestehen diese Nährböden im allgemeinen aus Fleischwasser, welchem 1,5—2% Handelspepton (am besten Pepton WITTE) und 0,5% Kochsalz hinzugefügt wird. Als Fleischwasser hat sich am besten ein in der Kälte gewonnenes Extrakt aus fett- und sehnenfreiem Rind- oder Kalbfleisch erwiesen. Die Züchtung der Diphtheriebacillen geschieht in Glasgefäßen, welche praktisch etwa 1 *l* Inhalt haben, aber nur bis zur Hälfte mit der Nährbouillon angefüllt werden dürfen. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, weil die Diphtheriebacillen zur Giftbildung des Sauerstoffes der Luft bedürfen und man ihnen auf diese Art eine möglichst große, der Luft ausgesetzte Oberfläche darbietet. Die Kulturen verbleiben bis zu ihrer Reife 14—18 Tage in Thermostaten bei 37°, werden ihnen hierauf entnommen, gemischt und zur Abtötung der Diphtheriebacillen mit Phenol bis zu einem Gehalt von 0,5% versetzt. Nach 24^{h} ist die Abtötung der Bacillen erfolgt, und man kann die toten Bacillen wieder durch Filtration entfernen. Zur Filtration benutzt man entweder starke Papierfilter oder sog. Bakterienfilter, nämlich Kerzen nach BERKEFELD oder CHAMBERLAND (Bd. V, 371). Das von Bakterien vollständig befreite Kulturenfiltrat wird nun zunächst auf seine Giftigkeit geprüft. Als Versuchstiere dienen Meerschweinchen von 250 *g* Körpergewicht. Man injiziert mit physiologischer Kochsalzlösung angefertigte Verdünnungen des Giftes und sucht diejenige Verdünnung zu ermitteln, von welcher 1 cm^3 ein Meerschweinchen von 250 *g* Körpergewicht nach 4 Tagen tötet. Die in

dieser Verdünnung enthaltene Menge des Ausgangsgiftes nennt man die Dosis letalis minima des betreffenden Giftes und bezeichnet ein Gift dann als einfach normal, wenn 1 cm^3 einer Verdünnung desselben mit physiologischer Kochsalzlösung im Verhältnis von 1:100 die Dosis letalis minima enthält.

Die Fähigkeit der Toxinbildung ist bei den verschiedenen Diphtheriebacillenstämmen sehr variabel. Man hat seit der Entdeckung des Diphtheriebacillus eine große Anzahl auf ihre giftbildenden Fähigkeiten hin geprüft und hat hierbei festgestellt, daß alle echten Diphtheriekulturen die Fähigkeit besitzen, Diphtheriegift hervorzubringen, daß es aber verhältnismäßig nur sehr wenig Stämme gibt, deren toxigene Eigenschaften so ausgeprägt sind, daß diese Stämme zur fabrikatorischen Herstellung des Diphtherieserums herangezogen werden können. Zur Immunisierung werden die Gifte dem Pferd unter die Haut gespritzt. Man beginnt mit Einspritzungen von 0,01 cm^3 oder noch weniger und steigt in rascher Aufeinanderfolge, bis die ersten deutlichen Reaktionen bei den Pferden auftreten. Diese Reaktionen bestehen 1. in einer lokalen ödematösen Anschwellung am Ort der Einspritzung und 2. in einer Reaktion auf das Allgemeinbefinden, welche sich in erhöhter Körpertemperatur und Abnahme der Freßlust und des Gewichts zeigt. Erst wenn die Symptome wieder vollkommen abgeklungen sind, darf zur Neuinjektion, u. zw. diesmal in gesteigerter Menge, geschritten werden. Die Immunisierung schreitet im allgemeinen rasch vorwärts, so daß man nach 3—4wöchiger Behandlung große Mengen, etwa 300—400 cm^3, der betreffenden Giftlösung einspritzen kann. Später werden die örtlichen und allgemeinen Reaktionen immer schwächer, und man kann schließlich 500—600 cm^3 gefahrlos einspritzen.

Die Herstellung von Tetanusgift bedingt insofern gewisse Schwierigkeiten, als die Tetanusbacillen als obligate Anaërobier nur unter völligem Abschluß des Luftsauerstoffs gezüchtet werden können. Da die Züchtung zur Giftbildung auf flüssigen Nährböden vorgenommen werden muß, erreicht man den Ausschluß des Sauerstoffs am besten dadurch, daß man durch die mit Tetanus infizierte Bouillon so lange Wasserstoffgas hindurchleitet, bis aller Sauerstoff nachweislich verdrängt ist. Die zur Züchtung der Tetanusbacillen zu verwendende Bouillon besteht aus einer Auflösung von 1,5—2% Handelspepton (Pepton Witte) und 0,5% Kochsalz in Fleischwasser, welch letzteres durch Extraktion von 1 kg zerhacktem Rind- oder Pferdefleisch mit 2 l Wasser hergestellt wird.

Die zur Züchtung der Tetanusbacillen bestimmten Kolben werden nach dem Beimpfen durch einen Gummistopfen verschlossen, der eine doppelte Durchbohrung zur Aufnahme eines Systems von Glasröhren besitzt, durch welche Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat durch die in dem Kolben enthaltene Bouillon so lange geleitet wird, bis die Luft aus der Flüssigkeit und dem Kolben vollkommen verdrängt ist. Die so präparierten Gefäße werden durch Abschmelzen der Glasrohre oder besser dadurch verschlossen, daß man die Enden der außerhalb der Kolben nach unten umgebogenen Glasrohre in Quecksilber eintaucht. Die Kolben werden sodann in Thermostaten gebracht, wo sie 8—10 Tage lang bei einer Temperatur von 37° verbleiben. Nach Ablauf dieser Zeit enthält die Kulturflüssigkeit reichliche Mengen von Tetanusbacillen und Tetanussporen. Zur Abtötung der Keime wird die Bouillon nach Entfernung des Wasserstoffs am besten mit 0,5% Carbolsäure versetzt und mit Toluol überschichtet. Die so gewonnene Flüssigkeit kann ohne weiteres zur Immunisierung von Pferden gebraucht werden, wiewohl in ihr noch reichlich entwicklungsfähige Tetanussporen enthalten sind. Will man auch diese entfernen und eine vollkommen keimfreie Giftlösung erhalten, so muß eine Filtration durch Kerzen vorgenommen werden, bei welcher man jedoch den Sauerstoff von der Tetanusbouillon fernhalten muß. Es geschieht dies dadurch, daß man den zur Filtration erforderlichen Druck durch ein indifferentes Gas, u. zw. am besten durch Stickstoff, erzeugt. Von der nach der einen oder anderen Methode gewonnenen

Giftlösung genügt in der Regel $^1/_{40000}$ cm^3, um eine Maus, und $^1/_{4000}$ cm^3, um ein Meerschweinchen unter starken tetanischen Erkrankungen innerhalb von 3—4 Tagen zu töten. Auch für Pferde besitzt ein solches Kulturfiltrat eine ungeheure Giftigkeit. Im Verlaufe der Versuche zur Herstellung wirksamer Tetanussera ist es wiederholt beobachtet worden, daß $^1/_{10000}$ cm^3 eines solchen Toxins ausreicht, um bei Pferden einen zum Tod führenden Tetanus auszulösen.

Die größte Schwierigkeit bei der Immunisierung von Pferden mit Tetanustoxin bildet die Erzeugung einer genügenden Grundimmunität unter Vermeidung des Auftretens tetanischer Krankheitserscheinungen. Man kann dies dadurch erreichen, daß man die Immunisierung mit ungeheuer kleinen Mengen des Giftes, also etwa mit Verdünnungen von 1:100000, beginnt und dann in rascher Folge, vielleicht an jedem 2. Tag, höhere Dosen einspritzt, bis man schließlich das unverdünnte Gift injizieren kann, ohne daß diese Einspritzungen schädigende Wirkungen auf die Tiere haben oder Tetanus auslösen. Dieser Weg ist sehr langwierig und insofern für das Leben der Pferde gefährlich, als häufig, sobald man zu höheren, die tödliche Minimaldosis für Pferde überschreitenden Giftmengen kommt, Tetanus ausgelöst wird, der nicht selten zum Tod der Versuchstiere führt. Empfehlenswerter ist es, den Pferden vor Beginn der Giftbehandlung Injektionen von einigen hundert Antitoxineinheiten Tetanusserum zu machen. Hierdurch kann man die Toxinbehandlung von Anfang an mit großen Dosen beginnen und bedeutend beschleunigen. Mit Hilfe der Kulturfiltrate gelingt es nur in seltenen Fällen, wirklich hochwertige Tetanussera zu erzielen; denn die Pferde weisen sehr beträchtliche individuelle Schwankungen auf, so daß nicht alle Pferde nach beendeter Immunisierung, d. h. nachdem sie das Maximum an Kulturfiltraten erhalten haben, bereits ein brauchbares Serum liefern. Auch bei wiederholter periodischer Behandlung wird nur von wenigen Pferden ein gutes Serum erreicht. Weit besser gestalten sich die Resultate, wenn man die Immunisierung mit Kulturfiltraten nur bis zu einem gewissen Punkt ausdehnt, also beispielsweise so weit, bis die Pferde 400 cm^3 des Giftes gut vertragen, und dann, selbstverständlich unter genauer Beobachtung der eingespritzten Toxinmengen, zur Injektion einer Ammonsulfatfällung des Giftes übergeht. Aber auch hierbei ist die Antitoxinbildung bzw. die Ausscheidung des Antitoxins in das Blut bei den Pferden mit Schwierigkeiten verbunden. Brauchbares Tetanusserum liefern die Pferde meistens erst nach einer Behandlung von vielen Monaten, ja oft sogar erst nach mehreren Behandlungsperioden, von welchen jede 2—3 Monate in Anspruch genommen hat.

In entsprechender Weise werden auch zur Immunisierung der Pferde zwecks Gewinnung der antitoxischen Ruhr- und Botulismusseren toxinhaltige Kulturfiltrate der betreffenden Infektionserreger als Antigene verwendet.

Die Herstellung der antiinfektiösen Seren ist im Prinzip die gleiche, nur dienen zur Vorbehandlung der serumliefernden Tiere Kulturaufschwemmungen der Bakterien oder Extrakte aus solchen. Im einzelnen ist hier die Immunisierungtechnik verschieden, je nach den toxischen Wirkungen beim Tier und den antigenen Eigenarten der jeweiligen Erreger. Man beginnt die Immunisierung in der Regel mit Kulturen, welche durch Erhitzen auf 56—60° abgetötet sind, in der Absicht, hierdurch bei den zu behandelnden Tieren eine gewisse Grundimmunität zu erzeugen. Dann geht man zur Behandlung mit lebenden Kulturen über und schreitet zur Blutentziehung und zur Darstellung des Serums, sobald das Blut der behandelten Tiere einen genügenden Grad von Immunität aufweist. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei aber bemerkt, daß sehr viel auf die Auswahl der zur Immunisierung geeigneten Bakterienstämme ankommt, denn die antigenen Eigenschaften der einzelnen Kulturen sind je nach ihrer Herkunft aus verschiedenartigen Krankheitsprozessen des Menschen oder der Tiere sehr different. Besonders gilt die für die verschiedenen Streptokokken- und Pneumokokkenkulturen, die zur Serumherstellung dienen.

Zu den Injektionen verwendet man Apparate, mit denen sich auch Aufschwemmungen lebender und gefährlicher Mikroorganismen ohne Gefahr einspritzen lassen. Zur Einspritzung kleinerer Antigendosen benutzt man Spritzen, zur Einverleibung größerer Mengen zweckmäßigerweise Irrigatoren. Als praktisch erwies sich folgende einfache Apparatur:

Eine zylindrische Glasflasche von etwa 4 oder 6 *cm* Durchmesser und 40–60 *cm* Höhe trägt in ihrer Öffnung einen 3fach durchbohrten Gummistopfen; durch die 1. Bohrung führt ein nach außen und abwärts gebogenes Steigrohr, das bis auf den Boden der Flasche reicht; durch die 2. Bohrung geht ein kurzes, mit Watte verstopftes Luftzutührungsrohr und durch die 3. das Ausflußrohr eines Trichters. An dem nach außen mündenden abgebogenen Ende des Steigrohrs ist ein etwa 1,20–1,50 *m* langer Gummischlauch angebracht, der in seinem unteren Ende fest eingebunden eine Metallolive trägt; auf den Ansatz der letzteren paßt eine tropfsicher eingeschliffene Injektionsnadel von etwa 10–12 *cm* Länge. Vor der Sterilisation wird die Hohlnadel entfernt, das untere Ende des Gummischlauches mit Watte umwickelt und der Trichter mit Pergamentpapier überbunden. Das Ganze wird dann im gespannten Dampf 20′ lang sterilisiert.

Will man injizieren, so füllt man zunächst durch den Trichter eine auf 36° vorgewärmte Kochsalzlösung ein und saugt dadurch, daß man den Schlauch von oben nach unten allmählich mit den Fingern zusammenquetscht, die Flüssigkeit im Steigrohr bis über den toten Punkt. Wenn sie dann gleichmäßig ausfließt, setzt man dicht über der Olive einen Quetschhahn auf: es befindet sich dann im Steigrohr bis zur Mündung der Olive nur sterile Kochsalzlösung. Hierauf gießt man durch den Trichter das zu injizierende Antigenquantum ein, was ohne jedes Verspritzen von Flüssigkeit ausgeführt werden kann, und spült mit etwas Kochsalzlösung die benetzten Teile des Trichters quantitativ ab; die Flasche ist jetzt verwendungsbereit. Dem Pferde wird unterdessen die Haut über der Jugularis rasiert, eine Maßnahme, die bei Verwendung infektiösen Materials dringend anzuraten ist, damit man die Injektionswunde nachher gut übersehen, desinfizieren und mit einem Verband bedecken kann. Nach Waschung der Haut mit Seife, Bürste und Wasser und darauffolgender Desinfektion mit 1‰iger Sublimatlösung wird mit einem um den Hals geschnürten Riemen, der an der Stelle der Jugularis einen untergeschobenen, etwa faustgroßen festen Wattebausch auf die Vene drückt, die notwendige Stauung des Blutgefäßes herbeigeführt. Unter Aufheben einer Hautfalte über der Vene sticht man von oben her zentripetal die (in Sodalösung ausgekochte) Hohlnadel ein, setzt, wenn das Blut gleichmäßig läuft, sofort die Olive fest auf und umwickelt die Verbindungsstelle mit in Sublimatlösung getauchter Watte. Wenn dann von einem Gehilfen die Stauungsumschnürung gelöst wird, fließt nach Öffnen des auf dem Gummischlauch sitzenden Quetschhahns und Hochheben des Apparates zunächst die im Schlauch befindliche Kochsalzlösung und hinterher die erwärmte Antigenflüssigkeit ein. Kurz bevor alles eingeflossen ist – das Steigrohr muß noch in Flüssigkeit tauchen, damit keine Luft in das Gefäßsystem eingepreßt wird –, schließt man den Quetschhahn, füllt wieder warme Kochsalzlösung auf und injiziert weiter. Durch Wiederholen dieser Spülung erreicht man es, daß schließlich nur noch wenige Keime in der zuletzt zu injizierenden Flüssigkeit übrigbleiben. Nachdem die Flüssigkeit aus dem Trichter größtenteils ausgeflossen ist, wird der Quetschhahn geschlossen. Die Hohlnadel wird hierauf unter festem Andrücken eines großen Sublimatwattebausches direkt aus der Wunde in diesen Bausch zurückgezogen, etwa austretendes Blut sorgfältig mit Tupfern aus Sublimatwatte abgetupft und endlich durch eine kurze Kompression mit einem solchen Tupfer die Blutung gestillt. Nadel, Schlauch und Injektionsapparat werden sofort nach Herausnahme der Nadel in einen untergehaltenen Holzbottich, der mit 2%iger Lysollösung gefüllt ist, eingelegt, nachdem man den Gummistöpsel etwas gelüftet und den Quetschhahn abgenommen hat. Die Einstichstelle am Halse des Pferdes, die bis zu diesem Zeitpunkt von einem Gehilfen mit einem Sublimatwattebausch komprimiert wurde, wird dann mit Jodtinktur bestrichen und mit Watte und Kollodium verschlossen. Der Apparat bleibt in dem Holzbottich bis zum nächsten Tage, worauf er nach sorgfältiger Abspülung des Lysols und Reinigung wieder zusammengesetzt und für den nächstmaligen Gebrauch sterilisiert wird.

Damit die Tiere, selbst wenn sie unruhig werden, durch Schlagen u. s. w. möglichst wenig Schaden anrichten können, werden sie zur Vornahme der Injektionen in einem sog. Zwangsstand eingestellt. Dieser besteht aus 4 gepolsterten Seitenwänden, die mit Eisenschienen an starken, fest einzementierten Holzpfosten befestigt sind. Die vordere und hintere Wand bilden zugleich die Vorder- und Hintertür. Wenn große Flüssigkeitsmengen injiziert werden sollen, empfiehlt es sich, die Pferde mittels einer Schwebevorrichtung zu suspendieren, damit die nach voluminösen Injektionen sehr schnell auftretenden akuten Reaktionen das Pferd nicht zu Fall bringen. Wird das Pferd nach der Injektion ohnmächtig, so kann man es mit dem Suspensionsapparat ganz langsam zu Boden lassen, ohne daß es sich verletzt.

Die erwähnten akuten Reaktionen stellen sich fast stets ein, wenn den Tieren große Mengen von Bakterien oder deren Giften intravenös einverleibt werden. Sie bestehen in starker Atemnot, Unruhe, profusem Schweißausbruch und Bewußtlosigkeit. Wenn die Tiere stürzen, bleiben sie häufig 10–20 Minuten dyspnoisch am Boden liegen und erholen sich dann langsam. Weitere Reaktionserscheinungen treten vom Abend des Injektionstages an auf und äußern sich in Unruhe, Freßunlust, Schüttelfrösten, Temperatursteigerungen, profusen Durchfällen und ödematösen Schwellungen der Extremitäten, besonders an den Gelenken. Diese Erscheinungen können sich, namentlich im Anfang der Immunisierung, bis über zwei Wochen erstrecken. Mit zunehmender Höhe des Immunitätsgrades wird ihre Dauer immer kürzer und beträgt nur 3–5 Tage. Trotzdem ist es gut, den Tieren zwischen den einzelnen Injektionen etwas Erholung zu gönnen, besonders dann, wenn die wöchentlich vorgenommenen Wägungen ein dauerndes Sinken des Gewichtes ergeben. Die Ursache dieser

Reaktionen ist die durch die wiederholte parenterale Einfuhr der Bakterienproteine entstehende Anaphylaxie. Besonders die akuten Todesfälle bei der Immunisierung sind zum großen Teil auf die Wirkung der „Anaphylatoxine" zurückzuführen.

Sind seit der letzten Injektion 2—3 Wochen verstrichen, so daß man sicher sein kann, daß kein freies Toxin und keine lebenden Bakterien mehr im Blut zirkulieren, und hat eine Probeblutung ergeben, daß das Blutserum die gewünschte Wertigkeit besitzt, so wird das Tier geblutet, d. h. es wird ihm durch Aderlaß eine größere Blutmenge entzogen. Man kann bei einem Pferde durchschnittlich 5—6 *l* Blut auf einmal entnehmen, aus denen man ungefähr 3 *l* reines Serum erhält.

Die Blutentnahme darf nur zu einem Zeitpunkte erfolgen, an dem das immunisierte Tier gesund ist. Es muß ein normales gesundes Aussehen zeigen, Puls und Atmung müssen regelmäßig und das Körpergewicht darf nicht geringer sein als vor Einleitung der letzten Immunisierungsperiode. Da beim Pferde erfahrungsgemäß bei jeder Nahrungsaufnahme Darmbakterien vorübergehend ins Blut übertreten, muß man vor der Blutentnahme die Tiere mehrere Stunden hungern lassen, um sicher zu sein, daß das Blut und das aus ihm gewonnene Serum keimfrei ist. Nach Einstellung des Pferdes in den Zwangsstand wird die Haut über der Jugularis externa wiederum, wie bei der Immunisierung geschildert, vorbehandelt (Rasieren, Reinigen durch Bürsten mit Seifenwasser, Desinfektion). Man macht dann 4—5 *cm* seitlich der durch ein Kissen komprimierten Vene einen Hautschnitt und verschiebt diesen so, daß er über die Jugularis fällt. Diese Hautverschiebung schließt später den Schlitz in der Vene so gut, daß nach Entfernung der Kompressen die Blutung sofort steht: dadurch wird jede Naht überflüssig. Man kann bei Befolgung dieser Technik bis etwa 50 Aderlässe auf einer 4—5 *cm* langen Strecke der Vene machen. Die Punktion der Vene wird mit einem schlanken Troikart vorgenommen, auf den sich ein Schlauch aufsetzen läßt. Das Blut wird durch diesen Schlauch und ein zu ihm passendes Glasrohr in hohen Standgefäßen, sog. „Aderlaßzylindern", steril aufgefangen. Diese Zylinder, die ungefähr $1^1/_2$—2 *l* fassen, sind mit einem 3fachen Deckel versehen und ebenso wie der Schlauch und das Glasrohr im Dampf sterilisiert. Der 3fache Deckel besteht 1. innen aus Pergamentpapier, das fest auf die Öffnung des Gefäßes aufgebunden ist, 2. in der Mitte aus einem darüber ziemlich dicht passenden Deckel aus verzinktem Eisen mit überfallendem Rand und einer exzentrisch gelegenen, etwa 1,5 *cm* weiten runden Öffnung und 3. außen aus Fließpapier, das wieder fest über diesen Deckel gebunden ist. Unmittelbar vor der Füllung wird die äußere Fließpapierumhüllung fortgenommen. Man stößt das in den Schlauch gesteckte Glasrohr durch die Öffnung im Zinkdeckel und das Pergamentpapier hindurch und läßt nun das Blut einfließen. Ist das Gefäß genügend gefüllt, so zieht man das Glasrohr heraus und verschließt das Loch im Pergamentpapier durch Drehen des Metalldeckels. Wenn die vorbehandelten Pferde ihre letzte Immunisierungskampagne beendigt haben und zu weiterer Vorbehandlung nicht mehr geeignet sind, ist es unter Umständen angezeigt, sie ganz zu entbluten, d. h. das ausfließende Blut bis zum Tode des Pferdes in Gläser ausströmen zu lassen. Auf diese Weise kann man in schonendster Weise das Maximum des Körperblutes aseptisch auffangen.

Das Blut wird sofort in besonderen, auf etwa 20° erwärmten Räumen aufgestellt, damit eine gute Koagulation des Plasmas bzw. Abscheidung des Serums gewährleistet wird. Diese kann durch Auflagen steriler Zinkklötze auf den Blutkuchen gesteigert werden. Nach 24^h wird das Serum steril abpipettiert und in große sterile Glasflaschen gebracht. Es erhält erst einen Zusatz von 0,5% Phenol oder 0,4% Trikresol und kommt zur Klärung längere Zeit in den Kühlraum. Die Klärung kann auch durch Zentrifugieren herbeigeführt werden. Neuerdings verwendet man das Entkeimungsfilter Seitz E. K. der Seitz-Werke G. m. b. H., Kreuznach, die mit 3 *mm* dicken Filterplatten aus Asbest und Pflanzenfasern versehen sind und ein absolut keimfreies Serum liefern. Der Raum, in dem die Zentrifuge aufgestellt ist, sollte zu keinem anderen Zweck benutzt werden. Wände und Fußboden müssen genau wie im Operationsraum eingerichtet und abwaschbar sein. Nachdem der Klärungsprozeß vollendet ist, ist das Serum zur Abfüllung fertig.

Die Abfüllung der fertigen Serumpräparate erfolgt unter strengsten aseptischen Kautelen entweder in Fläschchen, die mit Gummistopfen verschlossen werden, oder in Glasampullen, die nach der Füllung zugeschmolzen werden. Für ausschließlich zu Veterinärzwecken dienende Sera sind auch Flaschen mit Korkstopfen zulässig. Es ist selbstverständlich, daß die Fläschchen und Ampullen sowie alle bei der Abfüllung gebrauchten Geräte keimfrei sein müssen. Die Glassachen werden durch trockene Hitze (150°), Kork- und Gummistopfen sowie Schläuche in strömendem Dampf sterilisiert. Das Zuschmelzen der Ampullen muß mit großer Vorsicht geschehen, um eine etwaige Gerinnung des Serums zu verhüten. Die Abgabe in Ampullen ist sicher am zweckmäßigsten, weil sie die beste Gewähr gegen nachträgliche bakterielle Verunreinigungen bietet. Jeder Ampullenpackung

wird von der Serumfabrik eine kleine Feile beigelegt, oder es wird jede Ampulle am Halse mit einem Feilstrich versehen, damit ihre Öffnung ohne Schwierigkeit und ohne Splitterung des Glases möglich ist. Der Hals der Ampulle muß an der angefeilten Stelle so weit sein, daß er die Einführung der Spritzenkanüle zum Aufsaugen des Serums bequem zuläßt.

Kontrolle der Serumpräparate. Eine selbstverständliche Vorbedingung für die Anwendung von Serumpräparaten beim Menschen ist, daß sie keimfrei und längere Zeit haltbar sind, ohne ihre spezifischen Eigenschaften einzubüßen. Weiterhin muß eine Gewähr dafür geboten werden, daß die Serumpräparate auch genügende Mengen der therapeutisch und prophylaktisch wirksamen Stoffe enthalten. Die Einsicht in die Notwendigkeit der Erfüllung dieser Bedingungen für jedes den Ärzten zugängliche Serumpräparat hat dazu geführt, entweder die Herstellung der Schutz- und Heilsera zu verstaatlichen oder sie einer staatlichen Kontrolle zu unterstellen. Die Herstellung in Staatsinstituten ist nur in wenigen Ländern durchgeführt. In großen Staaten würde eine derartige Zentralisierung des Betriebes mit Schwierigkeiten und unter Umständen sogar mit Nachteilen verknüpft sein. Überall da, wo der Staat die Herstellung nicht selbst übernimmt, müssen die von der Industrie hergestellten Serumpräparate staatlich geprüft werden.

Alle praktisch wichtigen Schutz- und Heilsera werden in Deutschland staatlich geprüft. Die Prüfung ist obligatorisch vorgeschrieben für diejenigen Präparate, für die eine in jeder Beziehung zuverlässige Prüfungsmethodik festgestellt werden konnte. Es sind dies z. Z. das Diphtherieserum, das Tetanusserum, das Meningokokkenserum, das Schweinerotlaufserum und das Geflügelcholeraserum; außerdem fallen die wichtigsten Tuberkuline unter diese Bestimmungen. Sera, die in der Praxis noch weiter erprobt werden sollen und bei denen die Wertbemessungsmethoden noch verbesserungsfähig sind, werden einer provisorischen staatlichen Prüfung unterstellt, wenn sich die Fabrikationsstätten verpflichteten, nur geprüftes Serum, daneben aber nicht auch ungeprüftes Serum dieser Art in Deutschland in den Handel zu bringen. Provisorisch geprüft werden z. Z. Dysenterieserum, Antistreptokokkenserum nach ARONSON und Schweineseucheserum.

Die Prüfung erfolgt in Deutschland im Staatsinstitut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika befaßt sich das National Institute of Health in Washington mit der staatlichen Serumkontrolle; auch die anderen Staaten haben, soweit die Sera in industriellen Unternehmungen hergestellt werden, amtliche Prüfungsstellen eingerichtet. Die Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Unschädlichkeit und des Wirkungswertes der geprüften Sera.

Zur Feststellung einer etwaigen Abschwächung des Wirkungswertes werden die Sera der einzelnen Kontrollnummern nach bestimmten Zeiten einer Nachprüfung unterzogen, u. zw. Diphtherieserum nach 6 Monaten und 2 Jahren, Tetanusserum nach 2 Jahren, Meningokokkenserum nach 1 Jahr. Überschreitet die dabei festgestellte Wertverminderung das zulässige Maß von 10%, so wird das Serum auf Grund einer amtlich veröffentlichten Ministerialverfügung aus dem Verkehr gezogen. Das gleiche geschieht nach Ablauf der staatlichen Gewährsdauer, die für die antitoxischen Sera 5 Jahre, für das Meningokokkenserum 3 Jahre beträgt.

Als unschädlich wird die eingesandte Serumprobe angesehen, wenn sie 1. völlig klar und frei von gröberen Niederschlägen, 2. geruchlos ist bzw. nur den Geruch des Konservierungsmittels zeigt, 3. keine bakteriellen Verunreinigungen, 4. nicht mehr als 0,5% Phenol oder 0,4% Trikresol enthält und 5. frei von Toxinen, speziell Tetanustoxin, ist.

Zur Feststellung dieser Eigenschaften wird das zu prüfende Serum zunächst einer makroskopischen Besichtigung unterzogen. Das Serum darf, äußerlich betrachtet, höchstens einen geringen Bodensatz zeigen, muß aber unter allen Umständen völlig klar sein. Serumproben mit bleibenden Trübungen, die als Zeichen einer Zersetzung anzusehen sind, werden zurückgewiesen.

Die Sterilitätsprüfung erfolgt nach den üblichen bakteriologischen Methoden, u. zw. werden ein Agarröhrchen (zum Anlegen einer Plattenkultur), ein Bouillonröhrchen, ein Traubenzuckerbouillonröhrchen und ein Traubenzuckeragarröhrchen (hohe Schicht) mit je 5 Tropfen Serum beimpft. Die beimpften Nährböden müssen bei den zur Verwendung am Menschen bestimmten Seren am 6. Tage steril befunden werden. Bei ausschließlich für Veterinärzwecke bestimmten Seren wird von manchen Autoren ein Keimgehalt bis zu 100 Keimen in 1 cm^3 für zulässig gehalten, wenn die Sera sonst keine Zersetzungserscheinungen zeigen. Sorgsam arbeitende Fabriken liefern aber auch diese Sera immer keimfrei.

Weiterhin wird, zur Prüfung des Phenolgehaltes, einer Maus von 15 g 0,5 cm^3 Serum subcutan injiziert. Die Maus muß am Leben bleiben. Zeigt sie keine oder nur geringe Vergiftungserscheinungen (Zittern), so übersteigt die Menge des zugefügten Konservierungsmittels das zulässige Maß nicht.

Von jedem für die Anwendung beim Menschen bestimmten Serum verimpft man schließlich noch zur Prüfung auf das etwaige Vorhandensein von anaëroben Infektionserregern (Tetanus- oder Gasödembacillen) bzw. deren Giften auf ein Meerschweinchen 10 cm^3 Serum subcutan. Diese Prüfung erfolgt, um ähnlichen verhängnisvollen Zwischenfällen vorzubeugen, wie sie früher im Auslande (Amerika, Italien) vorgekommen sind, wo nach der Injektion von Diphtherieserum Tetanus auftrat. Wie MADSEN feststellte, kann auch Tetanustoxin im Blut von Pferden vorhanden sein, bei denen klinische Erscheinungen der Krankheit völlig fehlen. Wenn das Meerschweinchen bis zum Abschluß der Wertbemessung des Serums gesund bleibt, kann man mit Bestimmtheit annehmen, daß das letztere frei von Tetanussporen und -toxinen ist.

Für alle beim Menschen zu verwendenden Sera ist weiterhin die Prüfung des Eiweißgehaltes vorgeschrieben. Diese Sera dürfen nicht mehr als 12% Eiweiß enthalten. Die Prüfung soll verhindern, daß Sera verwendet werden, die aus schwach wirksamen Präparaten durch Einengen zwecks Konzentrierung der Antikörper hergestellt sind. Man nimmt an, daß ein stärkerer Eiweißgehalt des Serums die Gefahr anaphylaktischer Wirkungen erhöht.

In manchen Ländern, vor allem in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, finden vielfach sog. gereinigte oder konzentrierte Heilsera Verwendung. Man sucht mittels chemischer oder physikalischer Methoden diejenigen Serumanteile, an die kein Antitoxin gebunden ist, zu entfernen und dadurch die als Antitoxinträger in Betracht kommenden Eiweißfraktionen anzureichern. Methodisch bedient man sich der zur Fraktionierung der Serumeiweiße (Globuline, Albumine) gebräuchlichen Salze, insbesondere des Ammonsulfats, das bei $^1/_3$-Sättigung das Euglobulin, bei $^1/_2$-Sättigung das Paraglobulin zur Ausscheidung bringt; durch Wechsel der Kationen wie der Anionen läßt sich die Fraktionierung verfeinern. Die Einheitlichkeit der gewonnenen Serumproteinanteile steht nicht fest; höchst wahrscheinlich ist das Serumalbumin keine einheitliche Substanz. Die zur Fällung verwendeten Salze werden durch Dialyse entfernt, wobei man im Falle des Ammonsulfats nach erfolgter Vordialyse das schwer dialysierbare Sulfation durch Zusatz der äquivalenten Menge von Bariumacetat (oder -chlorid) gegen ein leichter dialysierbares einwertiges Anion austauscht, um die Dialyse zu beschleunigen.

Von wesentlicher Bedeutung für die Fraktionierung der Sera und damit die Anreicherung der wirksamen Stoffe unter tunlichster Verminderung des „Eiweißballastes" sind die physikalischen Methoden der Elektrodialyse (PAULY) und der Elektroultrafiltration (BECHHOLD). Ein auf dem Prinzip der Elektrodialyse beruhendes Verfahren, das mit der fraktionierten Salzfällung zweckmäßig kombiniert ist, haben zuerst RUPPEL und seine Mitarbeiter angegeben; es ist unter dem Namen der Elektroosmose bekannt (s. Bd. **IV**, 403) und liefert eine von Euglobulin und Albumin befreite Paraglobulinlösung, die die Antitoxine enthält.

Man verdünnt das Serum mit Wasser 1 : 1 und versetzt mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Ammonsulfatlösung; die ausfallenden Globuline werden abgepreßt, wieder in Wasser gelöst und durch die obenerwähnte Fällung mit Bariumacetat von der Schwefelsäure befreit. Die klarfiltrierte Lösung wird sodann in dem Mittelraum des Elektroosmoseapparates einem Gleichstrom ausgesetzt, wobei die Amperemenge rasch abnimmt; wenn sie bei 220 V Spannung nur noch 0,5 Milliampere beträgt (pro 1 cm^2 Elektrodenfläche), so ist – bei einer Wasserstoffionenkonzentration $pH = 6{,}4$ – die völlige Entsalzung und zugleich die komplette Abscheidung des (in salzfreiem Wasser unlöslichen) Euglobulins erreicht. Die erhaltene Paraglobulinlösung wird auf den physiologischen Kochsalzgehalt gebracht, mit Phenol versetzt und ev. durch Filtration mittels der CHAMBERLAND-Kerze sterilisiert. Die Konzentrierung beträgt, dem Paraglobulingehalt der betreffenden Sera entsprechend, auf 1 g Eiweiß bezogen, nicht ganz das Doppelte bei Diphtherie- und etwa das $2^1/_2$fache bei Tetanusantitoxin. Der Eiweißgehalt (noch zulässig) beträgt etwa 10% (der der genuinen Sera 7–8%); die Antitoxinverluste sind nicht höher als 10–20%. Auch bei der Konzentration von antitoxischem Scharlachstreptokokkenserum (MOSER-DICK) hat sich das Verfahren bewährt.

Daß sich durch solche Reinigungsmethoden die nach Einverleibung größerer Mengen nativen Serums oder nach Reinjektionen auftretenden Überempfindlichkeitserscheinungen (Serumkrankheit) immer vermeiden lassen, ist noch nicht erwiesen; die Fraktionsspezifität der Serumanteile in bezug auf die Sensibilisierung des Organismus ist nicht sicher festgestellt. Es muß gefordert werden, daß jene „gereinigten" Sera nicht nur in ihrem Antitoxingehalt angereichert, sondern auch qualitativ so verändert sind, daß Serumzwischenfälle mindestens eingeschränkt werden. Ob die gereinigten bzw. konzentrierten Sera den gleichen Heilwert besitzen wie die genuinen Sera, steht dahin. Die Resorptionsgeschwindigkeit proteinarmer Antitoxine scheint größer zu sein als die proteinreicher Sera. In bezug auf die Haltbarkeit gleichen die wirkungskonzentrierten Sera den genuinen: sie sind nicht instabiler als diese.

Wertbestimmung. Die Heil- und Schutzstoffe eines Serums können nur dann zur vollen Wirkung kommen, wenn ihre Konzentration im Körper der zu heilenden oder zu immunisierenden Individuen einen gewissen Schwellenwert erreicht. Daher ist die exakte Wertbestimmung eines Serums von größter Wichtigkeit. Grundbedingung dafür aber ist eine quantitativ genau arbeitende Wertbemessungsmethode. Diese Forderung ist für eine Anzahl von Immunseren in völlig befriedigender Weise erfüllt. Besonders bedeutungsvoll für die ganze Entwicklung der Serumtherapie wurde die absolut exakte Wertbemessungsmethode für das Diphtherieserum, die wir EHRLICH verdanken.

Zur Bestimmung der antitoxischen Wirkungskraft eines Serums, d. h. zur Messung seines Gehaltes an Antitoxinen, bedarf man eines einheitlichen und konstanten Maßstabes. Hierzu dient die Immunitätseinheit (Antitoxineinheit). Die jetzt in der Prüfungstechnik gebrauchte Immunitätseinheit ist eine willkürliche Größe. EHRLICH bezeichnete als Einheit eine bestimmte (an sich beliebige) Menge Antitoxin, die von einem (damals zur Verfügung stehenden) Gift 100 tödliche Dosen so absättigte, daß nach Injektion des Gemisches auch nicht die geringste Spur von lokaler und allgemeiner Reaktion eintrat. Als Träger der Maßeinheit dient das Antitoxin, weil sich das labilere Toxin dazu als ungeeignet erwies. Diesen Maßstab absolut konstant zu erhalten, gelang EHRLICH durch Konservierung der „Standardsera" in Vakuumapparaten.

Genauestens mit einer Präzisionspipette abgemessene Serummengen werden in Röhrchen eingefüllt und im Exsiccator vorgetrocknet. Etwa 20 so vorbereitete Röhrchen werden dann durch sorgfältig abgeschmolzene Glasrohrleitungen mit je einem Kölbchen, das Phosphorsäureanhydrid enthält, und weiterhin mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Unter dem Einfluß des Vakuums wird der im Trockenserum noch enthaltene Wasserrest durch das Phosphorsäureanhydrid schnell absorbiert. Man schmilzt dann die einzelnen Röhrchen so ab, daß sie mit den Kölbchen noch in Verbindung bleiben, und läßt sie 2–3 Monate stehen. In dieser Zeit wird das Phosphorsäureanhydrid wiederholt aufgeschüttelt. Erst wenn seine Oberfläche völlig unverändert bleibt, ist man sicher, daß das Serum auch die letzten Wasserspuren abgegeben hat, und kann nun die einzelnen Serumröhrchen durch Abschmelzen von den Kölbchen trennen. Wenn die Vakuumröhrchen ganz fertiggestellt sind, wird der Wert des Serums gegenüber der Testgiftdosis im Vergleich zu dem alten Standardserum genau eingestellt. Wie die nunmehr über 30jährige Erfahrung gezeigt hat, bleibt der Gehalt der Sera an Immunitätseinheiten, wenn das Trockenserum in der jeweils genau vorgeschriebenen Menge Kochsalzlösung aufgelöst wird, unverändert.

Die bei der Wertbestimmung der Sera zu verwendenden Testgifte (Standardtoxine) müssen in ihrer Wirkung ebenfalls konstant sein. Man benutzt gut abgelagerte Gifte, bei denen also die „Toxoidbildung" nahezu zum Abschluß gekommen ist. Zur Konstanterhaltung genügt bei den meisten Giften die Aufbewahrung im Eisschrank unter Toluol. Nur beim Tetanusstandardtoxin ist die Einschmelzung des getrockneten Giftes in Vakuumröhrchen erforderlich; sie wird in gleicher Weise vorgenommen wie beim Standardserum.

An größeren Tierserien kann man für die Standardtoxine nach EHRLICH ein für allemal folgende Werte genau festlegen: 1. die einfach tödliche Dosis, der die Tiere am 4. Tage erliegen; 2. diejenige Dosis, welche 1 IE (Immunitätseinheit) genau sättigt, d. h. nach welcher die Tiere am 4. Tage „glatt" sind, aber bei der 48h nach Injektion des Toxin-Antitoxin-Gemisches vorgenommenen Tötung eine minimale, gerade noch sichtbare lokale Reaktion an der Injektionsstelle aufweisen –

dieser Wert wird als L_0 („Limes Null" = vollkommene Neutralisation) bezeichnet –, und 3. diejenige Dosis, bei der nach Zusatz von 1 IE noch so viel Gift im Überschuß vorhanden ist, daß die Meerschweinchen am 4. Tage (ausnahmsweise am 3. und 5. Tage) an der Giftwirkung zugrunde gehen, d. h. die eine einfach tödliche Dosis im Überschuß enthält – dieser Wert wird als L_+ („Limes Tod" = tödlicher Giftüberschuß) bezeichnet.

$L_+ - L_0$, der sog. Differenzwert (D), müßte theoretisch = 1 D. l. (Dosis letalis) sein, ist aber praktisch infolge der stets noch vorhandenen giftbindenden, aber nicht toxischen Toxoide, wie die EHRLICHschen „Giftspektra" ergeben haben, mehr oder weniger als 1 D. l.

Bei der jetzigen Methode der Prüfung der antitoxischen Sera wird auf den L_+-Wert eingestellt. Vom theoretischen Standpunkt aus könnte ebensogut natürlich der L_0-Wert als Prüfungsdosis herangezogen werden; dies hat sich in der Praxis aber weniger bewährt.

Bei der Wertbemessung der Sera wird nun in 2 parallelen Versuchsreihen an einer größeren Anzahl von Tieren gleichen Gewichts die Wirksamkeit der verschiedenen Verdünnungen des Standardserums und des zu prüfenden Serums gegenüber L_+-Dosis verglichen. Das gelöste Standardserum enthalte z. B. 1 IE in 1 cm^3. Wenn das zu prüfende Serum dieselbe Wirkung schon in 300mal stärkerer Verdünnung zeigt, sind bei diesem in 1 cm^3 300 IE vorhanden.

Die Prüfung des Tetanusserums wird so vorgenommen, daß man gleiche Mengen einerseits des Standardserums, andererseits des zu prüfenden Serums mit verschiedenen abgestuften Mengen des Standardtoxins mischt und die Gemische nach $^1/_2$stündiger Bindung bei Zimmertemperatur weißen Mäusen am Hinterbein subcutan injiziert. Nicht nur nach dem Tage der tödlichen Wirkung der stärker gifthaltigen Gemische, sondern auch nach dem Eintritt und dem Grade der tetanischen Erscheinungen, die an jedem Tage genau notiert werden, läßt sich der Wert der Sera exakt vergleichen. Bei der Prüfung des Diphtherieserums, die an Meerschweinchen vorgenommen wird, sind größere Tierreihen gar nicht einmal nötig. Hier genügt es, ein einziges Mal die L_+-Dosis eines Giftes genau festzulegen, um sie dann als Prüfungsdosis verwenden zu können, ohne daß bei jeder Prüfung Kontrollversuche mit dem Standardserum erforderlich sind.

Die Hygienesektion des Völkerbundes hat es unternommen, die Wertmaßstäbe für die Prüfung der Sera, die in den einzelnen Ländern zum Teil differierten, zu vereinheitlichen und bestimmte, international anerkannte Einheiten festzulegen, welche die Beurteilung der Erfolge der Serumtherapie natürlich sehr vereinfachen können. Bisher ist das nur für die Antitoxineinheiten des Diphtherie- und des Tetanusserums gelungen. Als Diphtherie-Antitoxineinheit wurde die alte EHRLICHsche Einheit anerkannt, für das Tetanus-Antitoxin wurde eine neue Einheit eingeführt, die genau der Hälfte der früheren amerikanischen und etwa dem 125. Teil der früheren deutschen Einheit entspricht. Die Vereinheitlichung weiterer Serumwertmaßstäbe ist noch im Stadium der Vorversuche.

Nicht so einfach gestaltet sich die Prüfung der antiinfektiösen Serumpräparate, in denen keine Antitoxine nachweisbar sind oder bei denen die antitoxische Quote im Verhältnis zu anderen spezifischen Stoffen nur gering ist. Es gibt kaum eine Infektionskrankheit des Menschen oder der Tiere, bei der nicht die Serumtherapie in irgend einer Form vorgeschlagen wäre. Aber aus der großen Zahl der antiinfektiösen Serumpräparate werden heute nur noch die folgenden mit mehr oder weniger großem Erfolg angewendet: Meningokokkenserum, Streptokokkenserum, Pneumokokkenserum, Pestserum und Milzbrandserum. Außerdem hat sich noch bei einigen akut verlaufenden Tierkrankheiten die Serumtherapie oder die Schutzimpfung mit Hilfe eines antiinfektiösen Serums oder eine kombinierte Anwendung von Serum oder Infektionserregern bewährt. Es gilt dies vom Schweinepest-, Rinderpest-, Schweineseuche-, Schweinerotlauf- und Geflügelcholeraserum.

Alle Sera, von denen hier die Rede ist, sind spezifisch in ihrer Wirkung, d. h. sie beeinflussen nur diejenigen Infektionserreger oder ihre Gifte, mit denen

sie hergestellt werden. Es ist aber für die experimentelle Prüfung nicht gleichgültig, welche Methode zum Nachweis der Spezifität herangezogen wird. Für die Wertbestimmung der antiinfektiösen Sera, die als Grundlage für ihre Verwendung beim Menschen gefordert werden muß, lassen sich keine für alle Fälle geltenden allgemeinen Regeln aufstellen. Es sind deshalb auch die Serumpräparate — abgesehen von Meningokokkenserum — in Deutschland nicht obligatorisch, sondern nur fakultativ zur staatlichen Prüfung zugelassen. Die Prüfung sollte grundsätzlich durch Feststellung des Schutzwertes im Tierversuch erfolgen, wenn auch der Nachweis bestimmter spezifischer Stoffe in vitro sehr wohl einen Anhaltspunkt dafür bieten kann, ob ein Präparat in richtiger Weise hergestellt ist.

Wir kennen in keinem dieser Immunsera Antikörper, die als Träger der spezifischen Wirksamkeit eine gleich große oder allgemein anerkannte Bedeutung hätten wie die Antitoxine z. B. im Diphtherie- und Tetanuserum. In Betracht kommen die Bakteriolysine, die Bakteriotropine, die BORDETschen Antikörper, die Antiaggressine und schließlich die Antiendotoxine. Aber bei keinem einzigen antiinfektiösen Serum genügt die alleinige Bestimmung eines dieser Antikörper, um seinen therapeutischen Wirkungswert einigermaßen zuverlässig zu ermitteln. Daß die Agglutinine und die Präcipitine in dieser Hinsicht ganz unmaßgeblich sind, steht fest. Die antiinfektiösen Immunsera lassen sich nicht in verschiedene, scharf abgrenzbare Klassen einteilen, je nachdem sie Bakteriolysine, Bakteriotropine u. s. w. enthalten, schon deshalb nicht, weil meistens mehrere dieser Körper nebeneinander in ihnen vorhanden sind. Wir sind über die Art der Wirksamkeit verschiedener Serumpräparate noch keineswegs vollkommen orientiert, trotz des Nachweises des einen oder anderen dieser Stoffe in ihnen. Die beim Menschen oder im Tierversuch beobachtete Heilwirkung beruht vielleicht zum Teil auf ganz anderen Wirkungen, als sich auf Grund des Gehaltes an bestimmten Antikörpern a priori annehmen läßt. Es empfiehlt sich deshalb allgemein, die nicht antitoxischen Sera als antiinfektiöse zu bezeichnen (KOLLE). Diese Bezeichnung bringt zum Ausdruck, daß sich die Wirkung gegen die lebenden Infektionsstoffe richtet, und läßt es offen, wie diese Wirkung im einzelnen zustande kommt.

Auch das normale Serum verschiedener Tiere zeigt bei Verwendung großer Dosen antiinfektiöse Wirkungen gegenüber einer ganzen Anzahl lebender Infektionserreger. Diese Wirkung ist aber nicht spezifisch und beruht auf dem Gehalt von Stoffen, die in mehr oder weniger großen Mengen in jedem Serum gegenüber verschiedenen Bakterien vorhanden sind.

Nach den Erfahrungen, die speziell bei Rinderpest, Schweineseuche, Streptokokkenkrankheiten und Pest gewonnen sind, ist es nicht gerechtfertigt, nur von antitoxischen Serumpräparaten Heilwirkungen zu erwarten. Auch die Anwendung von hochwertig bactericidem Typhusserum z. B., die von Klinikern aus theoretischen Gründen längere Zeit verweigert wurde, ist, wie die neueren Untersuchungen von CHANTEMESSE u. a. gezeigt haben, nicht aussichtslos. Die Besorgnis, daß durch die bei der Bakterienauflösung freiwerdenden Endotoxine eine Giftüberlastung des Körpers herbeigeführt werden könnte, ist, wie die therapeutischen Versuche bei Typhus lehrten, unbegründet. Ebenso haben die Erfahrungen mit der Serumtherapie bei Cholerakranken gezeigt, daß selbst die Einverleibung großer Mengen von vibrionenauflösenden Antikörpern eine nennenswerte Zufuhr von Endotoxinen und damit eine Verstärkung des Vergiftungsbildes nicht bedingt. Durch das baktericide Choleraserum wird eben das Fortschreiten des Infektionsprozesses, bei dem auch ohne Serumanwendung zahlreiche Vibrionen aufgelöst werden und Endotoxine liefern, aufgehalten und so eine weitere Zufuhr des Giftes verhindert.

Manche antiinfektiösen Sera, die sich trotz ihres schwankenden Gehaltes an dem einen oder anderen Immunkörper praktisch bewähren, lassen sich im Tierversuch genau quantitativ bewerten, wenn man auf die Messung bestimmter Anti-

körper verzichtet und der Wertbestimmung die Schutzimpfung mit Serum gegen eine gleichzeitige oder nachfolgende Allgemeininfektion mit den lebenden Infektionserregern zugrunde legt. An der (nicht lokal beschränkten) Serumwirkung sind im Tierkörper außer den bekannten Antikörpern offenbar noch andere, bisher unbekannte Stoffe beteiligt. Inwieweit es sich hier um Antifermente, Antiendotoxine oder Antiaggressine handelt, steht noch nicht fest.

Man kann annehmen, daß bei einem wirksamen Serum im Tierversuch annähernd die gleichen Faktoren in ihrer Gesamtheit in Aktion treten, die auch bei Spontaninfektionen des Menschen und des Tieres wirksam sind. Eine solche Annahme ist besonders dann berechtigt, wenn die Versuchsanordnung hinsichtlich Infektion und Serumapplikation annähernd den natürlichen Verhältnissen entspricht. Bei der Wertbemessung des Pestserums an der Ratte lassen sich z. B. fast die gleichen Bedingungen experimentell herstellen, wie sie unter natürlichen Verhältnissen bei Spontaninfektionen bestehen. Der Heilwert eines Serums für den Menschen kann nur nach den Erfolgen der Klinik beurteilt werden. Ist irgend eine Wertbemessungsmethode gefunden, wobei wir in erster Linie stets an den Tierversuch denken, so wird sich im Laufe der Zeit herausstellen, ob der im Prüfungsversuch ermittelte Gehalt an spezifischen Immunkörpern mit dem praktischen Heilwert des Serums parallel geht. Die durch die verschiedene Virulenz der Kulturen entstehenden Schwierigkeiten lassen sich leicht umgehen, wenn die Serumprüfung im Vergleich mit einem Standardserum vorgenommen wird (EHRLICH). Es müssen dazu 2 Versuchsreihen angestellt werden. Die erste, mit dem Standardserum angesetzte Reihe gibt an, welche Serumdosis gegen die vorliegende Infektion noch schützt; die zweite, mit dem zu prüfenden Serum angesetzte Reihe gestattet im Vergleich mit der ersten einen genauen Rückschluß auf den Wert des betreffenden Serums.

Trotz der oft nicht unerheblichen Schwierigkeiten ist es bei Verfolgung der eben skizzierten Richtlinien gelungen, für eine Reihe antiinfektiöser Sera zuverlässige Wertbemessungsmethoden auszuarbeiten. In der Hauptsache handelt es sich dabei um Infektionskrankheiten, deren Erreger beim Prüfungstier eine Allgemeininfektion (ohne starke Toxinwirkung) hervorrufen.

Wie bei den antitoxischen Seren pflegen wir auch bei den bactericiden Heilseren den Wirkungswert nach Immunitätseinheiten auszudrücken, u. zw. wird bei allen der staatlichen Kontrolle unterstellten, im Tierversuch zu prüfenden Seren als Normalserum ein Serum betrachtet, von dem 0,01 cm^3 gegen die nachfolgende (mehrfach) tödliche Dosis schützt (1 cm^3 dieses Serums = 1 IE). Es hat sich aber vielfach der Brauch eingebürgert, ein Serum von diesem Wert kurz als „hundertfach" zu bezeichnen. Die „Immunitätseinheit" ist ein zunächst willkürlich gewähltes Maß, das nun aber ein für allemal feststeht. Als Träger dieses Maßstabes dienen auch hier Standardseren von bestimmtem Gehalt an Immunitätseinheiten.

Bei den antiinfektiösen Serumpräparaten scheint, im Gegensatz zu den antitoxischen, die Polyvalenz unter Umständen eine wesentliche Rolle zu spielen. Es kann aber nicht prinzipiell behauptet werden, daß polyvalente antiinfektiöse Sera sicherer wirken als monovalente, sondern diese Frage muß durch Tierversuche für jede einzelne Serumart besonders entschieden werden. Während für die Gewinnung eines hochwirksamen Schweineseuchenserums die Benutzung vieler Stämme zur Immunisierung empfohlen wird, ist ein monovalentes, d. h. mit einem virulenten Stamm hergestelltes Pestserum gegenüber den verschiedensten Peststämmen ebenso wirksam wie ein polyvalentes.

Auch Heilsera gegen Infektionskrankheiten mit noch unbekannten Erregern können einer Wertbemessung unterzogen werden. Am meisten empfehlenswert ist auch hier der Tierversuch, wenngleich die einigermaßen zuverlässige Bestimmung der Menge und Virulenz des Virus oft auf große Hindernisse stößt. Man mischt infektiöses Material vom kranken Tier (Lymphe, Blut) mit fallenden Dosen

Serum, injiziert das Gemisch geeigneten Prüfungstieren und ermittelt so diejenige Serummenge, welche die tödliche Infektion verhindert. Von den Seren gegen Seuchen mit unbekannten Erregern, die teilweise in der Praxis große Bedeutung haben, seien genannt: das Rinderpestserum (KOLLE und TURNER), das Schweinepestserum (DORSET, UHLENHUTH), das Serum gegen Maul- und Klauenseuche (LÖFFLER, WALDMANN), das Schafpockenserum (BORREL) und das rabicide Serum (BABES, TIZZONI, R. KRAUS).

Die Serumkrankheit. Als infolge der seit dem Jahre 1894 in großem Umfange aufgenommenen Serumtherapie und Serumschutzimpfung die Injektion von Tierserum beim Menschen immer häufiger ausgeführt wurde, beobachtete man bei einem Teil, etwa 10%, der mit Serum Behandelten gewisse Krankheitserscheinungen, die in urticariaähnlichen Exanthemen und in Gliederschmerzen, vielfach auch in Fieber und Gelenkschwellungen bestanden. Es handelt sich bei diesen Krankheitserscheinungen, wie spätere Untersuchungen ergeben haben, im wesentlichen um eine angeborene Empfindlichkeit oder Idiosynkrasie gegen artfremdes, parenteral, d. h. – unter Vermeidung des natürlichen Resorptionsweges durch das Darmepithel – direkt in die Körpergewebe oder die Blutbahn einverleibtes Eiweiß des tierischen Serums. Sie sind im Prinzip identisch mit den Krankheitserscheinungen, die den Physiologen schon früher als Folgeerscheinungen der intravenösen Einverleibung von artfremdem Blut im Tierversuch aufgefallen waren und bei Verwendung größerer Mengen den Tod der Versuchstiere durch Erzeugung von Embolien und Blutungen herbeiführten.

Die Erscheinungen der Serumkrankheit des Menschen sind verschieden, je nachdem es sich um Personen handelt, die auf die erstmalige Einverleibung artfremder Eiweißstoffe reagieren (angeborene Überempfindlichkeit), oder um solche, die durch frühere Injektion der gleichen Eiweißart gegen diese überempfindlich geworden sind (erworbene Anaphylaxie).

Man hat sich naturgemäß eifrig bemüht, Mittel und Wege zu finden, um die Serumkrankheit, besonders die bei Reinjektionen von Serum auftretenden Überempfindlichkeitserscheinungen, zu verhüten. Da in diesen Fällen die Quantität des verabfolgten Serums von großem Einfluß auf die Schwere der Reaktion ist, erscheint die Herstellung und Verwendung hochwertiger Sera besonders wichtig. Diphtheriesera z. B. werden heute fast überall so hochwertig hergestellt, daß die Heildosis selbst für schwere Fälle in nur wenigen cm^3 enthalten ist. Weiterhin ist die Injektion allzu frischen Serums zu vermeiden. Die „Anaphylaktogene" werden im flüssigen Serum allmählich abgebaut, so daß sie nach 3–4monatigem Lagern in nur noch verhältnismäßig geringen Mengen vorhanden sind. Dieser Erfahrung tragen die meisten Serumfabriken schon dadurch Rechnung, daß sie nur gut abgelagerte Sera in den Handel bringen. Weitere Versuche, die toxischen Substanzen des Serums auf chemischem oder physikalischem Wege zu eliminieren, führten zur Erkenntnis, daß die Erhitzung der Präparate auf 55–59° an mehreren Tagen hintereinander die Toxizität wenn auch keineswegs immer zu beseitigen, so doch herabzusetzen imstande ist.

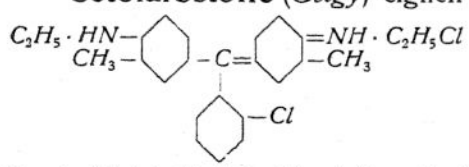
Zweifellos wird die Gefahr einer Serumkrankheit wesentlich herabgesetzt, wenn man für die Behandlung von Patienten, die schon früher Seruminjektionen erhalten haben, Serum von einer anderen Tierart wählt, als es beim erstenmal benutzt wurde. Nach dem Vorschlage von ASCOLI, JOCHMANN u. a. werden Diphtheriesera jetzt auch vielfach von Hammeln und Rindern gewonnen. Es empfiehlt sich, zu Schutzimpfungen möglichst nur antitoxische Hammel- und Rindersera zu verwenden, damit bei einer später vielfach notwendigen Serumtherapie größere Mengen Pferdeserum unbedenklich eingespritzt werden können. Völlig ausgeschlossen ist allerdings das Auftreten anaphylaktischer Erscheinungen auch bei einem solchen Vorgehen nicht, denn unter Umständen können diese auch durch heterologe Sera ausgelöst werden.

Literatur: Obige kurze Zusammenfassung folgt im wesentlichen den maßgeblichen Darstellungen von W. KOLLE und H. HETSCH in „Die experimentelle Bakteriologie und die Infektionskrankheiten", Bd. I, 169 ff., VII. Aufl. Berlin 1929, und dem Artikel „Schutzimpfung" von denselben Autoren im „Handbuch der gesamten Therapie" von GULEKE-PENZOLDT-STINZING, Bd. I, 105 ff., VI. Aufl. Jena 1926. Dort findet sich auch die gesamte Einzelliteratur. *E. Strauß.*

Setacyldirektfarbstoffe (*Geigy*) sind kolloidlösliche Pigmentfarbstoffe zum direkten Färben von Acetatseide, wasch-, wasser- und lichtecht.

Setacylfarbstoffe (*Geigy*) sind basische Farbstoffe zum Färben von Acetatseide unter Zusatz von Setacylsalz A, z. B. Setacylbrillantrosa G.

Setofarbstoffe (*Geigy*) eignen sich wegen ihres klaren Tones besonders für Seide. Setocyanin ist der 1896 von SANDMEYER und SCHMID erfundene basische Triphenylmethanfarbstoff. Nach *D. R. P.* 94126 wird o-Chlorbenzaldehyd mit Äthyl-o-toluidin kondensiert und dann oxydiert. Setoflavin T ist ähnlich Rhodulingelb T (Bd. **VIII**, 729). Setoglaucin O ist gleich Neusolidgrün 3 B (Bd. **VIII**, 106). Setolichtblau 2 B ist ein basischer Azinfarbstoff; Setopalin ist ähnlich Setocyanin. Die Setoecht-Marken sind gleich den entsprechenden Erioecht-Marken (Bd. **IV**, 615).



Ristenpart.

Sherardisieren s. Metallüberzüge, Bd. **VII**, 531.

Siccopan (SICCO, A. G., Berlin) soll 60% lösliches Hämoglobin und Lecithinalbumin-Calcium-Kieselsäure enthalten. Anwendung bei Anämie.

Siccostypt (SICCO, A. G., Berlin) ist ein gereinigtes Dialysat aus Capsella bursa pastoris. Es enthält Stoffe, die secaleartig wirken. Extrakt und Tabletten zur Auslösung von Wehen. *Dohrn.*

Sicherheitssprengstoffe s. Explosivstoffe, Bd. **IV**, 781.

Siderac (PROMONTA A. G., Hamburg) wird als biologisch aktives Eisen bezeichnet, das sich in Form der frisch der Quelle entnommenen natürlichen Mineralwässer befindet. Zur Eisenmedikation als Tonicum und Roborans, Tabletten.

Sideroplen (DR. G. HENNING, Berlin-Tempelhof) soll ferriweinsaures Natrium darstellen, in welchem das Eisen gebunden ist. Lichtempfindliche Krystalle, leicht löslich in Wasser. Anwendung als Eisenpräparat in Tabletten und Ampullen. *Dohrn.*

Siegellack ist ein Gemisch von Kolophonium und Schellack, dem Erdfarben und zur Behebung der Sprödigkeit sowie zur Erleichterung des Schmelzens Terpentin zugesetzt ist. Guter Siegellack soll, ohne zu erweichen, hohe Sommertemperaturen vertragen, beim Brennen ohne Rauchentwicklung dünnflüssig werden und, ohne zu tropfen, schmelzen. Bei billigeren Sorten, wie Packlack, wird Fichtenharz, Cumaronharz u. s. w. zugesetzt. Für die Herstellung werden die Harze geschmolzen, dann die mit Terpentin oder etwas Terpentinöl angeriebenen Farbkörper unter Rühren eingetragen und die flüssige Masse in gut polierte, mit einem fettigen Lappen ausgewischte oder genäßte Formen aus Messing gegossen. Die erhaltenen Stangen werden auf ein mit Erdwachs bestrichenes Eisenblech gelegt und kurze Zeit in eine geheizte Muffel gebracht, wobei die scharfen Kanten umschmelzen und in die erweichten Stangen der Stempel eingedrückt werden kann.

Vorschriften nach DIETRICH, Pharmazeutisches Manual:

Feinster roter Brieflack: 60 Tl. Terpentin, 120 Tl. Kolophonium, 200 Tl. Schellack, 80 Tl. Zinnober, 100 Tl. Schwerspat, 60 Tl. Leichtspat, 40 Tl. Terpentinöl.

Brauner Packlack: 40 Tl. Terpentin, 320 Tl. Kolophonium, 200 Tl. Schellack, 80 Tl. Englischrot, 400 Tl. Schwerspat, 200 Tl. Leichtspat, 40 Tl. Terpentinöl.

Tabak-Siegellack: 200 Tl. Terpentin, 400 Tl. Kolophonium, 200 Tl. Schellack, 60 Tl. Zinnober, 800 Tl. Schwerspat, 40 Tl. Terpentinöl.

Flaschenlack: 385 Tl. Kolophonium, 45 Tl. Terpentin, 25 Tl. Paraffin, 100 Tl. Kreide, 400 Tl. Schwerspat und 45 Tl. Erdfarbe.

Zur Verhinderung des Abtropfens werden kurze Fäden aus unverbrennlichem Material in die Masse eingebettet (R. LACK, *D. R. P.* 435686) oder Dochte aus Baumwolle, die mit Paraffin oder Wachs imprägniert sind (*D. R. P.* 245592) (Dochtsiegellacke).

Weitere Vorschriften: DAUM, *Seifensieder-Ztg.* **1912**, 769; *Kunststoffe* **1918**, 170. Ebenda ist auch die Patentliteratur zusammengestellt, soweit sie nicht in *Kunststoffe* **1912**, 12, berücksichtigt ist.

Literatur: E. DETTMERS, Fabrikation der Lacke, Firnisse und des Siegellacks. Hannover 1909. – L. E. ANDÉS, Die Fabrikation der Siegel- und Flaschenlacke. Wien und Leipzig 1911. – L. E. ANDÉS, Praktisches Rezeptbuch der Lack- und Farbenindustrie. Wien und Leipzig 1916. – L. E. ANDÉS, Siegellacke. Wien und Leipzig 1925. *Ullmann.*

Signalrot R (*Ciba*) ist gleich Litholrot R (Bd. **VII**, 375). *Ristenpart.*

Sikkative oder Trockenstoffe sind chemische Verbindungen, die die Trockenzeit der trocknenden Öle wesentlich verkürzen. Das Trocknen der Öle erfolgt unter Sauerstoffaufnahme. Die Beschleunigung des Trocknens ist daher nur bei solchen Ölen zu erreichen, die ungesättigte Fettsäuren enthalten. Den Öllacken (Bd. **VII**, 248) und Firnissen (Bd. **V**, 373) ist der Gehalt an Trockenstoffen gemeinsam, die in verhältnismäßig geringer Menge den Trockenvorgang der fetten Öle positiv katalytisch beeinflussen, d. h. beschleunigen.

Die Wirkung der Trockenstoffe beruht also auf einer Sauerstoffübertragung, weshalb man sie auch als Katalysatoren (Bd. **VI**, 454) bezeichnet. Es kommen daher vor allem Verbindungen solcher Metalle in Betracht, welche mehrere Oxydations-

stufen zu bilden vermögen. Die gebräuchlichsten Metalle für diesen Zweck sind Mangan, ferner Blei und in neuerer Zeit Kobalt, die zweckmäßigerweise möglichst in Form von Oxydul-, aber auch in Oxydverbindungen benutzt werden. Die älteste Form der Anwendung war, die Bleiglätte bzw. Braunstein oder beide zugleich mit Leinöl zu kochen. Es bilden sich leinölsaure Metalle, die als Sauerstoffüberträger bei der Verwendung des Öles in Wirkung treten. Die Verwendung von Bleioxyd bzw. Braunstein, an deren Stelle später mit Vorteil das leichter lösliche Manganoxydhydrat trat, bedingte die Anwendung hoher Temperaturen, sowie eine lange Kochdauer und war auch nur möglich, solange die notwendigen Chemikalien preiswert zu erhalten waren, da ein beträchtlicher Teil von diesen unverbunden im Kessel zurückblieb.

Schon vor einigen Jahrzehnten ging man bereits dazu über, die notwendigen Metalloxyde in Form organischer, in Öl löslicher Verbindungen zu verwenden. Der Sikkativindustrie ist es seit einer langen Reihe von Jahren möglich, für jeden bestimmten Zweck ein geeignetes Trockenmittel herzustellen.

Man unterscheidet Öl- und Harzsikkative (Oleate und Resinate), je nachdem das Metall an Öl- bzw. Fettsäure oder an Harzsäure gebunden ist. Diese Verbindungen sind im chemischen Sinne sog. Metallseifen, die sich in den Firnis- und Lacksubstanzen ganz gleichmäßig verteilen und dadurch eine besonders kräftige katalytische Wirkung auszuüben imstande sind. Nach der Art ihrer Herstellung unterscheidet man wiederum geschmolzene und niedergeschlagene bzw. gefällte Produkte. Die geschmolzenen Trockenstoffe werden durch einfache Umsetzung von erhitzter Ölsäure bzw. Harz mit Metalloxyden hergestellt, wobei allerdings eine Reihe von Kunstgriffen notwendig ist, um klar lösliche satzfreie Produkte zu erhalten. Die gefällten bzw. niedergeschlagenen Sikkative werden auf dem Umwege über eine wasserlösliche Seife durch nachheriges Ausfällen mit wasserlöslichen Metallsalzen hergestellt. Beide Sorten haben ihre Vorzüge und Nachteile. Infolge ihrer einfacheren Herstellungsweise sind erstgenannte billiger als die eine größere Apparatur benötigenden gefällten Produkte; sie haben aber den Nachteil, daß sie praktisch nicht immer vollkommen neutral hergestellt werden können, was für manche Verwendungszwecke störend ist.

Die eigentlichen Sikkative oder Trocknungsbeschleuniger sind also die vorerwähnten Metallseifen, während die früher ebenfalls als solche angesprochenen Metalloxyde wie Bleiglätte, Mennige, Braunstein u. dgl. heute nicht mehr zu den eigentlichen Trocknern gerechnet werden (vgl. auch SEELIGMANN-ZIEKE 1930, 509).

Folgende neuzeitliche Einteilung der Trockenstoffe macht SEELIGMANN-ZIEKE (1930, 509 und 510), wobei im Text als „Trockenstoffgrundlagen" die zur Herstellung von Metallseifen verwendeten Metalloxyde und Metallsalze bezeichnet werden.

1. Trockenstoffgrundlagen (Sikkativbasen). Metalloxyde und Metallsalze.
2. Trockenstoffe (Metallseifen, „Sikkative"). Geschmolzene und gefällte Metallseifen, wobei die fettsauren Verbindungen als Oleate, Linoleate, Tungate u. s. w. und die harzsauren Metallseifen als Resinate, Kopalate bezeichnet werden.
3. Trockenstofflösungen („flüssige Sikkative"). Lösungen von Metallseifen in trocknenden Ölen („Firnisextrakte" u. dgl.) sowie in flüchtigen Verdünnungsmitteln („flüssige Sikkative").

Von besonderer Wichtigkeit für seinen Wirksamkeitsgrad ist für jeden Trockner sowohl die Anwendung der richtigen Menge Trockenstoff, als auch die Wahl der zur Anwendung kommenden Metalle (vgl. ROCH, *Ztschr. angew. Chem.* **1911**, 80).

Bei Beantwortung der Frage nach der „richtigen" Trockenstoffmenge ist zu berücksichtigen, daß die Trockenfähigkeit der Metallseifen lediglich vom Gehalt an wirksamem Metall abhängt. Das Optimum der Trockenkraft ist aber für die verschiedenen Metalle sehr verschieden. Für jedes Metall kommt unterhalb dieses Optimums die Trockenkraft nicht voll zur Geltung; oberhalb desselben läßt

sie wiederum nach (WEGER, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1897**, 286). Nach neueren Versuchen von EIBNER und PALLAUF (vgl. später) liegt für Bleitrockner das Optimum — auf Öl bezogen — bei 0,5% *Pb*, für Mangantrockner bei 0,25% *Mn* und für Kobalttrockner bei 0,1% *Co*. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß nach Untersuchungen von WEGER bei kombinierter Verwendung von Blei und Mangan die Optimalmengen dann bei 0,5 *Pb* neben 0,1 *Mn* liegen. Zur Erzielung eines Minimums an Trockenzeit ist es notwendig, — ohne Qualitätsverschlechterung des Lackes — den Trockenstoffzusatz für jeden Sonderfall sorgfältig zu berechnen (H. RASQUIN, *Farben Ztg.* **1925**, 30, 2207).

Die Sikkativindustrie liefert seit einigen Jahren sog. Normaltrockner mit garantiertem wirksamen Metallgehalt. In dem Normalblatt der VEREINIGUNG DEUTSCHER TROCKENSTOFFABRIKANTEN (vgl. *Farben Ztg.* **1927**, 32, 1495) werden die Angaben über Normaltrockner in nebenstehender Tabelle zusammengefaßt.

Zur Herstellung dieser Trokkenpräparate werden keine anderen Rohstoffe verwendet als Kolophonium, Leinöl, Leinölsäure und die angegebenen Metallverbindungen. Für die Fabrikation geschmolzener Produkte ist der Zusatz von Kalk zulässig. Bei diesen Prozentangaben handelt es sich tatsächlich um den Gehalt an wirksamem, d. h. in löslicher und nicht in teilweise suspendierter Form vorliegendem Metall. In der Vorschrift wird angegeben, daß diese Normaltrockner beim Lösen in der 10fachen Menge Leinöl bei 150° eine klare oder nur schwach getrübte Lösung ergeben. (Ausgenommen hiervon wird nur das gefällte Kobaltresinat, bei welchem nachträglich auftretende Trübungen oder Niederschläge keinen Schluß auf einen Gehalt an suspendiertem, d. i. unwirksamem Metall gestatten.)

Bezeichnung des Trockenstoffs	Metallgehalt in %	Metall
Bleiresinat, geschmolzen	11,0–12,0	*Pb*
„ gefällt	22,0–23,0	*Pb*
Bleilinoleat, geschmolzen	31,0–34,0	*Pb*
„ gefällt	31,0–32,0	*Pb*
Manganresinat, geschmolzen	2,0–2,5	*Mn*
„ gefällt	6,0–6,5	*Mn*
Manganlinoleat, geschmolzen	7,0–7,5	*Mn*
„ gefällt	8,0–8,5	*Mn*
Kobaltresinat, geschmolzen	2,2–2,5	*Co*
„ gefällt	6,2–6,5	*Co*
Kobaltlinoleat, geschmolzen	2,2–2,5	*Co*
„ gefällt	9,2–9,5	*Co*
Bleimanganresinat, geschmolzen	4,5–5,5	*Pb*
„ „	1,0–1,5	*Mn*
„ gefällt	12,0–12,5	*Pb*
„ „	2,5–3,0	*Mn*
Bleimanganlinoleat, geschmolzen	14,0–15,0	*Pb*
„ „	2,7–3,2	*Mn*
„ gefällt	14,0–15,0	*Pb*
„ „	2,7–3,2	*Mn*

A. EIBNER und auch H. RASQUIN raten zur weitgehenden Verwendung der leichtlöslichen Resinate. Nach EIBNER und PALLAUF zeigen einwandfrei hergestellte Resinate und Linoleate in der Trockenwirkung praktisch keinen Unterschied. H. WOLFF will die Bewertung der Sikkative nicht allein von ihrer raschen Trockenkraft und ihrer leichten Verarbeitungsmöglichkeit abhängig machen; er verfolgt auch deren Einfluß auf die trockene Lackschicht (*Farben Ztg.* **1926**, 31, 1133). Neueste Untersuchungen von H. WOLFF zeigen, daß die Trockenwirkung außer vom Metallgehalt weitgehend von der organischen Komponente beeinflußt wird, wobei atmosphärische Einflüsse eine wesentliche Rolle spielen (SEELIGMANN-ZIEKE 1930, 513).

Zur Frage, welche Metalle überhaupt als Trockenstoffe am geeignetsten sind, ist schon seit einer langen Reihe von Jahren von verschiedenen Forschern Stellung genommen worden. MEISTER veröffentlichte in der *Farben Ztg.* **14**, Nr. 5 eine Arbeit über das Verhalten von 17 Metallen als „Trockenmittel". Berücksichtigt wurden: Mangan, Blei, Zink, Calcium, Kobalt, Kupfer, Eisen, Strontium, Cadmium, Nickel, Aluminium, Magnesium, Barium, Zinn, Chrom, Quecksilber und Wismut. Alle Metalle (als niedergeschlagene, harzsaure Salze in Leinöl gelöst) wirkten auf den Trockenprozeß mehr oder weniger beschleunigend ein. Weitere Versuche mit Chrom und Nickel gaben praktisch nicht verwendbare Resultate. Über die Arbeiten mit seltenen Erden als Trockenmittel vgl. F. ULZER und E. DEISENHAMMER, Chem.-techn. Mitteilungen der Versuchsanstalt der Staatsgewerbeschule Wien **17**, I [1911]. Nach THOS. A. DAVIDSON eignen sich als Trockenmittel am besten diejenigen Metalle, die in höheren Oxydationsstufen auftreten, in erster Linie die Verbindungen des Bleis und des Mangans (Oil and Col. **1908**; *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 309 [1909]). DAVIDSON spricht den Trockenmitteln nur katalytische Wirkung zu. Nach B. BLACKLER soll sich das Trocknen des Leinöls nur beschleunigen lassen durch Zusatz von Blei und Mangan bzw. von beiden Metallen. Bei Verwendung reiner Bleitrockner soll die größte Menge an Metall 1,6% der Ölmenge betragen; bei reinen Mangantrocknern soll die Metallmenge 0,15% nicht überschreiten. Ein

gemischter Trockner mit nur 0,23% Blei und 0,046% Mangan wirkt schon beschleunigend (*Farben Ztg.* **1910**, 15). Nach W. FAHRION ändern die Sikkative den Chemismus des Autoxydationsvorganges nicht; sie wirken nur beschleunigend und abkürzend auf ihn. Sie übertragen nicht (wie FOKIN meint) atomaren, sondern molekularen Sauerstoff und sind nicht Pseudo-, sondern echte Katalysatoren. Nach S. A. FOKIN ist Kobalt das reaktionsfähigste von allen Metallen; es folgen Mangan und Blei, welche Ansicht durch die Tatsachen in der Praxis bestätigt wurde.

Nach neueren Untersuchungen von A. EIBNER und F. PALLAUF (*Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1925**, **32**, 81 und 97) lassen sich die Metalle hinsichtlich ihrer Trockenwirkung in folgende Reihe einordnen: *Co, Mn, Pb, Fe, Cu, Ni, Cr, Ca, Al, Cd, Zn, Sn*, wobei dem Kobalt die stärkste und dem Zinn die geringste Trockenwirkung zukommt. Von diesen Metallen können aber nur die drei ersten, also Kobalt, Mangan und Blei, als sehr gute Trockner bezeichnet werden. Allenfalls wären noch Eisen, Kupfer und Nickel brauchbar, doch färben die damit hergestellten Metallseifen zu stark, so daß sie aus diesem Grunde nicht in Betracht kommen. Als Trockner unbrauchbar sind dagegen die Calcium- und Zinkseifen. Ihre Verwendung hat sich deshalb nur auf billigere Lacke (Kolophoniumlacke) zu beschränken, wo sie weniger als Trockner, sondern vielmehr als Härtemittel wirksam sind. Weiterhin ist der Umstand von Wichtigkeit, daß die einzelnen Metalle den Trockenvorgang in verschiedener Weise beeinflussen. Es ist bekannt, daß Kobalt mehr ein Trocknen von oben her bewirkt, während Mangan und vor allem Blei ein schnelleres Durchtrocknen, ein Trocknen von innen heraus, befördern (SEELIGMANN-ZIEKE 1930, 510).

Die löslichen Sikkative (vgl. später) finden in der Firnisfabrikation schon seit 1887 allgemeine Verwendung. Von Bleiverbindungen werden leinölsaures und harzsaures Blei benutzt. In neuerer Zeit verwendet man auch holzölsaures und perillasaures Blei. Manganverbindungen besitzen eine wesentlich höhere Trockenkraft als Bleiverbindungen und finden daher in der Lack- und Firnisfabrikation ausgedehnte Verwendung. Blei-Mangan-Verbindungen vermögen eine stärker beschleunigende Trockenwirkung auszuüben als die Verbindungen des Bleis bzw. des Mangans für sich allein. Die Zink- bzw. Kalkverbindungen besitzen eine nur mäßige Trockenkraft, die allerdings für manche Zwecke genügt. Man braucht Zinkverbindungen besonders dann, wenn es sich darum handelt, blei- und manganfreie Trockner herzustellen. Für blei- und manganfreie Lacke und Firnisse werden seit längerer Zeit vielfach Kobaltsikkative verwendet, die sich durch eine besondere Trockenkraft auszeichnen.

Ein gutes Trockenmittel soll folgende Ansprüche erfüllen. Es muß 1. eine genügende Trockenkraft besitzen, es darf 2. Metallfarben nicht zum Eindicken bzw. Stocken bringen, und es darf 3. keinen Satz bilden. Lösungen von Trockenstoffen in Öl werden nach einigem Stehen häufig trübe, weshalb man sie zur Klärung in offenen Gefäßen absitzen lassen muß. Ein wesentlicher Niederschlag soll sich beim Auflösen eines Trockenmittels nicht bilden; auch dürfen nachträgliche Trübungen oder Ausscheidungen nicht oder nur in ganz geringem Maße stattfinden.

Eigenschaften, Herstellungs- und Verwendungsarten der Trockenstoffe.

a) Bleiverbindungen: Bleiglätte, Mennige (Bd. **II**, 523), essigsaures (Bd. **IV**, 670), borsaures (Bd. **II**, 519), leinölsaures (Bd. **VII**, 305), holzölsaures, perillasaures, harzsaures (Bd. **II**, 522) und mangansaures Blei.

Die Hauptbestandteile der im Handel befindlichen sog. weißen Sikkativpulver sind borsaures Blei bzw. Mangan od. dgl., deren praktischer Wert mehr oder weniger zweifelhaft ist. Aus den angeführten Gründen wird heute an Stelle von Bleiglätte und Mennige leinölsaures Blei als Trockner verwendet, das nach 2 Methoden hergestellt wird.

Man erhitzt etwa 100 *kg* Leinöl mit etwa 10 bzw. 70 *kg* Bleiglätte bzw. Mennige oder Bleizucker so lange auf 250—300°, bis das Metall vollständig an die Leinölfettsäure gebunden ist. Oder man verseift das Leinöl mit Natronlauge und fällt aus der Seifenlösung das Linoleat durch Zusatz einer Bleisalzlösung. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und von anhaftendem Wasser befreit. Auf kaltem Wege wird leinölsaures Blei in der Weise hergestellt, daß man 120 *kg* Leinölfettsäure mit 10 *kg* gepulvertem, essigsaurem Blei vermengt und die Mischung gut durchschüttelt. Das Präparat muß frei von Harz sein und kommt in Form gelber, an der Luft sich dunkler färbender Stücke in den Handel.

Holzölsaures Blei wird nach H. A. GARDNER durch Fällen von verseiftem Holzöl mit essigsaurem Blei hergestellt (Journ. Franklin Inst. **171**, 55, Washington). Es kommt in Form lehmgelber, harzartiger, leicht zerreibbarer Stücke in den Handel und bewirkt in noch höherem Grade als Bleilinoleat ein hartes Trocknen der Lackschicht. Es soll dem leinölsauren Mangan nach Versuchen von M. BOTTLER und MEISTER an Trockenkraft nicht überlegen sein.

Perillasaures Blei kommt als gelbe Paste in den Handel und löst sich bei 240° zu 1,5% in Leinöl.

Harzsaures Blei wird erhalten, wenn man Kolophonium bis zur Dünnflüssigkeit schmilzt und dann unter ständigem Umrühren die notwendige Menge feingemahlener Bleiglätte in kleinen Mengen zusetzt. Um gefälltes, harzsaures Blei zu erhalten, erhitzt man 20 *kg* Kolophonium mit etwa 32 *l* Wasser und 3 *kg* Ätznatron in einem Kessel bis zur völligen Verseifung des Harzes. Zu gleicher Zeit werden 20 *kg* essigsaures Blei in etwa 84 *l* kochendem Wasser aufgelöst. Unter beständigem Umrühren gießt man die Bleiacetatlösung in die Harzseifenlösung, die eine Temperatur von etwa 50–60° haben soll. Das ausgeschiedene harzsaure Blei wird sorgfältig mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Es löst sich in erwärmtem Leinöl auf und ist auch in Terpentinöl löslich. Zur Erhöhung der Trockenfähigkeit und zur Aufhellung des Lackes schlägt F. WILHELMI, Taucha-Leipzig, vor, den mit geschmolzenem harzsauren Blei hergestellten Lacken leinölsaures Kobalt oder auch Koresin (harzsaures Kobalt, vgl. später) zuzusetzen. (Aus den mit Bleiverbindungen hergestellten Firnissen scheiden sich unter der Einwirkung von Licht und Luft häufig palmitinsaure bzw. stearinsaure Salze aus, wodurch die Firnisse zwar heller werden, aber auch an Trockenkraft einbüßen.) Zur Klärung muß man die mit Bleisalzen erzeugten Firnisse einige Zeit in offenen Gefäßen der Ruhe überlassen (*Farben Ztg.* **18**, Nr. 48).

b) Manganverbindungen spielen in der Lack- und Firnisindustrie eine hervorragende Rolle: Manganoxydhydrat, Braunstein (Mangansuperoxyd), kohlensaures, borsaures, essigsaures, leinölsaures, holzölsaures, perillasaures und harzsaures Mangan.

Manganoxydhydrat (Bd. **VII**, 472) ist als braunes bis schwarzes Pulver im Handel, das als Trockner möglichst frei von Kalk, Eisen und anderen Verunreinigungen sein muß. Es bildet das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Harzsikkativen.

Borsaures Manganoxydul (s. Bd. **II**, 558; **VII**, 470). Mangancarbonat (Bd. **VII**, 465), ein weißes Pulver, das zur Firnisherstellung auch benutzt wird, aber vor allem als Sikkativpulver in der Farbenindustrie Verwendung findet. Manganacetat (Bd. **IV**, 677) eignet sich zur Herstellung heller Firnisse, die allerdings verhältnismäßig langsam, in etwa 15 h, trocknen. $1^1/_2$% davon werden in Leinöl von 180° aufgelöst; aber auch schon ein Zusatz von 1% wirkt firnisbildend.

Leinölsaures Mangan, dessen Darstellung Bd. **VII**, 471, beschrieben ist, ist in Form gelber, an der Luft sich dunkel färbender Stücke im Handel; es muß frei von Blei und Harz sein und wird zur Herstellung von Blech- und Ofenlacken, von Waterproof-Firnis sowie von Druckfirnissen u. dgl. verwendet.

Holzölsaures Mangan gibt sehr hart trocknende Öllacke.

Perillasaures Mangan bildet eine gelbweiße Paste, die sich infolge von Oxydation an der Luft rasch schwarzbraun färbt. Das Präparat wird zur Herstellung rasch trocknender Buchdruckfirnisse verwendet.

Harzsaures Mangan (Bd. **VII**, 474) kommt im geschmolzenen Zustande in Form dunkelbrauner, durchsichtiger Stücke und als niedergeschlagenes Präparat in Form eines feinen, weißen Pulvers in den Handel. Geschmolzenes harzsaures Mangan verwendet man hauptsächlich zur Herstellung von Hartharz- und Kolophoniumlacken, während das niedergeschlagene harzsaure Mangan zur Herstellung heller, fast farbloser

Firnisse sowie fetter Lacke und auch in der Linoleumindustrie vielfach Verwendung findet.

c) Bleimanganverbindungen: harzsaures, leinölsaures Bleimangan sowie mangansaures Blei. Diese Präparate werden sowohl durch Schmelzen als auch durch Fällen (wie oben beschrieben) hergestellt. Zur Herstellung von geschmolzenem harzsauren Bleimangan wird in neuerer Zeit auch durch Fällung hergestelltes mangansaures Blei verwendet. Geschmolzenes harzsaures Bleimangan kommt in Form brauner, glänzender, durchsichtiger Stücke in den Handel, während das niedergeschlagene Präparat ein feines, gelblichweißes Pulver darstellt. Rekordtrockner ist harzsaures Blei-Mangan-Kobalt (F. WILHELMI, Taucha-Leipzig), von dem 5% als Zusatz zu Fußbodenlack genügen, um letzteren in etwa 5h hart auftrocknen zu lassen. Für bessere Sorten hat sich die Verwendung von 2% leinölsaurem Blei in Verbindung mit $^1/_2$% leinölsaurem Kobalt gut bewährt. MEISTER hat festgestellt, daß die Resinate von Blei und Zink zusammen ähnlich wirken wie Blei-Mangan-Resinat. Dies ist deshalb beachtenswert, weil Mangantrockner wegen ihres Nachdunkelns nicht überall Verwendung finden können. Über die Wirkung von Sikkativen auf Leinöl, Holzöl u. dgl. vgl. Firnis, Bd. **V**, 373.

d) Kobaltverbindungen: essigsaures, leinölsaures, holzölsaures, perillasaures und harzsaures Kobalt. Wie bereits bemerkt, besitzen die Kobaltsikkative eine außerordentliche Trockenkraft, die zum Teil den Bleimanganverbindungen überlegen ist. Nach eingehenden Versuchen von M. TOCH sind die Kobalttrockner befähigt, halbtrocknenden Ölen gleiches Trockenvermögen zu verleihen, wie es das Leinöl besitzt. Die Ursache der Entfärbung der Öle und Lacke durch Verwendung von Kobaltsikkativen wird nicht nur auf eine Oxydationswirkung des Kobalts, sondern auch auf optische Wirkungen zurückgeführt.

Essigsaures Kobalt (Bd. **IV**, 675) ist als rotes Krystallpulver im Handel; ein Zusatz von 0,3% zu rohem Leinöl wirkt firnisbildend. Leinölsaures Kobalt bildet gewöhnlich eine weiche, etwas klebende, braunrote Masse. Die Handelsmarke „Spezial" (F. WILHELMI, Taucha-Leipzig) eignet sich für besonders helle Produkte und wird für scharf trocknende Standöle und Weißlacke (aus Zinkweiß und Standöl) gern benutzt. Holzölsaures Kobalt soll nach M. TOCH von guter Trockenkraft sein. Perillasaures Kobalt bildet eine dunkel-schwarzbraune Masse. Harzsaures Kobalt kommt als niedergeschlagenes oder geschmolzenes Produkt in den Handel. Erstgenannte Qualität wird als Sikkativpulver verwendet. Koresin mit 1,6% *Co* ist ein hellrotes Kobaltresinat, das F. WILHELMI, Taucha-Leipzig, für besonders helle Dekorationslacke in den Handel bringt. Es wird bei einer 130° nicht übersteigenden Temperatur in Leinöl gelöst. Blei- und manganfreie Kobaltsikkative werden für die Herstellung der zur Fabrikation heller Wachstuche dienenden Firnisse verwendet. Diese haben den Vorzug, reinweiße Farben nicht zu verändern und sehr hart und klebfrei aufzutrocknen, ohne nachzugilben oder nachzuröten.

e) Zinkverbindungen sind von so geringer Trockenkraft, daß sie als eigentliche Trockenstoffe nicht in Betracht kommen. Es sind zu erwähnen: Zinkoxyd, schwefelsaures und harzsaures Zink. Zinkoxyd dient in Mischung mit borsaurem Manganoxydul zur Herstellung weißer Sikkativpulver (vgl. später). Schwefelsaures Zink wird in Verbindung mit Bleiglätte als Trockenmittel verwendet. In der Praxis findet das harzsaure Zink in der niedergeschlagenen Form vor allem da Verwendung, wo es sich um die Herstellung von blei- und manganfreien Firnissen handelt. Ferner dient dieses Präparat zur Herstellung von Hartharzlacken, zum Härten von Kolophonium, zum Neutralisieren von Kopalen sowie auch zur Bereitung farbloser, flüssiger Sikkative.

f) Calciumverbindungen spielen für die Lack- und Firnisfabrikation als Trockenmittel keine Rolle, werden aber zum Teil in der Farbenindustrie verwendet. Marmorkalk und harzsaures Calcium dienen zum Härten von Harz (Bd. **VI**, 128).

g) Magnesiumverbindungen: harzsaures Magnesium (Bd. **VI**, 130) spielt im geschmolzenen bzw. gefällten Zustande als Sikkativ keine Rolle; man benutzt es als Härte-, Neutralisations- und Klärmittel für fette Lacke.

h) Tonerdeverbindungen: leinölsaures, palmitinsaures, stearinsaures und harzsaures Aluminium. Sie finden in den letzten Jahren eine ausgedehnte Verwendung zur Herstellung der Hartmattlacke (*Farben Ztg.* **34**, 326 [1928]). Erstgenanntes Präparat kommt in Form gelber, gummiartiger Stücke in den Handel und wird zur Herstellung matter Lacke sowie zum Wasserdichtmachen von Geweben u. dgl. verwendet. Palmitinsaures Aluminium ist ein weißes Pulver, das ebenfalls als Mattierungsmittel Anwendung findet. Harzsaures Aluminium zersetzt sich in Lösung verhältnismäßig rasch (unter Ausscheidung von Tonerdehydrat), welche Eigenschaft man praktisch benutzt, um aus diesem Resinat in Verbindung mit Manilakopallacken Hartmattlacke herzustellen.

i) Kupferverbindungen finden als harzsaures und leinölsaures Kupfer in Mischung mit anderen harzsauren Salzen Verwendung zur Herstellung von fäulniswidrigen Anstrichmassen, Schiffsbodenfarben u. dgl.

Sikkativextrakte, flüssige Sikkative, Sikkativpulver.

Sikkativextrakte sind *konz.* Lösungen von gefällten oder geschmolzenen Metalloleaten bzw. -resinaten in Terpentinöl bzw. Terpentinölersatz. Sie werden auch erhalten durch Zusammenschmelzen des Trockenmittels mit Leinöl. Ferner sind Sikkativextrakte in fester Form, meist harzähnlich aussehende Stücke, im Handel. Sie lassen sich durch Auflösen in Terpentinöl, Terpentinölersatz oder auch in Leinöl in flüssige Sikkative überführen. Diese Trockenpräparate führen je nach ihrem Verwendungszweck und aus anderen Gründen verschiedene Handels- und Phantasienamen.

Unter Sikkativ versteht man im allgemeinen (ohne nähere Bezeichnung) flüssiges Sikkativ, d. h. Lösungen von Leinölpflastern (Blei- bzw. Manganverbindungen in Terpentinöl bzw. Ersatz) (Ölsikkative), ferner auch Lösungen harzsaurer Metallverbindungen in diesen Lösungsmitteln, welche Trockenmittel dann als Harzsikkative angesprochen werden. Als Beispiele für Ölsikkative gibt SEELIGMANN-ZIEKE (1930, 529) folgende 3 Vorschriften an:

Blei-Mangan-Ölsikkativ: 25 Tl. Lackleinöl, 20 Tl. Bleimanganlinoleat, 10 Tl. Tetralin, 45 Tl. Solventnaphtha I; Blei-Mangan-Kobalt-Ölsikkativ: 13 Tl. Bleilinoleat, 10 Tl. Manganlinoleat, 2 Tl. Kobaltresinat, 10 Tl. Terpentinöl, 65 Tl. Solventnaphtha I; Blei-Ölsikkativ: 30 Tl. Leinölsäure, 12 Tl. Bleiglätte, 29 Tl. Tetralin, 29 Tl. Krystallöl.

Von Harzsikkativen führt SEELIGMANN-ZIEKE (1930, 531) folgende Vorschriften an, die aber nicht unbedingt als Richtlinie für die Herstellung dieser Trockner dienen sollen:

Mangan-Harzsikkativ: 55 Tl. Kolophonium, 0,5 Tl. Kalkhydrat, 1,5 Tl. Manganoxydhydrat, 5 Tl. Lackleinöl, 38 Tl. Sangajol oder Krystallöl; Blei-Mangan-Harzsikkativ: 50 Tl. Kolophonium, 2 Tl. Kalkhydrat, 1 Tl. Zinkoxyd, 0,5 Tl. Bleiglätte, 0,2 Tl. Manganoxydhydrat, 10 Tl. Lackleinöl, 36,3 Tl. Krystallöl oder Sangajol.

Terebine oder Japantrockner sind eine Abart der Harzsikkative, die als schnell- und harttrocknende Grundierungsmittel verwendet werden. Zu ihrer Herstellung werden anstatt Resinate in der Regel kopalsaure Metalloxyde verwendet. Sie stehen ihrer Zusammensetzung nach zwischen flüssigen Sikkativen und normalen Lacken.

Bei der Auflösung von Metalloxyden in Harzen sind so hohe Temperaturen erforderlich, daß nur mehr oder weniger dunkelgefärbte Produkte entstehen. Zur Herstellung möglichst heller Harzsikkative wird das terpentinreichere französische Harz dem amerikanischen vorgezogen. Ein einwandfreies Harzsikkativ darf keine ungebundenen Harzsäuren enthalten. Harzsikkative trocknen etwa in der halben Zeit als Ölsikkative. Sie sollen Nachkleben in bedeutend geringerem Maße als diese zeigen.

Trockenöle bzw. Harttrockenöle sind Holzölpräparate, die meistens Blei-Mangan-, häufig auch Kalkverbindungen enthalten und sich als gute Trockenmittel für Fußbodenlack, Fußbodenöle u. dgl. bestens eingebürgert haben. Ein Zusatz von etwa 4% genügt, um ein auf 120–140° erhitztes Leinöl in Firnis zu verwandeln.

Sikkativpulver. Durch Vermischen von Trockenmitteln mit Farben wird die meist mäßige Trockenkraft der letzteren erhöht. Von Bleiverbindungen eignen sich vor allem borsaures, harzsaures und leinölsaures Blei. Aber auch Mangan-, Zink- und andere Metallverbindungen werden zu demselben Zweck verwendet. Sie werden Sikkativpulver genannt und spielen in der Farbenindustrie eine gewisse Rolle. Die im Handel befindlichen „weißen Sikkativpulver" enthalten in vielen Fällen neben borsaurem Mangan auch borsaures Blei. Man benutzt sie für trockene oder angeriebene weiße Farben, vor allem für Bleiweißersatzmittel.

Als Soligen-Trockner befinden sich seit einiger Zeit Sikkative im Handel, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach naphthensaure Kobalt-, Blei- und Manganverbindungen sind (s. Bd. **VII**, 857). Ihr wirksamer Metallgehalt soll ganz wesentlich sein. Zur Zeit aber gehen die Meinungen über die Qualität der „Soligene" noch so weit auseinander, daß ein endgültiges abschließendes Urteil über sie nicht gefällt werden kann. Vgl. auch *Farben Ztg.* **1928**, 958; **1929**, 1609; *Chem.-Ztg.* **1928**, 859; **1929**, 299, 622.

Über Untersuchung und Analyse der Sikkative vgl. SEELIGMANN-ZIEKE 1930, 818.

Literatur: K. H. BAUER, Die trocknenden Öle. Stuttgart 1928. – M. BOTTLER, Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie. Halle a. d. S. 1915. – A. EIBNER, Das Öltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen. Berlin 1931. – Derselbe, Über Fette, Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben. München 1922. – W. FAHRION, Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin 1911. – R. S. MORRELL und H. R. WOOD, The Chemistry of Drying Oils. London 1925. – SEELIGMANN-ZIEKE, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie. Berlin 1930. – Zeitschriften: Farben-Zeitung. Berlin. – Farbe und Lack. Hannover. – Farben-Chemiker. Berlin. – Kunststoffe. München. – *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze.* Hamburg. – Journ. Franklin. Inst. Washington. – Oil and Colour Trades-Journ. London. – Paint Oil and Drug Review. Chicago. *Fritz Zimmer.*

Silacid (DR. LAVES, Hannover), 0,2%ige kolloidale Kieselsäure und 2,5% Casein in Ampullen zur intramuskulären Injektion bei Gelenkerkrankungen (unspezifische Reiztherapie).

Silargel (*Heyden*), feinst verteilte kolloidale Kieselsäure mit Chlorsilber in fester kolloidaler Lösung. Pulver, unlöslich in Wasser, mit 0,5% Silber. Bakterien werden adsorbiert und abgetötet. Zur Trockenbehandlung von Wunden. *Dohrn.*

Silber, *Ag*, Atomgewicht 107,88, ist im festen Zustande das weißeste Metall, besitzt einen vollkommenen Metallglanz und ist außerordentlich streck- und dehnbar. Es läßt sich in Blättchen von 0,00025 *mm* Dicke überführen; 0,1 *g* Silber liefert einen 180 *m* langen Draht. Die Härte des Silbers beträgt 2,5–3 nach der MOHSschen Skala und die absolute Härte 91. Die Festigkeit des Silbers gegen Zug ist für gezogenes Silber 29 kg/mm^2, für angelassenes Silber 16. Die absolute Festigkeit für 1 cm^2 Querschnitt ist für gegossenes Silber 750, für gewalztes oder gezogenes Silber im gewöhnlichen Zustande 1900, in harten Drähten 3500 *kg*. Je nach den Walzgraden zeigt hartes Feinsilber Dehnungszahlen von rund 3–45%; Drähte haben eine Dehnung von 15–30%. Das *spez. Gew.* des gegossenen Silbers beträgt 10,514, das des gepreßten Silbers 10,619; nach KAHLBAUM, ROTH und SIEDER ist D_4^{20} des im Vakuum destillierten Silbers 10,4923, des auf 10 000 *Atm.* gepreßten Silbers 10,5034; das *spez. Gew.* des flüssigen Silbers beträgt 9,51. Schon MATTHIESEN wies darauf hin, daß es unmöglich sei, konstante Werte für die Dichte des Silbers zu erhalten; als Ursache hierfür ist nach KAHLBAUM und STURM wohl die Fähigkeit des Silbers, Gase zu absorbieren, anzusehen. Die relative Leitfähigkeit des Silbers für Wärme wird zu 100 angenommen; die absolute Wärmeleitfähigkeit ist bei 0° 1,0960, bei 10–97° 0,9628. Die spezifische Wärme ist nach

BUNSEN 0,0559, nach REGNAULT 0,057. Die Schmelzwärme für 1 *kg* Silber beträgt 24,7 *Kcal.*, für das *g*-Atom 2,7 *Kcal.* Das Silber hat von allen Metallen das größte Leitvermögen für Elektrizität. Setzt man es gleich 100, so sind die Werte für Gold 73 und für Kupfer 72—77. Der spezifische elektrische Widerstand des Silbers ist bei 14° 1,609. Nach L. WEILLER bietet ein reiner Silberdraht von 1 *mm* Durchmesser und 1 *km* Länge bei 0° einen Widerstand von 19,37 Ohm.

Das Silber schmilzt nach HOLBORN und DAY unter Ausschluß der Luft bei 961,5° und bei Anwesenheit von Luft bei 955,0°, nach WARBURG (*B.* **1916**, 476) bei 960,5°. Der Siedepunkt des Silbers liegt nach v. WARTENBERG bei 2050—2100°, nach H. C. GREENWOOD (*Chem. Ztrlbl.* **1909**, II, 1199) bei 1955°. Beim Erhitzen des Silbers im Vakuum ist die Dampfbildung schon bei 680° erkennbar; bei weiterem Erhitzen im Vakuum tritt bei 1360° die Erscheinung des Siedens ein. Der Dampfdruck des Silbers beträgt nach den Berechnungen von RICHARDS bei:

729°	0,0002 *mm*	Quecksilber	1096°	0,285 *mm*	Quecksilber	1316°	4,38 *mm*	Quecksilber
986°	0,050 „	„	1206°	1,24 „	„	1427°	14,84 „	„

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß Gase, die über noch nicht geschmolzenes Metall strömen, schon Gewichtsverluste an Metall durch Verflüchtigung bewirken. Auf diese Weise erklären sich auch die Silberverluste bei der trockenen Silberbestimmung durch Kupelation. Aus dem gleichen Grunde hat man auch im Schmelzbetrieb überall mit nicht unerheblichen Verlusten an Silber zu rechnen. Das Silber krystallisiert kubisch hexakisoktaedrisch. Das galvanisch oder durch Metalle aus Lösungen abgeschiedene Silber erscheint häufig als schwarzes oder graues Pulver, das aus einem Haufwerk von feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Sehr formenreiche Krystalle bilden sich bei der Elektrolyse. In der Natur findet sich das Silber meist in verzerrten Krystallen als Draht und haarförmige Masse, selten in wohlausgebildeten Krystallen.

Beim Schmelzen an der Luft oder unter Salpeter hat das Silber die Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen, u. zw., wie schon LUCAS 1815 beobachtet hat, das 22fache seines Volumens. Beim Erkalten des Silbers entweicht der Sauerstoff wieder, treibt, wenn die Oberfläche etwas erstarrt ist, diese in die Höhe und entweicht schließlich durch sie hindurch so lebhaft, daß er einen Teil der noch flüssigen inneren Masse in Form von Kugeln und Auswüchsen umherschleudert. Man nennt diese Erscheinung das Spratzen des Silbers. Sie tritt nur bei reinem Silber ein. Schon durch verhältnismäßig geringe Beimengungen von Kupfer, Wismut und Zink wird dem Silber diese Eigenschaft genommen. Das Spratzen des reinen Silbers läßt sich durch Luftabschluß oder durch eine Decke von Kohlenstaub, Kochsalz, Pottasche und anderen nicht oxydierend wirkenden Körpern verhindern. Nach A. SIEVERTS und J. HAGENACKER lösen 10 *g* Silber bei 760 *mm* Sauerstoffdruck: bei 923° 0,57, bei 973° 21,35, bei 1024° 20,56, bei 1075° 19,39, und bei 1125° 18,49 cm^3 Sauerstoff, d. h. beim *Schmelzp.* des Silbers zeigt die Kurve der Sauerstoffabsorption einen steilen Anstieg, um dann wieder allmählich abzunehmen. Dagegen wurde von den Genannten festgestellt, daß weder Stickstoff noch Wasserstoff von festem oder geschmolzenem Silber merklich absorbiert werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur greift Sauerstoff das Silber auch in Gegenwart von Wasser nicht an. Unter gewöhnlichem Druck wird das Silber auch bei erhöhter Temperatur nicht oxydiert; Silberoxyd hat schon bei 300° einen Sauerstoffdruck von etwa 20 *Atm.*, spaltet also den Sauerstoff sofort ab. Dagegen fand H. LE CHATELIER, daß unter einem Druck von mehr als 15 *Atm.* bei 300° deutliche Oxydation eintritt. Von ätzenden Alkalien wird Silber nur sehr wenig angegriffen. Durch Salpetersäure wird es leicht aufgelöst. Nach TAMMANN wird einer Gold-Silber-Legierung unter 52% *Au* das Silber durch Salpetersäure quantitativ entzogen; aus einer *Ag-Au*-Legierung mit mehr als 64% *Au* ist dagegen durch Salpetersäure überhaupt

kein Silber mehr herauslösbar. Auch starke Schwefelsäure löst, besonders in der Wärme, Silber auf, wobei Silbersulfat und schweflige Säure entstehen. Nach C. LEA ist feinverteiltes Silber auch in Schwefelsäure (1 : 5) löslich. Dies gilt jedoch nach HENDRIXSON nur für Schwefelsäure, welche Sauerstoff gelöst enthält. Salzsäure in wässeriger Lösung greift Silber nur oberflächlich an, während organische Säuren es überhaupt nicht auflösen. Silber ist ebenso wie Gold in Cyankaliumlösung löslich. Schwefelwasserstoff greift Silber schon bei gewöhnlicher Temparatur an und führt es oberflächlich unter Schwärzung in Silbersulfid über. Das Silber verbindet sich mit Chlor zu Silberchlorid. Ebenso wird es durch gewisse Chloride, wie $CuCl_2$, Fe_2Cl_6, $HgCl_2$, in Chlorsilber verwandelt. Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel geht es in Schwefelsilber über.

Das Silber legiert sich leicht mit den meisten Metallen, dagegen mit Eisen und Kobalt gar nicht, mit Nickel nur schwierig; mit Quecksilber bildet Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel leichter aber in der Wärme, Amalgame (Bd. **VIII**, 619).

Geschichtliches. Das Silber gehört zu den am frühesten bekanntgewordenen Metallen. So finden wir es in der Bibel vor dem Jahre 2000 v. Chr. erwähnt. Silber floß dem Volke Israel durch die glücklichen Kriegszüge DAVIDS in solchen Mengen zu, daß es in den Tagen des Königs SALOMO „für nichts" geachtet wurde. Die Phönizier, die lange vor 2000 v. Chr. das Land Kanaan bewohnten, betrieben Kupfergruben in Cypern und auf Euböa und Goldwäschereien auf Thasos; ihr hauptsächlichster Reichtum stammt aber aus dem Silberhandel mit Spanien, der große Mengen Silber nach Asien brachte. Hier strömten in den Hauptstädten der Reiche ungeheure Silbermengen zusammen. In den Heldengesängen des HOMER findet man das Silber öfters erwähnt. Der Blei- und Silberbergbau zu Laurion, der schon vor SOLONS Zeiten im Gange war, lieferte den Athenern einen sehr großen Ertrag: er betrug um 500 v. Chr. rund 2,0–2,5 Million. Mark. Dieser Silberbergbau entwickelte sich bis zum 4. Jahrhundert immer weiter, ging dann aber wieder zurück und kam 102 v. Chr. zum Erliegen. In Italien trieben zwar die Etrusker schon im 9. bis 10. Jahrhundert v. Chr. lebhaften Bergbau; aber das Silber war bei ihnen und bei den Römern bis zur Zeit der punischen Kriege selten. Der gewaltige Silberreichtum der Römer stammte zum größten Teile aus Spanien, wo sie die von den Phöniziern und später von den Karthagern betriebenen Silbergruben im großen Maßstabe ausbeuteten. Aber auch an anderen Orten ihres weiten Reiches gewannen die Römer Silber, so in den Karpathen, in Dacien, bei Call und Commern in der Eifel u. s. w.

Die alten Germanen kannten zwar das Silber, waren aber arm daran. TACITUS kannte nur ein einziges Silberbergwerk in Deutschland, das nur sehr wenig abwarf. Ein bedeutender Silberbergbau entstand erst später bei Markirch im Elsaß, dessen größte Blüte aber erst in das 16. Jahrhundert fällt. Im Jahre 968 begann man die Erzlagerstätten des Rammelsberges bei Goslar am Harz abzubauen. Die Grube kam aber bald wieder durch Pest und Hungersnot zum Erliegen. Zwischen 1110 und 1120 wurde dieser Silberbergbau wieder aufgenommen, und er lieferte dann solche Erträge, daß ein großer Teil des Silbers, welches um jene Zeit in Europa im Umlauf war, vom Rammelsberge stammte. 1340 stürzten die Gruben zusammen. Erst 1430 wurde der Abbau des Silbervorkommens durch die freie Reichsstadt Goslar wieder in Angriff genommen. Der Abbau der Silbererzadern des Gangbezirkes von St. Andreasberg im Harz wird zuerst 1487 erwähnt. Die Glanzzeit des Andreasberger Bergbaues fällt in die Jahre 1565–1570; darauf folgte ein längerer Stillstand; seit 1646 war aber dieser Silberbergbau bis 1911 wieder ununterbrochen im Gange, in welchem Jahre er schließlich endgültig aufgegeben wurde.

Von größter Bedeutung ist das Vorkommen und die Ausnutzung der Silbererze Sachsens, besonders in der Gegend von Freiberg, geworden. In Sachsen soll der Bergbau bei Mittweida und Frankenberg 922–930 rege geworden sein; der Bergbau bei Siebenlehn entstand 970, der bei Freiberg um 1163; der Bergbau bei Schneeberg begann 1471; die Gruben von Annaberg wurden 1496 eröffnet. Ende des 14. Jahrhunderts verfiel zunächst der Freiberger Bergbau; aber zur Reformationszeit blühte er wieder auf. Die Höchstproduktion an Silber erreichte Freiberg im Jahre 1884 mit 35057 *kg* Silber. Von da erfolgte wegen der andauernden Entwertung des Silbers ein ständiger Rückgang, der im Jahre 1913 zur gänzlichen Einstellung des Bergbaues führte. Man schätzt die durch den Freiberger Bergbau seit 1163 bis jetzt ausgebrachte Silbermenge auf 5 400 000 *kg* im Werte von über 90 Million. Mark. In Böhmen wurde schon im 8. Jahrhundert Bergbau auf Silber betrieben; der Bergbau zu Přibram wurde 753, zu Mies 1131, zu Kuttenberg 1240 eröffnet. In Ungarn wanderten deutsche Bergleute ein und brachten im 12. Jahrhundert den Bergbau zu Schemnitz und Kremnitz zur Blüte; sie gründeten dann im 14. Jahrhundert Neusohl und im 15. Jahrhundert Schmöllnitz und Kapnikbanya. In Mähren soll der Bergbau von Iglau der älteste sein. Auch in Tirol und Steiermark entstanden Silberbergwerke, die im Mittelalter von Bedeutung waren. Weniger bedeutend war der Silberbergbau in Schlesien bei Beuthen (1229) und Tarnowitz (1519) und der im Schwarzwalde. In Schweden waren die Gruben von Sala schon im 8. Jahrhundert im Betrieb. Der Silberbergbau von Kongsberg in Norwegen wurde 1623 durch deutsche Bergleute eröffnet. Im Ural begann der Silberbergbau erst 1814, im Altai 1743.

Im Jahre 1522 kam das erste Silber aus Mexiko nach Europa, nachdem die Spanier Mexiko besetzt hatten. Die nun entstehende gewaltige Einfuhr von Silber aus Mexiko und Südamerika war von wesentlichem Einfluß auf den europäischen Silberbergbau. Die Weltproduktion an Silber stieg

innerhalb von 50 Jahren auf das Zehnfache. Eine Reihe von Silbervorkommen wurde in Mexiko entdeckt; 1540 wurden die Gruben von Zacatecas, einige Jahre später von Durango, 1548 von Guanaxuato eröffnet. Die 1557 durch BARTOLOMÉ DE MEDINA erfolgte Einführung des Amalgamationsverfahrens für die Gewinnung des Silbers hob die Produktion Amerikas an Silber ganz gewaltig, da der größte Teil seiner Silberdistrikte aus Mangel an Brennmaterial die Erze nicht verschmelzen konnte. Große Mengen an Silber wurden auch in Südamerika gewonnen. Das Silbervorkommen von Potosi in Bolivien wurde 1545 entdeckt; 1571 wurde in Bolivien und Peru die Amalgamation eingeführt; Chile lieferte von 1720 an große Silbermengen. Die Silberproduktion der Vereinigten Staaten beginnt erst 1859, u. zw. infolge der Entdeckung des Comstock Lode in Nevada. Die Menge Silber, die sie auf den Markt brachten, stieg sehr rasch, und in den Siebzigerjahren überholte die Silbererzeugung der Vereinigten Staaten diejenige Mexikos. Die Vereinigten Staaten sind heute der größte Silberproduzent der Erde. Seit 1885 liefert auch Neu-Südwales Silber aus den Broken-Hill-Gruben, u. zw. ist die Produktion derartig groß, daß Australien zeitweise als Silberproduzent an dritter Stelle steht.

Vorkommen. Von den Mineralien, welche zur Gewinnung des Silbers dienen, sind als Silbererze im engeren Sinne folgende zu nennen:

		Härte	*Spez. Gew.*	Krystallsystem	Gehalt an *Ag* %
Silber, gediegen	Ag	2,5–3	10–12	regulär	72–100
Silberglanz, Schwefelsilber	Ag_2S	2–2,5	7,2–7,4	„	87,1
Diskrasit, Antimonsilber	Ag_2Sb	3,5	9,4–10	rhombisch	64,3–94,1
Pyrargyrit, Antimonsilberblende, Rotgültigerz, dunkles	Ag_3SbS_3	2,5	5,57	hexagonal	59,8
Proustit, Arsensilberblende, Rotgültigerz, lichtes	Ag_3AsS_3	2,5	5,57	„	65,5
Miargyrit, Silberantimonglanz	$AgSbS_2$	–	–	–	37,0
Melanglanz, Sprödglaserz, Stephanit, Schwarzgültigerz	Ag_5SbS_4	2–2,5	6,2–6,3	rhombisch	68,5
Polybasit, Eugenglanz	$(Ag, Cu)_9(As)S_6$	2–2,5	6–6,25	monoklin	64–72
Silberfahlerz, Antimonfahlerz, Weißgültigerz, dunkles	$4\,(Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)\,S, Sb_2S_3$	3–4	4,36–5,36	regulär	bis 32
Silberkupferglanz	$(Cu, Ag)_2S$	2,5–3	6,2–6,3	rhombisch	33,1
Chlorsilber, Silberhornerz	$AgCl$	1–1,5	5,5–5,6	regulär	75,2
Bromsilber	$AgBr$	1–2	5,8–6	„	57,4
Jodsilber	AgJ	1–1,5	5,7	hexagonal	bis 45,9

Ferner findet sich das Silber in vielen anderen Erzen, im Bleiglanz, in Kupfererzen, in Arsenkies, Eisenkies u. s. w., vereinzelt in Zinkblende. Der Bleiglanz enthält stets Silber, meist 0,01–0,03%, zuweilen bis 0,5%, selten über 1%. Für viele Gegenden ist der silberhaltige Bleiglanz das wichtigste Silbererz. Große Mengen Silber finden sich auch in den Kupfererzen und Schwefelkiesen. Diese geschwefelten Erze liefern für die hüttenmännische Gewinnung mehr Silber als die eigentlichen Silbererze.

Von den Silbererzen findet man Chlorsilber, Jodsilber, Bromsilber neben gediegenem Silber in der Oxydationszone der Lagerstätten, während die Fahlerze, Silberglanz, gediegen Silber, Antimon- und Arsensilber mit besonderer Vorliebe in der Zementationszone auftreten. In der primären Zone treten meist silberhaltiger Bleiglanz und silberhaltiger Schwefelkies auf; daneben können gediegen Silber, Silberglanz und Fahlerze primär, wenn auch seltener und in geringerer Menge, vorkommen.

Bestimmungsmethoden. Zur dokimastischen Bestimmung des Silbers bedient man sich meist des trockenen Weges, nur für silberreiche Legierungen vielfach des nassen Weges. Die Proben für die Bestimmung des Silbers in Substanzen, welche keine Legierungen sind, wie in Erzen, Hüttenprodukten u. s. w., sind in der Regel trockene Proben.

Die Silberproben auf trockenem Wege beruhen auf der Ansammlung des Silberinhalts des Erzes u. s. w. im Schmelzfluß in einem Bleikönig, einem sog. Werkblei, während die übrigen Bestandteile des zu untersuchenden Materials durch geeignete Zuschläge verschlackt werden, und der Trennung des Bleies und Silbers des erhaltenen Bleikönigs durch oxydierendes Schmelzen, durch das sog. Abtreiben, wobei das Blei oxydiert und entfernt wird, während das Silber metallisch zurückbleibt und zur Wägung gebracht werden kann. Bei dem ersten Teil der Probe, dem Verschmelzen des Materials, durch das man das Silber mit Hilfe von Blei aus dem Erz u. s. w. extrahiert, kann das Blei sowohl im metallischen als auch im oxydierten Zustand als Bleiglätte zugeschlagen werden. Das Blei bzw. das Bleioxyd zerlegt die Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen u. s. w. des Silbers, dieses freimachend und in sich aufnehmend:

$$Ag_2S + 2\,Pb = (Ag_2Pb) + PbS;\quad Ag_2S + 2\,PbO = 2\,(AgPb) + SO_2.$$

Je nach der Menge der Verunreinigungen muß bei diesem Schmelzen die Oxydationswirkung kleiner oder größer sein. Bei unreinen Materialien, namentlich bei Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen, wendet man die stärkere Oxydation durch den Sauerstoff der Luft an und gibt das Blei in Form von metallischem Blei zu; in diesem Fall muß die Probe in flachen Gefäßen, Scherben, ausgeführt werden, in denen es möglich ist, die Oxydation der Verunreinigungen durch die über die geschmolzene Masse hinwegstreichende Luft zu bewirken. Bei Erzen dagegen, bei denen die Oxydation durch Bleioxyd ausreicht, da das Silber metallisch oder an Salzbildner gebunden vorhanden ist, wendet man tiegelartige Gefäße, Tiegel, Tutten, an und schlägt Bleiglätte zu. Die erstere Silberbestimmungsmethode ist die sog. Ansiedeprobe oder Einträn keprobe, die letztere die sog. Tutten- oder Tiegelprobe. Über Einzelheiten s. KERL, SCHIFFNER (s. Literatur). Die kombinierte Blei- und Silberprobe, bei der man auf trockenem Wege den Blei- und Silberinhalt des zu untersuchenden Materials ohne Bleizuschlag als silberhaltigen Bleikönig erschmilzt und in dem König das Silber durch Abtreiben desselben bestimmt, ist im allgemeinen nicht mehr gebräuchlich, da sie zu niedrige Resultate liefert.

Die Silberproben auf nassem Wege kommen namentlich für silberreiche Legierungen, wie Brandsilber, Blicksilber, Feinsilber, und für die Münzlegierungen in Anwendung. Die benutzten Proben sind maßanalytisch, u. zw. sind die gebräuchlichsten Methoden die GAY-LUSSACsche Chlornatrium- und die VOLHARDsche Rhodanprobe. Diese Proben haben gegenüber dem trockenen Wege den Vorteil, daß sie genauer sind als dieser. Es lassen sich mit Hilfe dieser Proben die Silbergehalte der Legierungen bis auf 0,5‰, ja sogar bis auf 0,1‰ bestimmen.

Die Chlornatriumprobe von GAY-LUSSAC beruht auf der Ausfällung des Silbers als weißes Chlorsilber aus salpetersaurer Lösung durch Natriumchloridlösung von bekanntem Gehalt. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß ein geringer Zusatz von verdünnter Kochsalzlösung keine Trübung von Chlorsilber in der klaren Lösung erzeugt. Um eine Klärung der Chlorsilber enthaltenden Lösung zu erhalten, muß man die Lösung nach jedem Kochsalzzusatz in einer Schüttelflasche so lange schütteln, bis sich das Chlorsilber klar absetzt. Zur Titration verwendet man eine *n*-Natriumchloridlösung, von der 1 cm^3 angenähert 10 *mg* Silber ausfällt, und eine $^n/_{10}$-Kochsalzlösung, von der 1 cm^3 1 *mg* Silber entspricht. Den tatsächlichen Wirkungswert der Kochsalzlösung stellt man gegen eine bekannte Menge chemisch reinen Silbers fest. Die Einwaage der Legierung wählt man auf Grund der Vorprobe so, daß beim Titrieren auf jeden Fall mehr als 100 cm^3 der *n*-Kochsalzlösung verbraucht werden und dann das Ende der Titration noch mit einigen wenigen Zusätzen von $^n/_{10}$-Kochsalzlösung zu erreichen ist.

Die Rhodanprobe von VOLHARD beruht darauf, daß das Silber aus salpetersaurer Lösung durch Rhodankalium oder Rhodanammonium nach der Gleichung: $AgNO_3 + NH_4CNS = AgCNS + NH_4NO_3$ gefällt wird. Zur Erkennung des Endes der Reaktion der Ausfällung des Silbers bedient man sich des Zusatzes einer Lösung eines Eisenoxydsalzes als Indicator. Sobald alles Silber gefällt ist, bildet das Rhodanammonium mit dem Eisenoxydsalze Eisenrhodanid, das die zu titrierende Flüssigkeit rot färbt. Als Titerlösung verwendet man eine Lösung, von der 1 cm^3 10 *mg* Silber entspricht.

Die Scheidung des Goldes vom Silber. Da die bei der trockenen Probe erhaltenen Silberkörner stets auch den Goldgehalt des Erzes u. s. w. enthalten, so ist, um das Silber zu bestimmen, noch die Scheidung des *Au* von *Ag* vorzunehmen, die mit Salpetersäure ausgeführt wird. Das *Ag* wird bei dieser Scheidung jedoch nur dann vollständig herausgelöst, wenn auf 1 Tl. *Au* mindestens 1,75 Tl. *Ag* in der Legierung enthalten sind. Man bezeichnet diese Scheidung als die Scheidung nach dem Quart oder die Quartation, da man früher annahm, daß sich das *Ag* nur dann vollständig aus dem *Au* herauslösen lasse, wenn das Verhältnis *Ag* zu *Au* mindestens 3 : 1 sei. Ist das Verhältnis *Au* : *Ag* 1 : 1,75 bis 1 : 5, so bleibt das *Au* nach der Herauslösung des *Ag* noch kompakt; ist das Verhältnis $1 : > 5$, so zerfällt das *Au* nach der Scheidung zu Pulver. Man unterscheidet dementsprechend zwischen Röllchenprobe und Staubgoldprobe. Im ersten Fall, in welchem in der Legierung das angegebene Verhältnis von *Au* und *Ag* vorhanden sein muß, wird die Legierung zu einem Röllchen oder Löckchen ausgewalzt, das man zur Lösung des *Ag* mit Salpetersäure behandelt; das *Au* wird in der Röllchenform zur Wägung gebracht. Diese Methode ist naturgemäß genauer als die Staubgoldprobe, bei der das Gold beim Lösen der Legierung als Staub zurückbleibt. Man behandelt in beiden Fällen die Legierung in der Hitze einmal mit Salpetersäure von 1,2 *spez. Gew.*, dann 2mal mit solcher von 1,3 *spez. Gew.* und kocht schließlich 3mal in Wasser aus. Die Probe wird in Porzellanschälchen mit umgebördeltem Rand, sogenannten PLATTNERschen Schälchen, oder in gut geühlten Glaskolben ausgeführt. Beim Trocknen der Staubgoldprobe erhitzt man das Staubgold so stark, daß die Goldteilchen zusammensintern und dann eine zusammenhängende Masse bilden, die sich leicht auf das Wägeschälchen bringen läßt. Der Silberinhalt der eingewogenen Legierung wird gefunden als Gewichtsdifferenz zwischen dem Gewicht des *Ag-Au*-Korns und dem Gewicht des ausgewogenen Goldes. Um die Röllchenprobe ausführen zu

können, muß man die zu dem gewünschten Verhältnis von 1 : 1,75 bis 1 : 5 zwischen *Au* und *Ag* in der Legierung erforderliche Menge Silber zulegieren, sofern sie sich nicht schon von vornherein in der Legierung befindet, man muß quartieren. Über die Menge des nötigen Quartiersilbers s. KERL, SCHIFFNER. Ebenso muß man bei der Staubgoldprobe für die Scheidung *Ag* zuquartieren, wenn der Goldgehalt größer ist, als dem Verhältnis *Au* zu *Ag* 1 : 1,75 entspricht, weil sonst bei der Scheidung nicht alles *Ag* aus dem *Au* herausgelöst wird. In diesem Fall wird jedes Korn mit einer mindestens etwa 3mal so großen Menge des goldfreien reinen Silbers in ein kleines Bleiblech verpackt und auf einer Kapelle in der Muffel abgetrieben.

Ein Platingehalt der Legierung macht das *Au-Ag*-Korn nach dem Abtreiben oberflächlich krystallinisch, feinlöcherig und rauh. Viel *Pt* erzeugt flache, matte, rauhe Körner. Geringe Mengen *Pt* werden bei der *Au-Ag*-Scheidung beim Vorhandensein der 3fachen Menge *Ag* mit dem *Ag* gelöst; im andern Fall bleibt das *Pt* beim *Au* zurück. Man bestimmt das *Pt* in der Weise, daß man zuerst mit Schwefelsäure scheidet, wobei das Silber in Lösung geht, dann den *Au-Pt*-Rückstand mit *Ag* quartiert und die Legierung mit Salpetersäure scheidet, wobei das *Pt* in Lösung geht und das *Au* als Rückstand zurückbleibt. Am besten erfolgt die Trennung des *Au-Ag-Pt*-Kornes auf nassem Wege. Palladium geht bei der Scheidung in Lösung, wenn man die Legierung mit der 3fachen Menge Silber legiert. Ein Iridiumgehalt ist kenntlich an den schwarzen Flecken, die es auf dem *Au-Ag*-Korn nach dem Abtreiben erzeugt. Man löst dann das *Au* in Königswasser, wobei das Iridium ungelöst bleibt. Das *Au* fällt man aus der Lösung mit Eisenvitriol und bringt es zur Wägung.

Die Gewinnung des Silbers. Die Gewinnung des Silbers aus seinen Ausgangsmaterialien geschieht auf trockenem, nassem oder elektrometallurgischem Wege. Der trockene Weg der Silbergewinnung besteht entweder in einer Überführung des Silbers im Schmelzflusse in eine Blei-Silber-Legierung durch das sog. Verbleien der silberhaltigen Materialien oder in einer Ansammlung des Silbers in einem Kupferstein oder in einem Schwarzkupfer nach den Verfahren der trockenen Kupfergewinnung. Die Blei-Silber-Legierung bzw. Kupfer-Silber-Legierung wird auf trockenem, nassem oder elektrometallurgischem Wege in ihre beiden Bestandteile zerlegt. Bei Anwendung des nassen Weges führt man das Silber entweder mittels Quecksilbers in eine flüssige Silber-Quecksilber-Legierung oder mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel in wässerige Lösungen über, aus denen man dann das Silber mit verschiedenen Fällungsmitteln als Metall oder in Form chemischer Verbindungen abscheidet. Die Elektrolyse dient im wesentlichen zur Scheidung von silberhaltigen Legierungen, wie Kupfer-Silber-, Blei-Silber-, Zink-Silber- und Gold-Silber-Legierungen. Vielfach gehen diese Methoden ineinander über, indem man auf trockenem Wege Zwischenprodukte herstellt, die dann auf nassem Wege oder elektrometallurgisch weiterverarbeitet werden.

Der trockene Weg kann für alle Arten Silbererze angewendet werden, wenn bleiische Zuschläge oder kupferhaltige Erze vorhanden sind. Erze, welche sehr reich an Silber sind, wird man grundsätzlich auf trockenem Wege verarbeiten. Für Erze von geringem oder mittlerem Silbergehalt kann je nach ihren Gemengteilen, den Preisen der Brennstoffe und den lokalen Verhältnissen außer dem trockenen Wege auch der nasse Weg in Anwendung kommen. Sind die Silbererze frei von Blei und Kupfer, oder enthalten sie nur sehr geringe Mengen dieser Metalle, so hängt die Wahl des anzuwendenden Verfahrens von verschiedenen Faktoren ab. Man wird grundsätzlich dem nassen Wege den Vorzug geben, sofern Bleierze oder Kupfererze nicht in der Nähe vorhanden sind oder der Transport zu diesen zu kostspielig ist, und sofern sich das betreffende Erz für eines der nassen Verfahren eignet und nach diesem an Ort und Stelle mit Vorteil verarbeiten läßt. Diese wenigen Angaben zeigen, daß die Entscheidung darüber, welcher Weg einzuschlagen ist, nicht immer leicht ist und daß gegebenenfalls mehrere Wege gleich gut zu demselben Ziele führen.

I. Die Gewinnung des Silbers auf trockenem Wege durch Verbleien.

Dieser Weg beruht auf der Eigenschaft des metallischen Bleies, des Bleioxyds und des Bleisulfats, die Verbindungen des Silbers zu zerlegen und das ausgeschiedene Silber in einer Blei-Silber-Legierung, dem Werkblei, anzusammeln:

$$Ag_2S + x\,Pb = Ag_2Pb_{x-1} + PbS;\ Ag_2SO_4 + 3\,Pb = Ag_2Pb + 2\,PbO + SO_2;$$
$$Ag_2S + 2\,PbO = 2AgPb + SO_2;\ Ag_2S + PbSO_4 = Ag_2Pb + 2\,SO_2.$$

Das erhaltene Werkblei wird dann abgetrieben, d. h. einem oxydierenden Schmelzen unterworfen, bei dem das Silber mehr oder weniger rein als Metall zurückbleibt, während das Blei in Bleioxyd übergeführt wird.

Die Herstellung des Werkbleies.

Diese als Verbleien bezeichnete Arbeit kann je nach den Silbergehalten der Erze verschieden ausgeführt werden. Bei geringen Mengen Erz, die sehr reich an Silber sind, kann das Verbleien in Tiegeln zur Ausführung gelangen, wie dies zu Kongsberg geschah. Als Zuschläge gibt man außer dem Blei oder Bleioxyd noch Eisen und Borax. Der Prozeß ist natürlich sehr teuer. Billiger gestaltet sich das Verbleien reicher Erze durch das Eintränken in das Bleibad beim Abtreiben oder vereinzelt im Bleiraffinierofen.

Das Eintränken geschieht beim Abtreiben zu Anfang der Glättperiode, nachdem der Abstrich, die unreinen Oxyde, vom Bleibade entfernt und die erste Glätte gezogen ist. Man läßt einen Teil des Bleies sich zu Bleioxyd oxydieren, das dann zur Zerlegung der Silberverbindungen dient. Das Erz wird in Mengen von 30–50 *kg* auf das Metallbad geworfen, wobei die Temperatur des Bades durch scharfes Feuern gesteigert wird. Das auf dem Metallbade schwimmende Erz wird, falls es Arsen und Schwefel enthält, abgeröstet, und das in den Erzen enthaltene Silber wird durch das Bleioxyd aus seinen Verbindungen abgeschieden und vom Blei aufgenommen. Die auf der Oberfläche zurückbleibenden Teile des Erzes werden vom Bleioxyd verschlackt. Sobald die Schlacke hinreichend flüssig geworden ist, wird sie mit einem Streichholz abgezogen, und das Treiben nimmt seinen weiteren Verlauf. Das Eintränken von 30–40 *kg* Erz erfordert 30–45'. In Muldenhütten i. Sa. werden in dieser Weise silberreiche Erze verarbeitet; auch die Schwefelsilberniederschläge von der Thiosulfatlaugerei der Silbererze werden in solcher Weise zugute gemacht. Unter Umständen, namentlich bei Gegenwart von Sulfiden des Silbers neben solchen des Bleies, Kupfers u. a. in dem silberhaltigen Material, wird bei diesem Eintränken das Abtreiben zu sehr verzögert, so daß dann sich mehr das Eintränken schon beim Raffinieren des Bleies empfiehlt.

Das Verbleien von Erzen mit mittlerem und geringerem Silbergehalte geschieht durch Verschmelzen mit Bleierzen nach den verschiedenen Methoden der Bleigewinnung. Man erhält hierbei den Silbergehalt der Erze im Werkblei. Sind die Erze schwefel- und arsen- oder antimonhaltig, so werden sie bei nicht zu hohen Silbergehalten vor dem Verschmelzen abgeröstet; andernfalls werden die Erze beim Schmelzen der Bleierze direkt zugeschlagen. Im allgemeinen führt man dieses Verbleien in Schachtöfen und nur ausnahmsweise in Flammöfen durch. So werden auf den Blei-Silber-Hütten große Mengen silberhaltiger Erze verarbeitet, z. B. in Muldenhütten und Halsbrücke i. Sa. Silberarme Erze von erdiger oder kiesiger Beschaffenheit, die bei ihrer Verbleiung durch bleiische Zuschläge ein silberarmes Blei ergeben oder große Blei- und Silberverluste erfahren würden, hat man früher vor der Verbleiung der sog. Roharbeit, einem Verschmelzen mit Schwefelkies und Flußmittel, unterworfen, wobei sich die Erden verschlacken und das Silber in einem im wesentlichen aus Schwefeleisen bestehenden Rohstein ansammelt, der dann durch Verbleien entsilbert wird. Die silberhaltigen Rückstände von der Verarbeitung zinkhaltiger Erze auf Zink durch Destillieren werden verbleit, indem man sie nach erfolgtem Agglomerieren im DWIGHT-LLOYD-Apparate (s. Blei, Bd. II, 426) direkt bei der Bleierzverschmelzung zuschlägt.

Ebenso wie man Erze verbleit, kann man auch Hüttenerzeugnisse, wie silberhaltigen Stein, silberhaltige Speise u. s. w., durch Verbleien entsilbern, indem man sie, wenn sie reich sind, in ein Bleibad eintränkt oder, wenn ihr Silbergehalt nicht sehr groß ist, mit Bleierzen oder bleiischen Zuschlägen im Schachtofen verschmilzt. Das silberhaltige Schwarzkupfer der Kupferhütten wurde früher durch Blei nach einem besonderen Verfahren entsilbert. Es bestand darin, das silberhaltige Schwarzkupfer mit Blei durch ein sog. Frischen zusammenzuschmelzen, wobei man die sog. Frischstöcke in Form von Scheiben erhielt. Diese wurden unter Luftabschluß einem Seigerprozeß auf dem Seigerherde unterworfen. Durch Erhitzen der erstarrten Legierung bis zu einer bestimmten Temperatur legiert sich der größere Teil des Bleies mit Silber im flüssigen Zustande und trennt sich von dem Kupfer, das in Form der sog. Kienstöcke, einer aus etwa 3 Tl. Kupfer und 1 Tl. Blei bestehenden strengflüssigen Legierung; zurückbleibt. Diese Legierung wird einem weiteren Seigern bei Luftzutritt, dem „Darren", unterworfen, wobei der größte Teil des zurückgebliebenen Silbers in Verbindung mit Blei, Bleioxyd und Kupferoxydul ausschmilzt. Zu diesen Arbeiten kommt noch das Garmachen der gedarrten Legierung sowie die Verarbeitung der Zwischenprodukte. Das Verfahren ist durch andere Prozesse verdrängt worden, da es von bedeutenden Silber-, Blei- und Kupferverlusten begleitet und sehr zeitraubend ist sowie eine Menge Zwischenprodukte liefert, deren weitere Verarbeitung den Prozeß sehr in die Länge zieht.

Die Anreicherung des Silbers im Werkblei.

Bei dem Verbleien der Silbererze und dem Verschmelzen der silberhaltigen Bleierze erhält man ein silberhaltiges Werkblei, für das man die Trennung der beiden Metalle durch das sog. Abtreiben auszuführen hat; dieses besteht in einem oxydierenden Verschmelzen der Legierung, bei dem das Blei in Bleioxyd übergeführt wird, das vom Bade abgezogen wird, während das Silber als Metall zurückbleibt.

Dieser Prozeß erfordert ein treibwürdiges Blei, das ist ein Blei, dessen gewinnbarer Silbergehalt die Kosten des Abtreibens lohnt. Diese Grundbedingung hängt besonders von den lokalen Verhältnissen, von den Arbeitslöhnen und den Materialpreisen ab. Im allgemeinen hält man ein direktes Abtreiben eines Bleies mit weniger als 0,12% Silber unter heutigen Verhältnissen nicht für wirtschaftlich. Es empfiehlt sich daher, zuerst eine Anreicherung des Silbers in einem Teile des Bleies vorzunehmen, indem man das Blei in ein silberarmes Blei als direktes Handelsprodukt und eine an Silber reiche Legierung, die dem Treiben unterworfen werden kann, zerlegt. Würde man nicht so verfahren, so würde man sämtliches Blei durch den Treibprozeß in Bleiglätte überführen müssen, die man dann wieder auf Blei verfrischen müßte. Da die beim Treiben entstehende Glätte nicht silberarm ist, sondern namentlich während der letzten Periode größere Mengen Silber enthält, so fällt beim reduzierenden Verschmelzen ein silberhaltiges Blei, das von neuem abgetrieben werden muß. Es müßte also sämtliches Blei mehrfach den Treib- und Frischprozeß durchmachen, wobei natürlich nicht unerhebliche Verluste an Blei und Silber eintreten würden. Es lohnt sich aus diesem Grunde auch, treibwürdiges Blei dem Anreicherungsprozeß zu unterwerfen, da man so mit geringeren Metallverlusten arbeiten wird.

Dem Zwecke, das Silber nur in einem Teile des Bleies anzureichern und dabei den größeren Teil des Bleies als silberarmes handelsfähiges Produkt zu erhalten, dienen 2 Prozesse, der PATTINSONsche Krystallisationsprozeß und der PARKES-Prozeß oder die sog. Zinkentsilberung.

Die Zinkentsilberung liefert das Handelsblei in viel kürzerer Zeit und viel reiner als der PATTINSON-Prozeß; sie bringt das Silber und Blei vollständiger aus, gestattet eine höhere Anreicherung des Silbers im Blei und ist mit geringeren Kosten ausführbar. Man wird daher grundsätzlich zur Anreicherung des Silbers den Zinkentsilberungsprozeß anwenden und den PATTINSON-Prozeß nur noch an solchen Orten ausführen, wo die besonderen Verhältnisse eine Ausnahme bedingen. Ein solcher Fall ist das Vorhandensein von Wismut in den zu verarbeitenden Bleisorten. Das Wismut läßt sich nicht durch Seigern oder Raffinieren aus dem Blei entfernen, da es weder wie das Kupfer schwer schmelzbare Legierungen mit dem Blei bildet, noch wie Zinn, Arsen und Antimon durch Oxydation aus dem Blei zu entfernen ist, weil es schwerer oxydabel als das Blei ist. Das Wismut hat aber die Eigenschaft, beim PATTINSON-Prozeß sich verhältnismäßig rasch in dem silberreicheren Teil des Bleies anzusammeln, so daß das Werkblei mit der Abnahme des Silbergehalts bis zu einem gewissen Grade wismutfrei wird. Bei der Zinkentsilberung dagegen verbleibt das Wismut beim Armblei, geht also nicht mit dem Silber in das Reichblei, so daß wismuthaltige Bleisorten bei Anwendung des PARKES-Prozesses kein wismutfreies Blei für den Handel liefern. Wismuthaltige Werkbleie können daher auf trockenem Wege nur mit Hilfe des PATTINSON-Prozesses in einen silberreichen treibwürdigen Teil, der zugleich auch das Wismut enthält, und in ein silberarmes Handelsblei, das nur geringe und daher unschädliche Mengen Wismut enthält, geschieden werden. Das Wismut läßt sich aber auch auf elektrolytischem Wege aus dem Blei entfernen (s. Blei, Bd. **II**, 459).

Der PATTINSON-Prozeß, von H. L. PATTINSON zu Newcastle-upon-Tyne im Jahre 1833 erfunden, besteht im wesentlichen darin, das Werkblei in eisernen Kesseln einzuschmelzen und dann bis zu einer gewissen Temperatur abzukühlen, worauf im Bleibade eine reichliche Bildung von Bleikrystallen stattfindet, die bedeutend silberärmer als die Mutterlauge (das flüssig gebliebene Blei) sind. Trennt man beide Teile, Krystalle und Mutterlauge, und verfährt man mit diesen wieder, wie vorher angegeben, indem man wieder das eingeschmolzene silberhaltige Blei durch langsames Abkühlen in einen silberreichen flüssigen und einen silberarmen festen Teil scheidet, so erhält man noch silberärmere Krystalle und eine noch silberreichere Mutterlauge. Den Prozeß kann man so weit fortsetzen, daß man einerseits Krystalle

mit nur geringem, nicht gewinnbarem Silbergehalt und andererseits eine Mutterlauge erhält, die nahezu alles Silber enthält und treibwürdig geworden ist.

Der PATTINSON-Prozeß verlangt möglichst reine Bleie, da die Entsilberung umso rascher und vollständiger erfolgt, je reiner das vorgelaufene Blei ist. Verunreinigungen des Bleies, wie Kobalt, Nickel, Arsen und Antimon, erschweren die Bildung der Krystalle und veranlassen, daß die Mutterlauge an den Krystallen haften bleibt und die Trennung des silberarmen vom silberreichen Teile erschwert wird. Sollen daher unreine, größere Mengen Kupfer, Arsen, Antimon u. s. w. enthaltende Bleisorten pattinsoniert werden, so muß der größte Teil dieser Beimengungen vorher durch einen Raffinationsprozeß entfernt werden; größere Kupfermengen muß man überdies durch einen Seigerprozeß zur Abscheidung bringen (s. Blei, Bd. **II**, 452). Enthält das Blei nur eine unbedeutende Menge fremder Beimengungen, so genügt es, nach dem Einschmelzen des Bleies in dem PATTINSON-Kessel die auf der Oberfläche des Bades gebildete Oxydschicht abzuziehen. Da sich der Einschmelzprozeß vielfach wiederholt, erhält man schließlich ein sehr reines Armblei.

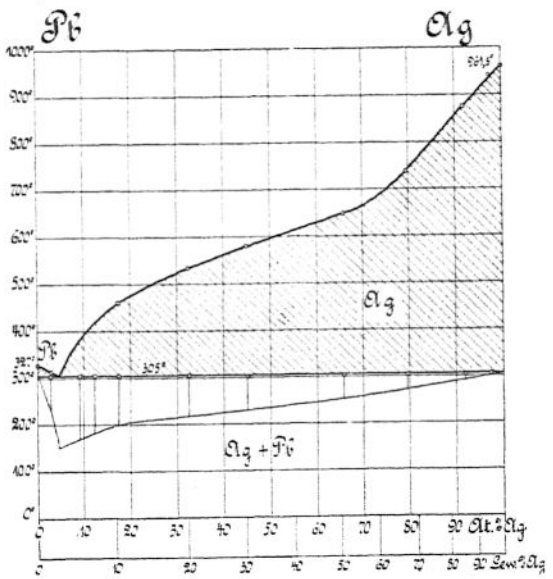


Abb. 231. Schmelzdiagramm, System Blei-Silber nach PETRENKO.

Die Trennung von Lauge und Krystallen kann man in der Weise ausführen, daß man die Krystalle aus der Mutterlauge heraushebt und diese dann ausschöpft — Aushebeverfahren — oder indem man die Mutterlauge von den Krystallen abzapft — Abzapfverfahren. Das Aushebeverfahren oder das gewöhnliche PATTINSON-Verfahren wird in der Regel nur mit Handarbeit betrieben, während beim Abzapfverfahren mechanische Rührvorrichtungen oder Wasserdampf angewendet werden.

Der Höchstgehalt an Silber in dem Reichblei, den man in der Praxis erreichen kann, liegt bei etwa 2—2,5%; mit Vorteil arbeitet man jedoch in der Praxis nur auf einen Maximalgehalt von 1,5—2,0% Silber. Mit der Entarmung der Krystalle an Silber geht man in der Praxis nicht unter 0,001% Silber herunter. Die Grenze des Silbergehalts, bis zu welcher Werkblei noch mit Vorteil dem PATTINSON-Prozeß unterworfen werden kann, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab; im allgemeinen nimmt man sie zu 0,009% Silber an.

Untersuchungen über das Schmelzdiagramm Blei und Silber, wie sie von K. FRIEDRICH ausgeführt worden sind, haben gezeigt, daß die dem PATTINSON zugrunde liegenden Tatsachen dem Schmelzdiagramm der Abb. 231 entsprechen. Das Diagramm besteht aus 2 Kurvenästen und einer eutektischen Linie, die bei 305° liegt. Der eutektische Punkt entspricht 2,5% Silber. Ein Blick auf dieses Schmelzdiagramm lehrt uns in voller Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung, daß die äußerste Grenze, bis zu welcher eine Trennung von Blei und Silber auf diesem Wege möglich ist, bei etwa 2,5% liegt. Das Temperaturintervall, innerhalb dessen sich der Prozeß abzuspielen hat, erstreckt sich zwischen 304 - 327°. Die Trennung gestaltet sich umso schwieriger, je mehr sich der Silbergehalt dem Werte 2,5% nähert. Da die Krystalle sich von der Mutterlauge nicht vollkommen trennen lassen, weil bei ihrem Herausschaffen oder beim Abziehen der Mutterlauge immer etwas silberhaltige Mutterlauge an ihnen haften bleibt, so läßt sich die nach dem Diagramm mögliche Trennung in silberfreie Krystalle und in eine silberhaltige Mutterlauge von 2,5 % Silber nicht mit einem Male durchführen, sondern man muß den Prozeß durch ein wiederholtes Einschmelzen und Krystallisierenlassen zu dem gewünschten Grade der Entsilberung durchführen.

Zur Erzielung des angegebenen Maximalgehalts hat man in der Praxis nun 2 Wege vorgeschlagen, das sog. Drittelsystem, wobei das Bad in $^1/_3$ Lauge und $^2/_3$ Krystalle geschieden wird und die Entarmung des Silbergehalts auf etwa $^1/_2$ in den Krystallen und die Anreicherung des Silbergehalts in der Mutterlauge auf etwa 2 gebracht wird, und das sog. Achtelsystem, wobei das

Bad in $^1/_4$ Lauge und $^7/_8$ Krystalle geschieden wird und die Entarmung auf $^5/_7$ und die Anreicherung des Silbergehalts auf 3 erfolgt. Daraus folgt für das Drittelsystem, daß 100 *kg* Blei mit 1% Silber durch einmalige Krystallisation 3,33 *kg* Lauge mit 2% Silber und 66,7 *kg* Krystalle mit $^1/_2$% Silber liefern.

Die tatsächliche Anreicherung ist bei dem Drittelsystem zu 1,76, nicht zu 2, die Entarmung zu 0,62, nicht zu $^1/_2$ im praktischen Betriebe gefunden worden; beim Achtelsystem sind die entsprechenden Zahlen 3, beziehentlich 0,714. Dementsprechend erhält man in dem oben angegebenen Fall aus 100 *kg* Werkblei mit 1% Silber in der Praxis 66,7 *kg* Armblei mit 0,62% Silber und 33,3 *kg* Reichblei mit 1,76% Silber. Die Drittelmethode ist am gebräuchlichsten. Die Krystallisationen nach dem Drittelsystem, die in jedem Kessel mit geradzahligen Nummern, beziehentlich ungeraden Nummern, ausgeführt werden, ergeben wieder die volle Füllung der Kessel mit ungeraden, beziehentlich mit geraden Nummern, so daß das Silber ziemlich rasch durch die Kesselanlage nach dem einen Ende und das Blei nach dem anderen Ende läuft. Beim Achtelsystem tritt die Ergänzung der Kesselinhalte durch die Krystalle und die Laugen der beiden benachbarten Kessel zu vollen Füllungen nicht ein, so daß größere Bleivorräte zur Ergänzung der Kesselfüllungen vorhanden sein oder größere Mengen von Bleisorten mit verschiedenen Silberinhalten in die Vorräte genommen werden müssen als bei dem Drittelsystem.

Der Handpattinson, der früher in Deutschland in großem Maßstabe angewendet wurde, ist jetzt nur in 1 Anlage, in der Halsbrückener Hütte bei Freiberg in Sachsen, in Anwendung. In der Anlage der Muldener Hütte bei Freiberg in Sachsen stellte man früher durch den PATTINSON-Prozeß ein Armblei mit 0,10% Silber her, das man der Zinkentsilberung unterwarf. Man ist zu der Beibehaltung des PATTINSON-Prozesses durch den Wismutgehalt des zu verarbeitenden Bleies veranlaßt worden. In Muldenhütten hatte man festgestellt, daß das dort zu verarbeitende silberhaltige Blei bis zu einem gewissen Grade wismutfrei wird, wenn man es durch den PATTINSON-Prozeß bis auf etwa 0,1% Silber entsilbert, so daß man dann dieses Armblei durch den wesentlich billigeren Zinkentsilberungsprozeß vollständig entsilbern kann. In Halsbrücke hat man den PATTINSON-Prozeß in seinem vollen Umfange beibehalten, um möglichst wismutfreies Blei zu erzeugen. Die Anlage in Halsbrücke besteht aus 1 Batterie von 15 Kesseln, die in Muldenhütten aus 2 Batterien von je 9 Kesseln. Die Silbergehalte und Wismutgehalte der Bleie der beiden Anlagen, die nach dem Drittelsystem arbeiten, sind:

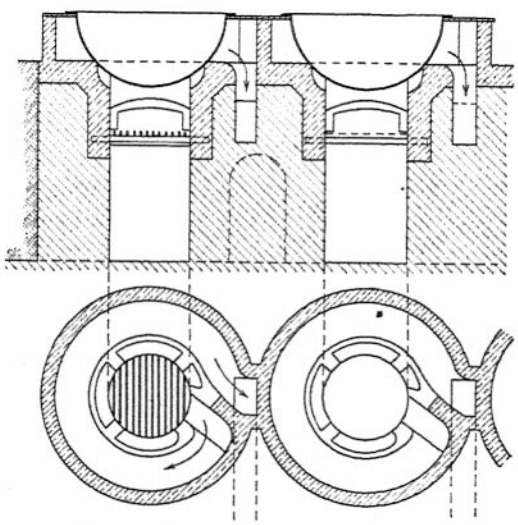


Abb. 232. Kesselanlage für den PATTINSON-Prozeß nach dem Drittelsystem in Muldenhütten i. Sa.

	Muldener Hütte	Halsbrückener Hütte	Wismutgehalt		Muldener Hütte	Halsbrückener Hütte	Wismutgehalt
Reichblei	2,00	1,90	0,290	9. Kessel	0,10	0,080	0,132
1. Kessel	1,40	1,30	0,242	10. „	—	0,050	0,110
2. „	1,10	0,90	0,205	11. „	—	0,035	0,105
3. „	0,70	0,70	0,200	12. „	—	0,020	0,088
4. „	0,55	0,45	0,203	13. „	—	0,005	0,064
5. „	0,45	0,35	0,183	14. „	—	0,004	0,063
6. „	0,30	0,25	0,173	15. „	—	0,002	—
7. „	0,22	0,18	0,162	Armblei	—	0,0010	—
8. „	0,15	0,13	0,137				

Das Werkblei, wie es im Hüttenbetriebe fällt, wird geseigert und raffiniert und dann demjenigen Kessel zugeführt, der in obiger Tabelle den dem Silbergehalte des betreffenden Bleies entsprechenden Gehalt besitzt. Die gußeisernen Kessel (Abb. 232) von 1,56 *m* Durchmesser und 0,85 *m* Tiefe mit 6–7 *cm* dickem Boden und 4,8–5,0 *cm* starken Wandungen sind mit ihrem Rande in einen Ring eingehängt; die Feuerungsgase der unter dem Kessel befindlichen Feuerung umspülen die Kessel spiralförmig, u. zw. trifft die Flamme der Feuerung zunächst den Kesselboden, steigt dann durch eine Öffnung im Kranze nach oben, umspült dann den oberen Kesselteil und fällt schließlich durch den Fuchs hinab in einen Rauchkanal, der die Abgase einem Schornstein zuführt. Jeder Kessel

soll seine eigene Feuerung haben und faßt 11 *t* Werkblei. Das Verfahren bei der Ausführung des Prozesses ist nun folgendes: Ist das Blei eingesetzt oder durch Nachsetzen von einzelnen Bleibarren die Füllung eines Kessels ergänzt worden und sind die Massen vollständig eingeschmolzen, so werden die beim Einschmelzen entstehenden oxydischen Schlicker mit einer Schöpfkelle von dem Metall abgehoben. Darauf läßt man das Bleibad abkühlen, indem man unter dem Kessel das Feuer fast ganz wegnimmt und nach etwa $1\,^1/_2{}^h$ das Bleibad mit Wasser besprengt, bis die Krystallisation beginnt. Die dabei entstehenden Decken auf dem Bleibade und die Krusten an den Wandungen des Kessels werden abgestoßen und unter das Bad herabgedrückt. Diese Arbeit wird so lange fortgesetzt, bis $^2/_3$ des Kesselinhalts in Krystalle übergegangen sind. Diese werden mittels einer großen durchlöcherten Kelle von 2 Mann herausgeschöpft (Abb. 233), durch Schütteln der Kelle möglichst von anhaftender Mutterlauge befreit und in den Nebenkessel entleert, indem man die Kelle auf einem mit Neigung versehenen Fahrbock zu dem andern Kessel hinübergleiten läßt. Dieser Kessel wird gleichzeitig so stark angefeuert, daß die Krystalle sofort wieder einschmelzen. Sind $^2/_3$ der Kesselfüllung als Krystalle entfernt, so wird wieder angefeuert und die Lauge mit kleinen Kellen in den andern Nebenkessel gekellt oder mit Hilfe einer Pumpe (Halsbrücke) in diesen übergeführt. In jeder Schicht können an jeder Batterie von 9 Kesseln 4mal 2 Mann arbeiten, die 4mal 3 Krystallisationen ausführen. Das Reichblei und das Armblei werden an den Enden der Batterie in Formen ausgekellt und gelangen zu dem Betriebe, dem sie zur Weiterverarbeitung zuzuführen sind. Bei Anwendung des Achtelsystems, das heute nicht mehr in Anwendung steht, arbeitete man mit Batterien von 2–6 Kesseln, meist aber von 2 Kesseln.



Abb. 233. Das Ausschöpfen der Krystalle beim Hand-PATTINSON-Prozeß.

Zur Umgehung der kostspieligen Handarbeit beim Pattinsonieren hat man früher auf einigen Werken ein mechanisches Pattinsonieren in der Weise ausgeführt, daß man beim Abkühlen ein Rührwerk im Kessel in Gang setzte, das so lange umlief, bis es infolge des größeren Widerstandes der Krystalle stehen blieb, worauf man das flüssig gebliebene Reichblei von den entarmten Krystallen abstach. Zu den zurückbleibenden Krystallen wurde wieder flüssiges Blei zugelassen, das sie zum Schmelzen brachte, worauf der Prozeß wiederholt wurde.

Beim ROZAN-Verfahren, das überall durch die billigere Zinkentsilberung verdrängt wurde, ließ man Wasserdampf in das flüssige Blei eintreten, wodurch die Masse durchgerührt, die Abkühlung des Metalls veranlaßt und die Abscheidung der Krystalle begünstigt wurde. Gleichzeitig findet auch eine Reinigung des Bleies durch den Wasserdampf statt.

Eine Verbesserung des PATTINSON-Verfahrens und der ROZANschen Ausführungsart wird von L. L. AUSTIN beschrieben, wie sie von STEPHEN TREDINNICK zu Eureka in Nevada eingeführt worden ist (Min. a. Scientific Press, 19. Januar 1907, *Metall und Erz* **1907**, 123) (Abb. 234). Er verwendete eine Reihe von 12 Schmelzkesseln, von denen jeder durch eine darunter angebrachte hydraulische Presse in die Höhe gehoben werden kann, so daß die Masse von einem Kessel in den andern zu laufen vermag. Die Kessel fassen je 50 *t*. Es wird mit dem Drittelsystem gearbeitet. Sind die mit geraden Zahlen bezeichneten Kessel gefüllt und die mit ungeraden Zahlen bezeichneten leer, so werden die ersteren in die Höhe gehoben, mit gespanntem Dampf behandelt und mit Wasser abgekühlt, die Mutterlauge in den Nachbarkessel abgezogen, die Krystalle eingeschmolzen und das erhaltene flüssige Blei in den andern Nachbarkessel abgezogen. Der Kessel ist von einem mit Ziegelwerk gefütterten Mantel umgeben, in welchem das Heizgas verbrennt, welches durch das Rohr auf der rechten Seite zugeführt wird. Das Rohr auf der andern Seite dient zur Zuführung von gespanntem Dampf. Über der Mündung dieses Rohres ist eine Platte angebracht, welche für die Verteilung des Dampfes sorgt. An der Mitte des Deckels befinden sich mit Scharnieren versehene Klappen; diese gestatten den Zutritt in das Innere des Kessels, um die während des Polens gebildeten Krusten zu entfernen. Das an der einen Seite befindliche Abstichloch ist mit einem Sieb versehen, durch das die Krystalle zurückgehalten werden, während die an der entgegengesetzten Seite befindlichen 2 Abstichlöcher die erhaltenen Krystalle frei abfließen lassen. Das eine Drittel Mutterlauge aus dem Kessel Nr. 1 wird in Formen zur Weiterverarbeitung abgezogen. Die zwei Drittel Krystalle in dem Kessel Nr. 12 werden eingeschmolzen und gehen als Armblei in den Handel. Der Prozeß kam jedoch weniger für die

Entsilberung des Werkbleies in Anwendung, sondern wurde für die Wiedergewinnung des Wismuts aus Blei, welches durch den PARKES-Prozeß entsilbert worden war, verwendet. Das wismuthaltige Blei mit 0,33% Wismut wurde in der Anlage in ein Handelsblei mit 0,05% Wismut und ein Blei mit 1,0% Wismut, das durch den BETTS-Prozeß (Blei, Bd. II, 459) weiter verarbeitet wurde, zugute gemacht. Bei Anwendung des Drittelsystems enthält die Mutterlauge ungefähr 1,4mal soviel Wismut als das ursprüngliche Blei, was einer Anreicherung von ungefähr 40% entspricht, und die Krystalle ungefähr 0,8mal soviel Wismut als das ursprüngliche Blei, was einer Entarmung von ungefähr 20% entspricht. Der Prozeß arbeitete zufriedenstellend; er ist dann aber wieder aufgegeben worden, da man nicht mehr die genügende Menge wismuthaltigen Bleies zu kaufen bekam, um die Anlage in Betrieb zu halten.

Die Zinkentsilberung. Die Zinkentsilberung beruht auf der schon 1842 von KARSTEN beobachteten Tatsache, daß silberhaltiges Blei beim Einrühren von möglichst reinem Zink völlig entsilbert wird, indem sich beim ruhigen Stehenlassen des Bades das silberhaltige Zink als ein Schaum auf dem entsilberten Blei ausscheidet. Diese auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz ausgeführten Versuche wurden wieder eingestellt, weil man ein zinkhaltiges Armblei erhielt, und weil die Abscheidung des Silbers aus dem Zink auf Schwierigkeiten stieß. 1850 vervollkommnete PARKES in England das Verfahren, indem er Silber und Zink durch Destillation trennte. Die Raffination des zinkhaltigen Bleies gelang ihm aber nicht. 1855 führte ROSWAG diese in Spanien durch, indem er gepreßte Luft einleitete, während 1866 in Call das zinkhaltige Blei mit Hilfe von Chlorblei oder Staßfurter Kalisalz entzinkt wurde. CORDURIÉ zeigte dann schließlich, daß sich das Zink durch Einleiten von Wasserdampf und durch Überleiten von Luft über das geschmolzene zinkische Blei vollständig entfernen läßt. Die Ausführung des Verfahrens der Entsilberung mit Zink ist folgende: Man schmilzt das silberhaltige Blei ein, erhitzt das Metallbad bis zum Schmelzen des Zinks und darüber, gibt zu dem Bleibade eine gewisse Menge Zink, $1^1/_2-2\%$ vom Gewichte des Bleies, und rührt das geschmolzene Zink gleichmäßig in das Metallbad ein. Erniedrigt man nun die Temperatur des Metallbads, so scheidet sich auf seiner Oberfläche eine schaumige Kruste aus, die ein leichter als das geschmolzene Blei erstarrendes Legierungsgemisch von Blei, Zink und Silber ist und den gesamten Silbergehalt des Werkbleies in sich aufgenommen hat. Diese Legierung kann man ohne Schwierigkeiten von dem nun silberfreien Metallbade abheben, um sie durch einen weiteren Prozeß in eine Blei-Silber-Legierung, die treibwürdig ist, überzuführen.

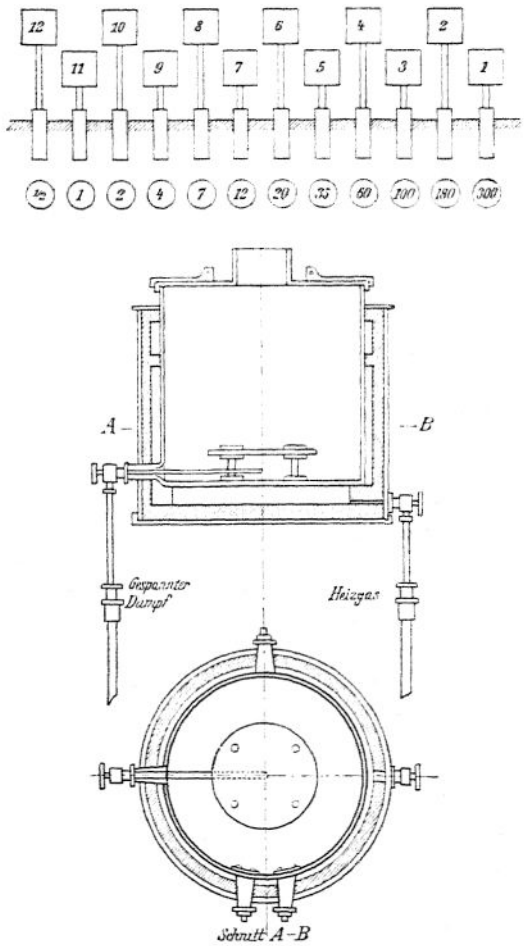


Abb. 234. Apparatur des TREDINNICKschen Verfahrens zur Entsilberung von Blei.

Der Prozeß ist in seinen Einzelheiten namentlich von RÖSSLER und EDELMANN studiert worden. Diese fanden, daß geschmolzenes Blei Zink und geschmolzenes Zink Blei zu lösen vermögen, u. zw. umsomehr, je höher die Temperatur des Metallbades ist. Nach ihnen vermag aufzunehmen:

Blei bei 400° 0,6–0,8% *Zn*, bei 500° 0,9–1,3% *Zn*, bei 600° 1,5–2,3% *Zn*, bei 700° 3,0% u. m.
Zink bei 400° 1,7% *Pb*, bei 500° 2,3% *Pb*, bei 600° 3,5% *Pb*, bei 700° 5,6% *Pb*.

Neuere Untersuchungen von SPRING und ROMANOFF ergaben für ein Blei-Zink-Bad:

Temperatur	Untere Schicht		Obere Schicht	
334°	98,8% *Pb*	1,2% *Zn*	—	—
419°	—	—	98,5% *Zn*	1,5% *Pb*
450°	92% „	8% „	—	—
475°	91% „	9% „	98% „	2% „
514°	89% „	11% „	97% „	3% „
584°	86% „	14% „	95% „	5% „
650°	83% „	17% „	93% „	7% „
740°	79% „	21% „	90% „	10% „
800°	75% „	25% „	86% „	14% „
900°	59% „	41% „	74,5% „	25,5% „

Hiernach bleiben beim Erkalten eines Zink und Silber enthaltenden Bleies immer 0,6% *Zn* gelöst und scheiden sich beim Erkalten nicht aus, während der Rest des Zinks mit dem Silber als Schaum an der Oberfläche ausgeschieden wird. Weiter stellten RÖSSLER und EDELMANN fest, daß es vorteilhafter ist, nicht die Gesamtmenge des zur Einsilberung erforderlichen Zinks auf einmal zuzuschlagen, sondern portionsweise, da man in diesem Falle Schäume mit höheren Silberkonzentrationen erhält und weniger Silber im Armblei zurückbleibt. Ein Zusatz von 10% Zink zu 100 *kg* Blei mit 0,15% Silber, bei etwas über 400° auf einmal zugegeben, lieferte 9,0—9,4% Schaum mit 143 *g* Silber, während 7 *g* Silber im Bade blieben; die Konzentration des Zinks zum Silber im Schaum betrug ungefähr 60:1. Rührte man die gleiche Menge Zink in 3 einzelnen Portionen ein, so erhielt man folgende Ergebnisse:

Zinkzusatz	5%	bei	600°;	Ergebnis	3%	Schaum	mit	120 *g*	Silber,	Konzentration	25:1
„	3%	„	500°;	„	3,6%	„	„	22 „	„	„	140:1
„	2%	„	450°;	„	2,3%	„	„	5 „	„	„	160:1

und im Bade bleibt nur 1 *g* Silber.

Der Prozeß verlangt schließlich zu seiner Ausführung sowohl reines Zink als auch reines Blei, wenn er ökonomisch vorgenommen werden soll. Die Genannten erhielten bei Blei mit 4,8% Verunreinigungen unter einem Zinkaufwand von 2,87% nur 43% Handelsblei, bei einem raffinierten Blei dagegen unter einem Zinkaufwand von 1,75% 72% Handelsblei, und es blieb weniger Silber im Armblei zurück. Das Schmelzdiagramm, System Zink-Silber, ist noch nicht genügend geklärt; aber es weist auf das wahrscheinliche Vorhandensein von *Ag-Zn*-Verbindungen hin.

Abb. 235 und 236 stellen das Zustandsschaubild der *Ag-Pb-Zn*-Legierungen nach KREMANN und HOFMEIER (Sitz.-Ber. d. Kais. Akad. in Wien, Math.-naturw. Kl., Bd. **120**, Abt. II b. 1911) und die Bleiecke des *Ag-Pb-Zn*-Erstarrungsdiagrammes dar.

Wie aus dem Zustandsschaubild (Abb. 235 und 236) ersichtlich ist, reicht die Mischungslücke Zink und Blei sehr weit in die silberreichen Legierungen hinein, woraus sich ergibt, daß auch bei höheren Silbergehalten der Schmelzen beim Abkühlen sich aus ihnen zunächst Silber-Zink-Mischkrystalle mit sehr niedrigen

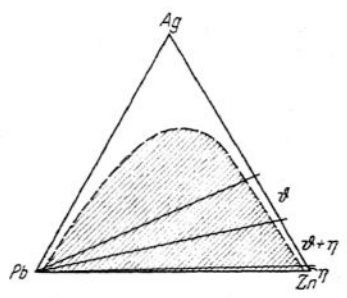


Abb. 235. Zustandsschaubild der *Ag-Pb-Zn*-Legierungen. Schraffierte Fläche Mischungslücke.

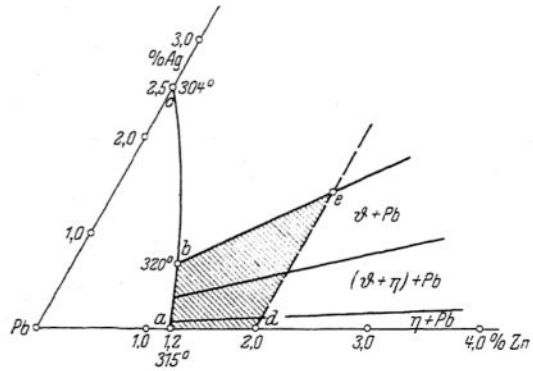


Abb. 236. Die Bleiecke des *Ag-Pb-Zn*-Erstarrungsdiagrammes.

Bleigehalten ausscheiden müssen, während die verbleibende flüssige Schmelze sich der eutektischen Rinne (Abb. 236 *a-b*) nähert. Die flüssige Schmelze kann bei ihren geringen Silbergehalten, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, nur η-, $(\eta + \vartheta)$- oder höchstens ϑ-Mischkrystalle enthalten. Die vollständige Erstarrung der Schmelze tritt dann beim *Schmelzp.* des *Pb-Zn*-Eutektikums (Abb. 236*a*) ein. Da ein ternäres silberhaltiges Eutektikum nicht vorhanden ist, muß man also beim Abkühlen einer *Pb-Zn-Ag*-Schmelze neben einer theoretisch bleiarmen, praktisch durch mechanisch anhaftendes Blei verunreinigten *Ag-Zn*-Legierung, dem Zinkschaum, eine silberfreie Schmelze von der dem *Pb-Zn*-Eutektikum entsprechenden Zusammensetzung, zinkhaltiges Armblei, erhalten.

Die Ermittlung der für die Entsilberung notwendigen Zinkmengen ist nicht gut durch Formeln ausdrückbar, wenn auch entsprechende Versuche gemacht worden sind. In der Praxis hat es sich am vorteilhaftesten erwiesen, Erfahrungswerte für die Durchführung der Versuche für die Entsilberung eines gegebenen Werkbleies als Grundlage zu verwenden und diese auf Grund der Ergebnisse der Versuche entsprechend abzuändern.

Solche Erfahrungswerte sind die folgenden. ILLING gibt an:

Für ein Werkblei von . . .	0,025% *Ag*	0,050% *Ag*	0,100% *Ag*	0,150% *Ag*	0,300% *Ag*	0,400% *Ag*
Von der Menge des Werkbleies	1¼% *Zn*	1⅓% *Zn*	1½% *Zn*	1⅔% *Zn*	2% *Zn*	2% *Zn*

In Freiberg fand man nach JUNGE folgende Zahlen:

Für ein Werkblei von . . .	0,0963% *Ag*	0,3852% *Ag*	0,508% *Ag*	0,840% *Ag*
Von der Menge des Werkbleies	1,34% *Zn*	1,84% *Zn*	1,96% *Zn*	2,45% *Zn*

Man gibt diese Zinkmengen in einer Anzahl einzelner Zinkzusätze, in der Regel 3, vereinzelt in 4–5 Zusätzen zu und schlägt den Zinkschaum der Zusätze, die noch nicht einen für ihre Weiterverarbeitung genügend hohen Silbergehalt des Schaumes ergeben haben, als Zinkzusatz bei der nächsten Post Werkblei zu. Enthält das Werkblei noch Gold, so sucht man dieses in einem ersten, der Menge nach geringen Schaume anzusammeln. Unter solchen Verhältnissen gibt man als ersten Zinkzusatz von der Menge des Werkbleies bei:

0,0003% *Au*	0,0009% *Au*	0,0015% *Au*	0,0021% *Au*	0,0027% *Au*
0,375% *Zn*	0,450% *Zn*	0,525% *Zn*	0,600% *Zn*	0,675% *Zn*

zu dem verbleibenden Blei als zweiten Zinkzusatz bei 0,45–0,75% *Ag* 0,750% *Zn*, 1,20% *Ag* 0,800% *Zn*, und nun zu dem nun verbleibenden Blei als dritten Zinkzusatz bei 0,03–0,150% *Ag* 0,6–0,9% *Zn*.

Die Bemessung der Zinkzusätze bei der Entsilberung behandelt in neuerer Zeit GEORGE (*Ztschr. Berg-, Hütten-Sal. (Pr.)* **75** [1927]) ausführlich. Er hat auf Grund praktischer Versuche eine Tabelle aufgestellt, die den durchschnittlichen Gesamtzinkverbrauch zur vollständigen Entsilberung ohne Einbeziehung der zur ganzen oder teilweisen Entkupferung verwendeten Zinkmenge, auf den Einsatz des Lautenthaler Raffinierofens von 44 *t* bezogen, bei den verschiedenen Silbergehalten enthält. Bei Ermittlung des Gesamtzinkaufwandes für kupferhaltige Bleie müssen zu den in der Tabelle angegebenen Zinkmengen für das Entsilbern noch die zum Entkupfern erforderlichen Mengen zugezählt werden. Der Zinkverbrauch ist hieraus in der Tabelle auf das *kg* Silberinhalt je *t* Werkblei errechnet, welche Zahlen in einem Diagramm (Abb. 237) dargestellt sind.

Abszissen die Silberinhalte in *kg/t*, Ordinaten der Zinkverbrauch in *kg*. Die Kurve für den Zinkverbrauch je *kg Ag* hat annähernd die Form einer gleichseitigen Hyperbel, deren Asymptoten als Koordinatenachsen zu wählen sind, jedoch mit der Maßgabe, daß die Ordinaten um den Betrag des minimalen Zinkverbrauches von etwa 1,6 *kg* je *kg Ag* zu vergrößern sind, wozu die Abszissenachse um 1,6 Maßeinheiten von der Asymptote verschoben wird.

Aus der Asymptotengleichung der Hyperbel $x \cdot y = \frac{1}{2} a^2$ ergibt sich $Z_s = \frac{5{,}7}{s} + 1{,}6$, worin Z_s = Zinkverbrauch *kg/kg Ag*, s = Silbergehalt des Werkbleies in *kg/t* bedeutet. Aus der Abb. 237 ergibt sich, daß die Kurve für den Zinkverbrauch je *t* Blei annähernd eine gerade Linie ist.

Aus obiger Gleichung ergibt sich nun $Z_s \cdot s = 5{,}7 + 1{,}6 \cdot s$, $Z_b = 5{,}7 + 1{,}6 \cdot s$, worin $Z_b = Z_s \cdot s$ = Zinkverbrauch je *t* Blei, 1,6 der Mindestverbrauch an Zink in *kg* für 1 *kg Ag* je *t* Blei ist.

Die Zahl 5,7 ergibt sich aus der Asymptotengleichung $x \cdot y = \frac{1}{2} a^2$ für $\frac{1}{2} a^2$, für die Entfernung a – 3,38 Maßeinheiten – des Scheitelpunktes der Hyperbel vom Schnittpunkte der Asymptoten. Die Zahlen der von GEORGE aufgestellten Tabelle sind Mittelwerte von nach oben und unten schwankenden Werten. Die Schwankungen der Werte des Zinkverbrauches werden außer durch den Silbergehalt noch durch eine Reihe von Umständen veranlaßt, die durch die praktische Ausführung des Verfahrens veranlaßt werden.

Von den Körpern, die im Werkblei enthalten sind, geht das Kupfer vollständig in das Zink über, u. zw. in den ersten sich bildenden Schaum noch vor dem Silber; ein Kupfergehalt des zu entsilbernden Bleies erhöht den Verbrauch an Zink; die Zinkentsilberung liefert aber ein sehr kupferarmes Blei. Das Gold geht vollständig in das Zink über und sammelt sich mit dem Kupfer in dem zuerst zugesetzten Zink an. Es ist daher möglich, beim Zusatz einer verhältnismäßig geringen Menge Zink zum Werkblei als ersten Zusatz den Goldgehalt des Bleies mit einer verhältnismäßig geringen Menge Silber in dem ersten Schaum anzusammeln, den man für eine Weiterverarbeitung auf güldisches Silber von dem übrigen goldfreien Schaum getrennt hält. Nickel und Kobalt gehen ebenfalls in das Zink über. Antimon bleibt beim Blei; wenn es in größeren Mengen vorhanden ist, hält es Silber im Blei zurück. Arsen und Zinn bleiben ebenfalls beim Blei zurück; Arsen verzögert jedoch die Entsilberung und verhindert die gute Trennung des silberhaltigen Legierungsgemisches vom Blei. Wismut bleibt im Blei. Es veranlassen also Kupfer, Nickel und Kobalt, die in das Zink gehen, einen höheren Verbrauch an Zink, während Zinn, Arsen und Antimon die Entsilberung selbst und, da sie beim Blei bleiben, die Reinigung des Bleies nach erfolgter Entsilberung verteuern und erschweren. Es ist daher erforderlich, Bleisorten, welche größere Mengen dieser verunreinigenden Elemente enthalten, vor der Zinkentsilberung zu reinigen. Die Entfernung des Wismuts ist aber weder durch eine Raffination noch bei der Zinkentsilberung selbst möglich.

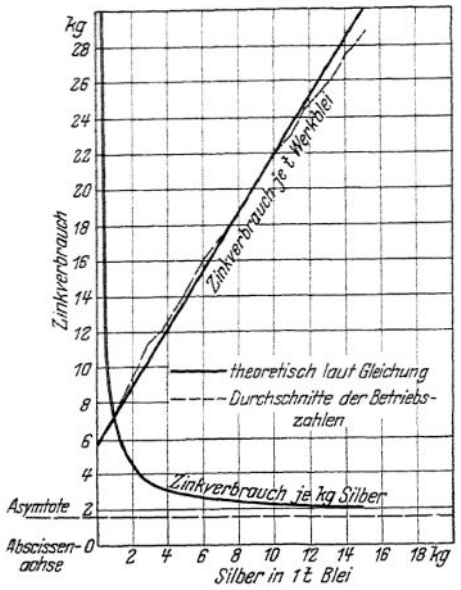


Abb. 237. Zinkverbrauch für Blei mit verschiedenen Silbergehalten, bezogen auf das *kg* Silber und bezogen auf die *t* zu entsilberndes Werkblei.

Die Zinkentsilberung erfordert also vor der Durchführung des eigentlichen Entsilberungsprozesses eine Reinigung des zu entsilbernden Bleies, die in einer Raffination zur Entfernung namentlich von Zinn, Arsen und Antimon (s. Blei, Bd. **II**, 452) und, wenn das Blei sehr kupferhaltig ist, einer der Raffination vorhergehenden Ausseigerung des Kupfers oder einer Entfernung des Kupfers mit Hilfe von Schwefel besteht. Bei geringeren Kupfergehalten des Bleies kann man das Kupfer in dem Blei belassen, da es bei dem ersten Zinkzusatze mit in den ersten Schaum, Kupferschaum, geht und so aus dem Blei entfernt wird.

In Lautenthal hat GEORGE (l. c.) beim Entkupfern dadurch, daß er eine kombinierte Entkupferung mit Schwefel und Zink bzw. Reichschaumseigerblei eingeführt hat, eine nicht unerhebliche Ersparnis an Betriebskosten erzielt und durch eine richtige systematische Bemessung und Verteilung der Zinkzusätze eine bessere Ausnutzung des Zinks und dadurch eine Zinkersparnis erreicht.

Der Gang der Arbeit des Raffinierens und Entkupferns auf der Lautenthaler Hütte ist jetzt folgender: Das Erzwerkblei mit 98,5% *Pb*, 0,22% *Ag*, 0,55% *Cu*, 0,66% *Sb* und sehr geringen Mengen *As, Sn, Zn, Fe, Bi, Cd, Ni* wird in einem Raffinierofen mit 45 *t* Einsatz raffiniert. Beim Einschmelzen des Werkbleis in ihm bilden sich durch Seigerung 3% Kupferschlicker mit 75% *Pb*, 12% *Cu*, 0,15% *Ag*. Das entschlickerte Blei enthält noch 0,1–0,2% *Cu*. Beim Raffinieren gibt man verschiedene Arten Oxyde, Eintränkoxyde, zu, wobei das Antimon in einem Antimonabstrich mit 12% *Sb*, 1,8 *t* auf 45 *t* Blei, angesammelt wird. Die weitere Entkupferung des nun noch 0,17% *Cu* enthaltenden Werkbleies erfolgt durch ein kombiniertes Verfahren, eine Vorentkupferung mit Schwefel und eine Nachentkupferung mit Zink, u. zw. mit Reichschaumseigerblei. Die Entkupferung mit 10 *kg* Schwefel auf den Einsatz von 45 *t* Blei bringt den Kupfergehalt des Bleies auf 0,06% *Cu* herunter, wobei 500 *kg* schwefliges Kupfergekrätz mit 11% *Cu* und 0,18% *Ag* fallen. Das Seigerblei mit etwa 0,3% *Ag, Sb, Cu* und etwa 1,3–1,5% *Zn*, in einer Menge von 4 *t* beim Ausseigern des Reichschaumes im Seigerkessel gewonnen, wird in das Werkblei eingerührt und erzeugt einen Abhub – 440 *kg* – mit 4,7% *Cu* und 0,18% *Ag* und ein entkupfertes Werkblei mit 0,016% *Cu* und 0,24% *Ag*. Da der Zinkinhalt des verwendeten Seigerbleies für die Entsilberung verlorengeht, so muß natürlich bei dieser ein etwas größerer Zinkzusatz – 70 *kg Zn* mehr – gegeben werden.

Die gesamte Zinkentsilberungsanlage (Abb. 238) umfaßt: 1. den Raffinierofen für das Werkblei, sofern dem Prozeß nicht ein schon raffiniertes Werkblei

zugeführt wird, 2. die eigentliche Entsilberungsanlage, bestehend aus den Entsilberungskesseln und den Seigerkesseln für den gewonnenen Zinkschaum, 3. die Apparatur für das Entzinken des erhaltenen Armbleies, bestehend aus einem Raffinierofen oder dem Entzinkungskessel, 4. den Raum, in welchem die Formen für das Handelsblei aufgestellt sind und das Verwiegen stattfindet, 5. die Destillationsanlage für den geseigerten Zinkschaum. Im Interesse der Ersparnis an Transportkosten verbindet man die 4 ersten Teile der Anlage derart miteinander, daß sie als ein System zusammengehöriger Apparate ausgeführt werden, durch welches das Blei im flüssigen Zustande hindurchlaufen kann, ohne daß, abgesehen von dem ersten Eintragen des Bleies in den Raffinierofen, eine Hebung oder irgend ein durch Menschenkraft zu bewirkender Transport stattzufinden braucht. Man ordnet zu diesem Zweck die Apparate terrassenförmig an. Zum Transport von Etage zu Etage verwendet man den Steitzschen Heber. Dieser besteht aus einem gebogenen Gasrohr von ungefähr 5—6 *cm* Weite, welches bis auf den Boden des Kessels, aus dem das Blei abzuhebern ist, reicht und durch einen Krümmer mit einem anschließenden Rohr, das an seinem anderen Ende mit einem Hahn versehen ist, in den zu füllenden Kessel hinabragt. Der Heber wird mit Blei angefüllt, und das Blei fließt nach dem Öffnen des Hahns in den tiefer stehenden Kessel ab. Hat man jedoch Blei von einem Kessel in einen andern, der auf gleicher Höhe steht, oder in Formen überzuführen, was bei älteren Anlagen vorkommt, so verwendet man hierzu die Rösingsche Bleipumpe (Abb. 239).

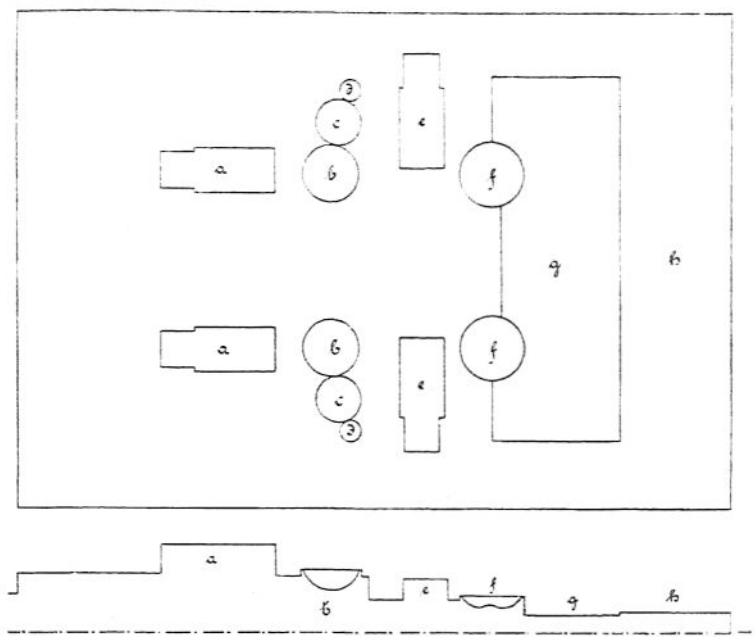


Abb. 238. Die Einrichtung einer Zinkentsilberungsanlage.
a Raffinierofen für das Werkblei; *b* Entsilberungskessel; *c* Seigerkessel; *d* Kessel für ausgeseigertes Blei; *e* Raffinierofen für das Armblei; *f* Kessel für entsilbertes Blei; *g* Raum für die Formen; *h* Raum für das Verwiegen des Handelsbleies.

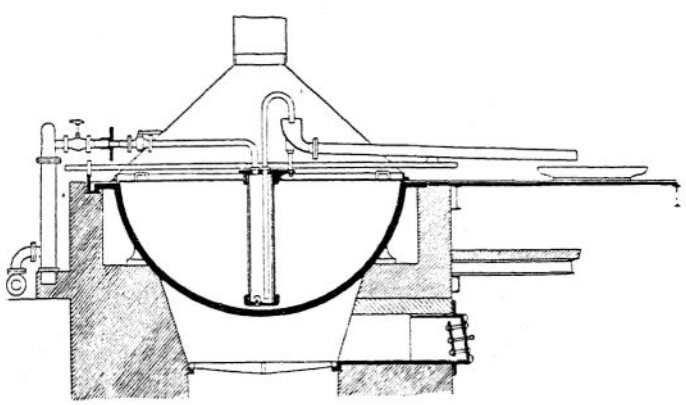


Abb. 239. Entsilberungskessel mit Rösings Bleipumpe.

Diese besteht aus einem gußeisernen Zylinder, der an beiden Enden geschlossen ist. An seinem Bodenende befindet sich eine Öffnung mit einem Kugelventil. Der Zylinder kann durch ein Rohr mit Hilfe eines Dreiweghahns sowohl mit einer Dampfleitung als auch mit der Außenluft verbunden werden. Außerdem gehört zur Apparatur noch ein bis etwas über den Boden des Zylinders reichendes, oben gekrümmtes Rohr. Soll nun ein Kessel entleert werden, so wird das Innere des Zylinders durch den Dreiweghahn mit der Luft in Verbindung gesetzt und der Zylinder in das Bleibad eingeführt. Das Blei tritt in den Zylinder ein. Nun verbindet man ihn mit der Dampfleitung. Der Druck des eintretenden Dampfes schließt das Kugelventil und drückt das Blei durch das aufsteigende Rohr und den Krümmer nach außen in ein Gerinne, das das Blei dem andern Kessel zuführt. Sobald das Blei im Zylinder bis unter die untere Öffnung des Steigerohrs gesunken ist, entweicht der Dampf durch dieses, und sein Druck im Zylinder sinkt so weit, daß der Druck des Bleibads im Kessel größer wird, das Kugelventil sich öffnet und so viel Blei in den Zylinder eintritt, daß das untere Ende des Steigerohrs wieder geschlossen wird. Nun bekommt der Dampfdruck wieder das Übergewicht und drückt das Blei heraus u. s. w. Das Spiel wiederholt sich gegen 30mal in der Minute, bis der größte Teil des Bleies aus dem Kessel entfernt ist.

Die Raffination des Bleies wird in der unter Blei beschriebenen Weise (Blei, Bd. **II**, 452) in einem Raffinierofen oder in einer Anlage nach dem HARRIS-Verfahren (Blei, Bd. **II**, 458) in der obersten Etage der Anlage ausgeführt. In der nächsten Etage findet die Entsilberung statt. Die Zerlegung des silberhaltigen Bleies in ein silberarmes Blei und eine silberhaltige Blei-Zink-Legierung wird in Kesseln aus Gußeisen oder Gußstahl ausgeführt. Kessel aus Gußstahl wendet man im allgemeinen nur dann an, wenn man das Raffinieren des entsilberten Bleies in ihnen im Anschluß an die Entsilberung ausführt. Man zieht im allgemeinen Kessel mit größeren Einsätzen solchen mit kleineren vor, da man bei Anwendung solcher an Brennstoff und namentlich an Löhnen spart.

Die Größe der Kessel schwankt zwischen 12,5 und 60 *t* Fassungsvermögen für das Werkblei. Die größeren Kessel werden vielfach elliptisch ausgeführt. Ein Kessel von 30 *t* Fassungsvermögen ist 1 *m* tief und hat einen lichten Durchmesser von 2,70 *m*, ein elliptischer Kessel von 55 *t* Fassungskraft ist 1 *m* tief, 3,70 *m* im Lichten lang und 2,10 *m* im Lichten weit. Die Wandstärken betragen etwa 5–6 *cm* am Boden und 4–5 *cm* im oberen Teil. Vielfach macht man auch Boden und Seitenwandung gleich stark.

Der Betrieb bei der Zinkentsilberung spielt sich in der Regel in folgender Weise ab: Man führt das raffinierte Blei vom Raffinierofen dem Zinkentsilberungskessel zu, steigert die Temperatur des Bleibads bis über die Schmelztemperatur des Zinks und zieht die an der Oberfläche des Bades entstehenden Oxyde ab. Dann setzt man die als ersten Zusatz ausprobierte Menge Zink, etwa $^2/_3$ des erforderlichen Gesamtquantums des Zinks, zu und schmilzt es ein. Hierauf wird es mit einer durchlöcherten Kelle untergetaucht und in das Bleibad eingerührt. Alsdann läßt man das Metallbad $1^1/_2$–2^h lang bei abnehmender Temperatur ruhig stehen. Es scheidet sich nun an der Oberfläche des Bades eine schaumige Schicht, der Zinkschaum, der das Silber aufgenommen hat, aus. Dieser Schaum wird mit Hilfe einer durchlöcherten Kelle abgehoben und in den Seigerkessel gegeben. Die erste Periode der Entsilberung ist beendet. Nun wird die Temperatur des Bades wieder wie vorher bis über den Schmelzpunkt des Zinks gesteigert, eine zweite Portion Zink, etwa $^1/_4$ des Ganzen, zugesetzt, und die einzelnen Operationen werden in der gleichen Reihenfolge wie vorher wiederholt. Schließlich gibt man nach Abheben des zweiten Schaumes und erneutem Anheizen des Bleibads den Rest des zuzusetzenden Zinks zu und erhält durch diesen einen dritten Zinkschaum, den man aber nicht weiter verarbeitet, sondern als Zinkzusatz mit dem ersten oder zweiten Zinkzusatz bei der nächsten Kesselcharge in das Bleibad gibt. Hält man gold-kupferhaltige und silberhaltige Schäume für sich gesondert, so gibt man sie auch in getrennte Seigerkessel. In diesen sucht man soviel wie möglich von dem dem Zinkschaum anhaftenden Blei durch Seigern bei niedriger, den Schmelzpunkt des Bleies nur wenig überschreitender Temperatur zu entfernen. Der geseigerte Schaum, nun Reichschaum genannt, wird vom ausgeseigerten Blei abgehoben und auf den Eisenplatten des Bodens in kleine für die Destillation geeignete Stücke zerteilt, die zur Zinkschaumdestillation gehen. Das Seigerblei wird der nächsten Charge Blei bei der Entsilberung wieder zugesetzt.

Das Einrühren der Zinkplatten in das Bleibad mit Hilfe von durchlochten Kellen ist meist durch das Einrühren mit Hilfe von Rührapparaten verdrängt worden. In der Praxis haben sich der Apparat von Friedrichshütte, von HASSE konstruiert, und der Rührapparat von HOWARD eingebürgert.

Der Apparat von HASSE besteht aus einem senkrechten, in den Entsilberungskessel eingehängten Rohr, in welchem sich eine Schnecke dreht, die das auf dem Blei schwimmende Zink ansaugt und durch das Rohr hindurch auf den Boden des Kessels drückt. Das Zink wird vor der Einführung in das Rohr eingeschmolzen und dann in einem dünnen Strahle in den Apparat eingeführt. Die Drehung der Schnecke erfolgt durch einen direkt mit dem Apparat gekuppelten Elektromotor von 0,4 *PS*. Die Zeit des Einrührens, welche beim Handbetrieb gegen $1^1/_2{}^h$ beträgt, ist durch das Rühren in dieser Weise auf 12–15′ herabgesetzt worden. Durch das maschinelle Einrühren wird auch die Möglichkeit der Oxydation des Zinks auf ein sehr geringes Maß herabgesetzt.

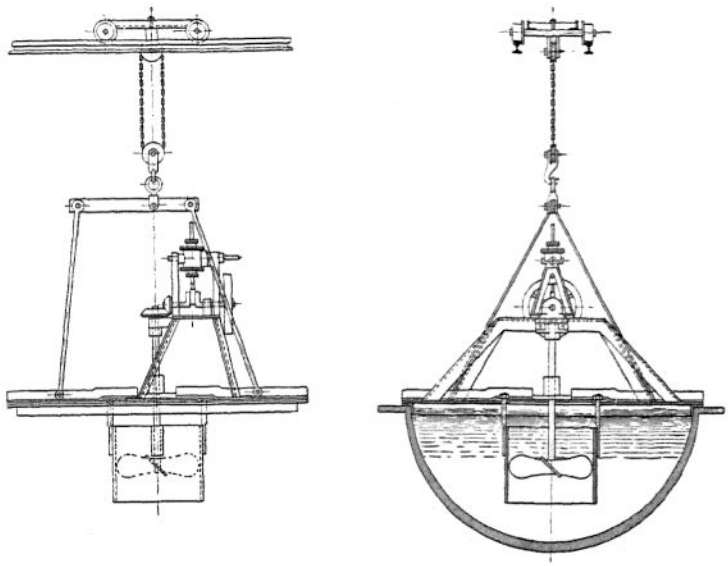


Abb. 240. Rührapparat von HOWARD.

Der Rührapparat von HOWARD (Abb. 240) ist demjenigen von HASSE sehr ähnlich. Er ist an einer Laufkatze vermittels eines Differentialflaschenzugs befestigt und besteht aus einem Deckel und der eigentlichen Rührvorrichtung. Der schmiedeeiserne Deckel hat an der unteren Seite einen durch ein kreisförmig gebogenes Winkeleisen gebildeten Ansatz, der in das Bleibad eintaucht, so daß das Bad beim Einrühren des Zinks in das Metallbad gegen die Luft abgeschlossen ist. Der Apparat ist bei elliptischen Kesseln mit 2 Zylindern und je 1 Schraube, bei kleineren Kesseln mit 1 Zylinder mit 1 Schraube ausgestattet. Der Antrieb erfolgt durch eine auf den Deckel aufmontierte Dampfmaschine, die in dem einen Fall 3 *PS*, in dem andern 5 benötigt. Die Zahl der Umdrehungen der Schraube in der Minute beträgt 110. Das Einrühren dauert 7–10, beziehentlich 15–20′.

In neuerer Zeit hat man auf mehreren Werken stärkere Rührmaschinen mit Propeller und einem Blechzylinder von etwa 500 *mm* Durchmesser an Stelle der HOWARDschen Rührwerke mit Schnecken und engen Gußzylindern eingeführt. GEORGE (*Ztschr. Berg-, Hütten-Sal. (Pr.)* 75 [1927]) hat diesen Apparat (Abb. 241) noch dadurch verbessert, daß er noch einen zweiten Propeller von etwa halbem Durchmesser des im unteren Drittel des Zylinders arbeitenden Hauptpropellers im unmittelbaren Bereiche der unterzutauchenden Schicht, d. i. etwa 50–100 *mm* unter der Oberkante des Zylinders, angebracht hat, der die Oberschicht unter das Blei drückt und sie so dem Hauptpropeller zuführt, wodurch ein besseres Einholen des Rührgutes und eine kräftigere Durchmischung erreicht wird. Da die Schraube nicht mehr als 200 Umdrehungen in der Minute machen darf, ist der Antriebsmotor neben die Propellerwelle gestellt, auf die die Kraftübertragung durch ein gekapseltes Schneckengetriebe erfolgt. Der Motor wird gegen die strahlende Hitze durch ein durchgehendes Bodenblech und 2 seitlich angeordnete hochklappbare Deckelbleche geschützt. Die Lautenthaler Maschine hat bei den angegebenen Dimensionen einen Kraftverbrauch von 2,2 *kW*, ist aber für 5 *kW* gebaut. Diese neue Maschine erzeugt einen so starken Strudel und eine so kräftige Strömung im Bleibade, daß der Schaum vom Kesselrand bis in den Zylinder vollkommen selbsttätig angesaugt wird und jede Nachhilfe überflüssig ist. Bei der Reichschaumherstellung beträgt die Rührdauer 20′, bei der Armschaumherstellung 10′ gegen früher 20 bzw. 30′.

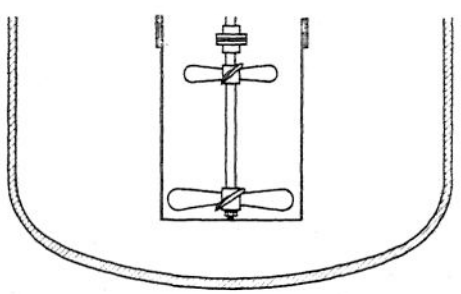


Abb. 241. Rührmaschine nach GEORGE.

In den Vereinigten Staaten hat die HOWARDsche Presse (Abb. 242) auf vielen Werken den Seigerkessel verdrängt. Es handelt sich bei diesem Apparate darum, das mechanisch dem Zinkschaum beim Abschöpfen anhaftende Blei, das

bei Anwendung des Seigerkessels ausgeschmolzen wird, durch Pressen des Schaums nach Möglichkeit zu entfernen.

Die Presse besteht aus einem gußeisernen Zylinder von etwa 0,55—0,65 *m* Durchmesser, mit einem durchlöcherten, in Scharnieren beweglichen Boden und der durch eine Schnecke und ein Zahnrad bewegten Schraubenpresse. Der Apparat ist mit Hilfe eines Differentialflaschenzuges an einer Laufkatze befestigt. Zum Pressen des Zinkschaums läßt man den Zylinder in das Bleibad herab und läßt ihn so lange in diesem, bis er dessen Temperatur angenommen hat. Alsdann wird er etwas angehoben und der Zinkschaum in ihn eingeführt. Sobald der Zylinder gefüllt ist, wird er gehoben, der Zinkschaum mit einer eisernen Stange umgerührt, um einen Teil des Bleies zu entfernen, und dann die Presse in Tätigkeit gesetzt. Das ausgepreßte Blei fließt in den Kessel zurück. Schließlich wird die Presse auf die Seite gezogen und entleert, indem man den Boden des Zylinders niederläßt, so daß der Zinkschaum herausfällt; dieser wird in für die Destillation geeignete Stücke zerbrochen.

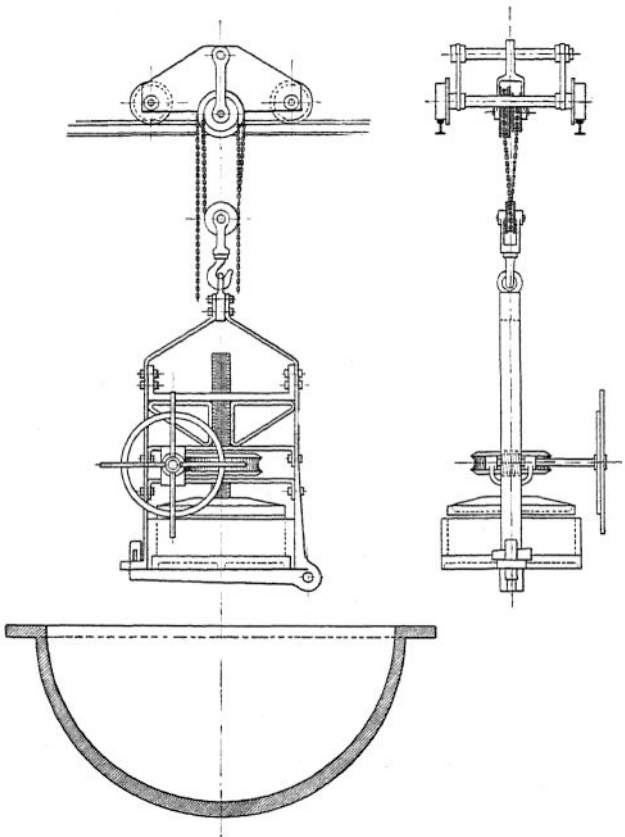


Abb. 242. Zinkschaumpresse von HOWARD.

Das Auspressen des Bleies muß sehr schnell ausgeführt werden, um eine Abkühlung des Schaums zu vermeiden. Durch die Anwendung des HOWARDschen Rührers und der HOWARDschen Presse ist der Zinkverbrauch in den Vereinigten Staaten für Werkblei mit 0,96% Silber auf 0,65% von dem Gewicht des Werkbleies herabgesetzt worden, während der Silbergehalt des ausgebrachten Zinkschaums auf das Doppelte gestiegen ist.

Die Seigerung des Reichschaumes hat durch GEORGE (l. c.) eine wesentliche Verbesserung erfahren. Das bisherige Verfahren, Erhitzen des Schaumes auf etwa 550° im Schaumkessel und Abheben des sich ausscheidenden angereicherten Schaumes mit der Lochkelle vom Seigerblei, ergab in Lautenthal auf 44 *t* raffiniertes *Pb* aus 4 *t* Zinkschaum mit 2—3% *Ag* 2 *t* Reichschaum mit 4% *Ag*, 15% *Zn* und 80% *Pb*, der zur Destillation ging, während das Seigerblei mit dem Hauptzinkzusatz bei dem nächsten Einsatz des Entsilberungskessels in diesen eingerührt wurde. Das von GEORGE in Lautenthal eingeführte Verfahren liefert nun einen wesentlich reicheren Reichschaum als das bisherige Verfahren. In den Seigerkessel kommt zunächst der silberärmere Reichschaum, 800—1000 *kg* vom vorhergehenden Seigern, dann dazu der neue Zinkschaum — etwa 4,5 *t* — von der Entsilberung. Dieser wird zum Weichwerden erwärmt, kräftig durchgearbeitet und schließlich mit einer etwa 5 *cm* hohen Schicht zerkleinerter Holzkohle von Staub- bis Haselnußgröße bedeckt. Der Kessel wird nun so lange scharf gefeuert, bis er bei einer Temperatur von 780—800° nahezu vollkommen dünnflüssig ist, wozu etwa 2^h erforderlich sind. Nunmehr werden die noch ungeschmolzenen Schaumreste sowie die Holzkohle abgehoben, welches Material — etwa 50 *kg* — beim Seigern des nächsten Schaumes wieder mit in den Seigerkessel aufgegeben wird. Alsdann wird die Oberfläche des Bades nochmals kräftig durchgearbeitet, das Feuer herausgezogen, die Feuertüren zum Kühlen des Kessels geöffnet und dann ein aus 3 losen Quadrateisen bestehender dreieckiger Rahmen eingehängt, mit dem später die Schaumkruste abgehoben wird. Das Abkühlen wird durch Aufspritzen von Wasser unterstützt.

Bei etwa 730° beginnt sich auf der Metalloberfläche eine 20—30 *mm* starke Schale einer Legierung von *Zn*, *Ag*, *Pb* mit grobkrystallinem Gefüge abzuscheiden. Diese wird als vollkommen trockene Scheibe, d. i. ohne anhängendes Blei, bei etwa 700° abgehoben. Dieser Abhub hat 20—25% *Ag*, etwa 40—50% *Zn* und etwa 20—30% *Pb*. Der Erstarrungspunkt der Kruste liegt bei etwa 720°. Dieses Material — etwa 400—500 *kg* — geht zur Reichschaumdestillation. Aus reicheren Werkbleien von 0,5—1% *Ag* erfolgt eine Schaumlegierung von über 30% *Ag*. Nach einer Stunde hat sich in dem Seigerkessel bei einer Abkühlung auf 550° eine zweite Kruste von etwa 180—190 *kg* ausgeschieden, die abgehoben wird und 6% *Ag* enthält. Sie kommt zum Seigern des nächsten Zinkschaums zurück. Der Holzkohlenverbrauch beträgt 10 *kg* je Einsatz von 4—5 *t* Zinkschaum. Der Vorteil dieses Verfahrens ist der, daß statt etwa 1800 *kg* nur etwa 500 *kg* Reichschaum zur Destillation kommen und statt eines Bleies mit 5—6% *Ag* ein Reichblei mit 35—45% *Ag* in entsprechend geringer Menge abzutreiben ist, wodurch erheblich an Kosten gespart wird.

Das Armblei, das noch zinkhaltig ist, wird entweder in einem Raffinierofen raffiniert oder in einem Gußstahlkessel mit Wasserdampf entzinkt oder nach dem HARRIS-Verfahren verarbeitet. Der Raffinierofen, den man verwendet, entspricht im allgemeinen dem Raffinierofen, den man bei der Raffination des Bleies (s. Blei, Bd. **II**, 455) verwendet. Man arbeitet jedoch in dem vorliegenden Falle meist ohne Gebläsewind; man überläßt das Bleibad bei offenen Arbeitstüren nur der oxydierenden Einwirkung der einströmenden Luft so lange, bis reine Glätte fällt. Zum Raffinieren des zinkhaltigen Bleies mit Wasserdampf bringt man es in einen Entzinkungskessel aus Gußstahl und behandelt es mit Wasserdampf von 1—1,5 *Atm.*, den man durch ein gebogenes schmiedeeisernes Rohr bis auf den Boden des Kessels einleitet oder in dem Bleibade selbst durch Wasser erzeugt, indem man dieses durch das angegebene Rohr in das Bleibad einführt. Der Kessel wird während des Dampfens mit einer Haube versehen, aus welcher die entstehenden Gase und Dämpfe durch eine Rohrleitung ins Freie abgeführt werden. Man setzt das Dampfen so lange fort, bis eine in einer Kelle entnommene Probe beim Ausgießen keine Lappen mehr an der Schnauze ansetzt, was auf völlige Entfernung des Zinks hinweist. Vorhandenes Antimon wird auf diese Weise nicht entfernt. Man muß zu diesem Zweck dem Bleibade Luft zuführen, indem man die in der Haube befindlichen Arbeitstüren offen hält, während man gleichzeitig Wasserdampf oder Wasser einführt. Man setzt die Raffination in dieser Weise so lange fort, bis eine entnommene Probe keine krystallinische Oberfläche mehr zeigt. Nun wird das Blei, das man im Kessel sich hat abkühlen lassen, in Formen von 50 *kg* Inhalt abgestochen, um als Handelsblei verkauft zu werden.

Die bei der Behandlung des zinkhaltigen Armbleies im HARRIS-Apparat (s. Blei, Bd. **II**, 458) erhaltenen Zinkschmelzen werden in Wasser gelöst, wobei sich das Zink als Hydroxyd ausscheidet und abfiltriert werden kann. Hierbei ist der Kochsalzgehalt der Schmelze von großer Bedeutung, indem er die Löslichkeit des Zinkhydroxyds in der Natronlauge herabsetzt. Geringe Mengen Zink bleiben allerdings noch gelöst, aber da das durch Eindampfen der Lösung erhaltene Ätznatron-Kochsalz-Gemisch wieder zum Entzinken benutzt wird, so schadet der geringe Zinkgehalt nichts. Das mit den Reagenzien im HARRIS-Apparat behandelte Armblei ist zinkfrei und geht in den Handel.

Die Oxyde von der Entzinkung werden entweder dem Schachtofen als bleihaltiger Zuschlag zugeführt, oder sie werden, wie es z. B. in Lautenthal im Harz geschah, durch einen Schlämmprozeß zunächst von dem mechanisch beigemengten Blei befreit und dann auf ein Zinkoxyd und Bleioxyd enthaltendes Produkt, das als sog. Bleigelb in den Handel geht, verwaschen, oder sie werden als Oxydationsmittel für die Bildung der Abstriche beim Raffinieren zugesetzt (s. Blei, Bd. **II**, 456).

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete anfangs die Weiterverarbeitung der *Zn-Pb-Ag*-Legierung, des Reichschaums. Anfangs verschmolz man ihn nach dem FLACHschen Verfahren mit basischen eisenreichen Schlacken, Eisenfrischschlacken, im Schachtofen, wobei sich silberreiches Blei ausscheidet und das Zink zum Teil verflüchtigt, zum Teil verschlackt wird. Dieses Verfahren gibt bei vorsichtigem Schmelzen ein zufriedenstellendes Silberausbringen; aber das Zink geht verloren, und die fallenden zinkreichen Schlacken müssen wegen ihres Silbergehalts wieder verschmolzen werden. Bei dem Verfahren der Verarbeitung des Zinkschaums nach CORDURIÉ mit Wasserdampf erhält man Reichblei und silberhaltige Zinkoxyde, die man beim Treiben eintränkt. Dabei geht das Silber in das Blei, und das Zink verflüchtigt sich teilweise, teils bildet es Abstriche, deren Verschmelzung infolge ihres Zinkgehalts Schwierigkeiten bereitet, wobei das Zink verlorengeht. Eine Abänderung dieses Verfahrens, die in Lautenthal am Harz durch SCHNABEL eingeführt wurde, arbeitete in der Weise, daß das Zink aus dem Gemenge von silberhaltigem Bleioxyd und Zinkoxyd mittels kohlensauren Ammoniaks herausgelöst und die

erhaltene Zinklösung auf Zinkweiß verarbeitet wurde. Die elektrolytische Verarbeitung des Zinkschaums ist verschiedentlich, aber ohne praktischen Erfolg, versucht worden. Heute verarbeitet man allgemein den Zinkschaum durch Destillation, wobei man das Zink als Metall wieder erhält. Bei der Destillation geht das Zink aus den Destillationsgefäßen in Dampfform in Vorlagen über, aus denen es als flüssiges Metall abgestochen werden kann; das Blei bleibt mit dem Silber in dem Destillationsgefäß zurück.

Die Destillation des Reichschaums wird am meisten in den von BALBACH in Newark zuerst eingeführten birnenförmigen Graphitretorten, die sich in kleinen Kippöfen befinden, vorgenommen, deren Dimensionen von FABER DU FAUR vergrößert worden sind.

Die Einrichtung des Ofens ist aus der Abb. 243 ersichtlich. Die Seiten des Ofens besitzen einen Mantel aus Gußeisen, in dem sich ein Futter aus feuerfesten Steinen befindet. Die Decke wird durch ein Gewölbe gebildet, das eine Öffnung *b* zum Aufgeben des Kokses besitzt. Die Retorte *A* hat birnenförmige Gestalt und ruht auf einem Pfeiler *e* aus feuerfesten Steinen, der getragen wird

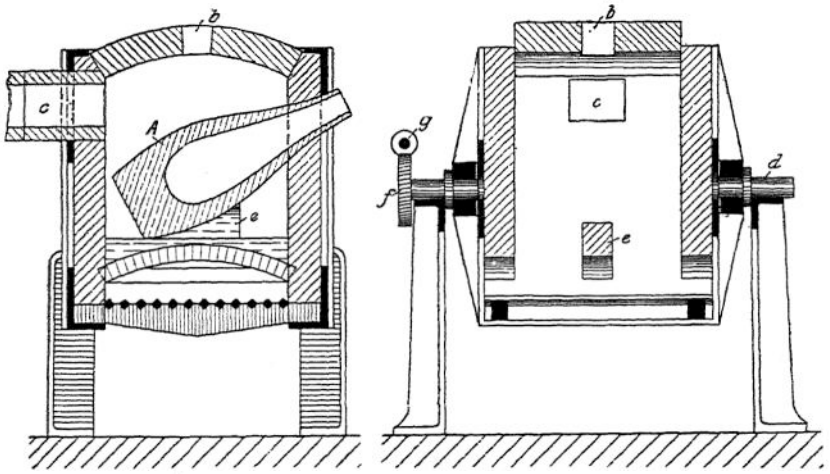


Abb. 243. Zinkschaumdestillationsofen nach FABER DU FAUR.

durch eine Lage feuerfester Steine, die ihrerseits auf einen Bogen oder eine Eisenplatte gelagert ist. Die Retorte ist in Lautenthal im Harz bei einem Fassungsraum von 500 *kg* 1,000 *m* hoch, im Halse 0,26 *m*, im Bauche 0,60 *m* und am Boden 0,28 *m* weit; im Halse beträgt die Dicke der Wandung 0,03 *m*, und sie vergrößert sich nach dem Boden zu bis auf 0,05 *m*. Die Retorte besteht aus Graphit mit einer Beimengung von so viel Ton, daß sie haltbar ist. Der Ofen läßt sich mittels Kurbelradschnecke *f* und Getriebe *g* um seine Achse *d* mit der Retorte drehen, so daß der Inhalt in noch flüssigem Zustande ausgegossen werden kann, ohne daß eine Öffnung des Ofens stattfinden muß. Als Vorlage dient eine gebrauchte Retorte, die sich auf einem Wagengestell befindet, um während des Umkippens des Ofens weggeschoben zu werden. Auch die Vorlage ist kippbar, um das gewonnene Zink ausgießen zu können.

Die Retorte wird mit dem Reichschaum, dem 1–3% Holzkohle beigemengt werden, gefüllt, und dann rasch auf Weißglut gebracht. Die Vorlage wird an die Retorte angesetzt und die Verbindung mit Ton gut abgedichtet. Tritt aus dem in der Vorlage befindlichen Probierloche die Zinkflamme heraus, so wird auch dieses geschlossen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis keine Zinkdämpfe mehr entstehen, was sich an dem Probierloche durch Öffnen feststellen läßt. Die Vorlage wird dann abgenommen, und die Retorte wird durch Kippen des Ofens entleert; das Blei läßt man in einen vor den Ofen gefahrenen Schlackentopf fließen. Die in der Retorte verbliebenen Rückstände werden ausgekratzt, und dann wird der Ofen in seine ursprüngliche Lage zurückgebracht. Nun wird etwas Holzkohlenpulver in die Retorte eingetragen, um die zurückgebliebenen Bleiteilchen vor der Oxydation zu schützen. Hierauf beginnt das Beschicken der Retorte von neuem.

In Freiberg verwendet man feststehende Windöfen (Abb. 244), in denen sich je ein Graphittiegel von 40 *cm* oberem, 30 *cm* unterem Durchmesser, 55 *cm* Höhe und 5 *cm* Wandstärke befindet. Der Ofen ist 0,9 *m* tief und 0,75 *m* weit und wird mit Koks beheizt. Der Reichschaum wird in Mengen von ungefähr 285 *kg*, mit 3 *kg* Reduktionskohle in Form von Holzkohlenkläre gemengt, in den Graphittiegel eingetragen. Dieser wird mit einer Haube aus Graphit bedeckt, in der sich eine Öffnung für das Abzugsrohr befindet. Vorgelegt wird ein alter Graphittiegel, von dem der obere Teil abgeschlagen wird. Er hat 3 Öffnungen, eine, in der das Verbindungsrohr einluttiert ist, eine als Stichöffnung für das Zink auf der entgegengesetzten Seite und eine Öffnung über dieser, um mit einem Draht durch die Vorlage hindurch das Verbindungsrohr reinigen zu können. Auf dem Windofen sitzt ein beweglicher Kranz aus Winkeleisen und Eisenblech mit Schamottefütterung, auf dem ein Deckel aus Tonplatten ruht. Dieser Kranz, der mittels eines kleinen Laufkrans bewegt werden kann, wird nun auf-

gesetzt und ebenso wie der Schacht mit Koks ausgefüllt. Darauf wird der Deckel aufgelegt. Ist die Destillation im Gange, was man an dem Auftreten von Zinkdämpfen an der Stichöffnung der Vorlage bemerkt, so wird auch diese Öffnung geschlossen. Dann erhitzt man die Vorlage durch ein Feuer auf dem darunter befindlichen Roste. Ab und zu sticht man die eine Öffnung an der Vorlage mit einem Draht durch und befreit das Verbindungsrohr von etwa sich bildenden Ansätzen. Das sich in der Vorlage ansammelnde Zink wird von Zeit zu Zeit in Formen abgestochen. Ist die Destillation zu Ende, so wird der Deckel vom Ofen entfernt, der Zinkstaub aus der Vorlage ausgeräumt und abgesiebt, das Reichblei in Formen ausgekellt und der Ofen für eine neue Destillation vorbereitet. Die Destillation von ungefähr 285 *kg* Reichschaum dauert 6^h und erfordert 125 *kg* Koks und 3 *kg* Reduktionskohle. Man erhält dabei ungefähr 243 *kg* Reichblei, 32 *kg Zn*, 2–3 *kg* Zinkstaub und 8–9 *kg* Tiegelgekrätz. Ein Graphittiegel hält ungefähr 40–60 Destillationen aus. Das *Zn* geht zur Zinkentsilberung zurück, das Gekrätz kommt auf den Hochofen, und das Reichblei mit ungefähr 4% *Ag* wird dem Abtreiben zugeführt. Der Kippofen hat vor dem Tiegelofen den Vorteil, daß beim Entfernen des Reichbleies die Retorte nicht auf längere Zeit der Einwirkung der kalten Luft ausgesetzt ist.

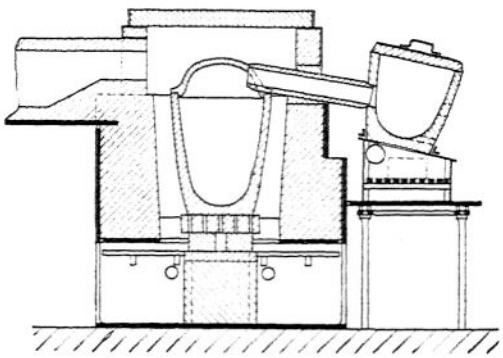


Abb. 244. Zinkschaumdestillationsofen der Muldener Hütte, Freiberg i. S.

Häufig sind auch Röhrenöfen in Anwendung, wie z. B. auf der Friedrichshütte in Oberschlesien, der Bleihütte Binsfeldhammer in Stolberg u. s. w. Der Ofen der Friedrichshütte ist mit Gasfeuerung versehen und besitzt eine Anzahl von geneigten Röhren von 170 *cm* Länge und 34 *cm* Weite, die auf Stützen aufgelagert sind. Am hinteren Ende der Röhre befindet sich eine Abstichöffnung für das Reichblei, während am vorderen Ende eine Vorlage anluttiert ist für die Kondensation der Zinkdämpfe.

Beispiele: In Muldenhütten bei Freiberg in Sachsen verarbeitete man das vom Pattinsonieren erhaltene Armblei mit 0,0004% Gold und 0,10% Silber durch die Zinkentsilberung (Abb. 245).

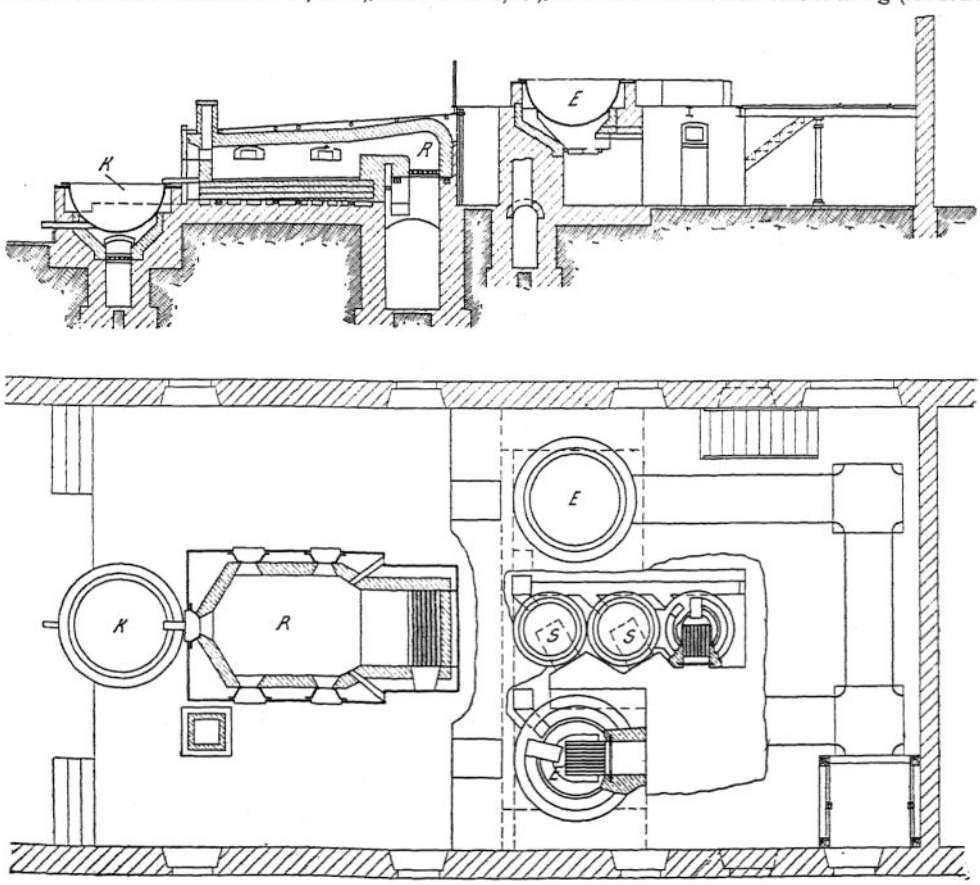


Abb. 245. Zinkentsilberungsanlage der Muldener Hütte in Sachsen.

Die beiden Entsilberungskessel *E* besitzen 1,89 *m* oberen Durchmesser und 1,0 *m* Tiefe; die Wandstärke beträgt oben 2,5 *cm*, am Boden 4,0 *cm*. Sie fassen 20 *t* Werkblei. Die halbkugelförmigen Seigerkessel *S* besitzen 0,55 *m* lichten Halbmesser, ihre größte Tiefe ist 0,54 *m*; die Wandstärke beträgt 2,5 *cm* oben, 3,5 *cm* am Boden. Der Raffinierofen *R* für die Entzinkung des Armbleies hat 3 *m* Länge, 2 *m* Breite und 0,45 *m* Tiefe. Der Stichkessel *K*, in welchen das entzinkte Blei aus dem Raffinierofen durch einen mittels Kugelventils verschließbaren Rohrstutzen abgelassen wird, besitzt 1,90 *m* oberen Durchmesser und 1,0 *m* Tiefe. In diesem wird das Blei gepolt, ehe es in die Formen abgestochen wird. Eingesetzt werden in einen Entsilberungskessel 16 *t* Armblei und 4 *t* Seigerblei vom Zinkschaumseigern. Man erhitzt auf 500° und setzt den ersten Zinkzusatz mit 50 *kg* ein. Der Schaum, der sich beim Abkühlen bildet, wird abgehoben. Das restierende *Pb* enthält nur noch Spuren von *Au* und 0,025% *Ag*. Der folgende 2. Zinkzusatz beträgt 60 *kg*. Alles *Au* ist nun durch das *Zn* aufgenommen, und der Silbergehalt des *Pb* beträgt nur noch 0,002% *Ag*. Der dritte Zinkzusatz von 50 *kg* liefert ein *Pb* mit nur noch 0,0007% *Ag*. Die Zinkschäume enthalten 1. 0,018% *Au*, 3–5% *Ag*, 2. 0,0016% *Au*, 2,5% *Ag*, 3. kein *Au*, 1% *Ag*. Der erste und zweite Zinkschaum werden geseigert und gemeinsam der Destillation unterworfen. Der dritte Zinkschaum wird bei der nächsten Arbeit mit dem ersten Zinkzusatz wieder aufgegeben. Der gesamte Zinkzusatz beträgt etwa 1% des vorgelaufenen Bleies oder mit Berücksichtigung des nochmaligen Aufgebens des dritten Schaumes 1,3%. Das Gesamtausbringen beträgt: 0,35% Schlicker, 2,25% Reichschaum 1. und 2., 98,85% Armblei.

Der Zinkverbrauch beträgt 1,0% *Zn*, nach Abzug des wiedergewonnenen *Zn* 0,7%, der Brennstoffverbrauch 7,8% Steinkohlen von mittelmäßiger Beschaffenheit und 5,8% böhmische Braunkohle. Die Zinkdestillation ergibt: 80% Reichblei mit ungefähr 3–5% *Ag*, 4–5% Tiegelgekrätz, zink- und bleihaltig, 11,5% *Zn*, metallisch, gleich 90% des im Schaum enthaltenen Zinks und 50% des verwendeten Zinks, 1,0% Zinkstaub, 2–3% Verlust durch Verflüchtigung. Der Verbrauch an Brennstoff beträgt bei der Destillation 40% Koks und der an Reduktionskohle 6,4% Holzkohle.

Durch GEORGE ist der früher dort übliche Prozeß der Entsilberung auf der Lautenthaler Hütte in weitgehender Weise verbessert worden, indem er (s. o.) beim Entkupfern durch die kombinierte Entkupferung mit Schwefel und Zink bzw. Reichschaumseigerblei nicht unerhebliche Ersparnisse an Betriebskosten erzielte, beim Entsilbern durch richtige systematische Bemessung und Verteilung der Zinkzusätze eine bessere Ausnutzung des Zinks und dadurch eine Zinkersparnis erreichte, ferner durch Seigern des Reichschaumes im Kessel bei höchsten Temperaturen und Rückgabe der ärmeren Reichschaumpartien einen Reichschaum mit Silbergehalten bis zu 30% und ein Reichblei bis zu 40% *Ag* (s. o.) herstellte. Hierdurch wurden die Selbstkosten des Betriebes ganz wesentlich herabgesetzt und, was den größten Vorteil der Maßnahme darstellt, durch die Verringerung des Entfalles an Zwischenerzeugnissen eine Verminderung der Kosten für die Verarbeitung von Abfällen erzielt. Die Raffination von 45 *t* mit 0,22 *Ag*, 0,55 *Cu*, 0,60 *Sb* und 2 *t* Eintränkoxyden liefert in 24 h 42–42,5 *t* Werkblei in den Entsilberungskessel, 1,5 *t* Kupferschlicker mit 10–12% *Cu* und 1,8 *t* Antimonabstrich mit 12% *Sb*. Die bei der Raffination entstehenden 0,2 *t* Raffinierglätte sowie die beim Einlaufen des Werkbleies in den Entsilberungskessel sich bildenden 0,8 *t* Kesselschlicker gehen als Eintränkoxyde zum Raffinieren des nächsten Ofeneinsatzes zurück. Mit 10 *kg* Schwefel im Entsilberungskessel verrührt, gibt das Werkblei 50 *kg* kupferhaltigen Abhub mit 12% *Cu* und 0,18% Ag und ein Werkblei mit 0,064% *Cu* und 0,23% *Ag*. Dieses Werkblei, mit 4000 *kg* Seigerblei vom Reichschaumseigern behandelt, gibt 440 *kg* kupferhaltigen Schaum mit 4,7% *Cu* und 0,4% *Ag* und ein Werkblei mit 0,016% *Cu* und 0,24% *Ag*. Dieses mit einem ersten Zusatz von 330 *kg* Zink und dem Armschaum vom zweiten Zinkzusatz behandelt, liefert einen Reichschaum mit 4% *Ag* und ein Blei mit 0,002% *Ag*. Durch einen zweiten Zinkzusatz von 200 *kg* wird das Blei auf 0,0006% *Ag* entsilbert, das nun zur Entzinkung geht, und einen Armschaum mit 0,2% *Ag* und 50% *Pb*, der mit dem ersten Zinkzusatze bei der Entsilberung der nächsten Kesselfüllung aufgegeben wird. Der Zinkschaum wird in der oben angegebenen Weise geseigert und liefert einen Reichschaum (400–500 *kg*) mit 20–25% *Ag*, 40–50% *Zn* und 20–30% *Pb*, der zu der Destillation kommt. 600 *kg* ärmerer Schaum mit 10% *Ag* geht zum Seigern zurück, während das Seigerblei 3–5 *t* mit 0,7% *Ag* zur Entkupferung zurückgeht. Bei dem Entzinkungsprozeß des Armbleies erhält man 39 *t* Weichblei, 0,5 *t* Auskellkrätze, 2 *t* arme Oxyde – 90% *PbO*, 10% *ZnO* –, die zur Hälfte zum Raffinieren als Eintränkoxyde zurückgelangen, zur anderen Hälfte im Schachtofen reduziert werden, um einem besonderen Raffinierprozeß wieder zugeführt zu werden. Beim Destillieren des Reichschaums erhält man ein Reichblei mit 30% *Ag*, das zum Abtreiben im englischen Ofen geht, und Destillationsrückstände mit 20% *Ag*, die beim Raffinieren mit eingetränkt werden. Die Kupferschlicker mit 10% *Cu* werden im Flammofen geseigert und liefern ein Rückfallblei, das zum Raffinieren in besonderen Einsätzen zurückgeht, Bleikupferstein mit 30% *Pb* und 50% *Cu* und Seigerkrätze mit 12% *Cu* und 8% *Sb*, die zum Schachtofen zurückgehen, wo sie mit den Schwefelkupferkrätzen und dem geseigerten Kupferschaum sowie mit Flugstaub, Ofenbruch und rohem Bleischliech verschmolzen ein Werkblei mit 0,8% *Ag* und einen Kupferstein mit 20% *Cu* und 6% *Pb*, der verkauft wird, liefern. Der Antimonabstrich geht nach erfolgter Seigerung zur Antimonbleiarbeit (s. Blei, Bd. **II**, 457). Der Entsilberungskessel aus Grauguß, Bodenstärke 75 *mm*, obere Wandstärke 45 *mm*, 3 *m* l. ∅, im Gewichte von 6600 *kg*, Fassungsvermögen 45 *t*, hält etwa 5500 Chargenstunden und der Entzinkungskessel aus Elektrostahl, Bodenstärke 60 *mm*, obere Wandstärke 50 *mm*, 2,3 *m* l., ∅ im Gewichte von 3500 *kg*, Fassungsvermögen 22 *t*, etwa 4500 Chargenstunden.

Die Verarbeitung des Werkbleies auf Silber.

Sie geschieht durch ein oxydierendes Schmelzen in Flammöfen, das sog. Abtreiben, wobei das Blei in Bleioxyd übergeführt wird, welches in geschmolzenem Zustande aus dem Ofen entfernt wird, während das Silber als Metall zurückbleibt.

Die Oxydation des Bleies geschieht durch den Sauerstoff der aufgeblasenen Luft, u. zw. zum größten Teile durch direkte Oxydation des metallischen Bleies, in geringerem Maße durch Vermittlung des gebildeten Bleioxyds. Man nimmt an, daß das Bleioxyd im geschmolzenen Zustande Sauerstoff zu lösen vermag, den es dann an Blei und sonstige oxydierbare Metalle des Bleibades wieder abgibt. Während des Abtreibens muß die Temperatur im Ofen so hoch gehalten werden, daß das gebildete Bleioxyd im flüssigen Zustande aus dem Ofen herausfließt, ohne erhebliche Mengen von Werkblei oder Silber einzuschließen. Da nun der *Schmelzp.* des Bleies bei 327° und der *Schmelzp.* der Glätte zwischen 800—900° liegt, so wird, um letztere flüssig aus dem Ofen ablassen zu können, das Blei stark überhitzt und infolgedessen in hohem Maße verflüchtigt. Man sucht dieser Verflüchtigung nach Möglichkeit entgegenzuwirken durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur und Ablassen von immer nur so viel Glätte, daß sich eine die Verdampfung des Bleies aufhaltende Glätteschicht auf dem Bade bildet. Man schätzt die Temperatur zu Anfang des Treibens auf etwa 1000°, am Ende 1200°, die Temperatur der abziehenden Dämpfe und Gase auf 1000°.

Das Verhalten der Verunreinigungen des Bleies beim Abtreiben ergibt sich aus dem, was weiter oben über ihr Verhalten bei der oxydierenden Behandlung der Metalle gesagt worden ist. Das Kupfer befindet sich vorwiegend in der beim Einschmelzen des silberhaltigen Bleies ohne Zutritt von Gebläseluft auf dem Bade sich bildenden schwarzen Kruste, dem Abzug. Kupferreiches Werkblei wird am zweckmäßigsten vor dem Abtreiben geseigert, da sonst das schwierig zu oxydierende Kupfer in sämtlichen Produkten des Treibprozesses auftritt. Eisen und Zink sind leicht oxydierbar, finden sich jedoch nur in geringen Mengen im Werkblei. Nickel und Kobalt gehen zum Teil in den Abzug, zum Teil in die Treibprodukte. Arsen und Antimon werden mit den ersten Mengen Blei oxydiert und geben antimonsaures und arsensaures Bleioxyd, den sog. Abstrich, dessen Entfernung wie beim Raffinieren ausgeführt wird. Wismut oxydiert sich im wesentlichen gegen Ende des Treibens, also mit den letzten Mengen des Bleies, unter Bildung von grauer oder schwarzer, wismuthaltiger Glätte, die auf Wismut verarbeitet werden kann.

Der Grad des Abtreibens ist je nach örtlichen und sonstigen Betriebsverhältnissen sehr verschieden. Man treibt entweder nur auf ein an Silber angereichertes Blei, das sog. Bleileder mit 50—80% *Ag*, oder auf ein unreines Silber mit bis zu 10% fremden Bestandteilen, sog. Blicksilber, oder ein reines Silber, das sog. Feinsilber, ab. Das Blicksilber und das Bleileder müssen noch in einem kleineren Ofen feingebrannt, raffiniert, oder auf Feinsilber abgetrieben werden. Die getrennte Entfernung der Hauptmenge des Bleies vor der Herstellung des Feinsilbers wird im wesentlichen deshalb vorgenommen, um die Metallverluste durch Verflüchtigung und den Brennstoffverbrauch herabzusetzen. Die Silberverluste sind am Ende des Treibens natürlich am größten. Hat man größere Mengen silberarmen Bleies abzutreiben, so wird man beim direkten Treiben auf Feinsilber in einem großen Ofen im Verhältnis zur ausgebrachten Silbermenge sehr große Brennstoffmengen verbrauchen und ganz erhebliche Silberverluste haben. Dadurch, daß man das arme Blei einem Konzentrationstreiben unterwirft, d. h. möglichst große Mengen des Bleies durch wiederholtes Nachsetzen in den Ofen in ihrem Silbergehalt konzentriert und die *konz.* Blei-Silber-Legierung in kleinen Öfen weiterverarbeitet, spart man an Brennmaterial und setzt die Metallverluste durch Verflüchtigung herab.

Man unterscheidet einen deutschen und einen englischen Treibprozeß, deren Hauptunterschiede durch die Art der Konstruktion der verwendeten Öfen bedingt ist. Der deutsche Treibherd (Abb. 246 und 247) besitzt einen unbeweglichen, von dem Ofen nicht trennbaren Herd und nimmt verhältnismäßig große Mengen von Blei auf.

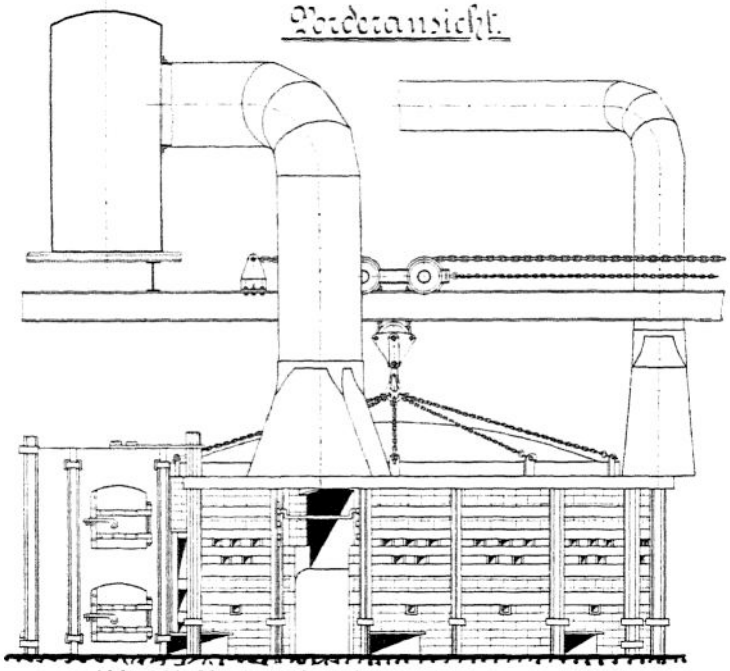


Abb. 246. Vorderansicht des deutschen Treibherdes.

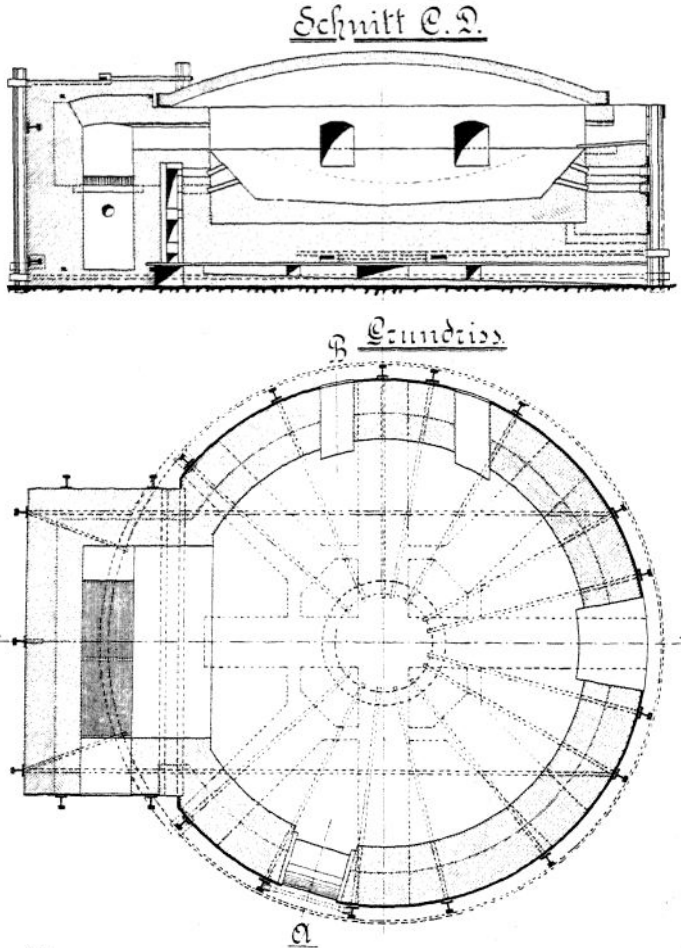


Abb. 247. Schnitt und Grundriß des deutschen Treibherdes.

Der obere Teil des Ofens, die sog. Haube, kann in der Regel abgenommen werden. Was den Betrieb anbelangt, so wird bei dem deutschen Treibherd Abzug, Abstrich und Glätte getrennt aus dem Ofen entfernt und das Werkblei mit oder ohne Nachsetzen von Blei auf Bleileder oder auf Blicksilber, seltener auf Feinsilber verarbeitet. Beim deutschen Treibherd ist es möglich, eine silberarme Glätte, wie sie am Anfang des Treibens von armem Blei fällt, für den Verkauf herzustellen, und die wismuthaltigen Glätten behufs ihrer Weiterverarbeitung auf Wismut von den anderen Glätten getrennt zu halten. Schließlich eignet sich der deutsche Treibherd zum Eintränken (s. Silber, Bd. **IX**, 436) von großen Mengen silberhaltiger Erze und Hüttenerzeugnisse.

Der englische Treibofen (Abb. 249) besitzt einen beweglichen Herd, den man aus dem Ofen herausziehen und auswechseln kann. Er faßt nur geringe Mengen Blei. Das Herdgewölbe ist mit dem Ofen fest verbunden. Was den Betrieb anbelangt, so werden Abzug, Abstrich und Glätte nicht voneinander getrennt und das silberhaltige Blei in der Regel einem Konzentrationstreiben unterworfen. Die erhaltene Blei-Silber-Legierung wird in einem besonderen kleineren Ofen von gleicher Konstruktion auf Feinsilber verarbeitet.

Während man dementsprechend den deutschen Treibprozeß zur Verarbeitung großer Mengen armer Bleie verwendet, wenn man silberarme Handelsglätte erzeugen, den Wismutgehalt des Werkbleies in den zuletzt erfolgenden Glätten zugute machen und größere Mengen silberhaltiger Materialien eintränken will, wird der englische Treibofen in der Regel zum Vertreiben silberreicher Werkbleie verwendet, die so silberreiche Glätten liefern, daß man sie nicht in den Handel geben kann.

1. Der deutsche Treibprozeß. Beim deutschen Treibofen ist die Beschaffenheit des eigentlichen Herdes von großer Wichtigkeit. Das Material, aus welchem er hergestellt wird, darf weder reduzierend auf das Bleioxyd einwirken noch von ihm verschlackt werden; auch darf der Herd bei der Temperatur des Treibens nicht reißen. Früher verwendete man für die Herddarstellung Äscher, das ist ausgelaugte und dann ausgeglühte Holzasche, die heute zu teuer ist. Infolge ihrer starken Porosität saugt die Holzasche sehr viel Bleiglätte auf und gibt dadurch Anlaß zu Blei- und Silberverlusten. Für die Herddarstellung verwendet man jetzt natürliche Mergelsorten oder Gemenge von Ton und Kalkstein.

Für den Treibprozeß geeigneter natürlicher Mergel findet sich z. B. bei Langelsheim am Harz und bei Tarnowitz in Oberschlesien. Der Langelsheimer Mergel, der auf den Harzer Bleihütten verwendet wird, ist ein Gemenge von Calciumcarbonat und Ton mit 65–66% $CaCO_3$, 5–7% Al_2O_3, 21–24% SiO_2, 3,5–5% Fe_2O_3, 1–2% $MgCO_3$. Der Tarnowitzer Mergel enthält etwa 12,7% SiO_2, 6,0% Al_2O_3, 1,8% $FeCO_3$, 54,5% $CaCO_3$, 20,6% $MgCO_3$, 4,6% H_2O. In Freiberg i. Sa. verwendet man ein Gemisch von Tarnowitzer und sächsischem Steinbacher Mergel mit Löthainer Ton, u. zw. 2 Tl. Steinbacher Mergel, 1 Tl. Tarnowitzer Mergel und 10% Ton. Der Steinbacher Mergel enthält: 57% $CaCO_3$, 2,0% $MgCO_3$, 1,9% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 38,0% SiO_2; der Löthainer Ton enthält: 30,4% Al_2O_3, 58,3% SiO_2, 0,1% MgO, 0,3% CaO, 0,9% Fe_2O_3, 0,1% K_2O, 10,0% Glühverlust. Kalkarmem natürlichen Mergel setzt man Kalkstein, tonarmem natürlichen Mergel Ton in dem erforderlichen Maße zu. Enthält der Mergel zu viel Ton, so wird er leicht rissig; enthält er zu viel Calciumcarbonat, so wird der Herd zu locker und wirft starke Blasen in der Hitze. Der Mergel wird gepocht und gesiebt. Dann wird er mit Wasser so weit angefeuchtet, daß er sich mit der Hand ballen läßt, ohne daß er sich feucht anfühlt. Diese Masse wird auf der Sohle des Herdes festgestampft, bis die Masse mit dem Finger keinen Eindruck mehr annimmt. Der richtige Grad der Adhäsion ist bei dem Herd sehr wichtig, da ein zu fester Herd leicht reißt, ein zu lockerer dagegen zu viel Bleioxyd ansaugt.

Der deutsche Treibherd (Abb. 246 und 247) ruht auf einem massiven Fundament, das zum Teil aus Bruchsteinmauerung, zum Teil aus Ziegelmauerung besteht. Dieses Mauerwerk ist mit einer Anzahl von sog. Anzüchten und Kreuzzüchten, die sich gegenseitig durchkreuzen, durchzogen; man versteht darunter Kanäle, die dazu dienen, das im Fundament befindliche Wasser entweichen zu lassen. Über der Mauerung liegt eine eiserne Platte. Auf dieser ruht der unterste Teil des Treibherdes, ein Kranz, der aus Ziegeln hergestellt ist und durch eiserne Reifen abgebunden ist. Auf diesem Kranz und von einem Teil desselben umgeben liegt zuunterst eine Schicht von klaren Schlacken; darüber befindet sich eine Sohle aus feuerfester Masse von 3 Tl. Quarz und 11 Tl. Ton, auf der dann der eigentliche Mergelherd ruht. Der Quarzherd ist ebenfalls mit Anzüchten versehen, die durch ihn hindurchgehen und in einer Anzahl Öffnungen in der Ziegelmauerung nach außen endigen. Auf dem erwähnten Hauptkranz ruht ein zweiter Kranz, welcher ebenfalls aus Ziegeln besteht und gleichfalls mit eisernen Reifen umgeben ist. Die gesamte Ofenmauerung ist stark verankert. Vereinzelt sind die Treiböfen in ihrer ganzen Ausdehnung mit Eisenplatten gepanzert, die Öffnungen für die erwähnten Anzüchte zeigen. In dem zweiten Kranz sind mehrere Öffnungen angebracht, u. zw. die Formlöcher, das Schürloch, das Glättloch und das Flammloch. Die Formlöcher enthalten die beiden Düsen zur Einführung der Oxydationsluft, die durch das Gebläse auf das auf dem Herd befindliche Bleibad geblasen wird. Die beiden Düsen sind gegen das Bleibad geneigt und so gegeneinander gerichtet, daß sich die Luftströme in der Mitte des Bleibads schneiden und die Glätte zum Glätteloch treiben. Man gibt durch die Düse, welche der Feuerbrücke ferner liegt, etwas mehr Wind als durch die andere, um eine kreisende Bewegung des Bleibads gegen die Feuerung zu erzeugen, so daß sämtliche gebildete Glätte immer an dem Glätteloch vorbeigetrieben wird. Das Schürloch, das der Feuerung gegenüberliegt, ist mit einer nach dem Innern des Ofens geneigten Eisenplatte versehen und dient zum Nachsetzen des Werkbleies. Das Glätteloch liegt den Düsen ziemlich gegenüber. Durch dieses fließt die gebildete Glätte ab. Vor dem Glätteloch befindet sich die Brust des Herdes, die in einer aus Mergelmasse geschlagenen schiefen Ebene besteht, über welche die beim Treiben sich bildenden Produkte ihren Weg nehmen. Das Flammloch stellt die Verbindung zwischen dem Treibherd und der Feuerung her und dient dazu, die Flamme über den Herd zu führen. Die darunter befindliche Feuerbrücke ist durch Luft gekühlt. Die Feuerung ist mit Unterwind versehen. Über dem Herd, auf dem Kranz aufsitzend, befindet sich ein beweglicher Treibhut, der im allgemeinen gewölbt gemauert ist und durch einen eisernen Reifen zusammengehalten wird. Der Hut hängt an Ketten (Abb. 246) in einer kleinen, seitlich verschiebbaren Laufkatze.

Das Verfahren beim Abtreiben nach dem deutschen Verfahren ist z. B. in Muldenhütten in Sachsen folgendes: Sobald der Herd fertiggestellt ist, setzt man einen Teil des abzutreibenden Bleies auf. Dieses Aufsetzen der Bleibarren muß

vorsichtig mit den Händen erfolgen, u. zw. werden die Barren mit ihrer runden schmalen Fläche nach unten eingesetzt. Sobald das Einschmelzen beginnen soll, werden auf das Blei Späne und Holzabfälle geschichtet, der Treibhut aufgesetzt, die Fugen zwischen diesem und dem Kranz abgedichtet und das Holz angebrannt. Dieses Feuer unterhält man ungefähr 36^{h}. Dadurch wird das Blei eingeschmolzen und der Ofen angewärmt. Gleichzeitig unterhält man ein Feuer in dem eigentlichen Feuerungsraum. Auf dem eingeschmolzenen Blei entsteht zuerst ein pulveriges Produkt, der Abzug. Dieser wird in ähnlicher Weise entfernt wie beim Raffinieren die Abstriche. Hierauf läßt man allmählich den Wind an. Hat man nicht raffiniertes Blei aufgesetzt, so bilden sich nunmehr die Abstriche wie beim Raffinieren des Bleies; diese Abstriche werden abgezogen. Bei sehr unreinen Bleien wird das Treiben durch diesen Raffinierprozeß sehr verzögert. Ist dieser beendet, so beginnt die Glättebildung, die sog. Glätteperiode, die bis zum Schluß des Treibens fortdauert. Gleichzeitig tritt die Erscheinung des Herddranges ein, der während der ganzen Glätteperiode zu beobachten ist. Es steigen am Rande des Herdes Blasen auf, da Kohlendioxyd und Wasserdampf aus dem Herde entweichen, während gleichzeitig Blei in die Poren des Mergels eindringt. Das Kohlendioxyd wird durch die Hitze und durch das Eindringen von Bleioxyd in dem oberen Teil des Herdes aus dem Kalkstein ausgetrieben. Die Periode des Herddranges ist namentlich am Anfang, ungefähr am zweiten Tage, außerordentlich gefährlich. Es lösen sich während dieser Periode oft Schalen vom Herde los; das Blei findet dadurch die Gelegenheit, durch den Herd hindurch in das Mauerwerk und von da aus nach außen zu dringen. Das Blei muß in einem solchen Falle vom Herde abgelassen und ein neuer Herd geschlagen werden.

Die beim Treiben sich bildende Glätte läßt man von selbst ablaufen, u. zw. geschieht dies durch die sog. Glättegasse. Dies ist eine rinnenförmige Vertiefung, die man von der Ofenbrust nach dem Glätteloch in den Mergelherd einschneidet. Die ablaufende Glätte sammelt man in einem fahrbaren Kasten aus Eisenblech, den man an die Brust des Herdes stellt. Man erhält dadurch die Glätte in größeren 4eckigen Stücken von ungefähr 0,5 *t*. Durch das Erkalten zerfallen diese Stücke teils von selbst, teils werden sie zerschlagen. Da die Glätte sehr langsam abläuft und durch ihre Abkühlung die Glättegasse verstopft werden würde, hilft der Arbeiter mit dem Glättehaken nach, indem er eine kleine Rinne in der noch weichen Glätte herstellt, sobald sie nicht mehr abläuft. Je nachdem sich viel oder wenig Glätte auf einmal bildet, muß der Arbeiter die Glättegasse größer oder kleiner machen oder sie vollständig schließen. Er hat darauf zu achten, daß kein Blei mit der Glätte abfließt. Die ersten Kästen Glätte hält man getrennt, da sie silberarm ist. Man setzt während dieser Periode kein Blei zu, um nicht diese erste arme Glätte, die Handelsprodukt werden soll, durch die Fremdkörper des nachgesetzten Bleies zu verunreinigen. Nachdem der Bleispiegel etwas gesunken ist, beginnt man mit dem Nachsetzen des Werkbleies. Man muß hierbei immer die Glättegasse im Auge behalten. Läuft die Glätte durch diese stärker ab, so setzt man langsamer nach, damit sich die Bleiglätte nicht allzuweit über das Bad verbreitet. Die Menge des nachgesetzten Bleies hängt ab von der Größe des Ofens und dem guten oder schlechten Gange des Treibens, der wiederum von der Beschaffenheit des Herdes und des Bleies und oftmals auch von Zufällen abhängt. Bei dem Nachsetzen werden die Bleibarren auf die Platte im Schürloch gelegt und schmelzen dort nach und nach ab. Dieses Treiben setzt man fort, bis das Blei ungefähr 50—80% Silber enthält. Gegen Ende des Treibens, wenn die Glätte immer reicher wird, tränkt man die reichen Materialien, Erze, Gekrätze, Zwischenprodukte unter gleichzeitigem Nachsetzen von Blei ein.

Die erhaltene Blei-Silber-Legierung, das Bleileder, wird bei abgestelltem Wind unter starkem Feuer in einen eisernen Tiegel abgelassen und aus diesem in eiserne

Formen gekellt. Geringe Mengen von Bleileder bleiben noch auf dem Herde zurück. Man gießt Wasser darauf, um abzukühlen, und bricht das Bleileder heraus. Beim Treiben muß die Temperatur nach Möglichkeit niedrig gehalten werden. Ist die Temperatur jedoch zu niedrig, so läuft dickflüssige, silberreiche Glätte, während bei zu hoher Temperatur große Blei- und Siberverflüchtigung eintritt. Bei richtig gehaltener Temperatur soll man das Treiben bis zur Mitte des Herdes sehen können. Die bei dem Prozesse sich bildenden Dämpfe, der Bleirauch, werden über dem Glätteloch durch eine Abzugluke nach der Flugstaubkondensationsanlage abgeführt. Die Produkte des Prozesses sind das Bleileder, das zum Silberraffinieren geht, die rote silberarme Verkaufsglätte, die unreine silberhaltige Frischglätte, die zum Frischen auf den Hochofen kommt, die sog. Vorschlagsglätte, die sehr reich an Silber ist und ebenfalls einer entsprechenden Hochofenarbeit zugeführt wird, der Abzug, der Herd, der silber- und bleihaltig als Vorschlag bei der Hochofenarbeit Verwendung findet, und der Wismutherd, d. i. derjenige Teil des Herdes, der sich an der Brust des Treibherdes befindet und deshalb reich an Wismut ist; er kommt zum Wismutproduktefrischen nach dem Hochofen. Die arme Glätte, die am Anfang des Treibens erhalten wird, läßt man in großen Blöcken möglichst langsam erkalten, wobei sie durch Abgabe des absorbierten Sauerstoffs in rote Schüppchen zersprengt wird. Die silberhaltige Glätte, die man so erkalten läßt, wie sie fällt, sieht gelb aus und wird im Gegensatz zur ersteren, die als Goldglätte bezeichnet wird, wegen ihres Aussehens als Silberglätte bezeichnet.

Als Beispiel diene das Ergebnis eines Treibens auf der Muldener Hütte. Vorgelaufen wurden 15 *t* Blei als Einsatz, wozu noch 25 *t* nachgesetzt wurden, so daß im ganzen 40 *t* Blei vertrieben wurden. Man erhielt bei diesem Treiben 0,1 *t* Abzug, 3,2 *t* rote Glätte, 36,8 *t* Frischglätte, 3,7 *t* Wismutglätte, 0,1 *t* Vorschlagsglätte, 3,4 *t* Herd, 1,4 *t* Wismutherd, 2,5 *t* Bleileder.

Das Treiben dauerte 256^{h}, und der Brennstoffverbrauch betrug 16,8 *t* böhmische Braunkohle. Für den Treibofen werden für 24^{h} als Belegschaft 3 Mann zum Abtreiben und 1 Glättewegnehmer benötigt. Für einen Rundofen mit 2,5 *m* Durchmesser werden am Anfang 3–4 m^3 Wind in der Minute, später 6–8 m^3 gebraucht, und die Windpressung beträgt 20–25 *mm* Quecksilbersäule. Der Bleiverlust beim Treiben schwankt zwischen 3 und 8% des vorgelaufenen Bleies. Der Silberverlust beträgt einschließlich des Verlustes, der beim Verfrischen der Produkte eintritt, stets unter 1%, gewöhnlich sogar unter 0,5%.

Im großen Durchschnitt setzt man in Muldenhütten in einem Treiben 50–60 *t* Blei durch mit einem Brennstoffverbrauch von 0,8% altem Holz und 20–22% böhmischer Braunkohle, wobei man 0,1% Abzug, 4,0% rote Glätte, 74,0% Frischglätte, 13,0% wismuthaltige Glätte, 5,0% Herd, 3,0% wismuthaltigen Herd und 3,0% Bleileder erhält. In der Stunde werden 0,25 *t* vertrieben.

Der Treibprozeß auf der Lautenthaler Hütte, der in Öfen mit 3 *m* Durchmesser ausgeführt wurde, lieferte in dem früheren Betriebe bei einem Einsatz von 10–11 *t* Reichblei mit 4% *Ag* von der Zinkentsilberung und bei einem Verbrauch von 9% Holz und 22% Steinkohlen sowie 9,0% Mergel 6,0% Blicksilber, 77,0% Vorschlagsglätte, 20,0% Herd, 8,5% Abzug und 0,05% Abstrich.

Das durch den Treibprozeß erhaltene Blicksilber oder Bleileder ist noch bis zum Silberblick abzutreiben. Der hierzu verwendete Ofen unterscheidet sich im Prinzip nicht von dem Treibherd. Der Feinbrennofen ist jedoch ein Flammofen von wesentlich geringeren Abmessungen als der Treibherd; sein Fassungsraum beträgt bis zu 2000 *kg*. Hat man eine geringere Menge Bleileder abzutreiben, so kann man sich dadurch helfen, daß man die Mergelschicht des Herdes stärker macht. Die eine schmale Seite des Ofens ist die Feuer- und Windseite; auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich das Glätteloch. An der einen Längsseite befindet sich eine Öffnung zum Auskellen des Silbers. Zu beiden Seiten der Feuerbrücke befinden sich die Düsen. Der Treibhut ist ebenso wie beim Treibherd beweglich. Die Herstellung des Herdes des Silberraffinierofens erfordert eine ebenso große Sorgfalt wie die des Treibherds. Der Herd kommt auf den aus hartgebrannten Mauersteinen muldenförmig gemauerten Ofen. Das Material für die Herstellung des Herdes sowie die Art der Herstellung ist dieselbe wie beim Herde des Treibofens. Man gibt dem Herde eine möglichst große Stärke. In seiner Mitte wird eine halbkugelförmige Spur eingekratzt, damit später beim Ausschöpfen

des Silbers so wenig wie möglich von ihm in dem Ofen zurückbleibt. Ist der Herd geschlagen, so wird ein kleines Holzfeuer auf ihm angezündet, damit er schneller austrocknet, der Hut herabgelassen und die Fugen zwischen ihm und dem Ofenwiderlager sorgfältig abgedichtet. Bevor man das Bleileder einsetzen kann, muß der Herd nicht nur ganz ausgetrocknet sein, sondern auch die größtmögliche Hitze haben. Das Austrocknen erfordert etwa 4—5 h. Ist das Bleileder eingetragen und eingeschmolzen, so wird der Gebläsewind von beiden Seiten darauf geleitet, um die dem Silber beigemengten Körper zu oxydieren. Sobald sich Glätte bildet, wird in der Arbeitsöffnung eine Glättespur hergestellt, durch die die Glätte abfließt. Gewisse Mengen von Glätte werden durch den Herd aufgesaugt. Dabei findet ein förmliches Aufkochen des Bades statt. Wenn das Silberbad hell wird, nimmt man die letzten Mengen Glätte durch aufgestreuten Mergel hinweg. Dieser Mergel saugt noch vorhandene Mengen Glätte auf und wird mit einer Holzkrücke abgezogen. Gegen Ende der Treibperiode vermag die Glätte das angereicherte Silberbad nicht mehr vollständig zu bedecken, sondern bildet nur einen netzartigen Überzug auf ihm. Diese Erscheinung heißt das Blumen. Die gebildeten Glättemengen werden immer geringer; endlich zerreißt das Netz und es treten die letzten Reste von Glätte in Gestalt von dunklen Wolken an die Oberfläche, und das Silber schillert in allen Farben, bis es endlich glänzend und blank hervortritt; die Ofenwandungen und in den Ofen eingeführte Gezähe spiegeln sich in dem glänzenden Spiegel des Metallbads wieder. Diese Erscheinung nennt man das Blicken des Silbers. Nun nimmt man eine Probe und überzeugt sich von der Reinheit des Silbers. Spratzt das Silber, so ist es rein, und das Feinbrennen ist zu Ende. Eine dem Ofen entnommene Granalienprobe soll rein weiß sein und keine Flecke zeigen. Die Bruchfläche des Silbers soll Atlasglanz besitzen, hakig und von vollständig weißer Farbe sein. Das Silber wird nun in Formen ausgekellt, wenn es in Barrenform in den Handel kommen soll oder wenn es zur Gewinnung des *Au* u. s. w. in Anodenform der Elektrolyse unterworfen werden soll, oder es wird granuliert, d. h. in einen Bottich mit fließendem Wasser gegossen, so daß es in kleine Körner, Granalien, zerfällt. Das Granulieren des Silbers wird ausgeführt, wenn es in dieser Form in dem Handel verlangt wird, oder wenn es goldhaltig ist und daher der Scheidung auf nassem Wege zugeführt werden soll. Die Granalien werden in einer Retorte getrocknet und dann verwogen.

Die Produkte des Silberraffinierens sind das goldhaltige Granaliensilber, oder das dem Handel zuzuführende Feinsilber, 2 Sorten Glätte, deren eine, die am Schlusse des Prozesses fällt, wegen ihres hohen Wismutgehalts zur Wismutgewinnung geht, während die andere Sorte zum Frischen der wismuthaltigen Materialien auf den Schachtofen kommt, und der wismuthaltige Herd, der der Anlage für die Gewinnung des Wismuts zugeführt wird. Enthält das Blei kein Wismut, so sind diese Produkte, Glätte und Herd, wismutfrei und werden mit den anderen Glätten auf dem Schachtofen auf Werkblei verfrischt.

Im großen Durchschnitt setzt man bei einem Silberraffinieren in Muldenhütten 2000 *kg* Bleileder durch und erhält bei einem Brennstoffverbrauch von 10% 10 bis 20% Wismutglätte mit 65% *Pb*, 2,7% *Ag*, und 3% *Bi*; 3% Wismutherd mit 60% *Pb*, 2,2% *Ag* und 3% *Bi*; 80% *Ag* mit 1,95% *Au* und 98% *Ag*.

2. Der englische Treibprozeß. Das Charakteristische des englischen Treibprozesses ist ein kleinerer oder größerer Flammofen mit einem beweglichen Herd (Abb. 248 und 249), einem festen Gewölbe und einer Betriebsführung derart, daß man das abzutreibende Blei allmählich zugibt, die Treibprodukte nicht voneinander trennt und durch Konzentrationstreiben das Silber im Blei anreichert, das gewöhnlich in einem gleichen Ofen raffiniert wird.

Der Ofen (Abb. 248) hat im Laufe der Zeiten mancherlei Änderungen in seiner Bauart erfahren. Er besteht aus einer Feuerung und einem Arbeitsraum zwischen der Feuerbrücke und der

Fuchsbrücke. Dieser wird nach oben durch das Gewölbe und nach unten durch den sog. Kompaßring und den darauf ruhenden Herd oder Test abgeschlossen. Der gesamte Ofen ist durch Gußeisenplatten gegen Formveränderungen geschützt. Wesentlich für den guten Betrieb in dem englischen Treibofen ist die große Rostfläche 1,372 · 0,838 *m* im Verhältnis zur Herdfläche 1,320 · 1,067 *m*, die erhebliche Höhe vom Rost bis zum Gewölbe 0,710 *m* und der kurze Abstand 0,244 *m* zwischen Gewölbe und dem oberen Rande des Kompaßringes. Die Flamme wird vom Rost her durch die Neigung des Gewölbes nach dem Herd herabgedrückt und so gezwungen, den schmalen Raum zwischen diesem und dem flachen Gewölbe voll und ganz zu erfüllen und so stark erhitzend auf das Bleibad einzuwirken. Die Folge dieser Flammenführung ist, daß der Ofen auch mit einer verhältnismäßig geringwertigen Kohle betrieben werden kann. Die Feuerung wird entweder von der Vorderseite des Ofens aus, auf der sich die Arbeitsöffnung befindet, oder von seiner Schmalseite aus bedient. Der Fuchs besteht aus 3, in einzelnen Werken aus 5 oder 6 Kanälen, die an der Rückseite des Ofens nach seiner Vorderseite zu in der Breite größer sind, z. B. 0,279, 0,330, 0,406 *m*, wodurch man die Flamme zwingt, mehr nach der Vorderseite des Ofens ihren Weg zu nehmen und dadurch die Glätte an der Glättegasse heiß zu erhalten. An der hinteren Längsseite des Ofens befinden sich 3 Öffnungen, eine mittlere für die Windzuführung und 2 äußere, durch die das Nachsetzen des Bleies stattfindet. Der Kompaßring entspricht in seiner Form der des Herdes und ist gewöhnlich 4eckig, mit abgerundeten Ecken. An der Vorderseite ist er auf 0,406 *m* unterbrochen und bildet so eine Öffnung, durch welche die Glätte ablaufen kann. Die Anordnung der Feuerung, des Herdes und der Windzuführung des deutschen Treibherdes ist bei neueren Formen des englischen Treibofens auf diesen übertragen worden. Die Feuerung liegt dann an der einen Schmalseite des Ofens; die beiden Düsen sind an den beiden Seiten der Feuerbrücke auf der Längsseite des Ofens angeordnet, und die Arbeitsöffnung befindet sich auf der zweiten Schmalseite des Ofens. Der Testring, in dem sich die Herdmasse befindet, besteht aus Kesselblech. Er wurde in ältester Zeit in den Ofen eingeschoben und auf 2 Stangen, deren Enden in die Wandungen der Feuer und der Fuchsbrücke eingemauert sind, durch Keile befestigt. Man hat den Herd auch auf einen Wagen gesetzt und ihn mit Hilfe von 4 Schrauben gegen den Kompaßring gepreßt. Diese Einrichtungen haben den Nachteil, daß der Herd in seiner Lage während des Abtreibens festliegt und daher in dieser nicht verändert werden kann; auch lassen sich die Schrauben, wenn sie heiß geworden sind, nicht mehr oder nur schwierig in ihrer Lage verändern. Bei neueren Öfen ist diese Befestigungsweise abgeändert worden. Der aus Kesselblech bestehende Testring ruht auf einem Wagen, der so in den Ofen eingeschoben wird, daß sich die oberste Kante des Testringes in gleicher Höhe mit dem oberen Rande des Kompaßringes befindet. Durch eine an der Vorderseite des Wagens befindliche Schraubenspindel läßt sich der Test nach oben heben und senken. LYNCH versieht die Herdplatte auf ihrer Rückseite mit 2 Hülsen für 2 Stützstangen, die an einem Differentialflaschenzug aufgehängt werden. Mit diesem kann der Herd gehoben und gesenkt werden, rasch und langsam, um den Fluß der Glätte, ohne die Tiefe der Glättegasse ändern zu müssen, zu regeln; auch kann der Inhalt des Herdes auf diese Weise ausgegossen werden. Durch die stark oxydierende Wirkung der Glätte wird aber sehr bald die Herdfüllung, besonders an der Vorderseite, wo die Glätte abfließt, angefressen. Deshalb hat man den Testring zunächst an der Vorderseite mit einem Kühlstück aus Guß- oder Schmiedeeisen versehen. Um auch die Stirnwandungen zu schützen, hat man dann in diese Kühlrohre eingebaut, in denen Wasser zirkuliert. Schließlich ging man noch einen Schritt weiter, indem man den ganzen Testring aus Kühlstücken herstellte, eine Einrichtung die als STEITZscher wassergekühlter Herd in Anwendung steht. Der Testring besteht dann aus einem wassergekühlten Kühlring

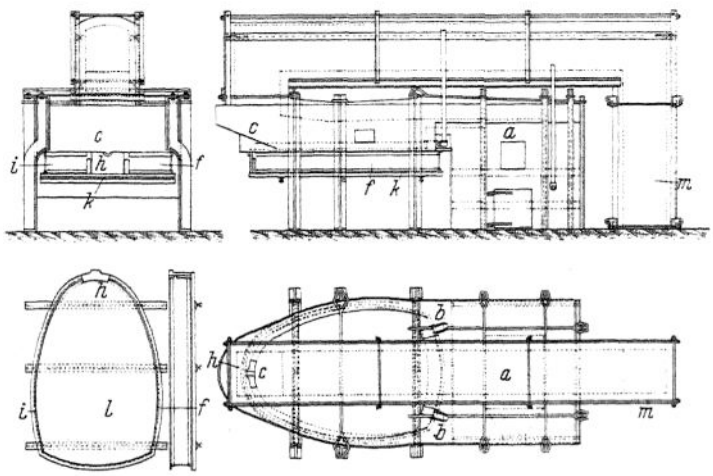


Abb. 248.

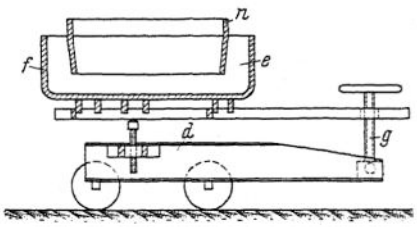


Abb. 249.

Abb. 248 und 249. Englischer Treibherd nebst Wagen mit Testring; *a* Feuerung, *b* Düse, *c* Arbeitsöffnung, *d* Wagen mit Testring, *e* Herd, *f* Testring, *g* Schraubenspindel, *h* Kühlstück mit Glättegasse, *i* STEITZsche Wasserkühlung, *k* gußeiserne Herdplatte, *l* Test, *m* Essenkanal, *n* Schablone zur Herstellung des Herdes.

aus Kesselblech. In diesem ist der vordere Teil, in dem sich die Glättegasse befindet, auswechselbar ausgeführt und an dem übrigen Kühlring durch Schraubenbolzen befestigt. Die Kühlstücke ruhen auf einer gußeisernen Herdplatte, welche die Herdmasse trägt. Der Einbau eines Kühlstückes in der Vorderseite für das Konzentrationstreiben hat den Vorteil, daß die Tiefe der Glättegasse nicht reguliert zu werden braucht, sondern immer die gleiche bleibt. Diese Einrichtung hat aber den Nachteil, daß man sehr reiches Blei nicht mehr auf Feinsilber in diesem Ofen vertreiben kann, da die gleichbleibende Höhe der Glättegasse die Entfernung der letzten Mengen Blei aus dem Silber unverhältnismäßig in die Länge zieht. Da rechteckige Stahlkühlstücke leicht infolge des Ausdehnens und Zusammenziehens an den Ecken Sprünge bekommen, so werden in neuerer Zeit eckige Kühlstücke nicht mehr angewendet; man rundet die Ecken ab und führt den ganzen Ring aus 3 Teilen aus, dem auswechselbaren Kühlstück für die Glättegasse und zwei weiteren Kühlstücken, die auf der Rückseite des Ofens aneinander befestigt sind.

Als Herdmaterial wurde ursprünglich Knochenasche verwendet. Sie wird jetzt kaum noch benutzt in Anbetracht der großen Kosten und, da sie sich für die Verwendung in größeren Herden nicht eignet. Heute verwendet man als Herdmasse ein Gemisch von 3 Raumteilen Kalkstein auf 1 bis 2 Raumteile Ton oder Zement allein oder Zement mit Schamotte gemischt. Man stampft das Gemisch in 3 einzelnen Lagen ein oder trägt die Masse auf einmal auf und stampft sie dann mit Stampfeisen ein. Andere Werke füllen den Herd vollständig mit der Masse und schaben die Höhlung für das Blei mit einer Kelle aus. Am besten eignet sich für die Herstellung des Herdes Zement, dem man etwas gemahlene Schamotte oder Sand oder beides zugibt, um dem Herd auf Kosten der Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion mehr Elastizität zu geben. Die Höhlung wird während des Stampfens geformt, oder der Herd wird um eine Schablone von der Form der Vertiefung herum eingestampft. Vereinzelt stellt man den Herd auch aus Magnesitsteinen her, die besser als irgend eine Mischung der Korrosion widerstehen; es ist aber schwer, die Steine so dicht zu legen, daß kein Blei an den Verbindungsstellen durchdringt. Der Herd wird, ehe er benutzt wird, zunächst 14 Tage im Treibraum getrocknet und dann in dem Ofen durch Holzkohlenfeuer vorgewärmt. Wird der Herd in einen warmen Ofen eingesetzt, so ist dessen Hitze 3–4 h niedrig zu halten.

Der Betrieb des Treibofens gestaltet sich folgendermaßen: Ist der Herd eingesetzt und gut angewärmt, so wird die Temperatur des Ofens auf dunkle Rotglut gebracht und etwas Blei eingeführt und eingeschmolzen. Ist die Temperatur auf Kirschrotglut gestiegen, so wird der Wind angelassen, und das Treiben beginnt. Die fallenden Treibprodukte werden nicht voneinander getrennt gehalten. Die Glätte läßt man an der Vorderseite abfließen, und das Blei wird gleichzeitig von der Rückseite des Ofens nachgesetzt, derart, daß der Bleistand in dem Herd immer in gleicher Höhe bleibt. Die Glätte wird in gußeisernen, mit Rädern versehenen Töpfen gesammelt; bei der Verwendung größerer Töpfe legt man Scheider in sie ein, um das Brechen der Glättekegel zu erleichtern. Bei der Verwendung von beweglichen Herden regelt man den Fluß der Glätte durch Heben und Senken des vorderen Teils des Herdes; bei dem wassergekühlten Herd kann man ihn nur durch die Menge des Bleies, die man nachsetzt, gegebenenfalls auch dadurch, daß man die Glättegasse mit einem Tonpfropfen schließt und sich die Glätte auf dem Herd ansammeln läßt, regeln. Der Fluß der Glätte wird so eingestellt, daß ungefähr die Hälfte der Oberfläche des Bleibades mit Bleioxyd bedeckt ist. Man trennt gegenwärtig im allgemeinen das Konzentrieren auf Blei mit 60–70% Silber von dem Feinbrennen, das man in einem besonderen Ofen ausführt. Für die Konzentrationsarbeit wird der wassergekühlte Herd angewendet; er hat auch den Vorteil, daß er durch einen Mann ohne Erfahrung betrieben werden kann, während der Betrieb an anderen Öfen, wo die Glättegasse durch den Abtreiber geregelt werden muß, erfahrene Leute erfordert. Ist das Blei genügend konzentriert, so wird es ausgekellt oder ausgegossen und geht dann zum Feinbrennofen, während der Konzentrationsofen neu besetzt wird. Nach einiger Zeit wird der Boden des Herdes zu dünn und muß ausgewechselt werden. Die Haltbarkeit des wassergekühlten Herdes beträgt beim Konzentrieren 60 Tage, wenn er aus Kalkstein und Ton hergestellt ist. Ein mit Kalkstein und Ton gefüllter Herd hält für das Feinbrennen, wenn er täglich 4–5 h gebraucht wird, 30 Tage, ein Zementherd für Konzentrieren und Raffinieren nur 7 Tage.

Der Betrieb beim Feinbrennen ist der gleiche wie beim Konzentrieren. Gegen Ende desselben ist natürlich die Temperatur zu steigern in dem Maße, wie die Legierung schwerer schmelzbar wird. Man gibt kleine Mengen von Knochenasche auf das Silberbad, um die letzten Glättemengen aufzusaugen. Auf einigen Werken wird auch Salpeter dem Bade zugesetzt; die gebildete Schlacke wird abgezogen.

In einem Teste 2,134 · 1,219 · 0,101 *m* werden in 24^h bei einem Verbrauch von 1,5 *t* Kohle 6 *t* Reichblei abgetrieben. In einem Teste 0,838 · 0,711 · 0.127 *m* werden 0,5 *t* Werkblei mit 70% Silber bei einem Verbrauch von 1,5 *t* Nußkohlen in 5^h raffiniert. Der Verlust an Blei wird im allgemeinen zu 5% angegeben, der des Silbers zu 1% und der des Goldes zu 0%.

Beim Abtreiben des Reichbleies mit 30% *Ag* erhält man im englischen Treibherd in Lautenthal Blicksilber mit 980‰ *Ag* und 3–4‰ *Cu*, Abzug, der zum Treiben zurückgeht, Treibeglätte mit 4% *Ag*, 4% *Cu* und 70% *Pb*, die zum Schachtofen kommt. Beim Feinbrennen des Blicksilbers erhält man ein Brandsilber mit 996‰ *Ag*, 10 *kg* Silberrückstände, die zum Feinbrennen zurückgehen, 200 *kg* Herd I mit 1–2% *Ag* und 250 *kg* Herd II mit 3–4% *Ag*, die beide zur Schachtofenarbeit kommen.

II. Gewinnung des Silbers auf dem nassen Wege.

Bei der Silbergewinnung auf nassem Wege unterscheidet man solche Prozesse, bei denen man die Verunreinigungen des Silbers aus dem silberhaltigen Material herauslöst, und solche, bei denen man das Silber aus den Fremdkörpern herauslöst. Die ersten Verfahren kommen nur dann in Betracht, wenn die Verunreinigungen aus Metallen bestehen, die sich leicht herauslösen lassen und aus ihren Lösungen auf verhältnismäßig einfachem Wege als Handelsprodukte gewonnen werden können, während man das als Schlamm zurückbleibende Silber auf trockenem Wege weiterverarbeitet. Diese Gewinnungsmethode findet Anwendung zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Schwarzkupfer oder aus silberhaltigem, kupferreichem Kupferstein als sog. Harzer und Freiberger Schwefelsäurelaugerei, sowie bei der Schwarzkupferelektrolyse. Diese Prozesse sind schon unter Kupfer besprochen worden (Bd. **VII**, 182 ff., 209 ff.). Bei der zweiten Gruppe der nassen Silbergewinnungsverfahren, bei welchen das Silber in Lösung gebracht wird, kann man unterscheiden einerseits die Amalgamationsprozesse, das sind diejenigen Verfahren, bei denen man das Quecksilber als Lösungsmittel verwendet, um das Silber in eine flüssige Quecksilber-Silber-Legierung überzuführen, die man dann durch einen Destillationsprozeß in die Edelmetalle und das wieder verwendbare Quecksilber scheidet, und andererseits die Vorgänge, bei denen man das Silber in die Form von wässerigen Lösungen mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel überführt.

Namentlich die an Brennstoff armen Silberländer Mexico und Südamerika sind auf diese Verfahren angewiesen. Jahrhundertelang verwendeten sie die Amalgamation, die in jenen Gegenden sehr weitgehend ausgebildet und vervollkommnet worden ist; vereinzelt wendete man auch die Thiosulfatlaugerei an. Diese Arbeitsweisen sind sehr teuer und mit dem fortschreitenden Fallen der Silberpreise immer unrentabler geworden. Die Gruben suchten nun ihre Erze weitgehend aufzubereiten und die reichen Erze und Konzentrate nach Gegenden zu verschiffen, wo es möglich ist, sie auf feurigflüssigem Wege mit Bleierzen oder Kupfererzen auf Silber zu verwerten. Im Laufe der Zeit machte sich hierbei insofern eine Verschiebung bemerkbar, als man es bei der weiteren Ausbildung der Kupferelektrolyse für vorteilhafter hielt, das Silber dem Kupferhüttenprozeß zuzuführen, anstatt wie früher ausschließlich dem Bleihüttenprozeß. Die Schwierigkeiten stiegen für diese Länder jedoch mit den sinkenden Silberpreisen noch weiter, weil die für die nicht versandfähigen Silbererze in Anwendung stehenden Silbergewinnungsweisen, Amalgamation und Thiosulfatlaugerei, zu unrentabel und kostspielig arbeiteten. Die Folge davon war, daß eine große Zahl von Gruben schließlich den Betrieb einstellen mußte. Hier hat nun zur rechten Zeit am Anfang dieses Jahrhunderts die Cyanidlaugerei der Silbererze eingesetzt, u. zw., wie die wachsende Anzahl der umgebauten und neugebauten Anlagen zeigt, mit großem Erfolge. Denn durch die Cyanidlaugerei gelingt es jetzt, auch ärmere Erze mit nicht allzu hohen Kosten zu verarbeiten. Das Silbererzlaugereiverfahren mit Cyankalium ist dem der Goldlaugerei nachgebildet. Man konnte dabei sehr gut Apparatur und Erfahrung der südafrikanischen und australischen Goldindustrie verwerten. Es sind aber auch eine Reihe spezieller Apparate für die Verarbeitung der Silbererze ausgebildet worden.

A. Die Amalgamationsverfahren.

Die Amalgamation ist von BARTOLOMÉ DE MEDINA 1557 erfunden worden und wurde bald darauf in Mexico eingeführt. 1561 führte PERO FERNANDEZ DE VELASCO die Amalgamation in Peru ein. Die Kenntnis der Amalgamation scheint MEDINA von Europa, wo sie im kleinen bekannt und vielleicht auch ausgeführt wurde, nach Amerika mitgebracht zu haben. 1590 erfand ALONSO BARBA die heiße Amalgamation, die etwa dem CAZO-Prozeß entsprochen hat. Sie wurde in Amerika wenig ausgeführt; dagegen ist sie in Europa namentlich von GELLERT ausgebildet und eingeführt worden.

Die Amalgamationsprozesse beruhen auf der großen Verwandtschaft des Quecksilbers zum Silber; Silber bildet mit Quecksilber ein Amalgam, aus welchem das Quecksilber sich durch Glühen wieder entfernen läßt. Die Theorie des Amalgamationsprozesses bedarf jedoch auch jetzt noch sehr der Aufklärung. Vor allem ist es durchaus unbekannt, welche Rolle dem Quecksilber selbst in diesem Verfahren zufällt. Es handelt sich in erster Linie um die Entscheidung der Frage, ob das Quecksilber in den Schwefelerzen, beziehentlich der verwendeten Kochsalz- oder Cyankaliumlösung, chemisch reagiert, ob es imstande ist, durch galvanische Einwirkung direkt wie andere Metalle, z. B. Zink, Silber abzuscheiden, oder ob es nur die Funktion eines Lösungsmittels für das durch die anderen anwesenden Metalle abgeschiedene Silber besitzt. Die Versuche, die unternommen wurden, um einen Einblick in die komplizierten Verhältnisse der verschiedenen Amalgamationsverfahren zu erhalten, sind keineswegs abgeschlossen. Mit der geringer werdenden Bedeutung der Amalgamationsprozesse ist das Interesse an der Klärung der recht komplizierten Verhältnisse der verschiedenen Amalgamationsverfahren geringer geworden.

Das Silber, soweit es gediegen in den Erzen enthalten ist, verbindet sich mit dem Quecksilber direkt. Das Chlorsilber wird durch Quecksilber leicht zerlegt, indem sich Quecksilberchlorür bildet und das freigewordene Silber vom Quecksilber aufgenommen wird. Schwieriger als Chlorsilber werden Jodsilber und Bromsilber zerlegt. Schwefelsilber wird von Quecksilber langsam unter Bildung von Schwefelquecksilber zerlegt. Die Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers werden durch Quecksilber allein nur langsam und unvollkommen zersetzt. Demnach können in der Praxis nur diejenigen Erze, welche gediegen Silber und Chlorsilber enthalten, ohne weiteres durch Behandeln mit Quecksilber amalgamiert werden. Die Amalgamation des Schwefelquecksilbers erfolgt zu langsam, als daß man solche Erze mit Quecksilber allein im großen Maßstabe verarbeiten könnte. Die Zerlegung des Chlorsilbers und des Schwefelsilbers durch Quecksilber ist nun immer mit einem Quecksilberverlust durch die Bildung von Quecksilberchlorür, beziehentlich Schwefelquecksilber, verbunden. Die bei den Prozessen zuzuschlagenden Reagenzien werden also in 2fachem Sinne zu wirken haben, erstens in dem Sinne, die Verluste an Quecksilber, die durch die Bildung von Quecksilberchlorür und Schwefelquecksilber veranlaßt werden, herabzusetzen, indem man diese Verbindungen, soweit sie sich gebildet haben, durch Zuschläge zerlegt, beziehentlich indem man die Bildung dieser Verbindungen dadurch verhindert, daß man durch die betreffenden Zuschläge das Chlorsilber und Schwefelsilber in metallisches Silber ohne Bildung von Quecksilberchlorür beziehentlich Schwefelquecksilber überführt, und zweitens in dem Sinne, daß man durch sie die sich mit Quecksilber langsam oder gar nicht umsetzenden Silberverbindungen, wie das Schwefelsilber und die Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers, in Chlorsilber überführt, das dann durch Quecksilber, beziehentlich Quecksilber und Zuschläge, leicht in Amalgam übergeführt wird. In dem ersten Sinne arbeiten Zuschläge in der Form von Metallen wie Eisen, Kupfer, Blei, Zink u. s. w. Im zweiten Sinne, also auf die Überführung des Schwefelsilbers und der Arsen- und Antimonverbindungen in das Chlorid des Silbers, wirken einerseits Zuschläge, wie die Chloride des Kupfers, des Eisens u. s. w.; andererseits ist es möglich, durch die chlorierende Röstung diese Silberverbindungen in das Chlorid überzuführen. Wir haben dementsprechend bei den Amalgamationsprozessen zu unterscheiden: die Amalgamation mit Quecksilber allein als älteste Form, die Amalgamation mit Reagenzien und die Amalgamation mit vorangehender chlorierender Röstung.

Außer dem Verlust an Quecksilber auf chemischem Wege entstehen bei der Amalgamation auch noch Verluste mechanischer Natur, die veranlaßt werden durch das sog. Zerschlagen des Quecksilbers, d. h. seinen Zerfall in ein graues Pulver, dessen einzelne Teilchen sich nicht wieder zu Tropfen vereinigen, sondern beim Prozeß durch das Wasser mit fortgeführt werden, und ferner durch das Zurückbleiben von Quecksilber und Amalgamteilchen in den Amalgamationsrückständen. Das Zerschlagen ist eine Folge zu vieler Umgänge der betreffenden Zerkleinerungsapparate. Die Wiedervereinigung der einzelnen Quecksilberteilchen wird sodann auch durch erdige und tonige sowie durch metallhaltige Körper verhindert. Schließlich kann auch noch eine unvollkommene Trennung der Teilchen von spezifisch schwereren Körpern, wie von Bleierzen u. s. w., die Veranlassung eines Zurückbleibens von Quecksilber in den Rückständen sein.

Als Amalgamationsprozesse sind oder waren in Anwendung:

I. Die Amalgamation mit Quecksilber allein.

II. Die Amalgamation mit Quecksilber und Reagenzien:

1. Patioprozeß, die amerikanische Haufenamalgamation; Zuschläge: Kochsalz, Kupfersulfat, Eisen aus den Hufeisen der Maultiere.

2. Cazoprozeß, CHALDRON-Prozeß, heiße Kesselamalgamation; Zuschläge: Kochsalz, Kupfer aus den verwendeten Gefäßen.

3. KRÖHNKE-Prozeß; Zuschläge: frische Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlauge, Zink- oder Bleiamalgam.

4. WASHOE-Prozeß, Pfannenamalgamation; Zuschläge: Kupfersulfat und Kochsalz, u. zw. in untergeordnetem Maßstabe, Eisen aus den Zerkleinerungsapparaten.

5. BOSS-Prozeß; Amalgamation wie WASHOE-Prozeß, jedoch unter Verwendung einer Reihe von Pfannen, welche der Trübestrom nacheinander durchfließt.

III. Die Amalgamation nach vorangegangener chlorierender Röstung:

1. Fässeramalgamation, europäische Amalgamation; Zuschlag: Eisen.
2. Pfannenamalgamation, REESE-RIVER-Prozeß; Zuschlag: Eisen.
3. Tina-Amalgamation, FRANCKE-Tina-Prozeß; Zuschlag: Kupfer aus den Gefäßen.

Die chemischen Reaktionen, die diesen Prozessen zugrunde liegen, lassen sich im wesentlichen bis zu einem gewissen Grade durch die nachfolgenden Formeln darstellen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die bei den einzelnen Reaktionen entstehenden Zwischenprodukte und Zwischenreaktionen nicht immer klar sind, vielmehr die Formeln vielfach nur die Ausgangs- und Endprodukte der Reaktionen zueinander in gewisse Beziehungen bringen.

1. $2\,AgCl + 3\,Hg = Hg_2Cl_2 + Ag_2Hg$. – 2. $Ag_2S + 2\,Hg = HgS + Ag_2Hg$.
3. $2\,AgCl + Cu = CuCl_2 + 2\,Ag$; $CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$.
4. $CuSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + CuCl_2$; $2\,CuCl_2 + 2\,Hg = Cu_2Cl_2 + Hg_2Cl_2$; $2\,CuCl_2 + 2\,Ag = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl$; $Ag_2S + CuCl_2 = 2\,AgCl + CuS$; $Ag_2S + Cu_2Cl_2 = 2\,AgCl + CuS + Cu$.
5. $2\,Ag_3SbS_3 + 3\,CuCl_2 = 6\,AgCl + 3\,CuS + Sb_2S_3$; $2\,Ag_3AsS_3 + 3\,CuCl_2 = 6\,AgCl + 3\,CuS + As_2S_3$; $2\,Ag_3SbS_3 + Cu_2Cl_2 = 2\,AgCl + Ag_2S + 2\,Ag + 2\,CuS + Sb_2S_3$; $2\,Ag_3AsS_3 + Cu_2Cl_2 = 2\,AgCl + Ag_2S + 2\,Ag + 2\,CuS + As_2S_3$.

Auf die Amalgamationsverfahren ausführlicher einzugehen, liegt unter den jetzigen Verhältnissen, wo die Prozesse immer mehr zugunsten des Cyanidprozesses verlassen werden, nicht nahe. Diese früher im großen angewandten Amalgamationsprozesse haben ihre Schuldigkeit getan und gewaltige Mengen Silber der Menschheit geliefert.

I. und II. Die einfachste Art der Gewinnung des Silbers auf diesem Wege ist natürlich die der sog. direkten Amalgamation, die Amalgamation mit Quecksilber allein, die für Erze angewandt werden kann, welche hauptsächlich gediegenes Silber neben geringen Mengen von Chlorsilber und Schwefelsilber führen. Auch wird dieses Verfahren in Verbindung mit anderen Arten der Amalgamation angewendet, indem man die Erze zuerst mit Quecksilber allein behandelt, um gediegenes Silber und Gold zu extrahieren, und sie darauf der Chlorierung unterwirft, um die Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers noch gewinnbar zu machen. Die direkte Amalgamation besteht in einem Zusammenreiben der Erze mit Quecksilber während der Zerkleinerung oder nach vorangegangener Zerkleinerung. Als Apparate hierfür kommen die Schleppmühlen, die sog. Arrastras, und die Kollermühlen, die sog. chilenischen Mühlen, sowie die Pfannen, pans, in Anwendung. Zu dieser Art von Prozessen gehört der schon 1640 von ALONZO BARBA beschriebene TINTIN-Prozeß, bei dem die Amalgamation in einem ausgehöhlten Stein unter gleichzeitiger Zerkleinerung des Erzes mit Hilfe eines eisernen Pistills stattfand und der erhaltene Erzbrei mit Wasser herausgeschwemmt wurde, und die Amalgamation in sog. Tinas, d. s. Holzbottiche, in denen Rührflügel aus Schmiedeeisen, welche auf dem Boden schleifen und die Erze in innige Berührung mit dem Quecksilber bringen, verwendet wurden.

1. Der Patioprozeß, der älteste Prozeß der Amalgamation, der in größerem Maßstabe angewendet wurde, hat aus den Silbererzen Mexikos im Lauf der Jahrhunderte für 16 Milliarden Mark Silber ausgebracht. Die Veränderungen, die dieser Prozeß im Lauf der Jahrhunderte durchgemacht hat, sind nicht gerade bedeutend gewesen. Der Prozeß ist charakterisiert durch die Chloration des Silbers auf nassem Wege mittels Kupferchlorids und die Zerlegung des Chlorsilbers durch Quecksilber bzw. Eisen vor der Verquickung. Das Silbererz wird durch Handscheidung in reiches, verschiffbares Material und ärmeres, amalgamationsfähiges Material geschieden. Das letztere wird in Zerkleinerungsapparaten, Arrastren und chilenischen Mühlen, unter Wasserzusatz sehr fein gemahlen. Der erhaltene Schlamm kommt auf den Hütten-Hof, den Patio, und wird nach 24 h mit 2–10% Kochsalz versetzt. Die mehrere Male umgeschaufelte Masse wird darauf auf dem Patio gleichmäßig ausgebreitet, 1–3 Tage von Maultieren tüchtig durchgetreten und dann mit 0,5–2% Magistral, d. s. geröstete oder verwitterte, kupferhaltige Pyrite, oder mit Kupfervitriol versetzt. Dann wird aus Segeltuchbeuteln Quecksilber auf die Masse gestreut. Die gesamte Masse wird nunmehr nochmals durch Maultiere durchgetreten, bis die Amalgamation beendet ist. Nach einem Zusatz von Quecksilber zur Aufnahme des Silberamalgams wird der Schlamm in gemauerten Gruben oder hölzernen Fässern verwaschen. Das zurückbleibende Amalgam wird in Zwillichbeuteln ausgepreßt und die dabei erhaltene Silber-Quecksilber-Legierung der Destillation unterworfen. Während beim Patioprozeß zunächst das ganze Einarbeiten von Salz u. s. w. in die Masse und das Umarbeiten mit der Hand geschah, ist erst von 1793 ab das Durchtreten der Massen durch Maultiere und Pferde eingeführt worden. Dann vergingen wieder über 100 Jahre, bis man versuchte, einen mechanischen Apparat, ähnlich einem großen Pflug mit vielen Pflugscharen, beim Durchmischen und Umarbeiten zu verwenden; das Durchtreten durch Pferde soll aber das Quecksilber besser mit den Silberteilchen in Berührung gebracht haben. Als Metallzuschlag wirkt, wie sich in neuerer Zeit gezeigt hat, das Eisen der Hufeisen der Maultiere, die bei dem Prozeß außerordentlich stark angegriffen wurden. Der Patioprozeß ist kostspielig, und sein Hauptnachteil ist die geringe Goldextraktion, die man bei ihm erzielt. Er eignet sich nur für reiche und reine Erze; bei ärmeren Erzen soll die Extraktion sogar nur 40–45% betragen haben.

2. In Südamerika ist vielfach der von ALONZO BARBA erfundene Cazoprozeß für reine und reiche Erze in Anwendung gewesen. Er wurde in Gefäßen, welche ganz oder teilweise aus Kupfer bestanden, ausgeführt. Die Reagenzien waren das Kupfer der Kessel, cazos, und ihrer Rührwerke sowie eine kochende Lösung von Chlornatrium. Das Chlorsilber der Erze wird durch das Kupfer unter Bildung von Kupferchlorid zersetzt und das ausgeschiedene Silber vom Quecksilber amalgamiert. Das Kupferchlorid geht in Berührung mit Kupfer in Kupferchlorür über, welches von der Kochsalzlösung aufgelöst wird. Der Prozeß ist in dem Maße, wie mit dem Vordringen des Bergbaues in größere Teufen die Erze immer arsen- und antimonhaltiger wurden, durch andere Methoden der Zugutemachung verdrängt worden.

3. Der KRÖHNKE-Prozeß, der von dem deutschen Konsul KRÖHNKE in Copiapo in Chile erfunden ist, beruht auf der Anwendung einer heißen Lösung von Kupferchlorür in Kochsalz zur Zerlegung von Silberverbindungen und der Ausscheidung des Silbers durch Zink oder Blei, das KRÖHNKE in der Form von Amalgamen in Anwendung brachte. Der Vorteil des Verfahrens ist, daß die Bildung von Kupferchlorid und Eisenchlorid, die Anlaß zu Quecksilberverlusten durch die Bildung von Quecksilberchlorür geben können, vermieden ist. Auch wird die Bildung von Quecksilberchlorür durch Umsetzung des Quecksilbers mit dem Chlorsilber dadurch vermieden, daß Blei und Zink die Ausscheidung des Silbers aus dem Chlorsilber unter Bildung von Chlorblei und Chlorzink bewirken. Über die Art und den Umfang der einzelnen Reaktionen bei diesem Prozeß sind die Ansichten der Metallhüttenleute sehr geteilt. Die Vorzüge des Verfahrens sind die Schnelligkeit, mit der man das Silber ausbringt, und die geringen Quecksilberverluste, während die hohen Anlage- und Betriebskosten als Nachteile des Verfahrens in Betracht zu ziehen sind. Das Erz wird in Zerkleinerungsapparaten zu Schlamm vermahlen und in rotierenden Fässern mit heißer Kochsalzlauge zu einem Brei verrührt, zu dem die Lösung von Kupferchlorür in Kochsalz zugesetzt wird. Nachdem man die Fässer wieder einige Zeit hat umlaufen lassen, setzt man Quecksilber und Blei- oder Zinkamalgam zu. Nun läßt man die Fässer wieder längere Zeit umlaufen, setzt Wasser zu, läßt kurze Zeit umlaufen und entleert. Das Amalgam wird in Bottichen verwaschen und dann weiterverarbeitet. Der Verbrauch an Reagenzien beträgt, bezogen auf das ausgebrachte Silber, 100% für Kupfer, 40–55% für Zink, beziehentlich 120–165% für Blei, und der Verlust an Silber beträgt nur bis 6,5%, der an Quecksilber 20–60%. Ein Nachteil des Prozesses ist es, daß das erhaltene Amalgam nicht sehr rein ist; namentlich enthält es nicht unerhebliche Mengen an Kupfer, die jedoch durch eine Behandlung des Amalgams mit Kupfersulfatlösung wieder in Lösung gebracht werden können: $CuSO_4 + Cu + 2\,NaCl = Cu_2Cl_2 + Na_2SO_4$.

4. Die in den Fünfzigerjahren in Nevada eingeführte Pfannenamalgamation oder der WASHOE-Prozeß ist im Lauf der letzten Jahrzehnte ebenfalls unlohnend geworden und daher nahezu völlig verschwunden. Das Erz wurde in Pochwerken zerkleinert und in Pfannen weiter verarbeitet. Diese bestehen aus runden, konischen, eisernen Gefäßen mit vertikaler Welle, an der Läufer mit eisernen Schuhen befestigt sind. Die Schuhe schleifen auf dem Boden der Pfannen und zerreiben das Erzmehl zu feinem Schlamm, dem man Quecksilber zusetzt. Darauf wird das Mahlen mit etwas gehobenen Läufern fortgesetzt, und schließlich werden Schlamm und Amalgam durch geeignete Waschprozesse getrennt. Als Reagenzien wirken Eisen und Quecksilber in erster Linie, dagegen Kupfersulfat und Kochsalz in untergeordnetem Maße, die nur erforderlichenfalls zugesetzt werden. Das Eisen gelangt teils schon beim Pochen der Erze aus den Pochschuhen in die Masse, teils wird es durch die Pfannen und ihre Rührwerke geliefert.

5. BOSS-Prozeß und Kombinationsprozeß. Der WASHOE-Prozeß hat in einigen Fällen Abänderungen erfahren, indem man einerseits die Amalgamation mit einer Aufbereitung, Kombinationsprozeß, verband, und andererseits, indem man den Prozeß nicht in einer einzigen Pfanne ausführte, sondern indem man die Trübe eine Reihe von Pfannen nacheinander durchlaufen ließ (BOSS-Prozeß). Die Aufbereitung wird zwischen das Pochen des Erzes und die Amalgamation eingeschaltet; sie wird auf Herden ausgeführt, um die Sulfide, Concentrates, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Schwefelkies, die durch Verbleien, chlorierende Röstung und Amalgamation u. s. w. namentlich auf einen Goldgehalt zugute gemacht werden, von den Rückständen, den Tailings, die der Amalgamation zugeführt werden, zu trennen. Sind die Erze goldhaltig, so amalgamiert man schon in den Pochtrögen und auf den amalgamierten Kupferplatten und führt dann den Waschprozeß zur Trennung der Konzentrate und der Tailings aus.

III. Bei der Amalgamation unter Anwendung von Reagenzien nach vorangegangener chlorierender Röstung führt man zunächst durch eine chlorierende Röstung der Erze mit Kochsalz sämtliches Silber des Erzes in Chlorsilber über, das man dann bei dem eigentlichen Amalgamationsprozeß durch Kupfer oder Eisen zerlegt, worauf man das Silber durch Quecksilber als Amalgam bindet. Die chlorierende Röstung wird in Flammöfen ausgeführt, während die Zerlegung des Chlorsilbers und die Amalgamation des Silbers in Amalgamierapparaten, wie Fässern, Pfannen, Tinas u. s. w., stattfindet.

Die chlorierende Röstung geschieht durch Zusatz von Kochsalz zu dem im Röstofen befindlichen Röstgut. Die Umsetzungen finden nur bei höherer Temperatur statt und gelangen erst dann zu kräftiger Wirkung, wenn das freigemachte Chlor entweder als Element oder als Wasserstoffverbindung in gasförmigen Zustand übergegangen ist. Die chlorierende Wirkung des Kochsalzes selbst ist stets nur von untergeordneter Bedeutung. Elementares Chlor kann bei der Röstung auf viererlei Weise entstehen: Kieselsäure zerlegt das Kochsalz bei heller Rotglut unter Bildung von Natriumsilicat. Durch Umsetzung der bei der oxydierenden Röstung gebildeten Metallsulfate mit Kochsalz bildet sich neben Schwermetallchloriden zum Teil freies Chlor. Die primär gebildeten Chloride der Schwermetalle gehen unter Abscheidung freien Chlors in niedere Chloride oder auch Oxyde über, wenn die Temperatur im Röstofen steigt. Das bei der oxydierenden Röstung entstehende Schwefeldioxyd wird im Kontakt mit Metalloxyden und den Ofenwänden zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert, und dieses setzt sich mit Kochsalz zu Sulfat und freiem Chlor um. Salzsäure bildet sich bei der chlorierenden Röstung durch Einwirkung des aus den Erzen stammenden oder absichtlich zugeführten Wasserdampfes auf die heißen Röstgase.

$$2\,NaCl + SiO_2 + O = Na_2SiO_3 + 2\,Cl;\quad 2\,NaCl + 4\,FeSO_4 = Na_2SO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 3\,SO_2 + 2\,Cl;$$
$$2\,NaCl + 2\,SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + 2\,Cl;\quad H_2SO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Die Anwesenheit von Schwefelsäure in freier oder gebundener Form ist somit einer der wichtigsten Faktoren, um den Chlorgehalt des Kochsalzes zur Wirkung zu bringen. Will man demnach nicht zu dem gelegentlich in Anwendung gebrachten Mittel greifen, dem Erz Schwefelsäure oder Sulfat zuzusetzen, was stets umständlich und kostspielig bleibt, so wird der Chlorierung eine oxydierende

Röstung der in ihm enthaltenen Sulfide vorangehen müssen. Von den gewöhnlich vorkommenden Sulfiden kommen für die Sulfatbildung nur die von Eisen und Kupfer in Frage, da nur die Sulfate dieser beiden Metalle sich bei den für die chlorierende Röstung günstigen Temperaturen leicht zersetzen. Im allgemeinen sind daher nur solche Silbererze chlorierend zu rösten, die größere Mengen von Schwefelkies oder Kupferkies enthalten, es sei denn, daß man in der Lage ist, sich zu angemessenen Preisen geeignete Zuschlagserze zu verschaffen. Bei der chlorierenden Röstung, die sich nicht streng in eine Oxydations- und Chlorierungsperiode scheiden läßt, verhalten sich die Metalle und ihre Sulfide sehr verschieden. Gold und Silber bilden zunächst Chloride, die sich bei hohen Temperaturen wieder zerlegen. Schwefelkupfer wird teils zu Kupferoxydul und Kupferoxyd, teils zu Kupfersulfat oxydiert; das letztere zerlegt sich leicht bei höherer Temperatur; das freiwerdende Schwefelsäureanhydrid trägt sehr zur Zerlegung des Kochsalzes bei. Während der Chlorierungsperiode geht das Kupfer zum Teil in Kupferchlorid, zum Teil in Kupferchlorür über. Diese beiden Verbindungen dringen im geschmolzenen Zustande in das Innere der Erzteile ein und wirken hier kräftig chlorierend. Bei höherer Temperatur sind sie flüchtig. Eisendisulfid kann sich bei mäßig hoher Temperatur mit Chlor, Eisenoxydulsulfat und Eisenoxydsulfat mit Kochsalz unter Entwicklung von flüchtigem Chlorschwefel zersetzen, wobei sich Eisenchlorürverbindungen bilden. Diese Vorgänge finden aber nur bei mangelhaftem Luftzutritt statt; bei kräftig oxydierender Röstung überwiegen die Oxyde und Sulfate und während der Chlorierung die Chloride des Eisens. Letztere bilden nun die Hauptfaktoren für die Chlorierung anderer Metalle, so daß die Anwesenheit von Schwefelkies im Erz vielfach die Vorbedingung eines guten Silberausbringens ist. Bleiglanz wird zu Oxyd und Sulfat umgewandelt, die beide für das Verfahren nicht in Betracht kommen; bei mangelndem Luftzutritt kann sich Bleichlorid bilden, das wegen seiner Löslichkeit und seiner Flüchtigkeit in hohen Temperaturen unerwünscht ist. Schwefelzink verhält sich ähnlich wie Schwefelblei; nur gibt Zinkchlorid in noch höherem Maße als Bleichlorid durch seine Flüchtigkeit zu Silberverlusten Veranlassung. Arsen und Antimon wirken schädlich durch Mitreißen von Silber bei ihrer Verflüchtigung und durch Chlorverbrauch zur Bildung ihrer flüchtigen Chloride. Arsen kann bis zu 50% des Silbergehalts des Erzes bei der oxydierenden Röstung in Silberarseniat überführen. Die Verluste an Edelmetallen durch Verflüchtigung sind übrigens an sich gering, wenn nicht die aufgezählten leichtflüchtigen Bestandteile sie mitreißen. Vorsichtige Führung des Prozesses bei reichlicher Luftzufuhr und nicht zu hoher Steigerung der Temperatur halten diese Verluste in erträglichen Grenzen. Von den Gangarten sind Quarz und Silicate ohne Einfluß; bei sehr hohen Temperaturen findet die erwähnte Umsetzung der Kieselsäure mit Kochsalz statt. Kalk wirkt in geringen Mengen durch Bindung von überschüssiger Schwefelsäure günstig. Die Menge des Zusatzes an Kochsalz beim Rösten muß bei jedem Erz durch Versuche festgestellt werden. Darüber, ob die Röstung besser verläuft, wenn man das Salz gleich bei der Zerkleinerung des Erzes oder erst nach Schluß der Oxydationsperiode zusetzt, kann man sich nur durch sorgfältige Versuche Klarheit verschaffen. Die Mischung des Erzes mit dem Kochsalz erfolgt natürlich am gründlichsten, wenn das Salz bei der Zerkleinerung zugesetzt wird; bei vielen Erzen zeigt es sich aber, daß die Chlorierung günstiger verläuft, wenn man es erst nach der oxydierenden Röstung zugibt.

Die Einwirkung des Chlors bzw. der Chlorwasserstoffsäure auf die verschiedenen Silberverbindungen wird durch die nachfolgenden Gleichungen veranschaulicht:

$$Ag_2O + 2\,HCl = 2\,AgCl + H_2O;\quad Ag_2SO_4 + 8\,HCl = 2\,AgCl + SCl_2 + 4\,H_2O + 4\,Cl;$$
$$Ag_3AsO_4 + 8\,HCl = 3\,AgCl + AsCl_3 + 4\,H_2O + 2\,Cl;\quad Ag_3SbO_4 + 8\,HCl = 3\,AgCl + SbCl_3 + 4\,H_2O + 2\,Cl.$$

Das Rösten geschieht in Herdflammöfen, in rotierenden Zylindern und in Schachtöfen. Röstet man in Flammöfen, so kann man 3 einzelne Perioden bei dem Prozeß unterscheiden, das Anrösten, das Abschwefeln und das Gutrösten. In dieser Weise ist früher in Freiberg verfahren worden, und nach diesem Beispiel ist das Verfahren vielfach in andere Betriebe übertragen worden. Man röstete in Freiberg Silbererze mit 0,05–0,26% Silber und 22–26% Schwefel unter Zusatz von 10% Kochsalz chlorierend. Beim Anrösten muß die Beschickung fleißig durchgekrählt und die Röstung so geführt werden, daß die Massen nach 2 Stunden in Rotglut kommen. Es tritt dann die Periode des Abschwefelns ein; die Schwefelverbindungen verbrennen zu Schwefeldioxyd und Metalloxyden. Ein Schüren der Feuerung ist jetzt nicht mehr nötig; die Masse wird von selbst rotglühend. Es bilden sich bereits Chloride. Nach weiteren 2 Stunden nimmt die Entwicklung der schwefligen Säure ab, die Masse wird dunkelrotglühend. Man schürt nun wieder die Feuerung, und es beginnt jetzt die Hauptentwicklung des Chlors. Diesen dritten Teil des Prozesses darf man jedoch nicht bis zum Aufhören der Chlorentwicklung fortsetzen, da sonst Chloride verflüchtigt werden, sondern man bricht den Prozeß ab, wenn er im vollsten Gange ist. Man stürzt dann das Erz in größeren Haufen auf die Hüttensohle oder in besondere Vorratsgruben, wo die Chlorierung unter Wärmeentwicklung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zu Ende geht. Außer den Fortschaufelungsöfen und den Herdflammöfen mit mechanischer Krählung wie den Ofen von O'HARRA und ROPP (s. Blei, Bd. II, 423) sind auch Zylinderöfen nach BRÜCKNER (s. Blei, Bd. II, 423) und nach HOWELL und WHITE in Anwendung. STETEFELDTs Schüttofen, der für die Chlorierung von Golderzen in Anwendung steht, läßt sich nur in Ausnahmefällen bei schwefelarmen Silbererzen ohne Bleiglanz und Zinkblende verwenden. Die Silberverluste werden bei den Herdöfen zu 4–5%, bei Zylinderöfen zu 8%, beim STETEFELDT-Ofen zu 9% angegeben.

Die Amalgamation der chlorierend gerösteten Erze wurde zuerst nach dem Muster des Cazoprozesses im heißen Zustande in kupfernen Kesseln von v. BORN 1746 in Schemnitz vorgenommen. Von GELLERT wurde der Kessel durch hölzerne Fässer ersetzt und das Kupfer oder Eisen in Stücken zugesetzt. Die erste und größte Amalgamieranstalt mit rotierenden Fässern (Fässeramalgamation) wurde im Jahre 1790 auf der Halsbrückener Hütte bei Freiberg in Sachsen in Betrieb genommen und bis zum Jahre 1857 in Betrieb erhalten. Von hier aus ist das Verfahren auf viele andere Hüttenwerke übertragen worden. In Europa ist diese Amalgamation jedoch im Lauf der Zeiten durch

Schmelzprozesse und andere Prozesse auf nassem Wege, in Amerika durch die Pfannenamalgamation verdrängt worden. Die gerösteten Erze wurden bei der europäischen Amalgamation zuerst eine Zeit lang mit Eisenstücken und Wasser behandelt. Durch das Wasser wird das noch vorhandene unzersetzte Kochsalz in Lösung gebracht. Das Silber geht in Chlorid über und wird durch Eisen ausgefällt; Eisenchlorid und Kupferchlorid werden zu Eisenchlorür und Kupferchlorür reduziert, wodurch die Quecksilberverluste durch Bildung von Quecksilberchlorür vermieden werden. Das Quecksilber, das einige Stunden später zugesetzt wird, amalgamiert das Silber. Das Amalgam wird durch Verwaschen der Rückstände von diesen getrennt. Die Pfannenamalgamation, der REESE-RIVER-Prozeß, arbeitet mit Pfannen von der nämlichen Einrichtung und Größe, wie sie beim WASHOE-Prozeß verwendet werden, von dem sie sich nur durch die Verwendung chlorierten Erzes unterscheidet. Die Tina-Amalgamation, welche von dem deutschen Konsul FRANCKE in Bolivien eingeführt wurde, beruht auf chemischen Vorgängen, die ähnlich denen bei der Fässeramalgamation und bei dem Cazoprozesse sind. Die gerösteten Erze werden in Holzgefäßen, sog. Tinas, mit kupfernen Böden, in welchen sich Läufer mit kupfernen Schuhen bewegen, amalgamiert.

Das Silberamalgam, das man durch einen der angegebenen Prozesse gewonnen hat, muß nun in Quecksilber, das zum Prozeß zurückgeht, und in Silber getrennt werden, das seinerseits vom Gold geschieden oder, wenn es goldfrei ist, raffiniert werden muß. Diese Trennung erfolgt durch ein Ausglühen des Amalgams, das in geschlossenen Gefäßen in der Gestalt von Glocken, von stehenden und liegenden Zylindern und von Retorten ausgeführt wird. Am besten haben sich liegende Zylinder bewährt, die heute noch allgemein angewendet werden.

Der Apparat mit Glocke, wie er in Freiberg früher angewendet wurde, bestand aus einer in einem Schacht aufgestellten gußeisernen Glocke, unter der sich ein mit Wasser gefülltes Gefäß, welches ein zweites kleineres Gefäß enthält, befindet. Auf dem Boden desselben ist eine mit einer Fußplatte versehene Stange aufgestellt, auf welche Teller zur Aufnahme des Amalgams aufgeschoben werden. Der Raum zwischen der Glocke und den Seitenwandungen des Ofenschachts wird mit Holzkohle gefüllt. Das beim Erhitzen der Glocke aus dem Amalgam ausgetriebene Quecksilber kondensiert sich in dem mit Wasser gefüllten Gefäß, während das Silber auf dem Teller zurückbleibt.

Der Glühofen mit liegender zylindrischer Retorte besteht aus einer gußeisernen Retorte von 0,30–0,35 *m* Durchmesser und 1,2–1,5 *m* Länge, bei einer Wandstärke von 0,04 *m*. An der Vorderseite wird sie durch eine gußeiserne Platte verschlossen, welche durch eine besondere Öffnung in den Ofen eingesetzt wird. An der Hinterseite verjüngt sie sich auf 0,06 *m* Durchmesser und ist mit einem Rohr zum Abführen der Quecksilberdämpfe verbunden, durch das sie einem mit Wasser gefüllten Kasten zugeführt werden. Die Retorte liegt innerhalb des Ofens; sie ruht in ihrem hinteren Teil auf dem Mauerwerk des Ofens und mit dem vorderen Teil auf einem gußeisernen Träger. Der Einsatz in die Retorte schwankt je nach ihrer Größe zwischen 0,25 und 1 *t*. Die Zeit des Ausglühens beträgt je nach der Größe des Einsatzes 5–10 h.

B. Die Gewinnung des Silbers durch Überführung in die Form wässeriger Lösungen.

Die zweite Art der nassen Silberprozesse besteht in der Gewinnung des Silbers durch Überführung in lösliche Verbindungen, Lösen derselben, Niederschlagen des Silbers aus den Lösungen mit Hilfe geeigneter Fällungsmittel und der Verarbeitung des Niederschlags auf reines Silber. Diese Gruppe der Gewinnungsverfahren des Silbers umfaßt folgende Prozesse:

1. PATERA-Prozeß; Lösungsmittel für Chlorsilber: Natriumthiosulfat;
2. KISS-Prozeß; Lösungsmittel für Chlorsilber: Calciumthiosulfat;
3. RUSSEL-Prozeß; Lösungsmittel für Silber, welches als Metall oder Schwefelverbindung in den Erzen bei Prozeß 1 und 2 zurückbleibt: Natriumkupferthiosulfat.
4. AUGUSTIN-Prozeß; Lösungsmittel für Chlorsilber: Kochsalzlösung;
5. ZIERVOGEL-Prozeß; Lösungsmittel für Silbersulfat: heißes Wasser;
6. Cyanidprozeß; Lösungsmittel für Silber und Schwefelsilber: Cyankalium und Cyannatrium.

1–3. Eine große Bedeutung für die Gewinnung des Silbers in bestimmten Gegenden und für bestimmte Erze hat die Thiosulfatlaugerei, der PATERA-, der KISS- und der RUSSEL-Prozeß, u. zw. namentlich der erste der genannten 3 Prozesse, bis vor kurzem infolge ihrer großen Anpassungsfähigkeit und ihrer leichten Durchführbarkeit gehabt. Für jene Silbergegenden, deren Erzeugnisse nicht auf feurigflüssigem Wege verarbeitet werden können, weil sie zu arm an Blei und Kupfer sind, um sie für sich zu verschmelzen, oder an Silber zu arm sind, um sie an Blei- oder Kupferhütten versenden zu können, kommen diese Gewinnungsverfahren in Betracht, und sie sind der Amalgamation vorzuziehen, wenn die Erze einfache und zusammengesetzte Schwefelverbindungen des Silbers enthalten und

zu reich an Blei und Zink sind, um der Amalgamation mit Vorteil unterworfen werden zu können.

Die chemischen Grundlagen des Prozesses sind die Überführung des Silbergehalts der Erze in die Form von Chlorsilber durch chlorierende Röstung, Lösung des Chlorsilbers in Natrium- oder Calciumthiosulfatlösungen verschiedener Zusammensetzung und Wiederabscheidung des Silbers aus diesen Lösungen als Schwefelsilber mit Hilfe von Natriumsulfid oder Calciumsulfid. Der RUSSEL-Prozeß dient als Hilfsprozeß zur Nachlaugung der Rückstände dieser Laugeprozesse mit Natriumkupferthiosulfat, um das nichtchlorierte Silber, welches als Metall oder Schwefelverbindung in den Erzen zurückgeblieben ist, in Lösung zu bringen und zu gewinnen. Die Anwendung der thioschwefelsauren Salze zum Extrahieren von Chlorsilber ist schon 1848 von HAUCH und PERCY vorgeschlagen worden. PATERA machte zu Joachimsthal im Jahre 1854 die ersten Versuche in größerem Maßstabe mit thioschwefelsaurem Natrium und mit der Fällung des Silbers aus der Lösung durch Schwefelnatrium. KISS brachte im Jahre 1860 zu Schmöllnitz die billigeren Calciumsalze in Anwendung. Während diese Prozesse in Europa wenig in Anwendung kamen, haben sie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und in Mexico eine weitgehende Verwendung gefunden, aber dort nach Ausgestaltung des Cyanidprozesses in seiner Anwendung für Silbererze diesem wieder Platz machen müssen. Sie sind vereinzelt noch in Südamerika in Anwendung. 1874 wurde die Thiosulfatlaugerei von RUSSEL zu Metrose in Californien eingeführt. An der Weiterausgestaltung der Thiosulfatlaugerei hat namentlich O. HOFMAN, der seine langjährigen Erfahrungen auf diesem Spezialgebiet in seinem Buch „Hydrometallurgy of Silver" niedergelegt hat, große Verdienste. Von ihm ist die Thiosulfatlaugerei namentlich in Californien, Nevada und Arizona zur Einführung gebracht worden.

100 *Gew.-Tl.* Wasser lösen 162 *Gew.-Tl.* $Na_2S_2O_3 + 5\ H_2O$ bei 16°. Dieses in Wasser gelöste Salz löst Silberchlorid unter Bildung von komplexen Salzen, z. B.

$$2\ AgCl + 3\ (Na_2S_2O_3) = (Ag_2S_2O_3 \cdot 2\ Na_2S_2O_3) + 2\ NaCl.$$

Die Salze, die so entstehen, sind $2\ Na_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 + 3\ H_2O$ und $Na_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 + 2\ H_2O$; sie werden kurz als Trisalz, beziehentlich als Bisalz bezeichnet. Das erste ist in Wasser leicht löslich, wogegen das Bisalz schwer löslich ist. Das Trisalz entsteht, wenn beim Prozeß genügend $Na_2S_2O_3$ vorhanden ist; ist verhältnismäßig viel Chlorsilber vorhanden, so entsteht das Bisalz, so daß das Chlorsilber nur unvollständig in Lösung geht: 2 Trisalz + 2 *AgCl* = 3 Bisalz + 2 *NaCl*. Man muß also immer dafür sorgen, daß genügend viel Natriumthiosulfat bei der Laugerei vorhanden ist. Es löst nach RUSSEL 1 Tl. krystallisiertes Natriumthiosulfat 0,4 Tl. frisch gefälltes Chlorsilber oder 0,3 Tl. metallisches Silber. Ebenso werden *Au*, *Cu* und *Pb* von dem Natriumthiosulfat gelöst. Aus den Doppelsalzen kann das Silber durch metallisches Kupfer, Chloride oder Carbonate nicht gefällt werden, weil diese selbst wie auch metallisches Silber in der Lauge löslich sind, wohl aber durch Sulfide. Aus der Lösung fällt man mit Hilfe von Natriumsulfid das Silber als Schwefelsilber nach der Gleichung $(Ag_2S_2O_3 \cdot 2\ Na_2S_2O_3) + Na_2S = Ag_2S + 3\ Na_2S_2O_3$. Dabei ist naturgemäß der Zusatz eines Überschusses von Schwefelnatrium zu vermeiden, um das regenerierte Natriumthiosulfat wieder verwenden zu können. Einen kleinen Überschuß von Schwefelnatrium kann man aus der Natriumthiosulfatlösung durch Zusatz von etwas Silberlösung wieder beseitigen.

Während der PATERA-Prozeß mit Natriumthiosulfat und Schwefelnatrium arbeitet, verwendete KISS bei dem nach ihm benannten Prozeß Calciumthiosulfat und Calciumsulfid. Durch eine Kombination des PATERA-Prozesses mit dem KISS-Prozeß hat man die Thiosulfatlaugerei in der Weise umgeändert, daß man zwar mit Natriumthiosulfat löst, aber mit Calciumsulfid fällt. Diese Kombination hat den Vorteil, daß in der Lösung vorhandene Schwefelsäure wieder durch Bildung von Calciumsulfat unschädlich gemacht wird; $Na_2SO_4 + CaS = CaSO_4 + Na_2S$. Der KISS-Prozeß ist in seiner Ausführung ganz parallel zu dem PATERA-Prozeß ausgestaltet worden.

Für den RUSSEL-Prozeß, eine Ergänzung des PATERA-Prozesses, verwendet man als Lösungsmittel Natriumkupferthiosulfat. Es sind mehrere Arten dieses Doppelsalzes bekannt.

$$11\ Na_2S_2O_3 + 6\ CuSO_4 = (3\ Cu_2S_2O_3 \cdot 2\ Na_2S_2O_3) + 6\ Na_2SO_4 + 3\ Na_2S_4O_6.$$

Dieses Salz, $3Cu_2S_2O_3 \cdot 2\ Na_2S_2O_3$, das LENZsche Salz, ist in einem Überschuß von Natriumthiosulfat löslich, und die erhaltene Lösung löst auch metallisches Silber

sowie die Sulfosalze des Silbers. Man nennt diese Lösung ($3\ Cu_2S_2O_3 \cdot 4\ Na_2S_2O_3$) die Standard-extra-solution im Gegensatz zur gewöhnlichen Lösung des Natriumthiosulfats. Die Lösung ist wenig beständig, namentlich in Gegenwart von Säuren und Alkalien.

Die Thiosulfatlaugerei kann auf alle Erze angewendet werden, die wenig Kalk, Blei und auch nicht viel Kupfer enthalten. Der Kalk vermindert die Löslichkeit sämtlicher vorhandener Silberverbindungen, indem er die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen abschwächt. Das Blei geht mit dem Silber in Lösung und verunreinigt später den Sulfidniederschlag. Ist es mit Ätzkalk zusammen vorhanden, so wird es als Hydroxyd gefällt und schließt als solches Chlorsilber ein, welches dadurch der Laugung entzogen wird. Kupfer wird gelöst und verbraucht so Thiosulfatlauge, beziehentlich verunreinigt den Niederschlag; es hat aber als Kupfernatriumthiosulfat wiederum lösende Eigenschaft und wirkt überdies beim Auswaschen der gerösteten Erze mit Wasser chlorierend. Die Vorteile des Prozesses sind die vorzügliche Lösung des Chlorsilbers durch das Thiosulfat und dadurch geringe Ausgaben für Reagenzien. Sodann ist der Prozeß nicht so absolut abhängig von der chlorierenden Röstung, indem die Thiosulfate auch metallisches Silber, Silberoxyd sowie Silberarseniat und -antimoniat auflösen. Schließlich wird auch etwa vorhandenes Gold, wenn es nur in geringen Mengen vorhanden ist, aufgelöst. Nachteilig sind bei der Thiosulfatlaugerei die stark schädigenden Einflüsse von Kalk, Blei und kaustischen Alkalien, die umständliche Behandlung des Sulfidniederschlags und die nicht sehr weitgehende Extraktion. Der Prozeß hat sich für geeignete Erze gut bewährt; er ist in seiner reinen Form aber nur beschränkt anwendbar. Das Ausbringen schwankt zwischen 70 und 85%. Die Auslaugung der chlorierend gerösteten Erze erfolgt in 2 Absätzen. Zunächst werden durch Wasser alle darin löslichen Salze entfernt, dann wird mit Thiosulfatlösung das Chlorsilber ausgezogen. Das Vorlaugen muß mit reichlichen Wassermengen möglichst schnell erfolgen, da sich hierbei infolge des Gehalts des Röstguts an unzersetztem Kochsalz stets eine mehr oder minder gesättigte Sole bildet. Je heißer und konzentrierter die Sole ist, desto mehr Chlorsilber wird sie auflösen. Aus der Waschlauge wird das Silber durch starke Verdünnung mit kaltem Wasser wiedergewonnen, u. zw. sehr vorteilhaft in der Weise, daß man das Wasser zur Vorlaugung zunächst von unten in das Röstgut eindringen läßt, bis es das Erz überströmt, dann reichlich kaltes Wasser zugibt und schließlich die verdünnte Vorlauge unten wieder abzapft. Der größte Teil Chlorsilber wird hierbei wieder ausgefällt und bleibt beim Durchfiltrieren im Röstgut zurück. Der Rest kann aus der verdünnten Lauge durch Kalkmilch, Schwefelcalcium u. s. w. ausgefällt werden.

Der KISS-Prozeß hat durch die Verwendung des Calciumthiosulfats an Stelle des Natriumthiosulfats als Lösungsmittel den Vorteil der leichten Darstellung der Reagenzien, wenn Kalk vorhanden ist: $3\ Ca(OH)_2 + 12\ S = 2\ CaS_5 + CaS_2O_3 + 3\ H_2O$; $2\ CaS_5 + 3\ O = 2\ CaS_2O_3 + 6\ S$.

Man hat in entlegenen Gegenden nur Schwefel nötig, was den Prozeß billig macht. Ferner wird eine Anhäufung von Natriumsulfat in der Lauge vermieden, da dieses durch Zersetzung erhaltene Salz ($Na_2S_2O_3 + O = Na_2SO_4 + S$) sich mit Calciumthiosulfat umsetzt, wobei sich Gips ausscheidet: $Na_2SO_4 + CaS_2O_3 = Na_2S_2O_3 + CaSO_4$.

Aber gerade die Abscheidung von Gips bedingt den wichtigsten Nachteil des Prozesses, das sind die Verunreinigung des Silberniederschlags durch Schwefel und Gips und die Unbeständigkeit der Thiosulfatlauge, die sich rasch zersetzt: $CaS_2O_3 + O = CaSO_4 + S$.

Es sind größere Anlagen als beim PATERA-Prozeß notwendig, und der abgeschiedene Gips ist beim Filtrieren überaus lästig. Diese Nachteile scheinen die Vorteile, obwohl diese pekuniärer Natur sind, doch zu überwiegen; denn man hat fast überall den PATERA-Prozeß vorgezogen. HOFMAN empfiehlt die obenerwähnte Kombination.

Die Stärke der verwendeten Thiosulfatlauge braucht nicht über $^1/_4 - ^1/_2\%$ zu gehen, da die schwachen Laugen ebenso rasch das Chlorsilber lösen wie starke, wenn man nur dafür sorgt, daß das Röstgut schnell mit großen Laugenmengen in Berührung kommt. HOFMAN ist durch diese Beobachtung zur Ausbildung der Gerinnenlaugung geführt worden, die er auf mehreren Werken mit gutem Erfolg

eingeführt hat. Er streut das Erz in einen fließenden Laugestrom ein, so daß das Erz sofort durchnetzt wird, was ein großer Vorteil ist.

Da sich in der Thiosulfatlauge auch die Chloride des Bleies und des Kupfers lösen und mit Calciumsulfid ebenfalls gefällt werden, so wird der bei der Fällung erhaltene Silbersulfidschlamm durch diese Materialien verunreinigt, was jedoch seine Weiterverarbeitung nicht ungünstig beeinflußt. Der Silberschlamm wird in Filterpressen abgepreßt, mit heißem Wasser ausgewaschen und in Flammöfen abgeröstet. Ein Teil des Kupfers läßt sich bei entsprechender Führung der Röstung als Sulfat auswaschen und gewinnen. Der gereinigte Silberschlamm kann dann am einfachsten durch Eintränken in ein Bleibad im deutschen Treibofen zugute gemacht werden. Deshalb werden diese Schlämme verpackt und an Bleihütten versandt. Die Extralösung des RUSSEL-Prozesses wird meist nur zum Nachlaugen benutzt. Sie greift besonders metallisches Silber, Schwefelsilber, Silberarseniat und Silberantimoniat an. Die Auflösungsvorgänge sind nicht genau bekannt; es bilden sich Natriumsilberthiosulfat und Kupfersulfid bzw. Hydrat von Kupferoxydul. Vor der Fällung mit Natriumsulfid wird das Blei mittels Natriumcarbonats als Carbonat gefällt. Der Silberniederschlag, der hauptsächlich Silber, Kupfersulfür und Schwefel enthält, wird auf Silber und Kupfersulfat verarbeitet. Der RUSSEL-Prozeß kann auf alle Erze angewendet werden, die dem PATERA-Prozeß entsprechen; nur wirkt ein größerer Kupfergehalt hier nicht störend. Auch die schädigende Wirkung des Kalkes kann umgangen werden, indem die Extralösung zuerst angewendet wird. Die Vorteile des Prozesses sind: eine unvollständige chlorierende Röstung genügt, da unzersetztes Silbersalz und metallisches Silber gelöst werden; das Ausbringen an Silber ist größer als beim PATERA-Prozeß; der Prozeß ist besser zu verwenden auf Erze, die Kalk enthalten, und die schädigende Wirkung der immer vorhandenen kaustischen Alkalien wird umgangen. Die Nachteile des Verfahrens sind die Mehrkosten an Reagenzien; die Regenerierung der Laugen ist nicht möglich, und der Prozeß erfordert eine kompliziertere Anlage und schwierigere Behandlung. Es hat sich in der Praxis nun gezeigt, daß der RUSSEL-Prozeß die Hoffnung nicht erfüllt hat, die man in ihn setzte.

In der oben angegebenen Form hat die Thiosulfatlaugerei mit Natriumthiosulfat im großen Anwendung gefunden, während der RUSSEL- und der KISS-Prozeß infolge ihrer schweren Durchführbarkeit wenig benutzt werden. Für goldhaltige Erze empfehlen sich bei der Thiosulfatlaugerei 2 Wege. Entweder führt man die chlorierende Röstung und die Thiosulfatlaugerei in der beschriebenen Weise durch, wäscht dann das Röstgut mit Wasser nach und gewinnt das zurückgebliebene Gold nach PLATTNER durch Behandlung mit Chlor und Laugen mit Wasser, oder man greift zur Cyankaliumlaugerei. Für den Cyanidprozeß eignen sich die Erze jedoch nur dann, wenn sie das Silber als Metall, Chlorsilber, Bromsilber oder Schwefelsilber enthalten und wenn sie nicht allzuviel fremde Sulfide führen, da diese zum Teil gleichfalls in Cyankalium gelöst werden und dann unreine Laugen liefern.

4. Der AUGUSTIN-Prozeß beruht auf der Bildung von Chlorsilber durch chlorierende Röstung, auf der nachfolgenden Lösung des Chlorsilbers in *konz.* Kochsalzlösung als Doppelsalz $AgCl \cdot NaCl$ und dem schließlichen Ausfällen des Silbers durch Kupfer. Der Prozeß wurde vom Hüttenmeister AUGUSTIN in Mansfeld 1840 erfunden; er ist aber fast überall durch andere Prozesse verdrängt worden, da die Lösungsfähigkeit des Kochsalzes für das Chlorsilber nur gering ist und dementsprechend mit großen Mengen von Lösungsmittel gearbeitet werden mus.

5. Der ZIERVOGEL-Prozeß beruht auf der Löslichkeit des durch sulfatisierende Röstung erzeugten Silbersulfats in Wasser bzw. verdünnter Schwefelsäure. Er ist seit 1841 auf der Gottesbelohnungshütte bei Hettstett für die Gewinnung des Silbers aus den Mansfelder Kupfersteinen in Anwendung (s. Kupfer, Bd. **VII**, 153).

6. Die ersten Versuche, die Cyankaliumlaugerei für die Verarbeitung der Silbererze in Mexico einzuführen, sind von der CHAS. BUTTERS COMPANY im Jahre 1902 gemacht worden. Im Jahre 1905 ging sie dazu über, die erste Anlage für 150 *t* Durchsatz täglich zu errichten, die später vergrößert worden ist. Der Versuch war von Erfolg begleitet, und bald fand der Cyanidprozeß immer mehr Eingang

für die Verarbeitung von Silbererzen. Man ist auch dazu übergegangen, altes Haldenmaterial mit Cyankalium zu laugen und selbst reiche Konzentrate durch Laugerei zu entsilbern. Man arbeitete anfangs mit ziemlich *konz.* Lösungen und erzielte ein Silberausbringen von 80—85%. Die Erze wurden vor dem Laugen zunächst im Flammofen chlorierend geröstet. Später erkannte man jedoch, daß es einer chlorierenden Röstung nicht bedarf, wenn das Silber als Schwefelsilber im Erz enthalten ist. Die Hauptreaktion bei der Behandlung der Silbererze mit Cyankalium ist folgende: $Ag_2S + 4\,NaCN = 2\,NaAg(CN)_2 + Na_2S$. Es handelt sich also bei der Silberlaugerei nicht um die Auflösung des Metalls wie bei der Goldlaugerei, sondern um die Lösung von Sulfid. Sobald eine gewisse Menge Silber in der Cyanlösung nach dieser Gleichung in Lösung gegangen ist, erreicht der Lösungsvorgang einen Stillstand, und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Der Zeitpunkt hierfür hängt von der Menge des löslichen Sulfids in der Lösung ab, mag es Silbersulfid oder ein anderes Sulfid sein. Auch die Menge des in der Lösung vorhandenen freien Cyanids spielt hierbei eine Rolle. Nach den Untersuchungen von CALDECOTT ist die Menge des Silbers, welches als Doppelcyanid in Lösung gehen kann, ungefähr der vorhandenen Menge freien Cyanids entsprechend. Die Einführung von löslichem Sulfid, z. B. durch Zusatz von freiem Alkali in eine silberhaltige Cyanidlösung, hat die Ausfällung von bereits gelöstem Silber zur Folge, weshalb nur Spuren von Natriumsulfid in der Arbeitslauge sein dürfen. Das zuerst entstehende lösliche Alkalisulfid geht aber durch die Einwirkung von Sauerstoff, von Oxydationsmitteln oder von Bleisalzen in eine andere Verbindung über. Mit Luft allein geht die Oxydation in folgender Weise vor sich:

$$2\,Na_2S + 2\,O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH;\ Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH + 2\,O_2 = 2\,Na_2SO_4 + H_2O;$$
$$Na_2S + NaCN + H_2O + O = NaCNS + 2\,NaOH.$$

Dabei wird also kein Cyanid verbraucht; es bildet sich Natriumthiosulfat und Rhodannatrium, welche selbst wieder Lösemittel für Silbersalze sind. Zugesetzte Bleisalze zerstören zwar die löslichen Sulfide, verbrauchen aber auch wirksames Cyanid:

$$Na_2S + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbS + 2\,NaC_2H_3O_2;\ Na_2SO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbSO_4 + 2\,NaC_2H_3O_2.$$

In der Praxis können also auch größere Mengen Silber des Erzes durch sekundäre Reaktionen gelöst werden, u. zw. durch die angegebene Umwandlung des zuerst gebildeten Alkalisulfides in andere Verbindungen, wie Natriumthiosulfat, Rhodannatrium u. s. w. Diese Reaktionen absorbieren alle Sauerstoff, woraus sich der Wert einer starken Zuführung von Luft bei dem Laugeprozeß erklärt. Da nach der obigen Gleichung Silber nahezu sein eigenes Gewicht an Cyankalium zu seiner Lösung erfordert, so spielt die Regeneration der Cyanlauge für die Silbergewinnung eine größere Rolle als bei der Goldlaugerei. Aus der Lösung des Silbercyanides wird das Silber durch Zink niedergeschlagen:

$$2\,AgK(CN)_2 + 3\,Zn + 4\,KCN + 2\,H_2O = 2\,Ag + 2\,ZnK_2(CN)_4 + 2\,H_2 + ZnK_2O_2.$$

HOLT hat einige Versuche gemacht, um zu sehen, wie sich verschiedene Silbermaterialien gegen Cyankalium verhalten. Am leichtesten gehen Halogenverbindungen in Lösung, dann folgt gediegenes Silber in durchlüfteter Lauge; Schwefelsilber verlangt die Entfernung löslichen Sulfides durch Bleisalze oder Oxydationsmittel. Bei Gegenwart von Bleisalzen bildet sich sofort Schwefelblei und das entsprechende lösliche Natriumsalz. Das Gleichgewicht der chemischen Gleichungen

$$Ag_2S + 4\,NaCN = 2\,NaAg(CN)_2 + Na_2S;\ Na_2S + NaCN + H_2O + O = NaCNS + 2\,NaOH;$$
$$Na_2S + Na_2Zn(CN)_4 = ZnS + 4\,NaCN$$

wird durch Zusatz von Bleisalzen gestört, indem das schwerlösliche Schwefelblei ausfällt. Sehr wahrscheinlich geht nach HOLT das Schwefelblei bei kräftiger Durchlüftung der Lauge in Bleisulfat über. CLENNELL untersuchte die Wirkung der verschiedenen Bleisalze; sie wirken alle, lösliche und unlösliche, gleich gut; nur das Tartrat ist nicht so günstig. In bezug auf die Menge des Bleizusatzes zeigt es sich, daß dieser stets bis zu einer gewissen Grenze auf die Ausbeute steigernd wirkt, darüber hinaus aber die Extraktion herabdrückt. Die absolute Menge des Zusatzes zur Erreichung des Optimums ist je nach dem Erz verschieden. Bei Zusatz von Bleisalz bildet sich nach CLENNELL zuerst anscheinend ein basisches Bleicyanid, welches sich teilweise im Cyankaliumüberschuß löst. Der Cyanverbrauch durch den Bleizusatz ist ziemlich erheblich. Deshalb ist der Bleigehalt der Erze zu berücksichtigen, da sich auch Bleicarbonat auflöst; durch Alkalicarbonat oder Bicarbonat kann man den Überschuß an Blei ausfällen.

Die Cyanidlaugerei für Silbererze wollte anfangs nicht recht glücken. Erst als man gefunden hatte, daß die Silbererze einer sehr viel feineren Zerkleinerung und längeren Laugezeit bedürfen als die Golderze, führte sich der Prozeß in der Praxis

ein. Die Silberlaugerei mit Cyankalium wurde der Goldlaugerei nachgebildet. Man konnte dabei sehr gut Apparatur und Erfahrung der südafrikanischen und australischen Goldindustrie verwenden. Es ist aber im Lauf der Zeit auch eine Reihe spezieller Apparate für die Silbergewinnung mit Hilfe des Cyankaliums ausgebildet worden.

Der Cyanidprozeß kann auf Erze angewendet werden, die wenig Sulfide der Schwermetalle enthalten; andernfalls müssen diese zuerst abgetrennt und für sich verarbeitet werden. Das Silber muß als Metall, Chlorsilber oder Schwefelsilber vorhanden sein. Die Erze sollen nicht zu reich an Silber sein, da sonst die Extraktion nicht genügend weitgehend ist. Am besten eignen sich quarzige, auch Kalk enthaltende Dürrerze mit wenig Sulfiden und einem Silbergehalt von 0,05—0,08% *Ag*. Die Vorteile des Verfahrens sind die außerordentliche Billigkeit des Prozesses, die es möglich macht, sogar Erze unter 0,03% *Ag* wirtschaftlich zu laugen, das hohe Ausbringen an Silber — bis zu 92% — und die weitgehende Entarmung des Erzes — durchschnittlich bleiben in dem Erz 0,0085% Silber, als Minimum werden sogar 0,005% *Ag* angegeben. Seine Nachteile sind die beschränkte Anwendbarkeit, der Umstand, daß sich der Prozeß nur für ärmere Erze eignet, und die Notwendigkeit weitgehender Zerkleinerung und Aufbereitung und schließlich die komplizierte Apparatur. Die Ausscheidung der Konzentrate durch Aufbereitung hat den Zweck, die Bestandteile, welche die Cyanidlösung zerstören, zu beseitigen und einen Teil des Metallinhalts so zu konzentrieren, daß er an eine Schmelzhütte verschickt werden kann. Scheidet man diese Bestandteile nicht aus, so muß die Laugezeit entsprechend verlängert werden. Verschiedentlich sind auch die ausgeschiedenen Konzentrate zu Schlamm verarbeitet und für sich gelaugt worden. Die ersten Cyanlaugereien in Mexico beruhten also auf denselben Grundlagen, die damals auch bei der Goldextraktion in Transvaal gebräuchlich waren, die also nicht auf der vollständigen Vermahlung der Erze zu Schlämmen beruhte. Nachdem die mit den Rohrmühlen in Westaustralien und Transvaal erzielten Ergebnisse für die Vermahlung der Golderze zu Schlamm bekanntgeworden waren, wurden auch die Rohrmühlen in Mexico eingeführt, und man ging zu der Vermahlung von Silbererzen zu feinstem Schlamm über. Die Ergebnisse waren sehr günstig. Man konnte in kurzer Zeit große Gehalte an Edelmetall aus den Erzen herausziehen, ohne daß man vorher das Erzklein der Konzentration unterwerfen mußte. So verschwand der oben angegebene Nachteil des Prozesses, die Notwendigkeit der Aufbereitung.

Die außerordentliche Wichtigkeit der Durchlüftung bei der Cyanidlaugerei, die bei der Silberlaugerei eine größere Rolle als bei der Goldlaugerei spielt, ist bald erkannt worden, und deshalb haben sich auch namentlich in Mexico für die Auslaugung der Silbererze andere Laugungs- und Durchlüftungseinrichtungen ausgebildet, als die Goldlaugerei vorher benutzte. Der wichtigste Apparat in dieser Beziehung ist der Pachuca-Turm (s. Bd. **VI**, 29), ein hoher Eisenblechzylinder mit konischem Boden und einem weiten, fast bis zum Boden reichenden Zentralrohr, in das unten Preßluft eingeführt wird, wodurch der mit Cyankaliumlösung vermischte feine Erzschlamm in fortwährendem Umlauf gehalten wird. Der gleiche Grundgedanke der Durchmischung liegt auch dem Parral-Tank (Bd. **VI**, 29, Abb. 187) zugrunde, der weniger hoch ist, dafür aber einen größeren Durchmesser und 4 Rohre, die mit Preßluft bedient werden können, besitzt. Diese Türme sind auch in die Goldlaugerei übernommen worden. Um die Zeitverluste für die Unterbrechung durch Füllen und Entleeren der Pachuca-Tanks zu vermeiden, hat man in letzter Zeit durch Verbindung mehrerer Laugegefäße und durch Überläufe eine kontinuierliche Laugerei geschaffen.

Zum Ausfällen des Silbers aus den Laugen führt sich mehr und mehr Zinkstaub an Stelle der Zinkschnitzel ein. Auf mexikanischen Silbergruben braucht man nach MERRILL 1,2—1,5 Tl. Zinkspäne auf 1 Tl. Silberniederschlag, und das Schmelzgut

ist bis 700‰ fein. Bei der Zinkstaubfällung braucht man nur 0,93—1,2 Tl., und der Niederschlag ist 730—870‰ fein und gibt nach dem Einschmelzen ein Metall von 950—1000‰ fein.

Die Betriebsweise bei einer älteren Anlage (auf der Hacienda de San Francisco Pachuca, Mexico), auf der analog wie bei dem älteren Goldcyanidprozeß verfahren wurde, wird durch die nachfolgenden Angaben gekennzeichnet: Das Erz pocht man mit 0,025%iger Cyankaliumlösung mit Stempeln durch ein Fünfzigmaschensieb, wobei man in 24h 3,3 *t* Erz durchsetzt. Aus der Trübe scheidet man auf WILFLEY-Herden und FRUE-Vanners 2½% Konzentrate aus, in denen etwa 50% des im Erz enthaltenen Silbers angereichert sind. Die Tailings trennt man in Sande (45,8%) und Schlämme (51,7%). Man laugt die Sande durch eine 14tägige Perkolation (s. Gold, Bd. **VI**, 22), die Schlämme durch Agitation (s. Gold, Bd. **VI**, 27). Die erste Behandlung der Schlämme dauert 24h; dann läßt man 6h lang absetzen und zieht 90 *cm* hoch Lösung ab. Dann füllt man wieder auf, setzt Kalk und Bleiacetat zu, läßt ½h absetzen und zieht 50 *cm* hoch Lösung ab. Dann laugt man noch 6mal in derselben Weise und mischt 2mal. Schließlich pumpt man die Masse in Setzbottiche, läßt möglichst lange sich absetzen und dekantiert. Die Masse enthält dann noch 70% Feuchtigkeit. Die Sandbehandlung benötigt 7 *t* 0,35%iger Cyankaliumlösung, 1,4 *t* 0,10%iger Cyankaliumlösung und 0,7 *t* Waschwasser für 1 *t* Erz. Die Schlammverarbeitung erfordert 6,4 *t* 0,10%iger Cyankaliumlösung. Die Ausbeute beträgt 87%.

Diese Anlage wurde 1906 umgebaut, und der Betrieb wird in folgender Weise weiter geführt: Das Erz wird in Steinbrechern vorgebrochen und dann mit Stempeln durch ein Zwanzigmaschensieb gepocht. Eine 0,25%ige Cyankaliumlösung spült das Erz als dicke Trübe — 2 *t* Lösung auf 1 *t* Erz — heraus und führt sie den WILFLEY-Herden zu. Die Abgänge dieser werden durch Sandpumpen auf Spitzlutten gehoben, von wo die überfließenden Schlämme nach den Pachuca-Rührbottichen gehen. Der untere Ablauf der Spitzlutten geht nach den Verdickungstrichtern für die Rohrmühlen. Der Überlauf dieser Verdickungstrichter geht zu den Spitzlutten zurück, während der untere Unterlauf derselben mit ungefähr 50% Feuchtigkeit den Rohrmühlen zugeführt wird. Die von den Rohrmühlen kommende Trübe geht nach den Verdickungstrichtern zurück, deren Überlauf, wie angegeben, zu den Spitzlutten zurückkommt, während der untere Ablauf wieder zu den Rohrmühlen geht. Aus dem Überlauf der Spitzlutten werden die Schlämme in Pachuca-Bottichen gesammelt. Der Überlauf dieser Bottiche läuft durch eine Reihe von Absetzbottichen, deren Schlamm nach den Rührbottichen zurückkommt, während die Flüssigkeit der Absetzbottiche zu der Batterie zurückgepumpt wird. Die zu rührende Trübe enthält, soweit als möglich, 2 Tl. Lösung auf 1 Tl. trockene Schlämme. Vor dem Rühren werden Bleiacetat und so viel Cyankalium zugegeben, daß die Lösung 0,45% Cyankalium enthält. Die Schlämme werden 48h lang gerührt und kommen dann in die Bottiche für die Filtration in den BUTTERS-Filtern (s. Gold, Bd. **VI**, 37). Die in etwa 1h in diesen gebildeten Kuchen werden 30′ lang mit schwacher Cyankaliumlösung und 10′ lang mit Wasser gewaschen. Die Filtrate gehen durch Kiesfilterbottiche zu den Zinkkästen. Der Niederschlag wird durch eine Filterpresse von der Lösung befreit und teilweise durch daraufgesetzten Luftdruck getrocknet. Das vollständige Trocknen des Silberniederschlags geschieht dann in Pfannen. Das erschmolzene Metall besitzt einen Feingehalt von 950. Die Extraktion beträgt 90% bei einem Gehalt des Erzes von 0,07—0,10% Silber und 0,00035—0,00050% Gold. Die Anlage verarbeitet wöchentlich 500 *t* Erz bei einem Kraftverbrauch von 200 *PS* für die Zerkleinerung und von 75 *PS* für die Cyanidlaugerei.

Das Beispiel einer Anlage mit Cyanidprozeß in Nevada ist folgendes, u. zw. der Betrieb der Hütte der MONTANA-TONOPAH MINING CO.: Das Erz besteht in gold- und silberhaltigem Sulfid; die Gangmasse ist in der Hauptsache Quarz. Das Erz wird in Brechern vorzerkleinert und in einer 0,13%igen Cyankaliumlösung verpocht durch ein Zwanzigmaschensieb. Der Brei gelangt dann auf Spitzkästen. Die Gröbe auf diesen wird auf WILFLEY-Herden verarbeitet. Der Schlamm und der feine Sandüberlauf vereinigen sich mit dem Hauptstrom von der Konzentration, um in DORR-Klassierungsapparate (s. Aufbereitung der Erze, Bd. **I**, 779) gehoben zu werden. Der Brei von diesen Apparaten mit ungefähr 45% Wasser wird in Rohrmühlen weiter vermahlen. Von diesen kommt der verdünnte Brei wieder auf Spitzkästen, deren unterer Ablauf in die Rohrmühlen zurückgeht, während der Überlauf mit dem Strom von dem unteren Ende der DORR-Klassierungsapparate in 2 andere Spitzkästen gelangt, in denen er eingedickt wird, ehe er der zweiten Konzentration auf FRUE-Vanners zugeführt wird. Die Konzentrate der WILFLEY-Herde und FRUE-Vanners werden getrocknet und an Schmelzhütten verkauft. In der Cyanidanlage wird der Brei, welcher bei der Eintragung in die Cyanidbottiche 6 Tl. Cyanidlösung auf 1 Tl. Erz enthält, durch eine Reihe von Dekantierungen auf die für die Rührarbeit geeignete Konsistenz gebracht und darauf in Rührbottiche gepumpt und dort verrührt unter Zusatz von 0,03% vom Gewicht des Erzes an Bleiacetat. Die Lösung enthält 0,2% Cyankalium. Von da gelangt der Brei in BUTTERS-Filter. Die Lauge von diesen kommt in eine Rahmenfilterpresse und schließlich in die Fällkästen. Die Fällung erfolgt mit Zinkstaub, und der Niederschlag wird von der Lösung in MERRILL-Pressen (s. Gold, Bd. **VI**, 40) getrennt. Die Lösung geht in den Betrieb zurück. Der Niederschlag wird an Schmelzhütten verkauft.

I	II	III
4,51	2,88	. % SiO_2
2,34	2,80	7.00% *Fe*
9,05	10,00	3,00% *CaO*
1,42	0,87	15,00% Al_2O_3
6,22	7,13	. % *MgO*
6,62	8,78	. % *Ni*
7,11	8,42	. % *Co*
29,38	34,48	0,50% *As*
4786,10	2014,00	71,27 Unz. *Ag p. t.*

Die nassen Silbergewinnungsprozesse sind in sehr verschiedenen Kombinationen in dem Silberbezirk von Cobalt im Staate Ontario, Canada, in Anwendung. Es handelt sich hier um die Verarbeitung komplexer Silber- und Nickelarsenide. Man unterscheidet 3 Sorten Erz. Ihre Zusammensetzung zeigt nebenstehende Tabelle.

Die Erze sind alle hart und fest und nicht leicht zu zerkleinern. Wenn sie außerordentlich fein zerkleinert sind bis zu dem Punkte, daß sie durch ein 200-Maschen-Sieb gehen, so ist das Erz körnig und hat die Eigenschaft, sich rasch zu setzen. Die Bildung von eigentlichem Schlamm, leichtem, flockigem Material, ist ziemlich selten. Dagegen eignet sich das Erz sehr gut für einen Konzentrationsbetrieb. Das Silber kommt in schweren Mineralien vor, welche einen großen Teil ihres Silberinhalts auf den Konzentrationsapparaten hergeben. Trotzdem enthalten die Tailings der Konzentration genügend Silber, daß sie eine Extraktion durch den Cyanidprozeß lohnen. Die Cyanidlaugerei wenden die NIPISSING, die BUFFALO, die DOMINION und die O'BRIEN CO. an. Von diesen bereiten die 3 letzten Werke die Erze auf und behandeln nur die Abgänge mit Cyanalkalien, während die NIPISSING-Anlage nach Durchführung einer Handscheidung zur Abtrennung des reichen Erzes das ärmere Erz vollständig durch Cyanalkalien extrahiert. Zur Zerkleinerung dienen hauptsächlich Pochstempel, zur Feinvermahlung Rohrmühlen und chilenische Mühlen. Die Agitation erfolgt in Pachuca-Türmen, beziehentlich in Parral-Tanks. Man benötigt 0,3–0,6% Cyankalium vom Gewicht des Erzes mit 0,06–0,10% Silber. Die Extraktion beträgt 80–90%. Man fällt mit Zinkstaub. Man verwendet BUTTERS-Filter zur Filtration der Rückstände und MERRILL-Pressen zum Sammeln der Niederschläge. Das reiche Erz wird auf der NIPISSING-Anlage auf 20 Maschen zerkleinert und mit Quecksilber und einer 5%igen Cyankaliumlösung in Rohrmühlen vermahlen. Das metallische Silber wird dabei freigelegt, vom Quecksilber aufgenommen und letzteres durch die Cyanidlauge in aktivem Zustand erhalten. Die Quecksilberverluste sollen sehr gering sein. Man trennt Amalgam und Trübe und laugt die Abgänge. Der Verarbeitungsprozeß des Abgangs besteht in einem Zerkleinern, Verpochen zu Schlamm, Entschwefeln in der Rohrmühle, Eindicken des Schlamms, Cyanidlaugerei und Fällen des Silbers mit Alumiumstaub. Die Extraktion beträgt 93%; das Silber ist 997–999‰ fein. Bemerkenswert bei diesem Verfahren ist die Entschwefelung in der Rohrmühle. Man bringt den Erzbrei in Berührung mit metallischem Aluminium und einer Ätznatronlösung, wodurch die komplexen Silbersalze aufgespalten werden und Silber in Schwammform reduziert wird. Man erhält bei der folgenden Cyanidlaugerei besseres Ausbringen und braucht nur etwa $^1/_3$ der Laugezeit. Man ist auf dem Werk zur Fällung des Silbers mittels Aluminiums übergegangen, weil sich gewisse Schwierigkeiten bei der Wirksamkeit der wiederholt verwendeten Cyanidlösung nach der Fällung mittels Zinks bei der Anreicherung desselben und bei der gleichzeitigen Anwesenheit gewisser Erzbestandteile ergaben, indem die Wirksamkeit der Laugen abnahm.

C. Die Gewinnung des Silbers auf elektrometallurgischem Wege.

Bis jetzt findet eine Verarbeitung von Erzen auf elektrometallurgischem Wege nicht statt. Dagegen verwendet man den elektrolytischen Weg zur Trennung des Silbers von anderen Metallen bzw. zur Gewinnung des Silbers aus anderen Metallen in weitgehendem Maße sowie zur Raffination des Silbers. Aus silberhaltigem Kupfer gewinnt man das Silber im Anodenschlamm der elektrolytischen Kupferraffination (s. Kupfer, Bd. **VII**, 209), aus silberhaltigem Blei im Anodenschlamm der elektrolytischen Bleiraffination, BETTS-Prozeß (s. Blei, Bd. **II**, 459), aus silberhaltigem Golde im Anodenschlamm der elektrolytischen Goldraffination, WOHLWILL-Prozeß (s. Gold, Bd. **VI**, 48). Dagegen sind Versuche der elektrolytischen Trennung des Zinks und Silbers des Reichschaumes wieder aufgegeben worden.

Die Gold-Silber-Scheidung goldhaltigen Silbers wird heute im wesentlichen auf elektrolytischem Wege ausgeführt, während die nassen Verfahren, Scheidung mit Salpetersäure, Quartation, und Scheidung mit Schwefelsäure, Affination (s. Gold, Bd. **VI**, 47), nur noch vereinzelt verwendet werden. Die Elektrolyse des goldhaltigen Silbers dient sowohl zur Gewinnung des Goldes aus ihm als auch zur Trennung des Silbers von den nur geringfügigen Beimengungen an unedlen Metallen des auf trockenem Wege erhaltenen Blicksilbers (s. Silber, Bd. **IX**, 453), also zur Raffination des Silbers.

Das Verfahren von MÖBIUS (*D. R. P.* 36610 [1884]) wendet als Elektrolyten eine schwach salpetersaure Lösung von Silbernitrat mit 0,5–1% $AgNO_3$ neben 0,1–1% HNO_3, der man etwas Natronsalpeter zur Erhöhung ihrer Leitfähigkeit zusetzt, an. Das *Au* geht in den Anodenschlamm; *Ag*, *Cu* und ein Teil des *Pb* gehen in Lösung. Das *Ag* scheidet sich dann als reines Elektrolytsilber in Form nadliger Krystalle an der Kathode ab. Das in Lösung gegangene Kupfer wirkt hierbei nicht störend, solange der Kupfergehalt des Elektrolyten nicht über 4–5% beträgt und der Silbergehalt nicht unter 0,5% sinkt. Man muß aber, ist die Konzentration des *Cu* im Elektrolyten auf 5% gestiegen, ihn durch frische salpetersaure $AgNO_3$-Lösung ersetzen. Man arbeitet mit einer anodischen Stromdichte von 500 *Amp./m²*, wobei die Badspannung anfangs 2,2–2,5 *V* beträgt, aber im

Laufe der Elektrolyse auf 2 *V* sinkt. Die Stromausbeute sinkt nicht unter 95%. Der Kraftverbrauch beträgt auf 1 *kg* erzeugten Elektrolytsilbers 0,5—0,6 *kWh*.

Da das Silber nicht in dichter, sondern in krystalliner Form auf der Kathode niedergeschlagen wird, so hat MÖBIUS der Apparatur (Abb. 250) seiner Silberelektrolyse folgende Form gegeben.

Die Elektrolysiergefäße sind Steinzeuggefäße von 3—4 *m* Länge und 50—60 *cm* Breite und Tiefe, die durch Querwände in kleinere — 5 bis 6 — Abteilungen geteilt sind. In diese Abteilungen sind hölzerne Einsatzkästen mit Rosten aus Holzstäben, über die man ein Filtertuch breitet, ein-

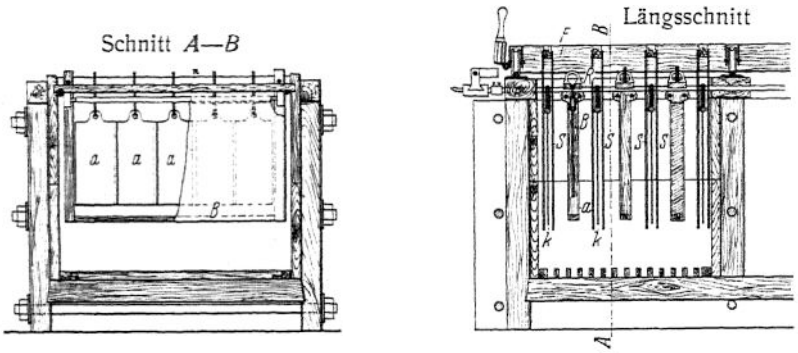


Abb. 250. MÖBIUS-Apparat zur Gewinnung von Silber.

gepaßt. Die kleinen Anodenplatten *a*, die an Stelle einer einzelnen Anode verwendet werden, hängen mit Hilfe von Metallhaken an einem Rahmen, der quer zu dem auf den Längswänden des Bades ruhenden Stromleitungen auf diesen aufliegt. In ähnlicher Weise sind die dünnen Feinsilberblechkathoden *k* mit Hilfe von Aufhängern, Verbindungsklemmen und angelöteten Drähten mit den Stromleitungen in Verbindungen gebracht. Diese ganze Vorrichtung ist in einem Rahmen *R* befestigt, der sich von dem Badrande, auf dem er aufgelagert ist, abheben läßt, so daß mit ihm die ganze Badbeschickung auf einmal aus dem Bade herausgehoben und in dasselbe gesenkt werden kann. Um Kurzschlüsse durch die sich ausscheidenden Silberkrystalle zu vermeiden, werden während der Elektrolyse scherenförmige Abstreicher *S* aus Holz, die an Balken *F* befestigt sind, an den Kathoden hin und her geführt. Sie brechen bzw. streifen die Krystalle ab, und diese fallen auf den Siebboden des Einsatzkastens. Der Anodenschlamm sammelt sich in Beuteln *B* aus dichtem Filtertuch an, die, an einem Holzrahmen befestigt, je eine ganze Anodenreihe umschließen.

MÖBIUS hat später eine Apparatur entworfen, die es gestatten sollte, das Elektrolytsilber kontinuierlich zu sammeln. Er verwendete als Kathode ein Silberband, das über Rollen lief und von dem außerhalb des Bades die Silberkrystalle abgestrichen wurden. Das Verfahren ist nicht mehr in Anwendung.

In den Vereinigten Staaten hat auch ein anderes System der Silberelektrolyse Verbreitung gefunden, das ohne Abstreif- und Rührvorrichtung arbeitet, das BALBACH-THUM-System (Abb. 251).

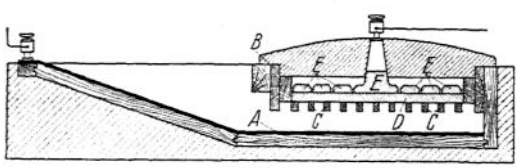


Abb. 251. BALBACH-THUM-Apparat zur elektrolytischen *Ag*-Gewinnung.

Das Bad (Abb. 251) besteht aus einem langen flachen Steinzeuggefäß, 1200 *mm* lang, 650 *mm* breit, 250 *mm* tief. Die Kathode *A* ist eine auf dem Boden liegende ACHESON-Graphitplatte von 180 *mm* Stärke. Auf den Seitenwandungen des Bades ruht ein Holzgestell *B*, 600—700 *mm* lang, 650 *mm* breit, 150 *mm* tief, mit rostartigem Boden *C*, der mit Filtertuch *D* bedeckt ist. 4—6 Anoden *E* aus güldischem *Ag* von je 200 × 200 *mm* liegen in diesem Kasten. Das Bad wird nicht bewegt, die *Ag*-Krystalle werden von Zeit zu Zeit herausgeschaufelt. Betriebszahlen: kathodische Stromdichte 200 *Amp./m²*, anodische Stromdichte 300—400 *Amp./m²*, Badspannung 3,2—3,8 *V*, Stromausbeute 88—90%, Kraftverbrauch 0,9—1,1 *kWh/kg Ag*. Der Vorteil dieser Apparatur besteht darin, daß die Zellen einfacher sind und daß ein geringerer Teil des *Ag* im Schlamm hinterbleibt; der höhere Kraftverbrauch, der durch den größeren Anoden-Kathoden-Abstand veranlaßt wird, fällt kaum in die Waagschale. In der Münze in Ottawa, Canada (*Engin-Mining Journ.* **116**, 21 [1923]), verwendet man mit einer Umfangsgeschwindigkeit von etwa 12 *m*/Min. rotierende ringförmige Kathoden, wodurch erreicht wird, daß man mit hohen Stromdichten — 800 bis 1600 *Amp./m²* — arbeiten kann.

DIETZEL hat ein Verfahren (*Ztschr. Elektrochem.* **1899**, 81) für die allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt zu Pforzheim geschaffen, das gestattet, silberreiche Kupferlegierungen zu elektroly-

sieren. Anodisch löst er die Silber und Kupfer enthaltende Legierung. Aus den erhaltenen Elektrolyten fällt er außerhalb des Bades das Silber durch *Cu* und führt dann die gereinigte Lösung dem Bade an der rotierenden, scheibenförmigen Kathode zu, wo das Kupfer elektrolytisch zur Ausscheidung gelangt, während der Elektrolyt durch ein Leinwanddiagraphma wieder an die Anode gelangt, um dort von neuem Silber und Kupfer zu lösen. Es wird mit einer Stromdichte von 150 *Amp./m²* und $2^1/_2$–3 *V* Spannung gearbeitet.

Ähnlichen Arbeitsgang mit etwas anderer Apparatur führt die USINE GÈNEVOISE DE DÉGROSSISSAGE aus (*D. R. P.* 201 578, 209 859), welche von LACROIX angegeben worden ist.

CARL (*D. R. P.* 377 144) verwendet eine Lösung von 250 *g* Natriumperchlorat in 1 *l* als Elektrolyten, bringt in ihr *Ag* und *Cu* anodisch in Lösung, während *Au* zurückbleibt, fällt das Silber dann durch *Cu* u. s. f. (vgl. BILLITER, Fortschritte der technischen Elektrolyse, S. 62, Halle 1930).

Verwendung. Das Silber findet eine weitgehende Verwendung im Kunstgewerbe und in der Industrie. Ein großer Teil wird zu Schmucksachen, Uhren, massiven und plattierten Geräten verarbeitet. Der bei weitem größere Teil des Silbers dient aber zu Münzzwecken. Mehr als die Hälfte der Welterzeugung wird alljährlich für Währungszwecke verwendet. Wegen seiner Weichheit benutzt man selten reines Silber, sondern legiert es mit Kupfer, welche Legierungen härter als Silber und doch für die Herstellung von Münzen und Geräten ausreichend geschmeidig sind. Silber dient weiter als Zusatz zum Gold und als Baumaterial für gewisse chemische Apparate, wie Kühler, Helmaufsätze, Destillierblasen (Bd. **III**, 620). Außer durch Plattieren werden metallene Gegenstände, namentlich solche aus Kupfer, Messing und Neusilber, vielfach mit Silber überzogen, was auf trockenem oder nassem Wege (Bd. **V**, 610) geschehen kann. Groß ist die Zahl der Legierungen des Silbers (s. d.) mit Metallen, die man für die verschiedensten Zwecke herstellt. Das Silber findet in weitgehendem Maße Verwendung zur Darstellung von Silbersalzen und Silberpräparaten, so namentlich zur Darstellung von Silbernitrat und anderen Salzen für photographische und medizinische Zwecke. Über die Herstellung von kolloidalem Silber s. Bd. **VI**, 714, 720.

Wirtschaftliches. Die Edelmetalle Gold und Silber dienen schon seit den ältesten Zeiten als Wertmesser, aber allmählich sind die meisten Staaten zur Goldwährung übergegangen, so daß die Silberprägungen immer mehr zur Einstellung kamen. Dieser Übergang zur Goldwährung hat mehr als die Überproduktion an Silber stark drückend auf den Wert des Silbers eingewirkt, so daß der Silberpreis namentlich seit 1870 beständig gesunken ist und das Wertverhältnis zwischen Silber und Gold sich immer mehr verschoben hat.

Preise des Silbers für 1 *kg* in M. und Wertverhältnis von Silber zu Gold.

	1 *kg* Silber M.	Silber : Gold		1 *kg* Silber M.	Silber : Gold		1 *kg* Silber M.	Silber : Gold
1493–1520	260	1 : 10,75	1681–1700	186	1 : 14,97	1841–1850	177,58	1 : 15,83
1521–1544	248	1 : 11,25	1701–1720	184,7	1 : 15,21	1851–1860	182,50	1 : 15,36
1545–1560	247	1 : 11,30	1721–1740	186,4	1 : 15,08	1861–1870	181,23	1 : 15,45
1561–1580	243	1 : 11,50	1741–1760	191,5	1 : 14,77	1871–1880	165,84	1 : 16,93
1581–1600	236	1 : 11,80	1761–1780	191,1	1 : 14,72	1881–1885	151,24	1 : 18,64
1601–1620	228	1 : 12.25	1781–1800	186,2	1 : 15,09	1886–1890	133,09	1 : 21,16
1621–1640	199	1 : 14,00	1801–1820	180,4	1 : 15,50	1891–1895	106,68	1 : 27,05
1641–1660	192	1 : 14,50	1821–1840	178,13	1 : 15,78	1896–1900	83,68	1 : 33,29
1661–1680	186	1 : 15,00						

Jahresdurchschnitte des Standard-Silber-Preises[1] in London in Pence per Unze (31,1 *g*):

Jahr	Preis	Jahr	Preis	Jahr	Preis	Jahr	Preis
1890	47,688	1915	23,666	1923	31,928	1927	26,047
1895	29,875	1920	61,610	1924	33,969	1928	26,746
1900	28,250	1921	36,845	1925	32,091	1929	24,460
1905	27,800	1922	34,406	1926	28,685	1930	17,666
1910	24,760						

[1] Nach Angaben der METALLGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. „Statistische Zusammenstellungen", 31. Jahrg.

Bergwerksproduktion von Silber[1, 2].

Silberinhalt metr. *t*	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929[3]	1930[3]
Deutschland[4]	192,3	102,8	105,4	107,7	116,7	138,3	148,7	166,7	164,6	162,4	171,5	
Spanien und Portugal ...	137,9	99,2	83,3	86,4	88,4	89,6	102,8	93,3	95,1	78,6	82,7	
Türkei	46,9	3,1	3,1	0,2	0,2	6,8	6,8	7,0	7,0	6,8	6,8	
Deutsch-Österreich[5] .	65,4	0,4	0,5	0,2	0,3	0,9	0,7	0,4	0,3	0,6	0,3	
Griechenland u. Rumänien	25,0	4,7	9,0	7,7	8,2	5,7	10,2	10,8	11,9	10,6	10,4	
Frankreich ..	16,2	10,0	12,2	10,8	6,6	4,6	10,9	8,1	9,6	11,2	11,2	
Italien	13,2	9,3	6,8	6,7	9,5	15,2	10,0	16,2	16,7	16,0	16,1	
Norwegen ...	7,7	10,8	6,3	6,4	9,3	13,2	15,7	9,6	9,8	10,4	8,8	
Rußland	–	1,6	1,2	4,7	6,0	7,7	7,7	7,8	10,0	11,8	12,4	
Großbritannien ..	4,0	1,6	0,4	0,9	1,1	1,0	1,0	1,3	1,5	1,0	1,1	
Schweden ...	1,8	0,7	0,4	0,3	0,5	–	–	2,5	2,5	2,3	4,5	
Jugoslawien .	0,9	0,5	0,5	0,8	0,8	1,0	0,8	1,4	1,7	1,9	2,5	
Poln. Oberschlesien ...	[5]	[5]	[5]	1,1	4,1	10,6	15,9	8,4	7,8	7,3	11,7	
Tschechoslowakei ...	–	21,1	21,9	27,2	21,8	22,8	22,0	23,8	23,3	23,9	22,5	
Europa ...	511,3	265,8	251,0	261,1	273,5	317,4	353,2	357,3	361,8	344,8	362,5	340,7
Japan	144,6	162,1	130,2	120,9	110,6	110,2	126,2	148,6	141,0	141,0	160,6	
Indien mit übrig. Asien	16,6	125,2	145,2	170,7	200,1	235,3	231,2	240,5	264,9	302,2	291,9	
Asien	161,2	287,3	275,4	291,6	310,7	345,5	357,4	389,1	405,9	462,3	452,5	445,7
Afrika	32,9	38,5	36,1	40,9	48,0	55,9	44,1	39,5	39,6	39,4	40,5	40,1
Mexico	2199,2	2068,6	2004,9	2521,5	2824,2	2843,7	2889,6	3057,3	3252,7	3375,5	3381,0	3272,3
Ver. Staaten .	2077,8	1721,8	1670,9	1749,1	2057,6	1997,3	1908,9	1949,4	1878,5	1817,3	1871,8	1562,5
Canada	980,6	414,6	404,4	579,3	578,5	613,8	629,1	695,8	707,3	682,3	719,8	822,3
Mittel- und Südamerika	474,7	512,0	544,3	743,2	944.0	915,6	994,8	1056,4	933,5	978,0	1000,2	856,4
Amerika ..	5732,3	4717,0	4624,5	5593,1	6404,3	6370,4	6422,4	6758,9	6772,0	6853,1	6972,8	6513,5
Australien	563,9	48,9	166,7	357,2	429,3	334,9	339,5	349,2	359,3	297,9	307,6	304,8
Produktion ..	7001,6	5357,5	5353,7	6543,9	7465,8	7424,1	7516,6	7894,0	7938,6	7997,5	8135,9	7644,8
Durchschnittspreis in New York in Cents per Unze (31,1 *g*)	59 791	100 900	62 654	67 528	64 873	66 781	69 065	62 107	56 370	58 176	52 903	
Desgl. in $ für 1 *kg* ...	19 225	32 443	20 146	21 713	20 859	21 473	22 207	19 970	18 125	18 704	17 038	
Wert der Produktion in Million. $	134,6	173,8	107,9	142,1	155,7	159,4	166,9	157,6	143,2	149,6	138,5	

[1] Nach Angaben der METALLGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., Statistische Zusammenstellungen über *Al, Pb, Cu, Ag* u. s. w. – [2] Nach „Report of the Director of the Mint on the Production of the Precious Metals in the United States". – [3] Vorläufige Zahlen, die zum größten Teil auf Schätzungen beruhen. – [4] Laut amtlicher deutscher Statistik. – [5] Vor 1922 in den Zahlen für Deutschland enthalten.

Literatur: H. F. COLLINS, The metallurgy of lead and Silver. London 1900, Griffin. – H. O. HOFMAN, Metallurgy of lead. New York 1916, Hill. – O. HOFMAN, Hydrometallurgy of silver. New York 1907, Hill. – B. KRÖHNKE, Methoden zur Entsilberung von Erzen. Stuttgart 1900. F. Enke. – E. KÜHN, Die chemischen Vorgänge bei der Cyanlaugerei von Silbererzen. Halle 1911, W. Knapp. – B. NEUMANN, Die Metalle. Halle 1904, W. Knapp. – J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Knapp, Halle 1923. – Derselbe, Neuere Fortschritte der technischen Elektrolyse. Knapp, Halle 1930. – R. P. ROTHWELL, Mineral Industry I-XXXVIII, 1892–1929. McGraw-Hill Book Co., New York. – C. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde. 2. Aufl. Berlin 1901, Springer. – BRUNO KERL, Metallurgische Probierkunst. 2. Aufl. Leipzig 1882. – Dr. C. KRUG, BRUNO KERLS Probierbuch. 3. Aufl. Leipzig 1908. – C. SCHIFFNER, Einführung in die Probierkunde. Halle a. d. S. 1912.

Hoffmann.

Silbergrau N (*I. G.*) entspricht Nigrosin (Bd. **VIII**, 132). *Ristenpart.*

Silberlegierungen enthalten neben Silber meist Kupfer. Das Erstarrungsdiagramm der *Ag-Cu*-Legierungen zeigt ein Eutektikum bei 72% *Ag*, das bei 778° schmilzt. Die Unlöslichkeit im festen Zustande ist jedoch nicht vollständig; bis zu 5% *Cu* sind im Silber löslich. Infolgedessen wirken bis zu 5% *Cu* in hohem Maße härtend; ein weiterer Zusatz wirkt schwächer. Die Farbe der *Cu-Ag*-Legiegierungen ist bis zu einem Gehalt von 50% *Cu* noch weiß, um dann mit steigendem *Cu*-Gehalt immer mehr ins Rötliche überzugehen. Durch ein Beizen mit Säuren können infolge der Löslichkeit des *Cu* auch Gegenstände mit einem Kupfergehalt von mehr als 50% noch silberweiß gefärbt werden; diese weiße Farbe bildet dann aber nur eine mehr oder weniger dünne Schicht und macht beim Gebrauch infolge der Abnutzung bald der rötlichen Farbe Platz. Die Legierung für Münzen ist in der modernen Zeit meist 90% *Ag* und 10% *Cu*; ältere Münzen zeigen häufig viel höheren Kupfergehalt, und der Silbergehalt sinkt in schlechten bis auf 22%. Der Gehalt an Feinsilber wird in Tausendstel angegeben. Für Tafelgeräte, Schmucksachen findet sich meist die Legierung 800.

Die Eigentümlichkeit des Silbers, im flüssigen Zustande Gase aufzunehmen und diese bei der Erstarrung unter Spratzen wieder abzugeben, wird durch den Kupferzusatz nicht behoben. In Fällen, wo es auf einen dichten Guß ankommt, wird daher der Legierung noch Zink zugesetzt, u. zw. genügt schon ein Zusatz von etwa 1%, um das Spratzen zu verhindern.

Für Juwelierarbeiten wird häufig auch ein Cadmiumzusatz gegeben, der die Legierung besonders dehnbar und geschmeidig macht. Die Zusammensetzung derartiger Legierungen ist sehr schwankend; die äußersten Grenzen sind: 500–900 Tl. *Ag*, 470–85 Tl. *Cd*, 30–15 Tl. *Cu*.

Als Drittelsilber wird eine Legierung bezeichnet, deren Zusammensetzung in folgenden Grenzen liegt: 30–40% *Ag*, 60–40% *Cu*, 5–30% *Ni*, 15% *Zn*. Sie wird häufig an Stelle des Neusilbers verwendet, ohne daß sie aber vor diesem einen besonderen Vorzug besäße. Dabei ist sie naturgemäß teurer. In ihrer Zusammensetzung dem Drittelsilber verwandt sind die Scheidemünzen der Schweiz, die aus 50–60% *Cu*, 10–20% *Ag*, 25% *Zn*, 10% *Ni* bestehen.

Das zum Löten von Silber zur Verwendung kommende und auch für andere feine Lötarbeiten gelegentlich gebrauchte Silberschlaglot ist eine *Zn-Cu-Ag*-Legierung (s. Lote, Bd. **VII**, 384).

Literatur: REINGLASS, Chemische Technologie der Legierungen. Leipzig 1926. – Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, herausgegeben von der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR METALLKUNDE.

E. H. Schulz.

Silberverbindungen. Im folgenden werden die technisch wichtigen, zumeist anorganischen Silberverbindungen behandelt. Über die pharmazeutisch wichtigen Verbindungen s. Bd. **I**, 617 ff., ferner S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, 6. Aufl., Berlin 1927.

Silberacetat s. Bd. **V**, 678.

Silberazid (Silberazoimid), AgN_3 (wohl zu unterscheiden von Ag_3N, dem BERTHOLLETschen Knallsilber!), das *Ag*-Salz der Stickstoffwasserstoffsäure. Aus dieser oder ihren löslichen Salzen durch einfache Fällung zu gewinnen (CURTIUS, *B.* **23**, 3027; **24**, 3341; KOHLSCHÜTTER und EYDMANN, *A.* **389**, 11), indem man z. B. nach C. A. TAYLOR und W. M. H. RINKENBACH (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **20**, 114 [1925]; nach Army Ordnance [1925]) unter stetem Umrühren 40 *g* $AgNO_3$ + 50 cm^3 Wasser mit 13,5 *g* NaN_3 + 70 cm^3 Wasser vermischt, den Niederschlag mit Alkohol und Äther wäscht und vorsichtig trocknet; auch aus Hydrazinsulfat und Silbernitrit in *konz.* Lösungen ist das AgN_3 darstellbar. Es fällt aus *konz.* Lösungen in Form kolloidaler Aggregate, aus verdünnten Lösungen in größeren Krystallen aus, ist weiß, nicht hygroskopisch, *Schmelzp.* 251°, wird am Sonnenlicht cremefarbig und explodiert bei 273° zu *Ag* und *N* (TAYLOR und RINKENBACH, a. a. O., und Journal Franklin Ind. **204**, 369 [1927]). Das feinere Pulver ist weniger empfindlich und manipulierbarer als das gröbere. Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 1 : 10. Das Initialdetonierungsvermögen des AgN_3 übertrifft das des Knallquecksilbers rund um das Zehnfache (L. WÖHLER, *D. R. P.* 196 824 [1911]; WÖHLER und O. MATTER, *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **2**, 181; WÖHLER und KRUPKO, *B.* **46**, 2047 [1913]). Abgesehen davon und von der höheren Explosionstemperatur hat das AgN_3

vor dem *Hg*-Fulminat noch die Vorteile, daß es nicht „totpreßbar", leichter abfallvernichtbar und ungiftig ist. Kombinierte Silberazid-, Trotyl- und Tetryl-Sprengkapseln übertreffen z. B. Knallquecksilberchloratsprengkapseln zudem auch hinsichtlich der Feuchtigkeitsbeständigkeit (TAYLOR und RINKENBACH, a. a. O.). Die durch gemeinsame Fällung mit $Hg(CN)_2 + NaN_3$ oder mit dem Doppelsalz $Hg(CN)_2 \cdot NaN_3 \cdot 2\,H_2O$ als pulverige, in Wasser und Alkohol unlösliche, in verdünnter HNO_3, H_2SO_4 und verdünntem NH_4OH lösliche Verbindung $AgN_3 \cdot Hg(CN)_2$ ist trocken nicht explosiv (B. RICCA und F. PIRRONE, *Gazz. chim. Ital.* **59**, 564 [1929]).

Silberbromid (Bromsilber), *AgBr*, in der Natur als Bromargyrit vorkommend, wird aus einer Silberlösung durch Bromion im Dunkeln als weißer, aber bei 60—70° oder in Berührung mit *KBr*-Lösung dunkel citronengelber Niederschlag gefällt, der am Licht sogleich violettfarbig wird. Die etwa bei 425° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmelzende Verbindung erstarrt zu einer gelbdurchscheinenden, hornartigen Masse. Die Dichte schwankt zwischen 6,35—6,5. Nach KOHLRAUSCH und DOLEZALEK (Sitzungsb. Akad. Wiss., Berlin **1901**, 1018 und a. a. O.) beträgt die Löslichkeit des *AgBr* in Wasser bei 21° 0,107 und bei 100° 3,7 *mg/l*; nach J. M. KOLTHOFF (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **119**, 202 [1921]) ist das Löslichkeitsprodukt von *AgBr* bei 18° $4{,}1 \times 10^{-13}$ oder nach potentiometrischen Messungen von KOLTHOFF und L. H. VAN BERK (*Ztschr. analyt. Chem.* **70**, 369 [1927]) $L_{AgBr} = 6{,}5 \cdot 10^{-13}$. In verdünntem NH_3 ist *AgBr* schwer, in konzentriertem leicht löslich, 1 *g AgBr* löst sich in 8806 *cm*³ 0,5 %igem ($D = 0{,}998$), in 300 *cm*³ 10 %igem ($D = 0{,}96$) NH_3 (A. LOUGI, *Gazz. Chim. Ital.* **13**, 87 [1883]). Eine 10 %ige $Na_2S_2O_3$-Lösung nimmt in 100 *cm*³ 0,35 *g*, eine 20 %ige aber 5,8 *g AgBr* auf (E. VALENTA, *Monatsh. Chem.* **15**, 249 [1894]), wobei komplexe Verbindungen entstehen. Die Löslichkeit in Na_2SO_3 ist dessen Konzentration proportional (A. LUTHER und A. LEUBNER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **74**, 389 [1912]). Über die Löslichkeit des *AgBr* in *KBr*, $CaBr_2$ und *NaBr* s. L. DEDE und Th. WALTHER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **163**, 185 [1927]. *AgBr* zersetzt sich im Licht unter meßbarem Gewichtsverlust zu *Ag* und *Br* (HARTUNG, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 682 [1922]; **125**, 2198 [1924]). Ein Zusatz von 5 % *AgJ* zu *AgBr* erhöht dessen Lichtsensibilität beträchlich.

AgBr läßt sich vermittels *Zn* und H_2SO_4 oder eines Gemisches der für sich allein nicht reduzierenden Verbindungen von einem Diphenol, Sulfit oder Carbonat im tiefsten Dunkel rasch und vollständig reduzieren (A. REYCHLER, *Bull. Soc. chim. Belg.* **32**, 404 [1923]; **33**, 7 [1924]). In Hydrochinon + Na_2CO_3 erfolgt auch ohne Sulfit Reduktion, dagegen mit Sulfit ohne Hydrochinon nicht und ebensowenig, wenn Gelatine anwesend ist. Es genügt 0,01 *g* Gelatine, um etwa 0,20 *g AgBr* in diesem Sinne zu bedecken.

Kolloidales *AgBr* kann man in üblicher Weise bei Gegenwart von lysalbinsaurem Natrium aus $AgNO_3$ mit Alkalibromid (*D. R. P.* 175 794, *Kalle*) oder durch Bromierung eines *Ag*-Sols (*D. R. P.* 103 406, *Heyden*) oder durch Gleichstromelektrolyse einer wässerigen *HBr*-Lösung mit *Ag*-Anode (TH. WEREIDE, Ztschr. Physik **41**, 864 [1927]) gewinnen. Auch 50periodiger Wechselstrom ist hierfür anwendbar.

Silberchlorid, *AgCl*, nativ als Hornsilber vorkommend, im Gemenge mit Ton als Buttermilcherz bezeichnet, entsteht überall beim Zusammentreffen von *Ag*- und *Cl*-Ion, daher auch als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von Silber (Bd. **IX**, 430). Das für gewöhnlich als käsig-weißer Niederschlag ausfallende, beim Kochen krümelig-sandig und violettstichig bis grau werdende Silberchlorid bildet nach STASS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **73**, 998 [1871]) vier Modifikationen: eine gallertartige, eine käsigflockige, eine pulverige und eine körnig-schuppige. *AgCl* schmilzt bei 460° zu einer pomeranzengelben Flüssigkeit, die beim Erkalten unter erheblicher Volumenvergrößerung eine hornartig-schneidbare Masse von D 5,494—5,548 gibt. Es ist dies die „Luna cornea" der alten Alchimisten. *AgCl* beginnt sich bereits bei 400° zu verflüchtigen, bei 800° ist die Verdampfung merklich, bei 1000° verdampfen etwa 10 %, bei 1100° 19 %, bei 1200° volle 70 %, und bei 1300° verbleibt nur noch ein geringer Rest (H. SAITO, Reports Tohôku Imp. Univ. **16**, 37 [1927]). Bei der Verarbeitung *AgCl*-haltiger Erze u. dgl. zum Beispiel bewirkt diese Verdampfbarkeit des *AgCl* stets große *Ag*-Verluste, weshalb die Erze mit *Fe*-Pyrit sulfidiert werden (J. HENDERSON, a. a. O.). Nach F. VOLMAR (*Physik. Ztschr.* **30**, 590 [1929]) zeigt *AgCl* bei 600° aber noch keinen Dampfdruck. Die vielfach untersuchte Lös-

lichkeit von *AgCl* in Wasser und in anderen Lösungsmitteln ist wegen des verschiedenen Verhaltens der Niederschlagsmodifikationen gegenüber den Lösungsflüssigkeiten nicht präzisiert.

Nach R. LORENZ und E. BERGHEIMER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **137**, 141 [1924]) beträgt die Löslichkeit der in Wasser so gut wie unlöslichen Modifikation des *AgCl* $2 \cdot 10^{-7}$ Mol/*l*. J. M. KOLTHOFF und L. H. VAN BERK (*Ztschr. analyt. Chem.* **70**, 369) berechnen aus potentiometrischen Messungen das Löslichkeitsprodukt $L_{AgCl} = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$. Wasser von 0,5° löst nach A. F. SCOTT und C. R. JOHNSON (*Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 3586 [1930]) 0,00072 *g AgCl*/*l* und 0,99 Mol HNO_3 bei derselben Temperatur 0,00105 *g*/*l*. Salzsäure löst bei 21°: 1%ig 0,0002 Tl., 5%ig 0,0033 Tl. und 10%ig 0,0555 Tl. *AgCl* (G. ST. WHITBY, *Ztschr. anorgan. Chem.* **67**, 107 [1910]). Mitanwesenheit von *Cl*-Ionen erhöht die Löslichkeit von *AgCl*. Mit steigender Konzentration einer *KCl*-Lösung steigt die Löslichkeit von *AgCl* darin an, und frisch gebildetes, kolloides *AgCl* ist löslicher als grob gefälltes, einerlei ob es mit oder ohne Gelatine-Schutzkolloid dargestellt ist; die Löslichkeit des kolloiden *AgCl* nimmt jedoch dauernd ab, bis der normale Löslichkeitszustand erreicht ist (G. M. LANGDON, Trans. Faraday Soc. **19**, 285 [1923]). In *konz.* Silbernitratlösung ist *AgCl* etwas löslich; es fällt beim Verdünnen wieder aus (*Chem.-Ztg.* **49**, 5 [1925]).

Das Silberchlorid läßt sich mit Soda und etwas Holzkohle im Holzkohlenfeuer, etwa in einem hessischen Tiegel, leicht reduzieren, z. B. in einem Ansatz von 1,8 *kg AgCl* + 0,8 *kg* Soda calc. + 0,07 *kg* Holzkohle (*Chem.-Ztg.* **49**, 5 [1925]). Bei der nassen *Zn*-Reduktion bedeckt man das reine *AgCl* mit reinem, mit etwas *HCl* schwach angesäuertem Wasser, fügt *Zn*-Staub oder *Zn*-Späne allmählich unter Rühren hinzu, läßt die mit ziemlich starker Wärmeentwicklung erfolgende Reduktion so lange gehen, bis zum Zeichen der Beendigung eine NH_3-Waschprobe des resultierten *Ag*-*Zn*-Pulvers nach HNO_3-Zusatz keine Trübung von *AgCl* mehr zeigt, dekantiert dann die $ZnCl_2$-Lauge ab, löst das überschüssige *Zn* mit verdünnter *HCl*, wäscht aus und hat so reines, zum Aufarbeiten auf $AgNO_3$ geeignetes *Ag*-Metall (A. MEYER, *Chem.-Ztg.* **49**, 222 [1925]). Auch Acetaldehyd, Formaldehyd, Chloralhydrat und Mannit reduzieren *AgCl* in Gegenwart starker Basen quantitativ zu metallischem *Ag*. Die Reduktion von *AgBr* und *AgJ* dagegen erfolgt unter denselben Bedingungen wesentlich langsamer und auch dann nur unter bestimmten Kautelen quantitativ (L. VANINO, *Ztschr. analyt. Chem.* **79**, 369 [1930]).

Kolloidales Silberchlorid kann man in analoger Weise wie kolloides *AgBr* erhalten, indem man z. B. kolloidale Silberlösung mit *Cl*-Wasser behandelt oder eine mit lysalbinsaurem Natrium stabilisierte kolloidale Silberoxydlösung mit überschüssigem Alkalichlorid versetzt, wobei man eine weiße bis hellgelbe bzw. im letzteren Falle weißlichgraue bis gelbbraune Lösung erhält. Nach dem *A. P.* 1 527 869 [1924/1925] der *Ciba* erhält man beim Mischen einer 10%igen $AgNO_3$-Lösung mit einer 10%igen wässerigen Lösung des Chlorhydrates des Diäthylaminoäthylmonoamids der Ölsäure eine milchig-gallertige Masse, die mit Wasser eine durchscheinend klare, im auffallenden Lichte opalisierende kolloide Lösung von *AgCl* ergibt. Durch Elektrolyse mit Gleichstrom (oder 50er Wechselstrom) an *Ag*-Elektroden in wässeriger *HCl* stellt TH. WEREIDE (Ztschr. Physik **41**, 864 [1927]) analog wie *AgBr* auch kolloides *AgCl* dar. Die *I. G.* (*E. P.* 317 121 [1928/29]) behandelt eine *Ag*-Proteinverbindung in wässeriger Lösung mit Cl_2, unter Neutralisierung mit kleinen Na_2CO_3-Zugaben, dialysiert und erhält nach Eindampfen im Vakuum ein braunes Pulver mit 7,5% *Ag* und 2,5% *Cl*, das sich im Wasser löst.

Verwendung. Das *AgCl* ist Bestandteil verschiedener Silberputzmittel, von Versilberungspulvern oder -flüssigkeiten; es dient als Zusatz zu Glasflüssen zur Gelbfärbung, als Aluminiumlot, für keramische Farben (Bd. **IV**, 828), als intermediäres Hilfsmittel zum Entfernen von *Cl*-Ionen aus Flüssigkeiten in der Weise, daß jene durch elektrolytische Auflösung einer *Ag*-Elektrode gefällt werden (SIEMENS & HALSKE-V. ENGELHARDT, *D. R. P.* 452 088 [1926]), zur Herstellung von photographischen Papieren (Bd. **VIII**, 454), als Antisepticum, in Verbindung mit kolloidalem SiO_2 als Silargel (Bd. **XI**, 430).

Silbercyanid, Cyansilber, *AgCN*, scheidet sich beim Zusammentreffen von *Ag*- und *CN*-Ion als weißer, wie Chlorsilber käsig ausfallender, am Lichte aber kaum sich färbender, in Wasser und verdünnter HNO_3 unlöslicher, in siedender 25%iger *HCl*, in NH_3, $Na_2S_2O_3$ und *KCN* löslicher Niederschlag aus. Man fügt z. B. 10 Tl. *KCN* in 100 Tl. Wasser zu 26 Tl. $AgNO_3$ in 10%iger Lösung, dann 10 Tl. 25%ige HNO_3 zu, filtriert und trocknet unter Fernhaltung von Staub und Licht. $D = 3{,}943$. Aus 25%iger heißer *HCl* krystallisiert Silbercyanid in mikroskopischen Prismen. Die Löslichkeit in Wasser beträgt nach W. BÖTTGER (*Ztschr. physikal.*

Chem. **46**, 602 [1903]) bei 19,96° $2{,}2 \times 10^{-4}$, die in 10%igem NH_3 bei 18° 1:193 (A. LOUGI, *Gazz. Chim. Ital.* **13**, 87 [1883]).

Von den Doppelverbindungen des *AgCN* mit anderen Cyaniden ist die wichtigste das in luftbeständigen Tafeln krystallisierende, in Wasser leicht lösliche Kaliumsilbercyanid. Es dient in der Galvanotechnik (Bd. **V**, 494) zum Versilbern und ist in Metallputzmitteln enthalten (W. A. RUDDEL, *A. P.* 1 457 857 [1921]) sowie in Putzmitteln für Silber- und Brokatschuhe (giftig! AUFRECHT, *Chem.-Ztg.* **50**, 8 [1926]). Schließlich dient es auch als Antigonorrhoicum (s. Acykal, Bd. **I**, 171).

Silberjodid, Jodsilber, *AgJ*, nativ als sehr seltener Jodargyrit, direkt aus den Elementen sich bildend beim Einwirken von *J*-Dämpfen auf *Ag*-Metall (Daguerrotypie!) oder beim Lösen von *Ag* in *konz. HJ* beim Eindampfen als Doppelsalz, $AgJ \cdot HJ$, auskrystallisierend, fällt aus *Ag*-Lösung auf Zusatz einer Jod- oder Jodsalzlösung als hellgelbes, in Wasser und verdünnter Säure unlösliches, in NH_3 kaum lösliches, in *konz. KJ*- und *KCN*-Lösung lösliches, weißlichgelbes, schweres, amorphes, wenig lichtempfindliches Pulver aus. Das aus potentiometrischer Titration berechnete Löslichkeitsprodukt $L_{AgJ} = 9 \cdot 10^{-17}$. Von den 3 *Ag*-Halogeniden löst sich das *AgJ* in wässerigem NH_3 praktisch überhaupt nicht, die Löslichkeit z. B. in 10%igem NH_3 ist 1:27 420 cm^3, dagegen ist die Löslichkeit in flüssigem NH_3 nicht unbeträchtlich (O. RUFF und E. GEISEL, *B.* **38**, 2659 [1905]). $AgNO_3$-Lösung bringt, bei 11° gesättigt, in 100 Tl. 2,3 Tl., im Sieden 12,3 Tl. *AgJ* in Lösung; Thiosulfatlösung von 1% löst bei 20° 0,03 *g*, 5%ig 0,15 *g*, 10%ig 0,3 *g*, 15%ig 0,4 *g* und 20%ig 0,6 *g AgJ*. *Konz. KJ*-Lösung löst *AgJ* reichlich, um es nach Verdünnen wieder ausfallen zu lassen. Beim Erhitzen von *AgJ* geht die ins feurige Gelb spielende Farbe über verschiedene Orange-Nuancen beim *Schmelzp.* von etwa 527° in Rotorange über. Beim Erkalten tritt Volumverminderung ein bis 116°, wo infolge Überganges der amorphen in krystalline Modifikation plötzliche Volumvergrößerung erfolgt. Die Dichte des *AgBr* schwankt von 5,614 bis 5,718.

Anwendung findet das *AgJ* in der Photographie (Bd. **VIII**, 404).

Über Quecksilberjodid-Silberjodid s. Bd. **VI**, 296, über seine Verwendung als Thermoskop in Lacken aus Phenolformaldehydkondensationsprodukten s. *D. R. P.* 479 721 [1926/1929] von ASCHER & Co.

Silbernitrat, Salpetersaures Silber, Höllenstein, $AgNO_3$, wird aus der Lösung von Silber in Salpetersäure in Form farbloser, durchsichtiger, bitter metallisch schmeckender Krystalle gewonnen. Das reine $AgNO_3$ schmilzt bei 207—209° zu einer klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich schon von 210° an in *O* und Silbernitrit, $AgNO_2$, das dann seinerseits in NO_2 und *Ag* zerfällt. Auf diese Zersetzlichkeit muß beim Schmelzen von $AgNO_3$ zum Vergießen auf Handelsstängelchen von Höllenstein geachtet werden. Ist eine Überhitzung des $AgNO_3$ erfolgt, so ist das Produkt nicht lichtbeständig und schwärzt sich bald. Auch Spuren von *AgCl* im $AgNO_3$ bewirken am Licht Schwärzung. Eine beim Schmelzen des $AgNO_3$ erfolgte Überhitzung macht sich auch beim Lösen des Nitrats in Wasser durch alkalische Reaktion bemerkbar; denn reines $AgNO_3$ löst sich in Wasser völlig neutral auf. Es lösen 100 Tl. Wasser bei einer Temperatur von

0°	10°	20°	30°	40°	50°.	60°	70°	80°	90°	100°	110°	125°	133°	
115	160	215	270	235	400	470	555	650	760	910	1110	1622	1941	Tl. $AgNO_3$.

$AgNO_3$ ist, ähnlich wie etwa $Ba(NO_3)_2$, in HNO_3 fast unlöslich und fällt darum auf HNO_3-Zusatz aus seiner wässerigen Lösung aus; unterhalb 50° hat die Löslichkeit des $AgNO_3$ ein Minimum in der Nähe von 80—85% HNO_3-Gehalt der Lösung. Die Löslichkeit des $AgNO_3$ in Alkohol beträgt bei 15° auf 100 Tl. Alkohol von 8,5% 158 Tl. $AgNO_3$ und fällt bei Alkohol von 92,5% auf 3,8 Tl. $AgNO_3$. Bei 50° löst dieser Alkohol 7,3 Tl. und bei 75° 18,3 Tl. $AgNO_3$ (J. M. EDER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **17**, 45 [1878]; vgl. dazu F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Ztschr. physikal. Chem.* **65**, 571 [1909]). 100 Tl. absoluter Methylalkohol lösen bei 19° 3,72 Tl., Aceton bei 14° und bei 59° 0,35 Tl., Benzol bei 35° 0,22 Tl., bei 40,5° 0,44 Tl. (LINEBARGER, *Amer. Journ. Science (Silliman)* **49**, 52 [1895]).

Sowohl in fester Form als auch in Lösung reduziert sich $AgNO_3$ in Berührung mit organischen Substanzen, besonders im Licht, mehr oder weniger rasch unter Schwärzung zu metallischem Silber, worauf sowohl bei der Darstellung wie auch bei der Aufbewahrung Bedacht genommen werden muß. Reduzierend wirken auch die meisten Metalle und deren Salze auf $AgNO_3$ ein; es fällen in absteigender

Aktivitätsreihenfolge: *Pb, Sn, Cd, Zn, Cu, Bi, Hg. Cl-, Br-* und *J*-Ion scheiden die entsprechenden Silberhalogenide aus, während das Fluorid löslich ist.

Silbernitrat ist stark antiseptisch, selbst in großer Verdünnung (1 : 500 000). Beim unachtsamen Hantieren mit $AgNO_3$-Lösung auf der Epidermis entstehende schwarze Flecke könnte man in einfachster Weise mit *KCN*-Lösung entfernen; doch bilden sich infolge der alkalischen Reaktion des *KCN* schmerzhafte Blasen. Nach T. C. N. BROCKSWIT (Pharm. Weekblad **60**, 1145 [1923]) empfiehlt es sich darum eher, die betreffenden Stellen mit einer Lösung von 5 Tl. $HgCl_2$ + 5 Tl. NH_4Cl + 40 Tl. Wasser zu betupfen, abzuwaschen, dann mit *KJ*-Lösung oder *J*-Tinktur, hierauf mit NH_3 und $Na_2S_2O_3$ (oder *KJ*-Lösung) zu behandeln, abzuwaschen und mit $Na_2S_2O_3$ nachzubehandeln.

Darstellung. Diese geschieht nach F. CHEMNITIUS (*Chem.-Ztg.* **1925**, 5; **1926**, 958) zweckmäßig, wie folgt:

Zum Lösen dienen Porzellantöpfe von etwa 30 *l* Inhalt, die einen Deckel tragen, der mit einer Entlüftung zum Abzug des gebildeten Stickoxydes versehen ist. Die Töpfe stehen in Dampfbädern, die unter Abzügen angebracht sind. Zum Lösen des *Ag* dient reine HNO_3 von 65% (*spez. Gew.* 1,4). In jeden Topf gibt man 10—12 *kg Ag*, $^1/_2$ *l* destilliertes Wasser und fügt nach und nach 12,5 bis 15 *kg* der Säure zu, je nach dem Feingehalt des Metalles. Nach Beendigung der Reaktion, die 24^h dauert, muß noch ein geringer Überschuß an Metall vorhanden sein. Die Lösung wird dann durch Papierfaltenfilter in weithalsige Glasflaschen filtriert und die blanke Lösung in Porzellanschalen von 7—8 *l* Inhalt auf dem Dampfbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Hierauf wird der Dampf abgestellt, mit einem großen $AgNO_3$-Krystall geimpft und vorsichtig mit einer etwa 1 *cm* hohen Schicht von destilliertem Wasser überlagert. Nach 24^h erhält man gut ausgebildete Krystalle, die nach dem Abgießen der Mutterlauge auf Glastrichter gebracht, mit H_2O etwas nachgewaschen und wieder aus hochwertiger Lauge umkrystallisiert werden. Bei Verwendung von $^{1000}/_{1000}$ *Ag* ist eine 2malige Krystallisation nötig, bei $^{900}/_{1000}$ Metall muß wegen des *Cu*-Gehaltes 3mal umkrystallisiert werden. Die reinen $AgNO_3$-Krystalle werden in Porzellanschalen auf dem Dampfbade getrocknet. Gleichwertige Mutterlaugen werden vereinigt und weiter eingedampft. Bei Laugen aus Feinsilber reichert sich allmählich Wismut an, das durch Verdünnen mit H_2O 1 : 100 als basisches Nitrat ausgefällt und filtriert werden muß.

Die kupferhaltigen Endlaugen, die noch etwa 10% *Ag* enthalten, werden mit der berechneten Menge *HCl* gefällt. Von dem abgesetzten *AgCl* werden die $Cu(NO_3)_2$-haltigen Laugen abgehebert und das *Cu* mit *Fe* abgeschieden. Das *AgCl* wird durch Dekantation ausgewaschen, abgesaugt und bei 45—50° getrocknet. 2 Tl. *AgCl* werden dann mit 1 Tl. calcinierter Soda innig verrieben und ev. unter Zusatz von 0,1 Tl. Holzkohle im hessischen Tiegel im Koksofen zu Metall reduziert. Das so gewonnene Metall ist noch halogen- und sulfidhaltig und wird zweckmäßig im Graphittiegel nochmals umgeschmolzen. Eine Reduktion von *AgCl* auf nassem Wege (vgl. S. 479) ist nicht zu empfehlen.

Sämtliche im Betrieb verbrauchten Filter, Papierreste u. s. w. werden getrocknet, verbrannt und die Asche mit Soda zu *Ag* verschmolzen.

Das sog. Schwarzschmelzen der aus kupferhaltigem *Ag* gewonnenen $AgNO_3$-Laugen ist nicht zweckmäßig, da sich nicht nur Kupfernitrat nach der Gleichung: $Cu(NO_3)_2 = CuO + 2\,NO_2 + O$ bei 205° zersetzt, sondern auch bei langer Schmelzdauer das $AgNO_3$.

Nach WAESER (Metallbörse **13**, 317 [1923]) soll man die Lösung von *Ag-Cu*-Nitrat in 2 Teile teilen und aus 1 Teil mit *NaOH* in der Siedehitze *CuO* und Ag_2O ausfällen. Man benutzt die gewaschene Fällung dann zur Zersetzung des restlichen $Cu(NO_3)_2$ nach der Gleichung: $Cu(NO_3)_2 + Ag_2O = CuO + 2\,AgNO_3$.

Über Aufarbeitung von Silberabfällen im Laboratorium und Kleinbetrieb auf $AgNO_3$ siehe A. MEYER, *Chem.-Ztg.* **49**, 222 [1925].

Zur Herstellung von Silbernitrat in Stangenform werden 800 *g* krystallisiertes $AgNO_3$ in kleinen Porzellankasserollen bei 205° unter Zusatz von $^1/_4$% Kalisalpeter geschmolzen und in eiserne, mit *Ag* ausgekleidete, aufklappbare Formen gegossen. Sollte beim Schmelzen eine leichte

Reduktion stattfinden, so gibt man einige Tropfen HNO_3 hinzu. Der Zusatz von KNO_3 dient zu einer Erhöhung der Bruchfestigkeit der Stangen.

Anwendung. Das $AgNO_3$ ist das Ausgangsmaterial für fast alle anderen Silberverbindungen. Es dient zur Herstellung von Emulsionen für photographische Platten (Bd. **VIII**, 392) und Papiere (Bd. **VIII**, 444). Es wird benutzt in der Galvanotechnik (Bd. **V**, 494), zum Herstellen von Silberspiegeln (Bd. **V**, 775), von gefärbten Gläsern (Bd. **V**, 777), von keramischen Farben (Bd. **IV**, 837), als Haarfärbemittel (Bd. **VI**, 783), als Wäschetinte und in der Medizin.

Analytisches. Die blanke Lösung des $AgNO_3$ darf sich beim Übersättigen mit NH_3 weder bläuen (*Cu*) noch trüben (*Pb*, *Bi*) und Lackmuspapier weder röten (HNO_3) noch bläuen (Ag_2O). Im Filtrat der *AgCl*-Ausfällung darf beim Abdampfen kein Rückstand verbleiben (Alkalinitrate). Einen Säuregehalt zeigt auch, selbst bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000, Jodeosin an; die Anwesenheit reduzierender Stoffe wird mit $n/_{1000}$-$KMnO_4$-Lösung festgestellt. Zur quantitativen Bestimmung dient die titrimetrische Methode von VOLHARD mit Ammoniumrhodanid und Ferriammoniumsulfat als Indicator.

Silberoxyd, Ag_2O, erhält man beim Fällen von $AgNO_3$-Lösung mit *Cl*-freiem *NaOH*, indem man z. B. zu einer 80° warmen 10%igen Lösung von $AgNO_3$ eine etwa 80° warme 2,3%ige *NaOH*-Lösung zumischt, stehenläßt, abdekantiert, das Ag_2O 5mal mit je 25 Tl. heißen Wassers wäscht, mit 5 Tl. absolutem Alkohol aufschwemmt, auf gehärtetem Filter absaugt, mit Äther nachwäscht und an der Luft oder über P_2O_5 trocknet (B. HELFERICH und W. KLEIN, *A.* **450**, 219 [1926]). Die Wasserlöslichkeit beträgt nach konduktometrischen Messungen 25,29 und nach Leitfähigkeitsbestimmungen 24,80 *mg/l* (H. REMY und A. KUHLMANN, *Ztschr. analyt. Chem.* **65**, 161 und *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 88 [1925]). Die praktisch völlige Dissoziation der in Wasser gelösten geringen Menge des Ag_2O bewirkt, daß sich diese Lösung wie eine starke (nichtexistierende) *AgOH*-Base verhält. Ag_2O zieht an der Luft CO_2 an, es neutralisiert die stärksten Säuren, fällt *Bi*, *Zn*, *Cu*, *Hg*, *Fe*, *Co*, *Cr*, *Be*, *Al* u. s. w. als Hydroxyde, bindet sogar in *NaCl* das *Cl* unter Bildung von *NaOH* und enthalogenisiert analog organische Halogenverbindungen unter Bildung von Alkoholen, Ammoniumbasen u. dgl. Das feuchte Ag_2O stellt ein zartbraunes, beim Trocknen tiefschwarzes Pulver dar, das trotz seiner Beständigkeit an sich im Licht Sauerstoff abzuspalten beginnt und beim Erhitzen über 160° teilweise, bei 250° vollständig in *Ag* und *O* zersetzt wird. Von *CO* wird das Ag_2O schon bei Zimmertemperatur, von H_2 bei 100° und in Lösung von Formaldehyd + *NaOH* leicht reduziert. Ag_2O wird in der Technik gelegentlich zum Lasieren von Glasobjekten gebraucht und in der Medizin bei Lues, Epilepsie ordiniert.

Silberpermanganat, übermangansaures Silber, $AgMnO_4$, erhält man bei der Umsetzung von $BaMnO_4$ mit Ag_2SO_4 oder beim Vermischen äquivalenter Mengen erwärmter Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat beim Erkalten in großen, dunklen, monoklinen Krystallen oder als metallisch-schwarzglänzenden, in Wasser zu 10%, mehr in heißem Wasser löslichen, beim längeren Kochen sich aber zersetzenden Niederschlag. Über die Zerfallsgeschwindigkeit des $AgMnO_4$ (in $AgMnO_3 + O$) vgl. A. SIEVERTS und H. THEBERATH (*Ztschr. physikal. Chem.* **100**, 463 [1922]). Das luft- und feuchtigkeitsunbeständige Salz absorbiert, z. B. im Gemisch von 85 Tl. $AgMnO_4$ mit je 15 Tl. $CaO + CaCl_2$, lebhaft *CO*, weshalb es zu Gasmaskenpatronenfüllungen als „Hopkalit I" Verwendung fand, aber nicht in fertiger Verbindung, sondern nur in Komponentenmischung, z. B. von 50% Mangandioxyd, 5% Silberdioxyd, mit 30% Kupferoxyd und 15% Kobaltsesquioxyd (A. B. LAMB, W. C. BRAY und J. C. W. FAZER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 213; s. auch Bd. **VI**, 453).

Silbersulfat, schwefelsaures Silber, Ag_2SO_4, beim *Au-Ag*-Affinierungsprozeß (s. Bd. **VI**, 48) in großen Mengen anfallend, wird entweder durch Lösen von *Ag*-Pulver oder -Granalien in *konz.* H_2SO_4 (unter Zusatz von etwas HNO_3 zur Beschleunigung der Reaktion) oder durch Fällen einer *konz.* $AgNO_3$-Lösung mit verdünnter H_2SO_4- oder Sulfat-Lösung in Form neutral reagierender, weißer, kleiner Krystalle erhalten, die mit dem wasserfreien Na_2SO_4 isomorph sind, eine Dichte von 5,425–5,45 und eine Wasserlöslichkeit in 100 Tl, bei 17° von 0,722, bei 25° von 0,80 und bei 100° von 1,46 Tl. haben. In HNO_3 ist das Ag_2SO_4 leichter löslich als in Wasser. *Konz.* H_2SO_4 löst leicht, läßt aber nach Verdünnen das Salz wieder ausfallen. War das Ag_2SO_4 in höchstens der dreifachen Menge *konz.* H_2SO_4 gelöst, so scheiden sich gelbe Krystalle von saurem *Ag*-Salz, $AgHSO_4$, aus; übersteigt die H_2SO_4-Menge das Dreifache, so krystallisieren Verbindungen des sauren Salzes mit H_2SO_4 aus, u. zw. $Ag_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, ferner $Ag_2SO_4 \cdot 2\,H_2SO_4$ (J. KENDALL und A. W. DAVIDSON, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 979 [1921]). Eine Doppelverbindung mit *HCl*, $Ag_2SO_4 \cdot HCl$, entsteht unter Erhitzung beim Überleiten von trockenem *HCl* über das wasserfreie Ag_2SO_4, ist weiß mit rötlichgelbem Stich, relativ lichtbeständig und zersetzt sich erst bei 300°, ohne einheitlichen Dissoziationspunkt, zu in der Hitze gelben, nach Erkalten farblosen Produkten (F. EPHRAIM, *B.* **58**, 2262 [1926]). In NH_3 ist Ag_2SO_4 leicht löslich. Über die Löslichkeit in Alkalisulfat- und anderen Salzlösungen s. BARRE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 1321 [1910]; W. D. HARKINS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **33**, 1807 [1911]. Ag_2SO_4 schmilzt (in einer luftleeren Porzellanröhre) bei 660° und zerfällt bei höherer Temperatur nach der Gleichung: $Ag_2SO_4 = 2\,Ag + SO_2 + O_2$ (G. MARCHAL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 299 [1923]). Das Ag_2SO_4 ist ein spezifischer Katalysator zur Beschleunigung der Absorption von Äthylen durch H_2SO_4 bei der Gewinnung von Alkohol aus dem im Kokereigas gewonnenen Äthylen (Bd. **I**, 717). Auch für gasanalytische Bestimmung des C_2H_4 ist das Ag_2SO_4 geeignet. *CO* wird von in *konz.*, am besten SO_3-haltiger H_2SO_4 gelöstem Silbersulfat glatt und reichlich absorbiert, in 95%iger H_2SO_4 bei 20° z. B. zu 1,92 *l CO* (von 715 *mm*) pro 1 *g* Atom *Ag*, wobei die Lösung klar und farblos bleibt (W. MANCHOT und Mitarbeiter, *B.* **57**, 1157 [1924]; **60**, 2183 [1927]). *Max Speter.*

Silcasin (JOH. A. WÜLFING, Berlin), Verbindung aus 4% Natriumsilicat und 96% Milcheiweiß. Zur Kieselsäurebehandlung der Tuberkulose. *Dohrn.*

Silicagel s. Siliciumverbindungen, Bd. **IX**, 509.

Silicium, *Si,* Atomgewicht 28,06, ist ein Element, das aus mehreren Isotopen besteht. Die Frage, ob verschiedene Modifikationen, amorph und krystallinisch, existieren, ist durch neuere Untersuchungen zweifelhaft geworden. So ist nach MANCHOT und FUNK (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **120**, 277 [1922]; **124**, 333 [1922]) die Angreifbarkeit durch Flußsäure, die vielfach als Unterscheidungsmerkmal galt, nur abhängig von der Größe der Kryställchen; das sog. amorphe *Si* ist nur äußerst kleinkrystallinisch. Siehe auch BEDEL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **189**, 180, 643 [1929]; SANFOURCHE, ebenda **189**, 533, 1072 [1929].

Amorphes *Si* ist ein braunes Pulver, *D* 2,35; krystallisiertes *Si* ist schwarz, metallglänzend, dem Graphit sehr ähnlich, bildet oktaedrische Blättchen und Tafeln, ist spröde, läßt sich auch heiß nicht deformieren, ohne zu splittern, härter als Glas; *D* 2,4; Kompressibilität $0{,}16 \cdot 10^{-6}$, die kleinste aller Metalle; spezifische Wärme: 0,16 bei 40°, 0,19 bei 100°, ab 200° 0,2. *Si* schmilzt bei etwa 1500°, siedet nach RUFF und KONSCHACK (*Ztschr. Elektrochem.* **32**, 515 [1926]) bei 2390–2400° (bei 760 *mm*). Die Frage der elektrischen Leitfähigkeit ist ziemlich unklar. Ihre Größe wird zu etwa 10^{-3} (spezifische Leitfähigkeit) angegeben, mit starkem positiven Temperaturkoeffizienten.

Die chemischen Eigenschaften sind bei den verschiedenen Modifikationen natürlich gleich, nur daß die krystallinischen Formen wesentlich träger reagieren als die amorphen. Mit Alkali bildet *Si* keine beständigen Silicide, wird aber als solches von fast allen Metallen aufgenommen, auch von *Al, Zn, Sn, Pb, Cd, Au, Ag, Hg,* aus deren Schmelzen es sich dann beim Abkühlen in krystallinischer Form wieder abscheidet. Silber löst z. B. bei 950° etwa 10% *Si,* bei 1500° jedoch 42%. *Si* verbrennt bei Luftzutritt schwer, leichter im Sauerstoffstrom, vollständig bei Rotglut unter Feuererscheinung zu Siliciumdioxyd. In reinem Wasser oxydiert sich *Si* im Laufe eines Jahres zu etwa 2%, in sauerstoffhaltigem zu 10%. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt es im Fluor; Chlor wirkt bei 450°, Brom bei 500°, Schwefel bei 600° ein. Wasserdämpfe reagieren bei hellroter Glut unter Wasserstoffentwicklung: $Si + 2\,H_2O = SiO_2 + 2\,H_2$. Kohlendioxyd wird bei 800–1000° zu Kohlenoxyd reduziert. Wässerige Lösungen von Säuren, einschließlich *konz.* Flußsäure, sind bei 100° unwirksam; nur ein Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure löst Silicium unter starker Gasentwicklung. Eine wässerige Lösung von Natriumhydroxyd löst das amorphe Silicium unter Wasserstoffentwicklung, wässeriges Ammoniak reagiert nicht.

Das *Si* selber ist amphoter; es verbindet sich sowohl mit negativen wie mit positiven Elementen, z. B. zu $SiCl_4$ und SiF_4 bzw. SiH_4 und den Siliciden. Der positive Charakter ist der stärkere; denn *Na* treibt das *Cl* aus $SiCl_4$ nur schwierig und nur teilweise aus. Ist *Si* aber durch Sauerstoff verstärkt, wie bei SiO_3'', so erhält es einen ausgeprägten Metalloidcharakter; SiO_2 ist ein typisches Säureanhydrid, wenn auch H_2SiO_3 eine schwache Säure ist. Über die Chemie des Siliciums, insbesondere über die Nomenklatur der Siliciumwasserstoffe (Silane), der ätherartigen Verbindungen (Siloxane) u. s. w. s. STOCK (*B.* **49**, 108 [1916]; **50**, 169 [1917]; **54**, Abt. A, 142 [1921]).

Vorkommen. In der Erdkruste ausschließlich als Siliciumoxyd, SiO_2, z. B. Bergkrystall, Quarz, Flint, Sandstein, Sand, sowie als Salze der Kieselsäure, H_2SiO_3, von Alkalien, Erdalkalien, Erden und anderen Elementen. Silicium ist ferner stets in Lebewesen zu finden, desgleichen besonders in vielen Pflanzen (Gräsern, Schachtelhalmen, Diatomeen u. s. w.).

Bildung. BERZELIUS reduzierte $SiCl_4$ oder SiF_4 mit Kalium, SAINTE-CLAIRE-DEVILLE benutzte *Na*; die Methode wurde von HEMPEL und HAASY (*Ztschr. anorgan. Chem.* **23**, 32 [1901]) verbessert. GATTERMANN (*B.* **22**, 186 [1889]) empfiehlt, Sand mit Magnesium zu reduzieren, und WINKLER (*B.* **23**, 2652 [1890]) einen Zusatz von überschüssiger Magnesia, wodurch die Intensität der Reaktion vermindert wird; die Magnesia wird nach der Reduktion mit Salzsäure herausgelöst und das lockere amorphe Silicium durch Schlämmen vom Sand getrennt. Ist das *Mg* im Überschuß, so nimmt es das *Si* auf; nach Auflösen des *Mg* bleiben die *Si*-Krystalle zurück. VIGOROUX (*Ann. chim.* [7] **12**, 153 [1897]) fand,

daß Reinheit und Trockenheit der Ausgangsmaterialien für die Erzeugung reinen Siliciums erforderlich sind. Nach diesen Verfahren erhält man ein Silicium von 96–97%. Reines Silicium kann man erhalten durch Verwendung gefällter Kieselsäure an Stelle von Quarzsand und chemisch reinen Magnesiums. Die Mischung läßt sich schon mit einer Bunsenflamme zünden; die Reaktion verläuft mit starker Wärme- und Lichterzeugung.

Krystallisiertes Silicium stellte DEVILLE (*Ann. chim.* [3] **43**, 27 [1855]) durch Schmelzelektrolyse von siliciumhaltigem Natriumaluminiumchlorid dar. Das Silicium wurde durch Behandlung der Schmelze mit Salzsäure in Form glänzender krystallinischer Blättchen erhalten. WÖHLER (*A.* **97**, 266 [1856]; **102**, 382 [1857]) erhielt krystallisiertes Silicium durch Einwirkung von Natriummetall auf siliciumhaltigen Kryolith im hessischen Tiegel und Auflösung des entstandenen Aluminiums mit Salzsäure. Nach seiner Vorschrift schmilzt man 1 Tl. Aluminium mit 20 Tl. Natriumsiliciumfluorid und behandelt die erkaltete Schmelze mit Salzsäure und Flußsäure. VIGOROUX (*Ann. chim.* [7] **12**, 55) erhitzte 125 *g* Aluminium mit 40 *g* Kaliumsiliciumfluorid $^1/_2{}^h$ im PERROTschen Ofen. KÜHNE (*D. R. P.* 147 871) hat das GOLDSCHMIDTsche Verfahren zur Siliciumdarstellung angewendet. Er entzündet ein Gemenge von 400 *g* Aluminium, 500 *g* Schwefel und 360 *g* SiO_2, das zweckmäßig mit einer Schicht Magnesia bedeckt wird, mit einer Zündkirsche, wobei Aluminiumsulfid entsteht, in dem Krystalle von Silicium eingebettet sind.

Eine andere Herstellungsmethode beruht darauf, daß man $SiCl_4$-Gas mit Wasserstoff reduziert in einem Raum, der einen durch den Strom zum Glühen gebrachten Draht von Eisen, Kohle, Wolfram u. a. enthält. Das *Si* setzt sich in metallischer Form an dem Draht ab. HÖLBLING (*Ztschr. angew. Chem.* **40**, 655 [1927]) erhielt auf diese Weise ein 99,9%iges *Si*; s. auch PODSZUS (*Ztschr. anorgan. Chem.* **99**, 123 [1917]) u. a. PINTSCH (*D. R. P.* 304 857 [1918]) erzielte auf diese Weise starke Krystalle, indem er kleinere in einem solchen Silicium bildenden Medium wachsen ließ. Nach Mitteilung der WALZWERKMASCHINEN (*Metall* **1919**, 94) geht man am besten von Silicid, Mg_2Si, aus, behandelt es mit *HCl*, wodurch man ein Gas mit 5% $SiCl_4$ erhält, aus dem das *Si* an glühenden Eisenfäden niedergeschlagen wird. WEAVER CO. (*D. R. P.* 399 454 [1916]) chloriert Ton in Gegenwart von *C*, erhält $SiCl_4$ und $AlCl_3$, die durch fraktionierte Kondensation getrennt werden, und benutzt ersteres zur Herstellung des *Si*.

Technische Herstellung. Wenn man von der technischen Herstellung von *Si* spricht, so meint man meist die von Ferrosilicium mit über 90% *Si*. Hierfür kommt nur der elektrische Ofen in Frage, weil man durch Kohleverbrennung schwer eine genügend hohe Wärmekonzentration, d. h. Temperatur, erzielt. Die freien Energien der Verbrennung sind in *kcal.*:

	Bei $t = 0^0$	700^0	1500^0	3000^0 extrapol.
$C + O_2 = CO_2$	97	94	91,5	86
$2\,C + O_2 = 2\,CO$	69	94	122,6	176

$Si + 2\,O = SiO_2 + 180$ *kcal.*

Daraus könnte man herleiten, daß die Reduktion von SiO_2 nicht durch die Verbrennung des *C* zu CO_2, sondern nur durch die von *C* zu *CO* möglich ist, u. zw. nur bei hoher Temperatur. Unterstützt wird die Reduktion dadurch, daß das *CO*-Gas im Ofen stets sehr verdünnt ist, und auch dadurch, daß die freie Energie der SiO_2-Bildung bei hohen Temperaturen kleiner sein dürfte als 180 *kcal.* Über die praktische Durchführung s. Siliciumeisen, S. 500.

Da der Kohlenstoff im Siliciumcarbid nahezu dieselbe Reduktionskraft hat wie im freien Zustande, kann man SiO_2 auch mit *SiC* reduzieren: $2\,SiC + SiO_2 = 3\,Si + 2\,CO$. Die CARBORUNDUM-GES. umgibt zu dem Zweck den Kohlekern in einem Siliciumcarbidofen (s. S. 488) von 900 *kW* mit einer Schicht von gekörntem Quarz und diese mit einer Schicht von 3 Tl. *SiC* und 4 Tl. Quarzsand. Das *Si* wird in Abstichpfannen, die 300–400 *kg* aufnehmen, abgestochen. Es soll 90–97% *Si* enthalten, etwas *Fe* und *Al*.

Verwendung. Hochprozentiges *Si* dient als Desoxydierungsmittel in der Metallurgie, dürfte aber meist durch die billiger herzustellenden Legierungen des *Si* ersetzbar sein, in der Stahlindustrie durch das Ferrosilicium. Für die Desoxydierung von *Cu* scheint es besonders geeignet zu sein. NEUMANN (*Stahl u. Eisen* **28**, 356 [1908]) schlägt es als Ersatz für *Al* zur Herstellung kohlenstofffreier Metalle vor, GOLDSCHMIDT erhöht die Wirksamkeit durch Zusatz von *Ca* oder Verwendung von Calciumsilicid. Es dient vorteilhaft zur Entwicklung von Wasserstoff für Luftschiffe, da es sich leicht und ohne Gefahr transportieren läßt. LEFEBVRE (Chimie et Industrie **26**, 231 [1928]) macht auf die Bedeutung dieses Verfahrens für wasserarme Gegenden aufmerksam. 700 *g* *NaOH* in Stäbchen mit 1,6 *l* Wasser und 370 *g* *FeSi* (90%) geben 500 *l* H_2, in geeigneter Apparatur gleich mit 50 oder mehr *Atm.* Druck.

Ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumüberzügen zum Schutze eiserner Gebrauchsgegenstände gegen Einwirkung von Säuren u. dgl. schützt das *D. R. P.* 302 305 [1915] der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄT A.-G. Die zu überziehenden Stücke werden in heißem Zustande mit Halogen- oder Halogenwasserstoffverbindungen des Siliciums, nötigenfalls in Gegenwart von geeigneten, die Siliciumabscheidung bewirkenden oder fördernden Stoffen, behandelt. Doch sollen nach VAWTER (*Journ. Ind. engin. Chem.* **9**, 580 [1917]) derartige Überzüge zu dünn und zu brüchig sein. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R. P.* 444 363 [1925]) stellen derartige *Si*-Überzüge auf Körpern verschiedener Art her, für elektrische Widerstände und andere Zwecke bestimmt. Die *I. G.* (*E. P.* 258 616) setzt *Si* Wasserglaskitten zu (säurefester Kitt, HÖCHST, Bd. **VI**, 656).

ROSSI (*D. R. P.* 321 287 [1913]) empfiehlt *Si* als Elektrodenmaterial für die Herstellung von *NO* im Lichtbogen. Da *Si* den anodischen Strom nicht durchläßt infolge Ausbildung einer SiO_2-Schicht, die kathodisch aber wieder reduziert wird, läßt es sich wie *Al* zum Gleichrichten von Wechselstrom brauchen. GLOBAR CORP. (*A. P.* 1 765 573 [1923]) gibt eine Vorschrift für die Herstellung solcher Elektroden. Nach AUDUBERT (*Compt. rend. Acad Sciences* **185**, 68 [1923]) ist die Stromausbeute einer Phase fast 100%.

Silicium gibt ferner einen vorzüglichen Detektor; wegen des hohen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes eignen sich Widerstände daraus zur technischen Temperaturregelung. Schließlich empfehlen GEKAWERKE OFFENBACH (*D. R. P.* 326 761 [1917]) eine Mischung von *Si* und BaO_2 für Leuchtkerzen.

Analyse. Silicium wird als SiO_2 bestimmt. Man schließt die Ursubstanz mit Soda zu Alkalisilicat auf und fällt die Kieselsäure mit stärkeren Säuren, tut dann aber gut, die Reinheit des SiO_2 nach der Abwägung durch Abrauchen mit Flußsäure zu prüfen. Qualitativ erkennt man es an dem Kieselskelett in der Phosphorsalzperle, bei kleinen Mengen nach Konzentrieren durch Herstellung einer Sodaschmelze. *H. Danneel.*

Siliciumbronze ist keine Bronze im eigentlichen Sinne, sondern ein durch Silicium desoxydiertes Kupfer, in dem sich allerdings dann noch Spuren von Silicium finden. Die Wirkung des Siliciumzusatzes beruht aber mindestens zu einem großen Teil nicht auf seiner Anwesenheit in der fertigen Legierung, sondern auf der Desoxydation. Das Material ist gut gießbar, zeigt hohe Festigkeitsziffern und hat dabei noch eine recht gute Dehnbarkeit. Es findet Verwendung zu Telegraphen- und Telephondraht (Leitungsbronze); trotzdem die Leitfähigkeit auch durch vorhandene Spuren von Silicium schon merklich herabgesetzt wird, nimmt man diesen Nachteil mit in Kauf wegen der hohen Zerreißfestigkeit, die bis zu über 80 kg/mm^2 steigt. *E. H. Schulz.*

Siliciumcarbid, *SiC* (Carborundum, CARBORUNDUM CO., Niagara; Carbosilit, MEYER & SCHMIDT, Rheinfelden; Crystolon, NORTON CO., Chippawa), ist eine chemisch sehr widerstandsfähige Verbindung, deren hervorstechendste Eigenschaft ihre Härte ist, die zwischen 9 und 10 liegt, u. zw. näher an 10, und nur von der Härte des Borcarbides und des Diamanten übertroffen wird.

Die Krystalle des reinen *SiC* sind wasserklar, das Lichtbrechungsvermögen ist sehr groß. Verunreinigungen erteilen ihm eine flaschengrüne Farbe, die sich bei der Handelsware bis zur Undurchsichtigkeit steigert, so daß die Lichtbrechung ein prächtiges Farbenspiel erzeugt. Nach WEIGEL (Nachr. kgl. Wiss. Göttingen **1915**, 264, 299) werden wasserklare Krystalle beim Erhitzen grün, beim Abkühlen aber wieder farblos. WEIGEL bestimmte die spezifische Wärme zu 0,14 mit einem Maximum bei 490°; der Ausdehnungskoeffizient liegt zwischen dem von *Si* und *C*. Nach RICHARDS (*Ztschr. physikal. Chem.* **1**, 77 [1908]) ist $D = 3{,}2$, die Kompressibilität $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ *Vol.*/Megabar, also wenig größer, als die des *Si*-Metalles.

Für den Herstellungsbetrieb wie auch für die Verwendungen als feuerfestes und Widerstandsmaterial sind elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit wichtig, erstere deshalb, weil im Verlaufe der Ofenreise das entstehende *SiC* mehr und mehr

Stromlinien aufnimmt, was unter Umständen zu einer Wiederzersetzung führen kann, jedenfalls aber die Stromkonzentration stark beeinflußt. Nach WEIGEL (a. a. O.) ist die elektrische Leitfähigkeit metallisch; denn Polarisation tritt nicht auf; sie nimmt aber mit steigender Temperatur zu. Elektrische Wellen ändern sie; *SiC* ist also als Kohärer zu verwenden. Auch SEEMANN (Physikal. Ztschr. **30**, 143 [1929]) stellte metallische Leitfähigkeit fest; sie war bei -80^0 etwa 4—6 mal so groß als bei 17^0; in diesem Temperaturbereich also war der Temperaturkoeffizient negativ. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering. FAIRBROTHER (*Journ. chem. Soc. London* **125**, 2495 [1924]) fand den spezifischen Widerstand zu 0,14 Ohm. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt nach HUTTON und BEARD (*Chem. News* **92**, 51 [1905]) etwa 0,0005.

Chemisch ist das Siliciumcarbid sehr widerstandsfähig. Im Sauerstofistrom beginnt es erst bei $1370-1380^0$ zu brennen (HEMPEL und LIERG, *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 2044 [1911]). Schwefeldampf greift es bis zu 1000^0 nicht an, Chlor bis 600^0 nur oberflächlich, KNO_3 und $KClO_3$ auch bei sehr hohen Temperaturen nicht. Mineralsäuren, auch ein Gemisch von Salpeter- und Flußsäure, das metallisches *Si* auflöst, wirken nicht ein. Ätzalkalien schließen es auf; es entstehen Carbonat und Silicat. Bleichromat oxydiert den *C* im *Si* vollständig, wenn auch langsam. *SiC* schmilzt nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern verflüchtigt sich unterhalb seines *Schmelzp.* unter teilweiser Zersetzung zu *Si*-Dampf und Graphit. Die Messungen der einschlägigen Temperaturen widersprechen sich aber stark.

GILLET (*Journ. physical Chem.* **3**, 242 [1911]) fand in einem kleinen Versuchsofen unter Verwendung von Carborundumröhren zur Temperaturmessung, die sich wie ein schwarzer Körper verhalten, die Bildungstemperatur des Siloxikons zu 1540 ± 30^0, die des *SiC* zu 1820 ± 20^0, das sich bei 2220 ± 20^0 zersetzen soll. THIEDE und BIRNBRÄUER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **87**, 129 [1914]) verlegen den Verdampfungspunkt (unter Zersetzung in die Elemente) auf 1650^0.

Eine kritische Sichtung aller dieser Angaben an Hand eigener Versuche über die Dampfdruckkurven von *Si* und *SiC* lieferten RUFF und KONSCHAK (*Ztschr. Elektrochem.* **32**, 518 [1926]). *SiC*-Techniker haben schon lange gewußt, daß bei der *SiC*-Bildung der *Si*-Dampf, der sich beim „Blasen" des Ofens deutlich und unliebsam bemerkbar macht, mit den durch die Reduktion nicht aufgezehrten Kohlenpartikelchen reagiert. Kohledampf hat bei dieser schnell verlaufenden Reaktion keine Bedeutung, der Dampfdruck des *C* ist bei den Ofentemperaturen um 2000^0 herum zu klein; das gleiche gilt für SiO_2, dessen *Kp* nach den Messungen der Verfasser auf 2590^0 bei Atmosphärendruck fällt. Es kommt also für die Bildung des *SiC* nur der *Si*-Dampf, für das Wachstum der Krystalle noch der *SiC*-Dampf in Frage. Der Dampfdruck des *Si* steigt zwischen 1900 und 2150^0 logarithmisch von 10,5 auf 220 *mm*, woraus sich die Verdampfungswärme, Einatomigkeit vorausgesetzt, zu 81,6 *kcal.* berechnen läßt. Der Dampfdruck des *SiC* läßt sich nicht direkt messen, da es zum Teil zerfällt, läßt sich aber aus der Analyse der Verdampfungsrückstände ermitteln, wenn der Gesamtdruck dieses Vorganges bekannt ist. Der gemischte Dampf enthielt:

bei	2225^0	2360^0	2500^0	2670^0
	65	67,7	70,1	72,4 % *SiC*-Dampf,
	35	32,3	29,9	27,6 % *Si*-Dampf.

Der Dissoziationsdruck des *SiC* steigt zwischen den Temperaturen 2400 und 2640 logarithmisch von 27 auf 343 *mm*. Aus alledem erhält man die Wärmetönungen: $Si_{dampff.} + C_{fest} = SiC_{kryst.} + 106{,}6$ *kcal*, und unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme des *Si*: $Si_{fest} + C_{fest} = SiC_{kryst.} + 25$ *kcal*. Extrapoliert man die Zersetzungsdruckkurve nach 10^{-3} *mm* Druck, so findet man die dazu gehörende Temperatur zu 1735^0, in genügender Übereinstimmung mit den 1650^0 von THIEDE und BIRNBRÄUER, in deren Ofen ein Druck von 0,001—0,005 geherrscht haben dürfte. Übrigens weist die außerordentliche spezifische Leichtigkeit des um den Ofenkern herum entstehenden Graphits darauf hin, daß mit dem *Si* auch große Mengen *SiC* verflüchtigt worden sind; der Graphit behält dabei die Krystallform des *SiC* äußerlich bei.

Die Zahlenangaben der Bildungstemperatur des *SiC*, die natürlich stark vom *CO*-Druck abhängt, schwanken zwischen 1480^0 und 1980^0. Unter der Annahme der Reaktionsformel: $SiO_{2fest} + 3\,C_{fest} = SiC_{kryst.} + 2\,CO_{gasf.}$ kommt man nach dem NERNSTschen Wärmetheorem zu dem Resultat, daß bei Überschreitung von 1325^0 die Carbidbildung einsetzt, bei 1 *Atm. CO*-Druck bei 1460^0, während alle Messungen am Carbidofen für letzteren Wert 1635^0 ergeben. RUFF und KONSCHAK fanden in Wasserstoff- und Argonatmosphäre 1620 und 1640^0. Primär verläuft folgender Prozeß: $SiO_2 + 2\,C = Si + 2\,CO$; diese Gleichung müßte der Berechnung zugrunde gelegt werden, und man erhält dann mit der Wärmetönung 139,4 *kcal.* die Bildungstemperatur 1612^0. Damit dürfte bewiesen sein, daß erst *Si* entsteht, dieses verdampft und nun mit den Kohlenpartikelchen mit großer Reaktionsgeschwindigkeit *SiC* bildet.

Flüssiges *Si* reagiert ebenfalls sehr schnell mit Kohle, nach TAMMANN (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **115**, 141 [1921]) auch festes, woraus zu schließen ist, daß der Wert von 2 *kcal.* nach MIXTER (*Amer. Journ. Science (Silliman)* [4] **24**, 130 [1907]) für die Bildungswärme sicher zu klein ist.

Daß die *SiC*-Bildung durch Druck vermindert wird, geht aus dem LECHATELIERschen Prinzip hervor, weil *CO* entsteht, nach obigem auch *Si*-Dampf. HUTTON und PETAVEL (*Proceed. Roy. Soc. London* **79**, A, 155 [1907]) bestätigten dies experimentell und schlossen daraus, daß die Reaktion zwischen den Dämpfen von *Si* und *C* stattfindet; für die Erklärung der Druckwirkung würde jedoch die *CO*-Bildung ausreichen. Man kann aber durch Verwendung von hohem Druck die Zersetzungstemperatur des *SiC* aus gleichem Grunde nach höherer Temperatur hin verschieben, so daß sie höher liegt als die Schmelztemperatur. Die NORTH KOMMANDIT GES. (*D. R. P.* 302 154 [1916]) berichtet, daß sie durch Druck geschmolzenes *SiC* erhalten habe.

Geschichtliches. DESPRETZ erhielt im Jahre 1849 sehr harte Krystalle, als er Kohle in Gegenwart von SiO_2 und Ton elektrisch erhitzte, die Brüder COWLES, 1885, hexagonale Krystalle, als sie Quarz elektrisch zu schmelzen versuchten. Sog. amorphes *SiC* beschrieb SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **114**, 1089 [1892]), krystallisiertes MOISSAN (*Ann. chim. phys.* [7] **9**, 296 [1896]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **117**, 425 [1893]), ACHESON (*Chem. News* **68**, 179 [1893]; *D. R. P.* 76629), der es auf der Chicagoer Weltausstellung zeigte, ferner MÜHLHÄUSER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **5**, 105 [1893]); kein Wunder, daß der Prioritätsstreit recht lebhaft war, s. z. B. *Chem.-Ztg.* **26**, 336, 641, 807 [1903]. Als Entdecker sind wohl die Brüder COWLES anzusprechen, als Erfinder der technischen Darstellung ACHESON. Über die Geschichte und die Patentverwertung s. u. A. BÖLLING (*Umschau* **26**, 81 [1922]).

Außer dem Siliciumkohlenstoff der Formel *SiC* soll es nach COWLES (*Compt. rend. Acad. Sciences* **94**, 1316, 1526 [1882]) ein SiC_2 geben, nach KOHN-ABREST (ebenda **150**, 169 [1910]) ein C_5Si_3, doch fanden RUFF und KONSCHAK (a. a. O.), die darnach fahndeten, stets nur *SiC*.

Übrigens hat ACHESON, der die Versuche von DESPRETZ nachmachte, um Kohle zu schmelzen, sein Produkt zuerst für eine *Al*-*C*-Verbindung gehalten und es deshalb Carbo-Corundum oder Carborundum genannt, erkannte aber sofort die Verwertbarkeit als Schleifmittel. Statt der Lichtbogenerhitzung wählte er bald die Widerstandsheizung, um eine leichtere Regulierbarkeit der Temperatur zu erzielen und bewegliche Elektrodenhalter zu vermeiden. Durch eine Analyse wurde festgestellt, daß das Produkt lediglich aus *Si* und *C* bestand, daß man also zu seiner Herstellung nicht Ton der Kohle zuzusetzen brauchte, sondern daß dazu auch reine Kieselsäure, also etwa reiner Sand oder Quarz zu verwenden war. Der erste Versuchsofen ACHESONS, der im kleinen Maßstab alle wesentlichen Bestandteile der modernen Betriebsöfen aufwies, war 25 *cm* lang, 10 *cm* breit, 10 *cm* hoch und wurde mit 100–200 *Amp.* gespeist. Schon in diesem kleinen Ofen hatte er genügend *SiC*-Krystalle erhalten, um sich selbst und die Öffentlichkeit von dem großen Wert seiner Erfindung zu überzeugen. Die Folge war, daß im Jahre 1895 die CARBORUNDUM CO. in Niagara Falls gegründet werden konnte. Eine in deren Laboratorium ausgeführte Analyse von reinen Carborundumkrystallen erwies, daß sie nach der Formel *SiC* zusammengesetzt sein müssen; *Si* 69,59%, *C* 30,41%, theoretisch 70,3 und 29,7%.

Natürliches Vorkommen in den Meteoriten, aber selten; *SiC* dürfte aber auch in vulkanischen Gesteinen gefunden werden können, da man es gelegentlich in bei hoher Temperatur erschmolzenen Ofenschlacken findet, Kokstiegelscherben, Hochofenschlacken u. s. w.

Technische Herstellung. Das klassische, von ACHESON ausgearbeitete Verfahren zur Gewinnung des *SiC* im Großbetriebe ist in seinen Grundlagen noch heute herrschend: ein elektrisch geheizter Strang aus leitender Kohle, der seine Wärme an die ihn umgebende Mischung überträgt und so eine technisch brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit nach den Gleichungen:

$$SiO_2 + 2\,C = Si + 2\,CO \text{ und } Si + C = SiC$$

ermöglicht. Da die folgende Beschreibung der Fabrikation auf Grund eigener Erfahrung erfolgt, so soll hier nur die wichtigste Literatur kurz angegeben werden.

ACHESONS Patente sind: *D. R. P.* 76629 [1892], 85197 [1894]; *A. P.* 542 982, 654 284; *E. P.* 1222 [1894] u. a. Über die Verwendung der indirekten Erwärmung durch einen in das Reaktionsgut eingelegten Kohlenkern trat ein Patentstreit mit der COWLES SMELTING AND ALUMINIUM CO. ein. Die Angaben der CARBORUNDUM CO. in Niagara Falls (es folgten Inbetriebsetzungen in Ungarn, Frankreich und nach und nach in vielen Staaten), die nachahmenswert offenherzig waren, erzeugten eine bedeutende Literatur über dieses Thema, z. B. Electrical World [1895] und **2**, 605 [1901]; *Ztschr. Elektrochem.* **2**, 382, 511 [1895]; ebenda **7**, 744, 1068 [1901]; NUSSBAUM, *Rev. gén. Chim. pure appl.* **4**, 49 [1901]; CHANDLER, L'Electricien **2**, 297 [1901]; RICHARDS, *Electrochem. Ind.* **1**, 50 [1902]; weitere Literatur s. Jahrbuch der Elektrochemie (Verlag KNAPP, Halle), 1894–1907, besonders **9**, 490 [1902], und eine Monographie von FITZGERALD (Halle 1904). Über die Graphitbildung im *SiC*-Ofen, die ihm den Gedanken zur Graphitherstellung eingab, berichtet ACHESON in den Mitteilungen des Franklin Inst. vom Juni 1893 und FITZGERALD an gleicher Stelle, Dezember 1896. Über die Herstellung und die Beurteilung der Ware s. z. B. DANNEEL (Chemische Fabrik **1928**, 164). – Die noch heute gebräuchliche Form des Kernes schützt ACHESON durch das *D. R. P.* 159 282 [1902], über die Herstellung von Siloxikon (s. S. 495) in einem Widerstandsofen mit weniger Kohle, als zur *SiC*-Bildung nötig ist, s. *D. R. P.* 160 101 [1903]. – NORTH KOMMANDIT GES. (*D. R. P.* 302 154 [1916]; *F. P.* 520 367 [1920]) setzt Wasserglas zu, um dem Ofen eine starke Kruste zu geben und so unter Druck zu arbeiten; nach PINTSCH (*D. R. P.* 304 857 [1916]) kann man amorphes *SiC* in krystallinisches verwandeln, was übrigens CARBORUNDUM CO. eine Zeitlang technisch durchgeführt hat.

Selbstverständlich ist vielen Erfindern die Methode von ACHESON zu einfach gewesen; es tauchten allerlei Vorschläge auf, die meist ohne Interesse oder selbstverständlich sind, wie die Benutzung von Pechkoks durch SCHABACKER (*A. P.* 1 381 346 [1920]). SCHILLER (*D. R. P.* 408 355 [1923]) erschwert das Verfahren dadurch, daß er die Abwärme ausnutzen will. FEDERAL ALRASIVES CO. (*A. P.* 1 660 144 [1925]) setzt Kalk hinzu. SINDING LARSEN und STORM (*D. R. P.* 242 311 [1910]) stellen erst Aluminiumsilicid her und erhitzen dieses in Gegenwart von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Gasen, um *Al* neben *SiC* zu gewinnen. PARKER (*E. P.* 19196 [1903]) geht vom Alkalisilicat aus. DORMAGEN (*D. R. P.* 128 535; *E. P.* 16122 [1901]) will gleichzeitig *Zn* gewinnen. SPERANZI (*Ital. P.* 88084, 88229 [1904]) geht von Leucit aus, um gleichzeitig mit *SiC* auch Aluminium- und Kaliumcarbid sowie Aluminium zu gewinnen. Wenn man weiß, wie sorgsam man trotz der anscheinenden Einfachheit des Prozesses die als gut befundenen Bedingungen und Arbeitsweisen innehalten muß, um stets gute Ausbeute an gutem *SiC* zu erhalten, so läßt man lieber solche Verquickungen.

Der Ofenaufbau hat sich seit Jahrzehnten wenig geändert. Abb. 252 zeigt den Ofen in Ansicht während des Betriebes, Abb. 254 ist eine schematische Längsschnittdarstellung, links vor und rechts nach dem Betriebe, Abb. 253 sind Quer-

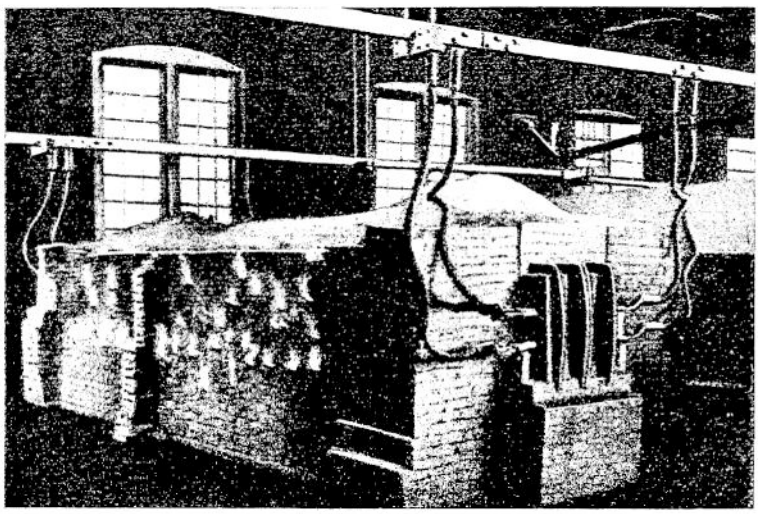


Abb. 252. Carborundumofen nach F. A. J. FITZGERALD.

schnitte vor und nach dem Betriebe. Die angegebene Größe von 6 *m* Länge und 3 *m* Breite des eigentlichen Ofenraumes entspricht ungefähr einer Ofenkapazität von 1000 *kVAmp.* Daß die Anlage der Abb. 252 kein Podium in Höhe des oberen Ofenrandes für die Beschickung und die den Ofengang beaufsichtigenden Arbeiter hat, ist sicherlich ein Mangel.

Der „Boden" in Abb. 253 und 254 ist gasdicht und gegen Erde isoliert, letzteres, um Stromstreuung zu vermeiden. Gasdicht ist er, damit das *CO* nicht durch den Boden kriecht und sich in Kanälen sammelt, was oft zu Explosionen führt. „Bodenbelag" sind im Blockverband, also kreuz und quer, u. zw. ohne Mörtel mit weiten Fugen gelegte Steine, welche, da sie oft angeschmort werden, leicht auszuwechseln sein müssen, gewöhnlich schwerschmelzbare Schamottesteine, wie alle im Ofen verwendeten Steine. Die Stirnwände, die mit der Zeit durch Aufnahme von Kohlenstaub leitend werden und so Stromverstreuung verursachen, fügt man, um ihre Auswechslung nicht zu schwierig zu machen, mit sandreichem Mörtel; die Seitenwände, die für jede Ofenentleerung abgebaut werden, werden ohne Mörtel errichtet, können auch durch gelochte Zementplatten ersetzt werden. Die Elektrodenbündel bestehen aus nach dem Ofeninnern hin zwecks guten Kontaktes mit dem Kern zugespitzten Vierkantkohlen, zwischen denen zu etwa $^1/_3$ ihrer Länge Kupferlamellen liegen, die mit ihrem freien Ende dem Stromanschluß dienen. Auch Kühlung der Elektroden wird hier und da mit Recht angewendet.

Ausgangsmaterial ist ein inniges Gemisch von Kohle, Sand, Kochsalz und Sägemehl, auf dessen gleichmäßige Durchmischung besonderer Wert gelegt

werden muß, weshalb man die Korngröße der Bestandteile möglichst gleich wählt; Staub ist schon wegen des Blasens (s. u.) des Ofens auszuschließen. Sand nimmt man, wie er als Meersand oder Glassand gefunden wird, im Durchschnitt 1 *mm*, statt dessen auch geschroteten Quarz; doch schaden auch etwas größere Brocken nicht, da er bei 1600° schmilzt. Die Kohle mahlt man auf 0,3—1 *mm*, aber auch etwas größere Stückchen schaden nicht; sie werden im Ofen doch durchsiliziert. Auch die Stückgröße des Sägemehls wählt man der guten Durchmischung wegen auf 0,5—1 *mm*. Der Koks soll gegen 90% *C* enthalten; wenn seine Asche, wie bei vielen amerikanischen Sorten, größtenteils aus SiO_2 besteht, ist aschereicherer Koks

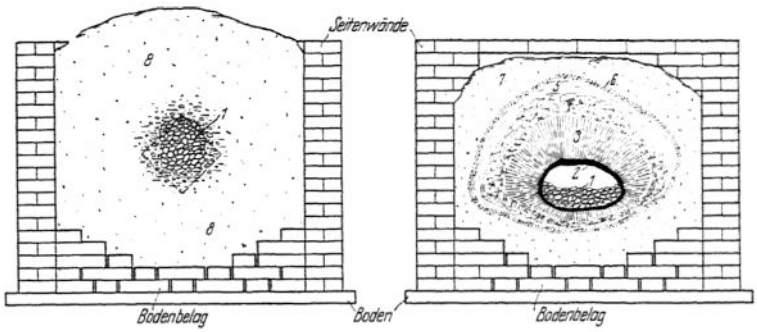


Abb. 253. Querschnitt des Siliciumcarbidofens vor und nach dem Betriebe.

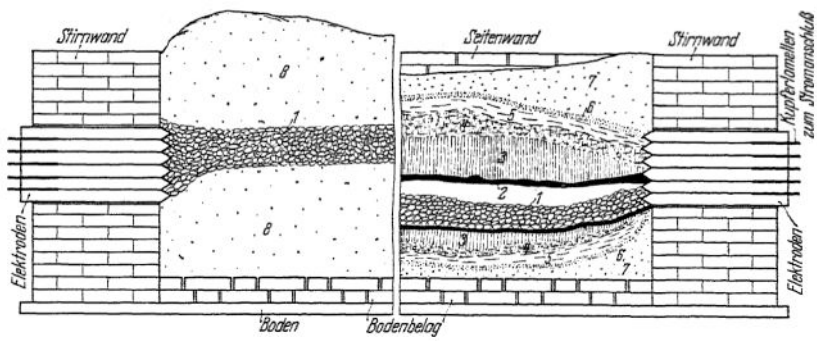


Abb. 254. Längsschnitt des Siliciumcarbidofens vor und nach dem Betriebe.
1 Kern; *2* Graphit; *3* *SiC* grobkrystallinisch; *4* *SiC* feinkrystallinisch; *5* Siloxikon; *6* Kruste; *7* Mischung, unverbraucht; *8* frische Mischung.

brauchbar. Al_2O_3 und Eisenoxyde sind schädlich; sie verhindern die Ausbildung großer *SiC*-Krystalle. Deshalb setzt man Kochsalz zu, durch welches *Fe* und *Al* als Chloride vergast werden und sich in den äußeren Schichten, nämlich in der Kruste und dem Siloxikon, ansammeln. Je vollständiger dies geschieht oder je aschenärmer der Koks ist, desto heller wird das Produkt, mit Petrolkoks z. B. durchsichtig flaschengrün. Sägemehl hat den Zweck, die Charge gasdurchlässig zu machen, indem es zusammenschrumpft und so Kanäle öffnet; der von dem Mehl abgegebene empyreumatische Rauch ist nur lästig, nicht schädlich.

Das Mischungsverhältnis wird nach der Analyse berechnet entsprechend der Formel: $SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO$, unter Berücksichtigung der Koksasche und des verkohlten Sägemehls. So werden angegeben:

	Koks	Sand	Sägemehl	Kochsalz
Acheson	100	145	10	25
Carborundum Co.	100	170	10	43
Andere	100	150	bis 40	6—7

Wasser sollte möglichst ausgeschaltet werden, da es in schwer zu beurteilendem und von Zufällen abhängigem Maße Wassergas bildet und dadurch die Koksmenge beeinflußt. Wenn man den Sand trocknet, den Koks trocken lagert und lufttrockenes Sägemehl verwendet, wird man noch gegen 10% Wasser in der Charge haben und sich damit abfinden.

Bei der Beschickung füllt man den Ofen zur Hälfte, legt Bretter darauf, damit die Mischung bei der Verlegung des Kernes nicht zu fest getreten wird, legt den Kern und füllt bis zum Rande auf, über den Enden etwas höher als in der Mitte. Einschaufeln von $1-1^1/_2$ *m* Höhe aus gibt ungefähr die richtige Packung.

Der Kern, der als Widerstandserhitzung von Elektrode zu Elektrode geht, muß sehr sorgfältig verlegt werden. Unter ihm liegen in einem Ofen von der Größe des in Abb. 253 gezeichneten etwa 8000 bis 9000 *kg* Mischung, über ihm 4000 bis 5000 *kg*. Er besteht aus etwa 500 *kg* Nußkohle von 4–6 *cm* Korngröße und hat 35–40 *cm* Durchmesser. Man baut nach Einfüllung des unteren Teiles der Mischung aus Holz oder Pappe (letztere kann liegen bleiben) eine Rinne, in die das Kernmaterial fest und gleichmäßig eingestampft wird; von dieser Gleichmäßigkeit hängt sehr viel ab. Am besten gibt man dem Kern eine Seele von in vorherigen Ofenchargen schon graphitierten Kohlenstücken, etwa $^1/_4$, umgeben von frischer Kohle, und wölbt ihn etwas nach der Mitte des Ofens zu. Aus längeren Elektrodenkohlen zusammengetzte Kerne eignen sich nicht; sie verlieren zu leicht den Kontakt. Dies tritt in gewissem Ausmaße auch bei der beschriebenen Bauweise des Kernes ein, da während des Betriebes die Charge zusammensinkt, was leicht zu Lichtbogenbildung und lokaler Überhitzung Anlaß gibt, besonders leicht an der Kontaktstelle mit den Elektroden, weshalb man dort den Kern stark verbreitert und mit Graphitpulver durchsetzt. Lokale Überhitzungen sind die Hauptursache schlechten Ofenganges. Der Kern hat zu Beginn etwa 0,2, bald darauf 0,1 Ohm Widerstand, der langsam auf 0,01 Ohm fällt und dann nahezu konstant bleibt. Der Gesamtwiderstand des Ofens nimmt aber noch weiter ab; denn es bildet sich stets etwas gutleitender Graphit durch Zersetzung des *SiC* in der Kernnähe, auch leitet heißes *SiC* merklich.

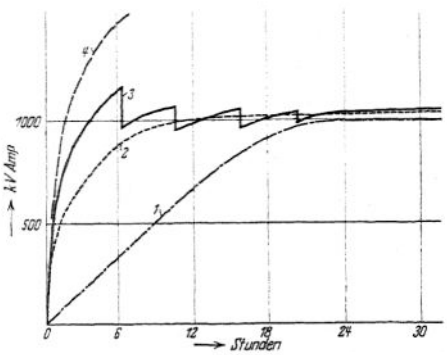


Abb. 255. Energiekurven des Siliciumcarbidofens.

Als Energieaufwand sind für einen Ofen von der in Abb. 253/254 gezeichneten Größe ungefähr 800–1200 *kVAmp.* am günstigsten. Man hat Öfen bis zu 3000 *kVAmp.* gebaut, aber keine besseren Resultate damit erzielt. Man nimmt Wechselstrom oder Drehstrom, Gleichstrom läßt sich nicht leicht genug regulieren. Man muß nämlich, um trotz des abnehmenden Widerstandes auf der günstigsten *kVAmp.*-Höhe zu bleiben, die Spannung allmählich von etwa 220 *V* auf 100–75 *V* herabsetzen, mit etwa 2000 und 10000 *Amp.*, muß also einen regulierbaren Transformator verwenden. Für die Ausnutzung wäre an eine sofortige Einstellung auf 1000 *kVAmp.* zu denken; man soll aber den Ofen nicht zu schnell anfahren, wie die Erfahrung lehrt; am günstigsten wäre die punktierte Zeit-*kVAmp.*-Kurve 2 in Abb. 255; sie ist aber nicht erreichbar. Bei niedriger Spannung würde man die Kurve 1 erhalten, die, abgesehen von der schlechten Energieausnutzung, auch minderwertige Ware liefert, oder bei hoher Spannung die Kurve 4, mit der man wohl Graphit, aber kein *SiC* erhalten würde. Durch den regulierbaren Transformator nähert man sich der Idealkurve 2, wie es die ausgezogene Kurve 3 andeutet.

Während des Betriebes vereinigt man je 4–6 Öfen zu einer Gruppe, von denen täglich einer läuft, 2–4 abkühlen und je einer entleert und beschickt wird.

Man fährt so an, daß der Ofen erst in etwa 6 h seine volle Energie bekommt, und läßt den Strom im ganzen 24—36 h wirken, bis die blauen *CO*-Flämmchen schwächer werden und eine gelbe Färbung der *Na*-Flamme annehmen. Der umgesetzte Teil der Charge verliert etwas mehr als die Hälfte seines Gewichtes; auf 100 *kg* Charge entweichen allein 50 *kg CO*, wozu noch das *NaCl*, das Wasser und die empyreumatischen Stoffe aus dem Sägemehl kommen. Auf 100 *kg SiC* kommen 140 *kg CO*, die bei gewöhnlicher Temperatur 110 m^3 Raum einnehmen, bei der Reduktionstemperatur des SiO_2 über 700 m^3, wozu noch der Dampf des durch Zersetzung des *SiC* entstehenden *Si* kommt, wenn Überhitzung eintritt. Bei normalem Ofengang entweicht das *CO* auf der Decke und aus den Seitenwänden; man entzündet es bald nach Strombeginn wegen der Giftigkeit des Gases. In der Gasentwicklung liegt die größte, eine dauernde Überwachung des laufenden Ofens erfordernde Schwierigkeit. Sowie das Gas an einer Stelle einen leichteren Durchgang findet als an anderen, macht es sich dort den Weg frei und strömt mit meterhoher weißglühender Flamme heraus, das gefürchtete „Blasen" des Ofens. Der Ofenmann muß, sowie sich an einer Stelle der Oberfläche Glut zeigt, den zu befürchtenden Durchbruch durch Aufwerfen von Mischung unterdrücken. Am leichtesten tritt das Blasen über den Elektroden ein, wenn wegen Zerreißens des Kontaktes Überhitzung eingetreten ist. Bricht das Gas mit großer Gewalt in der Ofenmitte durch oder ist der Ofen zu stark eingesunken, so hat es keinen Zweck, das Erhitzen fortzusetzen, und man stellt den Ofen besser ab; denn er gibt doch kein brauchbares Produkt mehr.

Mit der Ofenentladung beginnt man einige Stunden nach der Abstellung, indem man die Seitenwände des Ofens abträgt und nun nach und nach die nicht umgesetzte Mischung entfernt. Sie wird für spätere Chargen beiseitegeschafft. Nun läßt man mindestens 24 h, der Weiterverarbeitung des Produktes wegen besser noch 48 h, abkühlen, und zerteilt dann den oberen Teil des länglich eiförmigen Blockes, den man in möglichst großen Stücken in den Putzraum bringt. Aus dem unteren Teil schaufelt man die nun völlig durchgraphitierte Kernkohle mitsamt dem durch Zersetzung entstandenen Graphit heraus und bringt auch ihn zum Putzraum. Den Querschnitt eines Blockes zeigt Abb. 253. Zu innerst ist ein Hohlraum, in welchem die Kernstücke *1* liegen. Es folgt eine 2—10 *cm* dicke Schicht *2* aus Graphit, dessen Scheinkrystalle seine Herkunft aus zersetztem *SiC* verraten. Es folgt das erwünschte Produkt *3*, gut auskrystallisiertes *SiC*, das nach außen zu allmählich in feiner krystallisiertes *4* übergeht (s. weiter u. über die Begutachtung). Die nächste Schicht *5* ist Siloxikon (s. S. 495), und dieses ist umhüllt von einer unverwertbaren Kruste *6*.

Das Aufteilen des Blockes in seine verschiedenen Bestandteile bedarf geübter und zuverlässiger Arbeiter. Zunächst werden die Graphitreste sorgfältig herausgeschaufelt und -gebürstet und für Graphittiegel, Ofenschwärze u. s. w., aber nicht als Schmiermittel für Maschinenlager, verkauft. Darauf wird die Kruste mit Schlagmessern entfernt; sie dient zur Wegeausbesserung, denn selbst im Ferrosiliciumofen sollte sie nicht mehr verarbeitet werden. Nun wird das Siloxikon entfernt, für den *FeSi*-Ofen oder für feuerfestes Material auf Lager gelegt. Das verbleibende *SiC* wird von vielen für die Ausbeuteberechnung gewogen; man sollte dies aber nicht tun, da nur das grobkrystallisierte Produkt als Edelprodukt an die Schleifscheibenindustrie teuer abgesetzt werden kann. Das kleinkrystallinische kann allenfalls für die Herstellung kleiner Schleifkörner dienen, ist aber auch dafür nicht sehr empfehlenswert, für Schmirgelpapier oder -pulver dagegen ausgezeichnet. Das gute Produkt, das wir im folgenden *SiC* I nennen wollen, besteht wie Basalt im kleinen aus eng zusammenliegenden dicken Strähnen großer Krystalle, oft von Krystalldrusen mit Krystallen von mehreren cm^2 Fläche durchsetzt, mit so prächtigem Farbenspiel, daß sie von harmlosen Menschen im Hochgebirge gern als Andenken an die Wunder der Natur gekauft werden. *SiC* I wird als Stückgut verkauft oder geht in die Anlage zur Herstellung von Körnern.

Als Ausbeute eines Blockes, der in einem Ofen von 1000 *kVAmp.* in 24^h hergestellt ist, kann man mit 2000 *kg SiC* I und 1500 *kg SiC* II nebst 3000 *kg* Siloxikon sehr zufrieden sein. Die CARBORUNDUM Co. gab gelegentlich für einen 12 *m* langen 1500-*kVAmp.*-Ofen im ganzen 6500—6800 *kg SiC* I und II an. Die Stromausbeute ist also etwa 3 *kg/kW*-Tag oder 8,5 *kWh* für 1 *kg*.

Die Brecherei muß dahin zielen, daß alles kleinkrystallisierte Material zu Staub zermahlen wird, daß aber das gute Material zu Körnern bis zu 3 *mm* Durchmesser zerdrückt wird, ohne daß diese ihre scharfen Kanten verlieren. Das geeignetste Werkzeug dazu ist der Kollergang, der, wenn hauptsächlich mittlere Korngrößen erwünscht sind, durch einen passend eingestellten Walzenbrecher unterstützt wird. — Die Sieberei geschieht am besten in mehreren Etappen, deren erste, die Rohsiebung, die zu groß gebliebenen und nochmals zu brechenden Körner und den Staub, der dann dem *SiC* II beigegeben wird, von den Körnern trennt. Diese gehen zu einem Magnetscheider, der diejenigen Körner entfernt, die viel Eisen enthalten, dann zur Hauptsieberei. Hier werden sie zunächst durch Trommelsiebe oder Plansiebe in 3—4 Gruppen aufgeteilt, dann erst durch starke Seidensiebe in die endgültigen Korngrößen. Die Skala der Siebnummern geht von 8—220, von 3 *mm* abwärts. Das Waschen mit verdünnter Schwefelsäure ist zu empfehlen, um oberflächliche Metalloxydreste oder *FeSi* zu entfernen. Das kann schon vor der Sieberei geschehen, ist dann mit einem Abschlämmen des Staubes verbunden, der aus den Absitzbottichen wiedergewonnen und je nach der Absetzzeit als 1-, 5- u. s. w. bis zu 60-Minuten-Pulver sortiert wird. Jedenfalls aber müssen die Körner durch einen kräftigen Windsichter gehen, der sie völlig entstaubt, auch die leichteren Krystallagglomerate hinwegführt.

Zur Begutachtung der Körner, auch der Rohware, hat die Analyse nur bedingten Wert. Sie soll 68—69% *Si* (reines *SiC* enthält 70%), weniger als 0,3% *Fe*, weniger als 0,1% *Al* ergeben. Die 2. kleinkrystallinische Qualität *SiC* II leistet dies nicht, sie enthält im Durchschnitt 65% *Si*, also nur 90—95% *SiC*, und einige Prozente Sauerstoff, oft auch Kohle; sie hat wegen der Entfernung vom Kern nicht vollständig durchreagiert. Die Ware soll staubfrei, die Körnung durchaus gleichmäßig sein. Eisen ist verpönt, weil die Schleifscheiben dadurch forellenfleckig werden. Die Körner sollen scharfkantig sein, da sie sonst im Futter der Schleifscheiben nicht gut haften und ausspringen, auch das Schleifgut nicht packen. Uneinheitliche Stückchen, also Krystallagglomerate, brechen beim Arbeiten der Schleifscheiben ab und schleifen dann nicht mehr. Die Schleifscheibenfabrikanten sind mit Recht sehr empfindlich gegen solche Mängel.

Analyse. Das sehr fein gepulverte *SiC* wird zunächst zur Bestimmung des freien *C* über der Bunsenflamme, wie bei der Kohlenanalyse, oxydiert. Um das freie *Si* zu bestimmen, digeriert man mit heißer *NaOH*-Lösung, verdünnt und scheidet das SiO_2 durch Kochen ab; man filtriert, wäscht und bestimmt SiO_2 durch den Verlust beim Abtreiben mit *HF*. Zur Bestimmung etwaiger freier Kieselsäure mischt man mit Na_2CO_3, K_2CO_3 und KNO_3 und schmilzt, wie für die SiO_2-Bestimmung üblich. Für die Bestimmung des gebundenen *C* verwendet man ein von freiem *C* befreites Präparat. 0,3 *g* werden mit 8 *g* einer hälftigen Mischung von *MgO* und Na_2O_2 gemischt und im Nickeltiegel in der Wasserstoffflamme erhitzt. Man läßt im Exsiccator abkühlen und bestimmt die Kohlensäure in der Schmelze als Carbonat. Zum Aufschließen kann man auch Bleichromat verwenden.

Eine Kostenrechnung für Siliciumcarbid aufzustellen, hat sehr wenig Zweck. Einmal werden, abgesehen vom Koks, aber einschließlich der Energie, die Preise der Ausgangsmaterialien sehr verschieden sein. Dann aber kommt es darauf an, wie man das Siloxikon verwerten kann, und, wenn man die Kosten der Körner berechnen will, wie hoch man den Wert der kleinkrystallinischen Ware einschätzen soll, da dieser außerordentlich schwankend ist. Wenn die Angaben der Selbstkosten zwischen 25 und 50 Pf. je 1 *kg* schwanken, so sagt dies schon genug. Der Verkaufspreis, der mit 2 M. je 1 *kg* begann, und zeitweise auf 50 Pf. gesunken ist, ist eine Konjunkturzahl, schon aus dem Grunde, weil die *SiC*-Fabrikation geeignet ist, als Pufferfabrikation bei Energieüberschuß zu dienen.

Die ***Verwendung***, die ACHESON in erster Linie bei dem Ausbau seiner Erfindung im Auge hatte, fußt auf der großen Härte (s. S. 485) des *SiC*, nämlich die Verwendung als Schleifmittel; sie ist auch heute noch das Hauptverwendungsgebiet; darnach allein muß also die Güte des Produktes beurteilt werden. Zur Herstellung von Scheiben, Platten, Stäben und anderen zu Schleif- und Polierzwecken bestimmten Formstücken werden die Körner mit teigigem keramischem Material, Feldspat, Kaolin, Magnesiumoxydzement u. s. w., wobei die Zusammensetzung und Herstellung dieses „Futters" meist Geheimnis der Schleifscheibenfabriken ist, gemischt und wie Porzellan gebrannt. Für bestimmte Zwecke benutzt man Kautschuk oder

Schellack als Futter. Die feinkörnigen Sorten werden auf Papier oder Leinwand gestrichen oder als Putzpulver gehandelt. Scheiben aus *SiC* und aus Kunstkorund (Bd. **VII**, 15) ersetzen sich nicht, sondern ergänzen sich; es hängt von der Natur des Schleifgutes ab, welche man vorzieht. Außer zur Bearbeitung von Metallen braucht man sie in dünnen Scheiben auch zum Zersägen von Steinen, Granit, Marmor, zum Zerfetzen von Papier, in der Zahnheilkunde u. s. w.

Ferner dient *SiC* zur Herstellung von feuerfesten Materialien und Formkörpern, mit dem Hauptzweck, elektrische Widerstände daraus zu machen. Sie werden hauptsächlich unter den Namen Silundum und Silit in den Handel gebracht.

Silundum nennt man mehr oder weniger oberflächlich silizierte Kohle; es entsteht, wenn *Si*-Dampf auf Kohlenstoff einwirkt. Es bildet sich dabei *SiC*. Silundum ist also hart, leitend, widersteht Säuren und heißem Chlor, ist temperaturbeständig. Bei 1750—1800° gibt es *Si*-Dampf ab — dabei hinterbleibt Graphit —, so daß es auch zur Herstellung geformter Graphitkörper dienen kann. Oberflächlich silundierte Kohlenstäbe dienen als Elektroden, als Heizwiderstände; sie lassen sich vernickeln und emaillieren. Silundum wurde von BÖLLING (*D. R. P.* 173 066 [1905], 183 133, 183 134 [1905]) erfunden. Die Herstellung erfolgt durch Einbettung der Formstücke aus Kohle in *SiC* oder in ein Gemisch von SiO_2 und Kohle und Glühen (s. BÖLLING, *Chem.-Ztg.* **32**, 1204 [1908]).

Silit ist nach GROSSMANN (*Chemische Ind.* **36**, 304 [1913]) ebenfalls widerstandsfähig gegen Säuren und Chlor. Es entsteht aus *SiC* oder aus *Si* und *C* liefernden Stoffen durch Erhitzen mit Generatorgas im N_2- oder *CO*-Strom bei 1400—1500°. Silit I hält Dauerbelastung bei Glühtemperatur aus. Silit II besteht nur aus *SiC*; der spezifische Widerstand schwankt je nach Herstellungsart zwischen 3000 und 9000 bei gewöhnlicher Temperatur, zwischen 1000 und 4000 bei 100 bis 1200°. Silit II wird für Heizkörper, Verbrennungsrohre u. dgl. gebraucht. Silit III enthält außer *SiC* noch Si_2C_2N und entsteht, wenn *Si* oder *SiC* mit kohlenstoffliefernden Stoffen im Stickstoffstrom erhitzt wird. Es ist dicht, hat große Schleifkraft und springt nicht, auch wenn es in glühendem Zustande mit Wasser in Berührung kommt.

Derartige Fabrikate hat zuerst die CHEMISCH-ELEKTRISCHE FABRIK PROMETHEUS, Frankfurt a. M. (*D. R. P.* 173 066 und 174 637 [1904], 183 133 [1905], 195 533 [1906]), in den Handel gebracht. Sie geht von kleinkrystallinischem *SiC* aus oder setzt der zu silizierenden Kohle *Si*-reiche Stoffe wie *SiC*, Siloxikon, Quarz, *Si* zu, brennt die geformten Stücke vor und erhitzt sie dann in einem elektrischen Ofen in einem Bett aus Quarz und Kohle oder aus *SiC*-Pulver sehr hoch. Das Produkt soll bis zu 2000° aushalten. GEBRÜDER SIEMENS (*D. R. P.* 177 252 [1908]) mischen *SiC* und *Si*, geben als Bindemittel Glycerin oder Glycerin-Borsäurelösung hinzu und erhitzen nach Formgebung im elektrischen Ofen. Die Krystallform ändert sich dabei, die Leitfähigkeit steigt stark; das Produkt ist dicht, mechanisch fest, chemisch widerstandsfähig und temperaturbeständig. Die Silitstäbe werden bekanntlich viel als Heizwiderstände gebraucht. *Schweiz. P.* 92108 [1920] schützt das Erhitzen der Formstücke aus Kohle in einem Bett aus SiO_2 und Kohle in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Kalk. BALZ (*D. R. P.* 306 878 [1917]) mischt gepulvertes *SiC* mit Erdalkalihydroxyd und Wasser, formt, preßt und calciniert. COMP. FRANÇAISE DE CHARBON POUR L'ELECTRICITÉ (*F. P.* 537 638 [1921]) mischt *SiC*, *Si*-reiches *FeSi* und organische Bindemittel, Teer, Harz, Zucker, erhitzt die Masse, kühlt sie ab, pulvert sie, siebt, formt und erhitzt unter Druck auf 1400°. Geschichtete Formkörper mit abnehmendem Gehalt an Bindemitteln und zunehmendem an *SiC* beschreibt AMAND im *F. P.* 548 079 [1922]. Die A. G. KUMMLER & MATTER, Aarau (*Schweiz. P.* 100 895 [1922]), erhitzen pulverförmiges *Si* mit Wasserglas und Kohle in einem Bett von einem Kohle-Sand-Gemisch und wandeln dann die Enden des so erhaltenen Widerstandes durch Lichtbogenerhitzung in Graphit um. Die CARBORUNDUM CO. überzieht die *SiC*-Widerstände mit einer Schicht, die bei 1150° glasartig wird. GEBRÜDER SIEMENS (*D. R. P.* 438 065, 451 716 [1926]) nehmen als Bindemittel Tragant, unter Umständen auch Wasserglas, auch Sirup. Die SIEMENS-PLANIAWERKE erhalten nach *D. R. P.* 488 685 [1928] gute Kontakte an den Enden der Widerstände dadurch, daß sie die Enden im *Si*-Dampf mit *Si* beladen.

Eine andere Verwendungsart des *SiC*, besonders derjenigen Körner, die ihrer Größe wegen in der Schleifindustrie weniger benutzt werden, ist durch den Namen Silinzement gekennzeichnet. Die Krystalle werden den obersten Schichten der Zementfußböden zugemischt, bewirken ein sicheres Gehen, besonders auf abschüssigen Böden und bei nassem Wetter, schützen auch den Zement vor Verschleiß. Die Zementwände in Wasserkraftanlagen erhalten durch den Silinzementüberzug eine weit längere Lebensdauer.

Bei der Verwendung von *SiC* als feuerfestes Material spielen sein hoher *Schmelzp.* von über 2000°, seine große Wärmeleitfähigkeit, die fünfmal größer ist als die von Schamottesteinen, und seine Beständigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel eine besondere Rolle. Hindernd für seine allgemeine Anwendung ist die Eigenschaft, sich in oxydierender Atmosphäre zu zersetzen (RIDDLE und PECK, Journ. amer. Ceramic. Soc. **9**, 1 [1924]), seine Löslichkeit in schmelzenden Alkalien und Eisen sowie sein hoher Preis. Trotzdem findet es besonders in Amerika ausgedehnte Verwendung für Gasretorten, Zinkretorten u. s. w. Als Bindemittel verwendet man geringe Mengen eines fetten Tones; die Masse wird gepreßt, getrocknet und bei 1300—1400° gebrannt.

Eine große Reihe von Verwendungsmöglichkeiten der *SiC*-Steine zählt GREMPE auf (*Journ. f. Gasbel.* **62**, 734 [1919]). Eine Dicke von $^1/_2$ *mm* soll für die höchsten in der Feuerungstechnik vorkommenden Wärmegrade genügen. Für Überzüge verwendet man *SiC* und Wasserglas 75 : 25, zum Abdichten 50 : 50, mit Ton zu Brei angerührt. Durchweg hat man eine wesentliche Erhöhung der Lebensdauer der Öfen feststellen können. Vgl. ferner PETERS (Journ. amer. Ceramic Soc. **5**, 181 [1922]) und GEIGER (ebenda **6**, 301 [1923]). KLEINSCHMIDT (Centralbl. Hütten- und Walzwerke **30**, 79 [1926]) bespricht die Verwendbarkeit der Handelsmarken Refrax und Carbofrax, wozu LIENBARGER (*Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 847 [1918]; *Chem. metallurg. Engin.* **19**, 489 [1919]) Zahlen beiträgt. Refrax ist ein Präparat aus fast reinem *SiC* mit starker Krystallbildung, Silfrax (s. auch *Chem. Apparatur* **2**, 227 [1915]) hat schwächere Krystallbildung, Carbofrax ist aus Ton und *SiC*-Körnern hergestellt. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Produkte beträgt 0,024—0,027 gegenüber 0,002 der Silicatsteine.

Übrigens hat schon 1899 ENGELS (*D. R. P.* 118 208; *E. P* 4166) *SiC* auf keramisches Material aufgetragen und eingebrannt, um es feuerfester zu machen. Nach dem *E. P.* 14567 von 1901 machte er Tiegel, Retorten, besonders Zinkretorten, von großer Feuerfestigkeit aus *SiC* und Ton.

Schließlich sollen noch einige spezielle Vorschriften genannt werden. GEBR. SIEMENS (*D. R. P.* 371 675 [1917]) formen Gemische aus kohlenliefernden Stoffen, z. B. Teer, mit Sand. Die Formkörper werden bis zur völligen Umsetzung der Bestandteile elektrisch erhitzt und geben bei richtigem Mischungsverhältnis ein sehr einheitliches Produkt, das als Ofensteine, z. B. für Graphitierungsöfen, sich eignet. — NORTH KOMMANDIT GES., Hannover (*D. R. P.* 340 303 [1919]) mischt staubfeines *SiC* mit Zirkonerde, brennt und erhält ein besonders gegen Temperaturschwankungen haltbares Produkt. — Nach *D. R. P.* 371 675 [1922] der ALLGEMEINEN PHYSIKOCHEMISCHEN A. G. in Hannover werden die mit Zirkonzusatz erzeugten Steine durch Zugabe von Quarz chemisch haltbarer, da sie auch bei besonders hohen Temperaturen fest bleiben.

Schutzrohre für Pyrometer (HUTCHINS, Bull. amer. Instit. Min. Engin. **1919**, 2202) werden ohne Bindemittel hergestellt und sind chemisch sehr widerstandsfähig; ihre Wärmeleitfähigkeit soll 8mal größer als die des Tons und 3—4mal größer als die des geschmolzenen Aluminiumoxydes sein. Diaphragmen für elektrolytische Zwecke s. SOCIÉTÉ D'ETUDES POUR LA FABRICATION ET L'EMPLOI DES ENGRAIS CHIMIQUES, *F. P.* 671 466 [1929]; *SiC*-Pulver wird mit 30% Dextrin und 10% Kaolin gepreßt und dann gesintert. Ein vielbesprochenes Verwendungsgebiet war zeitweise die Entoxydierung von Eisen und Stahl, s. LÜRMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **3**, 113 [1929]), SCHOTTE (*D. R. P.* 119 836 [1899]); man nimmt dazu natürlich minderwertige Ware, z. B. kleinkrystallinische; seit das *FeSi* billig geworden ist, ist der Absatz hierfür fast verschwunden; TREUHEIT (*D. R. P.* 292 682 [1915]) setzt dem *SiC* für diesen Zweck Kryolith zu.

Eine ältere Zusammenstellung über die genannten Verwendungsarten findet man bei FITZGERALD (s. Literatur).

Siliciumoxycarbide haben SCHÜTZENBERGER und COLSON (*Compt. rend. Acad. Sciences* **92**, 1508 [1881]) und COLSON (ebenda **94**, 1316 [1882]) beschrieben; es ist aber zu bezweifeln, ob ihre Produkte einheitliche chemische Individuen waren. Sie haben nur insofern technisches Interesse, als sie ein nicht gerade erfreuliches Nebenprodukt der Siliciumcarbidfabrikation sind. Fibrox nennt die GENERAL ELECTRIC CO. (s. auch *D. R. P.* 286 990) ein derartiges Produkt, dem WEINTRAUB (*Chemische Ind.* **1916**, 326) die Formel *SiOC* zuschreibt. Es entsteht aus *CO* oder CO_2 und *Si*-Dampf. Zur Darstellung werden in eine mit Ton ausgekleidete Muffel aus Graphit, die auf 1400—1500° erhitzt werden kann, eine Schicht Siliciumstücke und ein Katalysator, z. B. Calciumfluorid, gebracht und im Gasofen auf die Schmelztemperatur des Siliciums erhitzt. Dabei dringt das bei der Gasverbrennung entstehende Kohlenoxyd durch die Muffelporen und vereinigt sich mit den Siliciumdämpfen zu Siliciumoxycarbid. Es stellt eine weiche elastische faserige, außerordentlich voluminöse Masse dar (1 *g* nimmt etwa 300—400 cm^3 ein), die sich zu Platten und Ringen u. s. w. pressen läßt. Es ist ein vorzüglicher Wärmeisolator, leitet aber die Elektrizität gut (*Chem. Apparatur* **2**, 286 [1915]). Nach FLUSIN (*Ind. chimique* **9**, 391 [1922]) ist es

bläulich-gelb, *D* 1,84, hat 6–21% *C*, oxydiert sich an der Luft langsam und hat 4000 thermische Ohm.

Das Siloxikon ist chemisch undefiniert; seine Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel Si_2C_2O; es entsteht im elektrischen *SiC*-Ofen dort, wo zu wenig Kohle ist; vielleicht ist es ein Zwischenprodukt bei der Bildung des *SiC*. Da es im *SiC*-Ofen in großen Mengen anfällt, hat man eifrig nach einer Verwendungsmöglichkeit gesucht und seine Feuerfestigkeit und chemische Beständigkeit ausgenutzt. Der Erfolg hat ACHESON veranlaßt (*Chem.-Ztg.* **27**, 635; *A. P.* 722 902/3, 895 531), es als Hauptprodukt in Öfen, die dem *SiC*-Ofen (s. S. 488) ähnlich sind, herzustellen. P. E. SPIELMANN (*Journ. Chem. Ind.* **24**, 654) beschreibt es als eine leicht zerreibliche graugrüne Masse, *D* 2,52, und gibt eine Analyse an, nach der es hauptsächlich (zu 71,39%!) Si_2C_2O enthalten soll, neben *SiC*, Graphit, *Fe*, *Al*, natürlich eine Zufallsanalyse. Nach GILLETT (*Journ. Engin. Chem.* **3**, 242) entsteht es bei etwa 1540° und zersetzt sich bei etwa 2800° in Silicium, Kohlenoxyd und Carborundum, auch unwahrscheinliche Angaben. Nach F. KRELL (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 591) ist es hoch feuerfest, wird weder von sauren noch basischen Schlacken, wohl aber von Alkalien und Salpeter angegriffen. Säuren, mit Ausnahme von Flußsäure, sind ohne Einwirkung; da es sich erst bei 1500° in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oberflächlich zersetzt, so eignet es sich gut zur Herstellung von feuerfesten Geräten, wie Schmelztiegeln, und als Überzug oder feuerfeste Stirnwand von Schamottesteinen. Da der Absatz aber beschränkt ist, soll darauf hingewiesen werden, daß das Siloxikon für den Ferrosiliciumofen ein ausgezeichnetes Rohprodukt ist.

Wirtschaftliches. Die wichtigsten Siliciumcarbidfabrikanten sind: Die CARBORUNDUM COMPANY, Niagara-Falls, U. S. A.; ARENDAL SMELTEVERK, Arendal, Norwegen; LONZA ELEKTRIZITÄTSWERK UND CHEMISCHE FABRIKEN, Basel; VEREINIGTE CARBORUNDUM- UND ELEKTRITWERKE, Dresden-Reick und Neu-Benatek, ČSR.

Über die Produktion liegen nur Angaben aus den Vereinigten Staaten vor, wo 1927 erzeugt wurden: 26 289 *sh t* im Werte von 2 603 751 $ und 1929: 30 309 *sh t* im Werte von 3 060 000 $.

Literatur: FITZGERALD, Carborundum. Halle 1904. – AMBERG, Siliciumcarbid in Technische Elektrochemie von ASKENASY. Braunschweig 1910. *H. Danneel.*

Siliciumlegierungen (Silicide). Die wichtigste hierhergehörende Legierung ist das Ferrosilicium; daneben finden Calciumsilicid und neuerdings auch Aluminiumsilicid technische Verwendung. Über *Si*-Legierungen im allgemeinen und über ihre zunehmende Verwendung s. z. B. *Chem. Age* **23**, 583 [1930].

Aluminiumsilicium. Technische Bedeutung hat das Silumin (Bd. **I**, 262), eine veredelte Gußlegierung mit 12,5–13,3% *Si*; es bleibt bis dicht unter dem Erstarrungspunkt dünnflüssig, wird nicht breiig, ist also ein Eutektikum, da eine Verbindung Al_7Si unwahrscheinlich ist. *Schmelzp.* 570°. Über die Verwendbarkeit s. v. EICHHORN, Mitteil. Arbeitsbereich Metallges. **1930**, 17, *Chem. Age* **23**, 3; über die Wirkung von Gießmethoden (Sand- oder Kokillenguß) s. *Metall* **1930**, 57, 62, über Brauchbarkeit gegenüber HNO_3 s. *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 976. MÜLLER stellt *Al Si* dadurch her, daß er dem Bade, das zur elektrolytischen Gewinnung von *Al* dient, *Si* in einem Maße zusetzt, wie das *AlSi* entsteht (*D. R. P.* 478 075 [1925]). Für Stahlreinigung verwendet VANADIUM CORP. OF AMERICA (*A. P.* 1 732 915 [1928]) eine Legierung von 10–25% *Al* und 60–75% *Si*, weniger als 0,1% *C* und *Fe*. Über Zustands- und Eigenschaftsforschungen von Aluminiumsiliciden s. u. A. LOSANA und TROVA (*Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 111 [1927]). Lautal und ähnliche Legierungen s. Bd. **I**, 262.

Bariumsilicid. *Merck* (*D. R. P.* 215 609, 217 551 [1909]) erzeugt es nach der Gleichung $BaO_2 + 2\,BaO + 3\,Si = BaSi_2 + Ba_2SiO_4$; statt *Si* kann man auch Ferrosilicium verwenden. Die Mischung brennt nach Initialzündung von selber herunter. Es entsteht regulinisches $BaSi_2$.

Magnesiumsilicid. Nach VOGEL (*Ztschr. anorgan. Chem.* **61**, 46 [1909]) mischen sich *Mg* und *Si* in allen Verhältnissen; in der Reihe erkennt man die Verbindung Mg_2Si; mit 50% *Mg* ist Magnesiumsilicid krystallklar; an *Si* reichere Legierungen sind himmelblau. PISTOR, BEILSTEIN und BECK (*A. P.* 1 376 113 [1916]) empfehlen das Produkt als besonders kräftig wirkendes Desoxydations-

mittel; Ferrosilicium wird halbflüssig gemacht und mit *Mg* versetzt. Dem Aluminium soll das *MgSi* große Festigkeit verleihen, doch nur bei Zusatz von 1,25–1,75% (DANIELS, *Ind. engin. Chem.* 18, 1280 [1926]). *I. G.* (*Ung. P.* 96814 [1928]) verwendet *Si*-haltige *Mg*-Legierungen, *Schmelzp.* höher als 400°, für Kolben in Verbrennungskraftmaschinen.

Kupfersilicid. Die Löslichkeit des *Si* im *Cu* wächst mit der Temperatur; nach LEBEAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **141**, 889 [1905]) und VIGOUROUX (ebenda **142**, 87 [1906]) findet man in der Mischreihe Cu_4Si. Nach RUDOLFI (*Ztschr. anorgan. Chem.* **53**, 216 [1907]) bilden *Cu* und *Si* die Verbindungen Cu_3Si und $Cu_{19}Si_4$. Das von ihm aufgenommene Diagramm deutet die Verbindungen Cu_2Si und Cu_4Si als Eutektika. Über Siliciumbronzen s. Bd. **VII**, 232, über Chilexanoden Bd. **VII**, 220. 1–2,5% *Si* sollen dem Kupfer eine besonders große Festigkeit verleihen (CORSON, *Iron Age* **119**, 353, 421 [1927]; *A. P.* 1 732 327 [1926] der ELECTRO METALLURGICAL CO.).

Calciumsilicid (Siliciumcalcium). Die Eigenschaften der technischen *Ca*-Silicide sind zuerst von HÖNIGSCHMID (*Monatsh. Chem.* **30**, 497 [1909], auch *Österr. Chemiker-Ztg.* [2] **12**, 5) untersucht worden; er spricht von den Verbindungen $CaSi_2$ und Ca_3Si_2, während WÖHLER und MÜLLER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **120**, 49 [1922]) nur die Verbindungen *CaSi* und $CaSi_2$ nennen, welch letzteres durch Reduktion des ersteren mittels H_2 fast rein erzeugt wurde. Der *Schmelzp.* von *CaSi* liegt bei 1220°, der von $CaSi_2$ bei 1020°. Die Silicide sind weich und lassen sich leicht zerkleinern. Sie nehmen leicht N_2 auf (WÖHLER, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 420 [1926]) und bilden das dem Kalkstickstoff vergleichbare $CaSiN_2$, das, da es durch CO_2 leicht und völlig aufgeschlossen wird, als Kunstdünger Verwendung finden kann. Über die Entstehung von Siliciumwasserstoffen aus dem Silicid s. außer HÖNIGSCHMID (a. a. O.) auch KAUTSKY (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **117**, 209 [1921]).

Für die Herstellung des Calciumsilicides sowie der Silicide von *Ba* und *Si* benutzte man die von TH. GOLDSCHMIDT in den *D. R. P.* 199 193 und 204 567 angegebenen Verfahren, wonach ein Gemisch von Kalk und Silicium ev. unter Zusatz von Flußmitteln, wie Flußspat oder Chlorcalcium, entweder im Windofen oder im elektrischen Ofen auf etwa 1200° erhitzt wird (vgl. auch HÖNIGSCHMID, *Monatsh. Chem.* **30**, 497 [1909]):

$$5\,CaO + 5\,Si = 2\,CaSi_2 + 3\,CaO \cdot SiO_2$$

Für die technische Darstellung ist das Verschmelzen von Calciumcarbid mit Kohle und SiO_2 im elektrischen Ofen das Gegebene (CIE. GENERALE D'ELECTRO-CHIMIE DE BOZEL, *D. R. P.* 206 785 [1908]); man erhält Calciumsilicid auch durch Einwirkung von *Si* auf *CaO* und Kohle: $CaC_2 + 2\,SiO_2 + 2\,C = CaSi_2 + 4\,CO$; $2\,Si + CaO + C = CaSi_2 + CO$.

JÜNGST und MEWES (*D. R. P.* 157 615 [1902]) wollen neben dem $CaSi_2$ auch $SiCl_4$, das als Gas entweicht, herstellen, indem sie $CaCl_2$ mit *Si* im elektrischen Ofen erhitzen.

Verwendung. Calciumsilicid dient ähnlich dem Ferrosilicium als Desoxydationsmittel für Metalle, wobei seine Bestandteile als Calciumsilicat in die Schlacke eingehen, ferner für die Gewinnung von Wasserstoff.

ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA A. G. (*E. P.* 185 749 [1922]; *Schwz. P.* 98119 [1921]) verwendet das $CaSi_2$ in gepreßter oder brikettierter Form, wobei Wasserglas, Kalk, Ton, Zement, auch *Fe*-Späne, um es schwerer zu machen, als Bindemittel dienen können; Zusatz von *Al* erhöht die Reduktionskraft. WEBER (*A. P.* 1 431 711 [1921]) empfiehlt ein Gemisch von $CaSi_2$, flüssiger Luft und organischen Substanzen als Sprengstoff. BERGER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **170**, 1492 [1920]) hat das technische, 70%ige $CaSi_2$ statt *Al* (s. Aluminothermie, Bd. **I**, 322) zur Reduktion von Oxyden, Sulfaten u. s. w. verwendet, z. B. zur Gewinnung von Sulfiden, Phosphiden u. s. w. Ein Gemisch von $CaSi_2$ und KNO_3 (40 : 60) läßt sich durch eine Flamme zünden und als Zündkirsche verwenden.

Ferrosilicium (Eisensilicid, Siliciumeisen) ist die technisch wichtigste Siliciumlegierung und wird im Großbetrieb hergestellt, und zwar fast ausschließlich im elektrischen Ofen durch Verschmelzen von Quarz, Eisenabfällen und Kohle; nur *Si*-ärmere Legierungen bis etwa 15% *Si* lassen sich im Hochofen herstellen.

Eigenschaften der Eisensiliciumlegierungen. Das Zustandsdiagramm s. Bd. **IV**, 144. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung darüber bis 1926 bringt KÖRBER, (*Ztschr. Elektrochem.* **32**, 371 [1926]); neuere Literatur: HANEMAN und VOSS (Ztrbl. Hütte **31**, 287 [1927]), CORSON (*Iron Age* **120**, 797 [1927]), OBERHOFFER und KREUTZER (*Stahl u. Eisen* **49**, 189 [1929]), HAUGHTON und GREINER (Techn. Publ. amer. Instit. Min. metallurg. Engin. **1930**, 309); s. auch Literatur. Das technische Ferro-

silicium enthält zwischen 12 und 25,3% die Verbindung Fe_3Si_2, von da bis 33,7% Fe_3Si_2 und $FeSi$, dann bis 50,3% $FeSi$ und $FeSi_2$, darüber hinaus $FeSi_2$ und Si.

Von den Eigenschaften des Ferrosiliciums sind für die Verwendung Härte und chemische Widerstandsfestigkeit von Wichtigkeit, ferner vor allem die Tatsache, daß das *Si* im Eisen *C* ersetzen kann, d. h. daß durch seinen Zusatz die Graphit- und Temperkohlenabscheidung wesentlich gefördert wird, indem die Instabilität des Fe_3C erhöht wird (s. auch Bd. **IV**, 188; ferner Verwendung S. 501).

Mit steigendem *Si*-Gehalt geht die Farbe des Ferrosiliciums von Silberweiß ins Dunkelgraue über; die *spez. Gew.* fallen, nach DE CHALMOT 6,8 (12% *Si*), 6,36 (25% *Si*), 4,85 (46% *Si*); die magnetischen Eigenschaften nehmen ab. Fe_2Si und $FeSi$ sind magnetisch, $FeSi_2$ nicht mehr. Die Schmelztemperatur steigt mit dem *Si*-Gehalt. 26%iges Ferrosilicium schmilzt bei etwa 1200°, über 32%iges nur im elektrischen Flammbogen. Die Härte steigt, erreicht bei 33% *Si* einen Höhepunkt und fällt dann wieder.

Die chemische Widerstandsfähigkeit steigt mit dem *Si*-Gehalt. Eine Gehaltserhöhung von 15 auf 20% bewirkt, daß das Metall nur noch von Flußsäure und Salzsäure angegriffen wird, das Silicid Fe_3Si_2 (25%) und $FeSi$ (33,7%) von Flußsäure, während bei $FeSi_2$ nur noch konzentrierte und warme Flußsäure einwirkt. Gegen Alkalihydroxydlösungen ist Ferrosilicium bis 50,3%, von wo ab freies *Si* auftritt, widerstandsfähig (s. auch Bd. **IV**, 180). HNO_3 und H_2SO_4 sind unwirksam; die Legierungen sind gegen O_2 und N_2 beständig.

Geschichtliches. Das erste Ferrosilicium hat BERZELIUS im Jahre 1810 durch Zusammenschmelzen von Eisenspänen mit Kohle und Quarz in Form magnetischer Eisenkönige erhalten, die sich erst beim Erhitzen in verdünnter Säure lösten. Er fand, daß die beim Kochen mit Säure entwickelte Menge Wasserstoff größer war, als ein gleiches Gewicht Eisen erzeugt hätte. Er deutete beide Vorgänge richtig; den ersten als Reduktion der Kieselsäure durch Kohle unter Bildung von Silicium und den zweiten als Einwirkung des Siliciums auf die Schwefelsäure unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff. 1811 wiederholte STROHMAYER den Versuch in größerem Maßstabe und bewies durch Vergleich mit den Eigenschaften eines ohne Quarzzusatz erhaltenen Schmelzproduktes, daß die größere Widerstandsfähigkeit des Produktes im Vergleich mit Eisen auf seinem Siliciumgehalt beruht. M. VALDON hat im Jahre 1875 in Tête noire Ferrosilicium im Hochofen dadurch hergestellt, daß er den Ofen sehr heiß gehen ließ, Gebläsetemperatur von 800–900°; die Gichtgase hatten 400–500°. Der Brennstoffverbrauch pro *t* Ferrosilicium stieg mit steigendem Prozentgehalt an *Si*; bei 1%igem brauchte er 10%, bei 12%igem 30% des Produktgewichtes an Kohle. Der höchste *Si*-Gehalt des im Hochofen herstellbaren Ferrosiliciums ist 20%, über 12% *Si* auch nur im Gebläseofen (s. z. B. RAVEN, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **37**, 329 [1920]). Zeitweise hat man in Amerika versucht, die Herstellung im Hochofen dadurch zu erleichtern, daß man mit Sauerstoff angereicherte Luft einblies. Die technische Entwicklung hängt innig zusammen mit der durch die Carbiderzeugung (Bd. **II**, 749) ausgearbeiteten elektrischen Ofenpraxis. Dort, wo um das Jahr 1900 für brachliegende Carbidöfen Beschäftigung gesucht wurde, wurde in vielen Fällen Ferrosilicium aufgenommen. Man erzeugte zunächst eine Legierung mit 25% *Si*, ging später auf 50%, dann auf 75% und schließlich auf 95–98%. Die niedrigprozentigen Sorten können als Übergang zur Elektroroheisenerzeugung im elektrischen Ofen angesehen werden. Die Lösung dieses Problems und noch mehr die Erzeugung der höhergrädigen Sorten wurde bedeutungsvoll für die Ausgestaltung der Technik des Elektroofens. Beim Übergang zur Erzeugung höherprozentiger Sorten entstanden aber unerwartete Schwierigkeiten. Zunächst konnten sich die Stahlwerke nicht einmal an die 25%ige Sorte wegen ihres hohen *Si*-Gehaltes gewöhnen. Als später die Stahlwerke doch ein höherprozentiges Ferrosilicium verlangten, wurde zur Erzeugung des 50%igen übergegangen. Als dieses auf den Markt kam, ereigneten sich folgenschwere Vergiftungserscheinungen und Explosionen, welche als eine Eigentümlichkeit der Sorten von 40–65% *Si*-Gehalt erkannt wurden (s. S. 501).

Technische Herstellung. Das Wesentliche für die Herstellung im elektrischen Ofen ist die Wahl möglichst reiner Ausgangsmaterialien und eine möglichst einfache Ofenkonstruktion. Alle Versuche, den Ferrosiliciumbetrieb mit anderen Fabrikationen zu kuppeln, haben sich als unrationell erwiesen, auch die Verwendung von Abfällen aus anderen Fabrikationen, wenn sie außer *Fe*, *Si* und *C* noch andere nichtflüchtige Elemente enthalten. Man soll ferner für gute Bedeckung heißer Stellen und gute Entgasung sorgen und große Ofeneinheiten wählen.

Ferrosiliciumbetrieb. Die Mischung, deren Zusammensetzung sich natürlich nach der Analyse des Rohmaterials und dem *Si*-Gehalte des erstrebten Produktes zu richten hat (über die Zusammensetzung s. unter Bilanz, S. 503), braucht nicht allzu innig zu sein; auch die Korngröße ist gleichgültig, Quarz und Kohle

je nach Größe des Ofens Hühnerei- bis Faustgröße; doch sollen die Eisenabfälle nicht zu sperrig sein; Staub ist wegen des gefährlichen Blasens zu vermeiden (s. Siliciumcarbid, S. 491), das, abgesehen vom *CO*, durch verdampfendes *Si* entsteht. Mechanische Beschickung ist hier wegen der Uneinheitlichkeit der Mischung schwieriger als beim Carbid, man schaufelt die Mischung deshalb besser von Hand ein und sorgt dabei, daß der Umkreis über dem Lichtbogen stets gut gedeckt ist. Ob das Verfahren von FLODIN (*F. P.* 662961 [1928]), der einerseits Eisenerz und Kohle, andererseits Quarz mit Bindemitteln brikettiert, sie abwechselnd schichtet und mit Lichtbogen erhitzt, Vorteile bietet, ist zweifelhaft, abgesehen davon, daß die Anwendung von Kohle konsumierenden Eisenerzen anstatt der leicht zu beschaffenden Eisenabfälle die Kosten erhöht. Alle anderen Zugaben, um etwa die Ferrosiliciumerzeugung mit der Gewinnung anderer Produkte zu verquicken, sind von Übel. Vgl. z. B. das *D. R. P.* 122266 von RATHENAU, der gleichzeitig Ferrosilicium und CaC_2 herstellen wollte.

Die Rohmaterialien der Ferrosiliciumerzeugung sind: Kohle, Quarz, Eisen und Elektroden.

I. Als Kohlenmaterial kommen in der Reihenfolge ihrer Eignung in Betracht: Holzkohle, Ölkoks, Koks oder Anthrazit. Am vorteilhaftesten ist die Holzkohle wegen ihrer Porosität und weil sie meist nur 2–6% Asche enthält. Noch ascheärmer ist Ölkoks, etwa 1%, doch ist er weit reaktionsträger als Holzkohle. Koks ist dem Anthrazit vorzuziehen, weil er voluminöser ist. Von beiden sind Stücke dem Staub vorzuziehen, schon deshalb, weil letzterer oft sehr aschenreich ist. Als Verunreinigungen enthält die Kohle Schwefel, Phosphor, Kalk und Eisen. Der Schwefel der Kohle ist zum Teil als Pyritschwefel vorhanden und verbrennt während des Prozesses. Bei Verwendung von Eisenmaterial in Form von Pyritrückständen mit über 2% Schwefel ist eine Steigerung des Schwefelgehaltes des Ferrosiliciums noch nicht nachweisbar. Alle Kohlensorten enthalten ungefähr 0,01% Phosphor. Dieser kann vernachlässigt werden. Kalk ist als Schlackenbildner schädlich. Der Eisengehalt der Kohle schadet nicht, ist aber bei der Erzeugung von hochprozentigen Ferrosiliciumsorten in Rechnung zu ziehen.

II. Quarz. Guter Quarz enthält 96–98% SiO_2, ist aber bis zu 93% SiO_2 verwendbar; das Auftreten von Schlacken stört den Betrieb. Als SiO_2 verwendet man Stückquarz (krystallinisches Massengestein oder Findlinge in Flußläufen). Weniger geeignet ist Flußsand wegen seines Gehaltes an Wasser, dessen Austreibung auf Kosten der Ofenökonomie geht. Die Verunreinigungen des Quarzes sind: Phosphor, Schwefel, Kalk, Magnesia und Tonerde. In Stückquarzen ist kaum mehr als 0,02% Phosphor enthalten; Flußsand ist meist etwas reicher. Der Schwefel des Quarzes wird im Ofen nicht abgetrieben. Er ist hier gewöhnlich in Form schwer reduzierbarer Erdalkalisulfate vorhanden. Weshalb der Schwefel des Quarzes im Gegensatz zu dem der Kohle nicht abgetrieben wird, ist ebenso unklar, wie die Tatsache, daß beim Carbidbetrieb (s. Bd. **II**, 758) der Phosphor des Kalkes meistenteils in das Carbid geht, der der Kohle aber wenig.

III. Eisen. Man sieht von der Verwendung der Eisenerze ab, weil die ihnen anhaftenden Gangarten den Betrieb wesentlich erschweren. Alle Arten von Stahl- und Weicheisenabfällen eignen sich, während man Gußeisen wegen seines Phosphorgehaltes besser vermeidet. Ein Teil des Phosphors verflüchtigt sich bei hoher Spannung und Überschuß an Kohlenstoff; man findet daher im Flugstaub der Öfen Phosphor bis 0,4% angereichert. Aber auch Schlacken nehmen den sich verflüchtigenden Phosphor auf und reichern sich mit ihm an, wodurch dann auch das Ferrosilicium phosphorreicher wird. Als Verunreinigung der Späne kommen noch Mangan und Kupfer in Betracht, von denen sich das erstere namentlich bei höherer Spannung verflüchtigt, während das Kupfer, welches von Verunreinigungen der Eisendrehspäne stammt, in das Ferrosilicium übergeht.

IV. Die gefährlichsten Verunreinigungen der Rohmaterialien sind Phosphor, Arsen, Schwefel; sie gehen hauptsächlich als Phosphide, Arsenide und Sulfide in das Ferrosilicium über und erzeugen in Berührung mit Wasser (Feuchtigkeit der Luft) unter Zerfall des ursprünglich stückigen Ferrosiliciums unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Das Auftreten dieser Gase hat wiederholt zu gefährlichen Explosionen und Vergiftungen Anlaß gegeben. Aus diesem Grunde sind die Rohmaterialien sorgfältig auf diese Verunreinigungen zu prüfen.

Der Ofen kann ähnlich konstruiert sein wie ein Carbidofen (s. Bd. **II**, 772, Abb. 3*a*), nur daß man Boden und Wände dichter macht als dort, da das leicht flüssige Ferrosilicium gern durch die Fugen nach außen dringt und, wenn es mit feuchtem Erdreich zusammenkommt, gewaltige Explosionen verursacht. Beschickt man den Ofen beim Beginn so, daß die Wände von Quarzstücken geschützt werden, so sintern diese mit der Zeit zusammen, und dann schadet es nicht, wenn die gemauerten Außenwände verfallen, man arbeitet dann in einem Block von gesintertem Quarz. An dem Ofen bringt man gleich die Abstichmulden an, wie in Abb. 256 zu sehen ist. Inwieweit der gedeckte Ofen mit dem Zweck, das *CO* zu gewinnen,

zu empfehlen ist, ist eine umstrittene Frage; jedenfalls kommt er wohl nur bei 50%igem Ferrosilicium in Frage. Für die Elektroden gilt dasselbe wie für die in der Carbidfabrikation benutzten. Graphitelektroden dürften im allgemeinen zu teuer sein; dagegen sind die SÖDERBERG-Elektroden (Bd. **II**, 770) hier besonders am Platze.

In dem Produkt Spannung × Stromstärke kann man diese beiden Faktoren bei gleichbleibender Energie ziemlich weitgehend variieren und damit auch die Elektrodenbelastung. Während der Carbidprozeß mit 1—2 *Amp.* arbeitet, verlangt der Ferrosiliciumprozeß 6—8 *Amp.* pro cm^2. Im allgemeinen kommt eine Herdspannung unter 50—60 *V* nicht vor, mit der zugehörigen Stromdichte von 5—6 *Amp.* pro cm^2; bei 70—90 *V* beträgt sie 3—4 *Amp.*; bei höheren Spannungen von 130—150 *V* kann man mit 2—3 *Amp.* auskommen. Je höher der gewünschte *Si*-Gehalt ist, desto größer sollte auch der Ofen sein. In kleinen Öfen können die hochprozentigen Sorten überhaupt nicht mehr erzeugt werden. Es hat sich wohl herausgestellt, daß die übergroßen Öfen keine Vorteile mehr bieten, daß aber Öfen von 10000—12000 *PS* gut arbeiten. Blockbetrieb wird wohl kaum mehr verwendet.

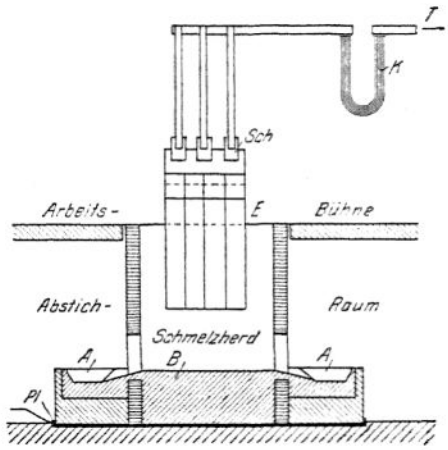


Abb. 256. Ferrosiliciumofen nach TAUSSIG. *T* Transformatorleitung; *K* Flexibles Kabel; *Sch* Anschlußschuh; *E* Elektrode; *B* Kohlenboden; *Pl* Eiserne Grundplatte.

Die Ofenführung ist nicht schwierig. Die Energie muß so bemessen sein, daß sie zunächst das Rohmaterial auf die Reaktionstemperatur von etwa 1900° bringt, die negative Wärmetönung der Reaktion $SiO_2 + 2\,C = Si + 2\,CO - 135\,cal.$ deckt (s. Bilanz, S. 503), ferner die Wärmeverluste, Entspannung der Gase u. s. w. Steigt die Spannung zu hoch, so wird Kohle, sinkt sie, so wird Quarz zugegeben; mit Hilfe dieses Indicators ist die Betriebsüberwachung nicht schwierig.

Für den Abstich braucht man wegen der Dünnflüssigkeit des Ferrosiliciums nur kleine Abstichlöcher, wenn nicht Schlacken zum Auslaufen gebracht werden sollen. Das sachgemäß mit Ton verstopfte Abstichloch läßt sich meist leicht mit der Eisenstange durchstoßen, doch ist es gut, die Möglichkeit des elektrischen Abstichses (Bd. **II**, 775) vorzusehen. Man sticht nicht in Abstichwagen ab, sondern in die dem Ofen vorgebauten Abstichmulden, erhält dabei einen Metallkuchen von 10—15 *cm* Dicke, der schnell erkaltet und sich leicht zerschlagen läßt. Es tritt jedoch zuweilen Unterkühlung der Schmelze auf. Es ist dafür zu sorgen, daß das Futter der Abstichmulde, meist gemahlene Schlacke, nicht feucht ist, da sonst heftige Explosionen eintreten, Knallgas, wahrscheinlich gezündet durch das selbstentzündliche PH_3, da wohl stets die zur Zündung des letzteren nötigen Katalysatoren zugegen sein dürften. Deshalb war es eine kühne Idee des ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA (*D. R. P.* 246716), das Metall unmittelbar in Wasser oder wässerige Lösung abzustechen, das gleichzeitig die Ofensohle kühlte und wodurch die unbequeme Abstichmulde entbehrlich wurde. Das Produkt fällt dabei in haselnußgroßen Stücken an, bleibt kleinkrystallinisch und zerfällt nicht zu Pulver, hat aber den Fehler, daß die Stückchen oft hohl bleiben, also spezifisch sehr leicht, was ihre Verwendbarkeit als Zugabe zu Stahlbädern stört. — In Kokillen abgestochenes Ferrosilicium wird übrigens feinkörniger als das in Sand abgestochene.

Die Schlacken müssen, wenn sie nicht regelmäßig mit dem Ferrosiliciumabstich ablaufen, von Zeit zu Zeit für sich zum Ablaufen gebracht werden. Schlackenbildner sind Kalk, Magnesia und Tonerde; bei Anwendung von reinem Quarz

stammen sie aus dem Kohlenmaterial. Die meist grünlich gefärbte, zähflüssige Schlacke besteht aus 60—70% Kieselsäure, 30—40% Kalk, Magnesia, Tonerde mit geringen Mengen Eisenoxyd, Manganoxyd und verschiedenen anderen Verunreinigungen. Das Auftreten großer Schlackenmengen bewirkt einen unruhigen Ofengang; überdies sind die Schlacken im Vergleich zum Quarz gute elektrische Leiter und treiben daher die Elektroden im Ofen hoch. Nach Abstich größerer Schlackenmassen sinkt oft die Ofenausbeute infolge des Kühlens des Ofeninhaltes für die Dauer von einigen Betriebsstunden. Der Betrieb mit Holzkohle ist deshalb so einfach und wirtschaftlich, weil hier überhaupt weniger Verunreinigungen vorhanden sind und diese zum Teil noch in das Ferrosilicium übertreten, während eine Schlacke entsteht, die im wesentlichen aus Alkalisilicaten zusammengesetzt, daher dünnflüssig ist und bei jedem einzelnen Abstich aus dem Ofen abfließt. Die Schlackenbildung kann durch Überkohlung der Mischung vermindert werden. Die Schlacken können gutleitende Krusten bilden, ev. auch Carborundum, wodurch der Möglichkeit, den Schlackenbildner durch Überkohlen zu bekämpfen, enge Grenzen gezogen sind.

Die Erzeugung hochprozentiger Ferrosiliciumsorten (75—98% *Si*-Gehalt) ist schwieriger. Der *Schmelzp.* steigt bei Erhöhung des *Si*-Gehalts, und die Unterkühlung, die bei den niederen Sorten beobachtet wird, tritt hier nicht mehr auf. Um der durch diese Umstände erhöhten Gefahr des Ausfrierens zu begegnen, müssen elektrische Kapazität des Ofens und die Stromdichte an den Elektroden erhöht werden, z. B.:

Siliciumgehalt	Elektrodenbelastung	Mindeste Herdbelastung
75%	5—6 *Amp./cm²*	1200
95%	7—8 "	1500

Auch die Abstichschwierigkeiten steigen natürlich mit steigendem *Schmelzp.* und abnehmendem *spez. Gew.* Man wendet daher stets den elektrischen Abstich an. Erstarrtes hochprozentiges Ferrosilicium verbindet sich mit darübergeschichtetem flüssigem zu einem einzigen homogenen, d. h. fugenlosen Block, der beim Bruch keine Schichtung zeigt. Schlacken verursachen bei diesem Betrieb große Schwierigkeiten; es muß daher mit möglichst reinem Material gearbeitet werden, also mit Holzkohle. Man kann für 75%iges Ferrosilicium einen Dauerbetrieb aufrechterhalten, dagegen ist es kaum möglich, das 95—97%ige Produkt, das man technisch als Reinsilicium oder metallisches Silicium bezeichnet, im ständigen Betriebe darzustellen. Man hilft sich dadurch, daß man nach einiger Zeit, die durch das Auftreten von Betriebsschwierigkeiten bestimmt wird, zur Erzeugung von 75%igem oder noch niedrigerem Produkt übergeht. Die Sorten über 80% zeigen ein Ausblühen von Siliciumkrystallen.

Das Produkt. Eine für die Ferrosiliciumtechnik wichtige, aber unerfreuliche Eigenschaft ist der spontane Zerfall gewisser Sorten (46—55% *Si*), wenn sie an der Luft liegen, dessen Ursache noch nicht völlig geklärt ist. Das Produkt zerfällt zu Pulver, bestehend aus glänzenden prismatischen Kryställchen. Dabei entwickeln sich giftige Gase, die auch Explosionen der Transportfässer verursacht haben. Stets entwickelt sich Phosphorwasserstoff dabei, dessen Selbstentzündlichkeit die Ursache der Explosionen sein dürfte. Schreckt man ab, so bleibt der Zerfall aus. Merkwürdig ist es, daß man bei Verwendung derselben Rohmaterialien, bei denselben Stromverhältnissen, an demselben Tag abwechselnd festes und zerfallendes Ferrosilicium erhalten kann. Beim Anlassen eines Ofens erhält man meist festes, nach längerem Betrieb dagegen häufig zerfallendes Ferrosilicium. Man hat daraus geschlossen, daß das zerfallende Produkt durch Überhitzung entsteht. S. auch S. 501. KURNAKOW und URASOW (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **123**, 89 [1922]) fanden, daß ternäre Legierungen von *Ca, P* und *Al* nicht zerfallen, wohl aber quaternäre, wie *Al* und *P* enthaltendes Ferrosilicium, das über 33,3% *Si* enthält, auch dann, wenn *Ca* zugegen ist. Calciumphosphid ist demnach nicht die Ursache, löst sich übrigens weder in

festem noch in flüssigem Ferrosilicium. Bei den *Al*, *P* und >33,3% *Si* enthaltenden Legierungen geht der *P* durch Wasserzutritt vollständig in PH_3 über; unter 30 bis 33% *Si* ist das Ferrosilicium auch bei Gegenwart von 1,7% *P* und 3% *Al* beständig; s. auch HELLER, *Apparatebau* **35**, 27 [1923]. BAMBERGER, EINERL und NUSSBAUM engen die Zerfallsgrenze zwischen 46–55% ein; nach ihnen sind Legierungen zwischen 35–45% und 56–73% *Si* beständig. HAMILTON (*Chem. Trade Journ.* **65**, 365 [1919]) fand in 40–60%igem Ferrosilicium stets Calciumarsenid, das AsH_3 abgibt und so die Vergiftungen erzeugt.

Da die Verwendbarkeit vielfach von der Nachbehandlung des abgestochenen Ferrosiliciums abhängt, ist dafür eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden.

Zur Austreibung von *P*, *As* und *S* vermahlt JAUBERT (*F. P.* 619 561 [1923]) das Metall und behandelt es mit Wasser, dem ev. Säure oder Alkali zugesetzt wird. ELECTROMETALURGICAL CO. OF CANADA LTD. (*Can. P.* 243 855 [1924]) erhitzt über den *Schmelzp.*, läßt darauf bis fast zum Erstarrungspunkt abkühlen, worauf sich der ausgeseigerte Graphit leicht entfernen läßt. WITTIG (*D. R. P.* 359 780 [1921]) nimmt ebenfalls weitere Schmelzungen vor, um ein raffiniertes Produkt zu erhalten. RHEINISCHE EISENGIESZEREI UND MASCHINENFABRIK A. G. (*E. P.* 237 554 [1925]) verwendet zum Gießen erhitzte Formen; bei Blechen von 10% *Si* und einer Dicke von 10–50 *mm* Temperaturen von 500 bzw. 350°, bei 10 *mm* dicken Blechen von 20% *Si* 150°. FERRISSE und LEVY (*D. R. P.* 383 893, Zusatz zu *D. R. P.* 331 864 [1921] und 374 149) erhöhen die Säurefestigkeit, die Homogenität und Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche Temperaturwechsel dadurch, daß sie die Gußstücke etwa 6 Tage auf 200–800° erhitzen. GREINER (*E. P.* 188 049 [1921]) brikettiert das Ferrosilicium mit Zement von ganz bestimmtem *Si*-Gehalt und gibt es dem geschmolzenen Eisen zu; das *Si* soll dabei quantitativ in die Legierung übergehen. FRIEDR. KRUPP A. G. (*F. P.* 678 708 [1929]) behandelt *Fe-Si*-Legierungen über 10% *Si* (etwa 0,6% *C*), um die Brüchigkeit zu beseitigen, in geschmolzenem Zustande mit starken Reduktionsmitteln, z. B. *Al*, und durch Entgasen im Vakuum; solche Legierungen mit *Mo* oder *Co* sind gegen *HCl* beständig. Die zahlreichen Patente der MASCHINENFABRIK ESSLINGEN befassen sich mit der Granulierung, wodurch die giftigen Wasserstoffverbindungen von *As* und *P* unschädlich gemacht werden, auch mit der Brikettierung mit Zement, wobei auch bereits zerfallenes Ferrosilicium nutzbar gemacht werden kann (*D. R. P.* 306 001, 315 323, 322 947 [1919], 321 879, 420 565).

Um das Ferrosilicium vor dem Zerfallen zu bewahren, hat man es auch durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin vor dem Einfluß der Luft schützen wollen. Die Tiegelgußstahlwerke verwenden ohne weiteres auch sandförmiges Ferrosilicium. In den Martinbetrieben fürchtet man zu großen Abbrand und brikettiert das sandige Ferrosilicium unter Zusatz von etwas Wasserglas unter dem Dampfhammer.

Für den Versand wird das Ferrosilicium unmittelbar nach dem Auskühlen in Holzfässern oder Holzkisten verpackt. Zerfallendes Ferrosilicium wird, um es ungefährlich zu machen, mit Wasser bespritzt oder in Wasser gegeben und erst nach dem Trocknen an der Luft verpackt.

Wie bereits S. 500 erwähnt, können beim Transport und der Lagerung von Ferrosilicium Explosionen und Gasvergiftungen auftreten, die durch Entwicklung von Phosphorwasserstoff entstehen. DUPREZ und LLOYD (*Stahl u. Eisen* **1914**, 962) berichten über einen Explosionsfall, bei welchem das untersuchte Ferrosilicium nachstehende Zusammensetzung hatte: *Si* 59,40%, *Fe* 36,85%, *Mn* 0,08%, *Al* 2,73%, *Ca* 0,14%, *Mg* 0,17%, *C* 0,22%, *S* Spuren, *P* 0,056%. Ausführliche Mitteilungen über die sich bildenden Gase und seine Gefahren beim Transport sind in *Stahl u. Eisen* **1910**, 461, enthalten; ferner berichtet darüber LEBEAU, welcher eine Reihe Sorten von Ferrosilicium mit Wasserdampf behandelte und die sich entwickelnden Gase untersuchte. Er kommt zu demselben Ergebnis wie die vom französischen FERROSILICIUM-SYNDIKAT ernannte Kommission, welcher COUTAGNE, BARRU, GIROD und KELLER angehörten. Diese Untersuchungen führten dazu, daß die Sorten von 40–65%, bei denen allein man das Auftreten von explosiven Gasgemischen konstatierte, vom Seetransport ausgeschlossen werden sollen. Auch in England wurde dem Parlament im Jahre 1909 ein ausführlicher Bericht über die Eigenschaften, den Gebrauch und die Erzeugung von Ferrosilicium mit Berücksichtigung der möglichen Gefahren, die aus dem Transport und der Lagerung entstehen können, vorgelegt. Er kommt zu dem Schluß, daß 30–70%iges Ferrosilicium nicht erzeugt werden soll. Es soll 1 Monat gelagert werden und soll von der Verfrachtung auf passagierführenden Schiffen ausgeschlossen sein. Auch eine schwedische Kommission stellte fest, daß im Ferrosilicium Gase eingeschlossen sind. Durch Zerkleinern von Ferrosilicium konnten pro 1 *t* 14–211 *l* Phosphorwasserstoff freigemacht werden. Das Mittel aus 16 Analysen von Material mit 13,48–68% und 3 Analysen von 73–79% *Si*-Gehalt war 75 *l* Phosphorwasserstoff pro 1 *t* Ferrosilicium. Über die Gefahren beim Transport und bei der Lagerung des Ferrosiliciums berichtet auch C. GÖPNER, *Chemische Ind.* **34**, 31. Die Untersuchungen von CROMQUIST, *Chem. Trade Journ.* **41**, 194, ergaben in einem Falle, daß Vergiftungen eingetreten waren durch Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus Ferrosilicium von 50% *Si*-Gehalt, welches im ganzen Schiffsraum, selbst in den Kabinen oberhalb der Lagerräume, aufgestapelt war. Ähnliche Gefahren bestehen auch bei Simanal, einer Legierung von 18–22% *Si*, 18–22% *Mn*, 18–22% *Al*, 30–33% *Fe* (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1089 [1928]).

Verwendung. Ursprünglich diente das Ferrosilicium ausschließlich zur Desoxydierung von Eisen für die Vorbereitung desselben zur Herstellung wertvoller

Stähle (Bd. **IV**, 167, 175), wobei die Eigenschaft des *Si*, daß es Kohlenstoff im Eisen ersetzt, ihn also austreibt, ein weiterer Vorteil war. Später fand man, daß der siliciumreiche Eisenguß große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und andere Chemikalien besitzt (Bd. **IV**, 177 ff.).

Derartige Produkte enthalten 12—18% *Si*, daneben noch geringe Mengen, etwa 0,08—1,2% *C*, 0,3—2% *Mn*, 0,06—0,1% *P*, 0,02—0,2% *S*. Sie finden unter der Bezeichnung Neutraleisen (W. STRZODA, Brieg [Bez. Breslau]), Acidur (MASCHINENBAU A. G. GOLZERN-GRIMMA), Thermisilid (FRIEDR. KRUPP A. G., Essen), Kieselguß (R. FORSTER, Berlin), Wegucid (WESSELINGER GUSZWERK G. M. B. H.), Tantiron (TANTIRON FOUNDRY CO. London), Duriron (THE DURIRON CO., Dayton [Ohio]), Corrosiron (BETHLEHEM FOUNDRY CO., Bethlehem [U. S. A.]) in der Industrie der Salpeter- und Schwefelsäure ausgedehnte Verwendung (s. auch WAESER, Chemische Fabrik **1**, 544).

Die Fähigkeit des *Si*, den Kohlenstoff im Eisen zu ersetzen, hat ferner für die magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Eisens Bedeutung (s. Bd. **IV**, 144, Abb. 108, und Bd. **IV**, 168; GUMLICH, *Elektrotechn. Ztschr.* **23**, 101 [1902]; Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanstalt **4**, H. 3 [1918]; *Ztschr. techn. Phys.* **6**, 673 [1925]). Über die Verwendung von Ferrosilicium zur Herstellung von Wasserstoff s. d.

Weitere Verwendungsarten sind: Die thermoelektrischen Versuche von BENEDICKS (*Compt. rend Acad. Sciences* **163**, 751 [1917]; *Rev. Metallurgie* **15**, 329 [1919] u. a.) zeigen, daß 50%iges Ferrosilicium für Telegraphie ohne Draht am geeignetsten ist. Als gute Detektorlegierung empfiehlt THURAND (*F. P.* 606 605 [1925]) ein 80—95%iges Ferrosilicium mit geringen Mengen von *Mn*, *S*, *P* und *C* sowie 0,02—0,6% *Se*. LANGE und STEINEL (*D. R. P.* 421 576 [1922]) empfehlen Kirchenglocken, die eine besonders gute Klangfülle haben, mit 24% *Si*, 2,8% *C*, 0,31% *Mn*, 0,04% *P*, 0,08% *S* und *Fe*. THARALDSEN (*N. P.* 40306 [1923]) benutzt Ferrosilicium als Reduktionsmittel für die Herstellung von Phosphor aus Phosphaten. Als Elektroden für elektrische Batterien und elektrolytische Zersetzungsapparate empfiehlt SOC. MIERES LTD. (*F. P.* 680 618 [1929]) 14—15%iges Ferrosilicium. *Fe-Si-Ni-Mn* soll einen besonders kleinen Ausdehnungskoeffizienten haben. DET NORSKE AKTIES. FOR ELEKTROKEMISK IND. (*D. R. P.* 310 526 [1915]) verwendet Ferrosilicium für die Verarbeitung von Kupferstein; das Eisen geht als Ferrosilicium in den Regulus; das Kupfer bleibt in der so angereicherten Matte, Schwefel destilliert ab.

Handelsmarken. Die Handelsmarken des im elektrischen Ofen hergestellten Ferrosiliciums sind: etwa 50%, unter Vermeidung der leicht zerfallenden Produkte, 75% und 90%, welch letzteres aber als „Silicium" gehandelt wird. Im übrigen hat die Namengebung hier geradezu Orgien gefeiert. Bekanntlich nennt man Silicospiegel eine Eisenlegierung mit 17—22% *Mn* und 6—12% *Si*, $<$0,1% *P*. „Special High Silicon" nennen die Amerikaner ein solches Produkt über 40% *Si*, „Bessemer Ferro Silico" hat 8—16% *Si* u. s. w.

Analyse. Für den Handelswert des Ferrosiliciums ist sein *Si*-Gehalt maßgebend; daher ist eine ständige analytische Überwachung des Betriebes in dieser Hinsicht erforderlich. Der richtigen Probenahme nach einer der bekannten Methoden muß besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, umsomehr, als der *Si*-Gehalt innen und außen am Block wechselt und für die Analyse nur 0,5—1 *g* der Substanz verwendet werden. Das Aufschließen des Ferrosiliciums kann bis zu 22% *Si*-Gehalt mit Säuren, bis 55% mit Flußsäure, über 55% in alkalischen Schmelzen, ferner im Chlor- oder Sauerstoffstrom bewirkt werden. Für den Betrieb ist eine Reihe von Schnellmethoden vorgeschlagen worden. LUCHESE (*Stahl und Eisen* **1905**, 595) schließt Sorten bis 75% *Si*-Gehalt mit Flußsäure auf, ebenso JABAULAY (*Stahl und Eisen* **1906**, 48) und ALBRO (*Chem.-Ztg.* **1908**, 43). Ausführliche Angaben finden sich in PICK und CONRAD, Ferrosilicium, Halle a. d. Saale 1909, 28. Nachstehende Methode wird in vielen Ferrosilicium-Betrieben angewendet. Sie ist für alle Siliciumgehalte anwendbar und gibt gut übereinstimmende Resultate. Man wägt von der feinst pulverisierten Probe bei niedrigprozentigem Ferrosilicium 1 *g*, bei 50- und höherprozentigen 0,5 *g*. In einem Silbertiegel schmilzt man die 5—6fache Menge der Einwaage an Ätznatron mit etwa 5 *g* Salpeter, schichtet auf die erkaltete Schmelze das abgewogene Ferrosilicium und bedeckt dieses noch mit 1 *g* Ätznatron. Durch vorsichtiges Erwärmen wird die von selbst verlaufende Reaktion eingeleitet. Ist sie beendet, so erhitzt man die Schmelze zunächst wenig, dann 10′ lang stärker. Nach dem Erkalten wird sie mit heißem Wasser gekocht, in eine Porzellanschüssel gespült, mit Salzsäure angesäuert und hierauf in der bei Silicataufschlüssen üblichen Weise weiter behandelt.

Wirtschaftliches. Hier ist zu berücksichtigen, daß man, wenn die Marktlage es erfordert, eine Carbidanlage jederzeit für die Herstellung von Ferrosilicium umschalten, sogar denselben Ofen verwenden kann, daß man auch denselben Ofen je nach Bedarf für 50%iges oder höherwertiges Ferrosilicium laufen lassen kann. Im übrigen hängt die Wirtschaftlichkeit natürlich in erster Linie von den Preisen der Rohmaterialien ab und diese infolge des Massenverbrauches von der Lage der

Fabrik, d. h. den Transportkosten. Eine Aufstellung über den Kilogrammverbrauch setzt eine Material- und Energiebilanz voraus, wie man sie z. B. bei PICK und CONRAD (s. Literatur), COUTAGNE (*Rev. Metallurgie* **17**, 450 [1920]), SCHLUMBERGER (*Ztschr. angew. Chem.* **40**, 144 [1927]) findet. Folgende Verbrauchsziffern sind ein Kompromiß zwischen dieser Literatur und eigenen Erfahrungen; sie beziehen sich auf 1000 *kg* Produkt.

Rohmaterialienbedarf an	für 50%iges Ferrosilicium	für 75%iges Ferrosilicium	für 90%iges Ferrosilicium
Quarz *kg*	1200	2 000	2 700
Kohle *kg*	670	1 200	1 900
Eisenspäne *kg*	600	200	—
Elektroden *kg*	40	60	100
Energie *kWh*	5500	10 000	15 000
„ *kW*-Tage	230	420	625
„ *kW*-Tage pro *t Si*	460	560	700

Diese Zahlen betreffen einen großen, 10 000 – 12 000 *kV-Amp.*-Ofen, Ausbeute etwa 4,5–4,8 *kg* für den *kW*-Tag, kann auch unter günstigen Umständen über 5 kg steigen. Bei den älteren kleineren Öfen ist der Bedarf wesentlich höher. Bei Verwendung von Anthrazit oder Koks braucht man die doppelte Elektrodenmenge, und die Energieausbeute ist bis zu 25% geringer. Bei Verwendung von SÖDERBERG-Elektroden (s. Calciumcarbid, Bd. **II**, 770) sind die Elektrodenkosten wesentlich geringer. Selbstverständlich spart der größere Ofen auch an Löhnen, Instandhaltung und allgemeinen Unkosten.

Die von SCHLUMBERGER (a. a. O.) für 45%iges Ferrosilicium in einem 4500-*kW*-Ofen ermittelte Materialbilanz ist folgende. Er brauchte für 1000 *kg* Ferrosilicium außer 5900 *kWh*

1100 *kg* Quarz 97% SiO_2	560 *kg* Eisen 98% *Fe* 0,5% *C* 1,5% Fe_2O_3	400 *kg* Anthrazit 8% Asche (4% SiO_2)	210 *kg* Holzkohle 80% *C* 3,5% Asche (1,7% SiO_2)	70 *kg* Koks 90% *C* 7% Asche (3,5% SiO_2)	60 *kg* Elektroden
verbraucht rund		1100 *kg* SiO_2 =	510 *kg Si*,	560 *kg Fe*, 640 *kg C*	
erhalten			450 *kg Si*,	550 *kg Fe* im Abstich	
			88%	98% Ausbeute.	

Es sind also 2% *Fe* und 12% *Si* verdampft. Der Ofenstaub enthielt 83% SiO_2, 2% Al_2O_3, 10% Fe_2O_3, 3% *CaO*, 1,5% *MgO*.

Die Kohlenbilanz ist: Abbrand 18%, Reduktion von Eisenoxyd 5%, des verdampften *Si* 10%, des *Si* im *FeSi* 67%, entsprechend rund 1500 *kg CO*. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Art der Ofenführung großen Einfluß auf die Verdampfung und den Abbrand hat.

Bei der Energiebilanz liegen in der spezifischen Wärme und der Legierungswärme zu große Unsicherheiten vor. Die Reduktionswärme ist $SiO + 2C \rightarrow Si + 2CO - 135$ *cal.* SCHLUMBERGER kommt zu dem Resultat, daß von der verbrauchten Energie nur 63% der Reaktion selber nutzbar gemacht werden, während, abgesehen von 4% Transformatoren- und 4% Leitungsverlusten, 9% für die Verdampfung und 20% durch Strahlung und Wärmeleitung verlorengehen. Die Zahlen von COUTAGNE (a. a. O.) sind fast dieselben. Bei 12–15%igem Ferrosilicium arbeiten Hochöfen und elektrische Öfen ungefähr gleich rationell. Auch RAVEN findet 64% Nutzeffekt bei einem 7500-*kW*-Ofen (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 829 [1920]). Eine Durchschnittsrechnung aus einer Jahresproduktion ergibt für 76%iges Ferrosilicium pro *t* einen Verbrauch von 2100 *kg* SiO_2 = 990 *kg Si*, also eine Verdampfung von 230 *kg Si*, wofür 197 *kg* Reduktionskohle verwendet wurden, 255 *kg Fe*, wovon 15 *kg* verdampften, 1000 *kg C*, wovon zur Reduktion des Abstiches 657 *kg*, des verdampften *Si* 197 verbraucht wurden, so daß ein Abbrand von 150 *kg* vorlag. Die Energieverteilung ergibt sich folgendermaßen: Gebraucht 435 *kW*-Tage = 10 420 *kWh*. Für die Reduktion von 760 *kg Si*, 135 000 *kcal.*/Mol = 156 *kWh* wurden verbraucht 4180 *kWh*, für die Reduktion des verdampften *Si* 1240, zusammen 5420, d. h. die Energieausbeute, bezogen auf das abgestochene *Si*, betrug nur 40%, in bezug auf die Gesamtreduktion 52%. Rechnet man 8% als Transformator- und Leitungsverluste, 20% Verluste durch Wärmestrahlung und -ableitung, so sind für Anwärmung auf 2000°, Schmelzwärme, Gasausdehnung durch das entstehende *CO*, Staubbildung, wenn man die Legierungswärme vernachlässigt, 20% verlorengegangen.

Eine Kostenrechnung wirklich durchzurechnen, hat keinen Zweck, weil die drei nötigen Rohstoffe im wahren Sinne des Wortes „heterogen" sind. Man wird die Fabrik, weil SiO_2 dem Gewicht nach den größten Bedarf darstellt, in der Nähe eines Quarzvorkommens bauen, selbst auf Kosten sehr langer Primärleitungen. Der Transport der Holzkohle ist ebenfalls teuer, da sie sehr voluminös ist, auch muß man den Kreis, innerhalb dessen man sie bezieht, sehr groß ziehen; denn so viel Holzkohle findet man nicht leicht beisammen. Dann ist es unwahrscheinlich, daß man in derselben Gegend genug Abfalleisen erhält. Die Preise dieser drei Rohstoffe hängen also stark von der geographischen Lage der Fabrik ab. Die Rohstoffpreise müssen somit von Fall zu Fall aus den Verbrauchszahlen ermittelt werden. Für Löhne wird man 10–12% der Gesamtkosten rechnen, für Verpackung 5%, für sonstiges Material 5%, für Instandhaltung und Reparaturen 5%, für Amortisation, Verzinsung, Steuern, Generalregie etwa 15%, so daß, wenn man die Rohstoffpreise errechnet hat, von der so entstandenen Summe noch etwa 60% hinzurechnen muß, darauf die Energiekosten.

Statistisches. Eine genaue Statistik der Ferrosiliciumerzeugung ist kaum möglich, da ein Teil der Eisen- und Stahlwerke das Material im eigenen Hochofenbetrieb erzeugen. Bezüglich des im elektrischen Ofen erzeugten Ferrosiliciums ist ein Überblick erschwert, weil die Werke zum Teil neben Ferrosilicium auch Carbid erzeugen. Die Weltproduktion dürfte gegenwärtig wohl 200 000 *t* betragen (HESS, *Chemische Ind.* **1929**, 2).

Literatur: PICK und CONRAD, Die Herstellung von hochprozentigem Ferrosilicium. Halle a. d. S. 1909. – O. HÖNIGSCHMID, Carbide und Silicide, aus ENGELHARDTS Monographien über angewandte Elektrochemie, 65. Bd., Halle a. d. S. 1914. – S. MONCKTON COPEMAN, SAMUEL R. BENNETT und WILSON HAKE, Report of the Medical officer for 1908/09. London 1909. – MOISSAN, Der elektrische Ofen. Berlin 1897. – HELFENSTEIN, Der elektrische Ofen mit besonderer Berücksichtigung der technischen Carbid- und Ferrosiliciumerzeugung, in ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie, 1. Bd., Braunschweig 1910. – KÜRTEN, Bau eines Dreiphasenofens und Betriebsbeschreibung (Ztrbl. Hütten- u. Walzwerke **30**, 25 [1926]. – Derselbe, Herstellung von Ferrosilicium und Energieverbrauch. Metall-Wirtschaft **7**, 911 [1928]. – SILBERSTEIN, Metallbörse **18**, 2721 [1928]. – ZALESKI, Przemysl. Chemizny **9**, 116 [1925]. – GOŠROW, *Chem. metallurg. Engin* **21**, 235, und JOHN, Öfen, Herstellung, Behandlung, ebenda **21**, 377 [1919]. – ESCARD, Fabrikation, Eigenschaften, Verwendung. *Rev. gén. Sciences pures appl.* **29**, 673 [1918]. S. auch *Chem. metallurg. Engin* **20**, 613 [1919]; *Chem. Age* **23**, N 583 [1930].

H. Danneel.

Siliciumverbindungen. Es sind 3 Verbindungsgruppen des ausgesprochen amphoteren Elementes *Si* zu unterscheiden. Silicide nennt man solche binären *Si*-Verbindungen, in denen das *Si* für sich die Rolle des negativen Bestandteils spielt, sie sind unter Siliciumlegierungen, Bd. **IX**, 495, abgehandelt. In den Siliciumsalzen, in denen aber der Salzcharakter sehr wenig ausgeprägt ist, wie z. B. in den Siliciumhaloiden und Siliciumnitriden, bildet es den metallischen Verbindungsanteil. Hierzu gehört vor allem das Siliciumdioxyd (Kieselsäure), dessen kolloidale Formen, Kieselsäuregel und Kieselsäuresol, neuerdings technische Bedeutung erlangt haben, ferner das Siliciumcarbid, Bd. **IX**, 485. Die 3. Gruppe umfaßt die komplexen *Si*-Verbindungen, besonders die Salze der Kieselsäure, die Silicate und Polykieselsäuren, das Ultramarin (s. d.) sowie Silicofluoride. Kieselsäure und deren Salze bilden den größten Bestandteil der Erdrinde, etwa 58,2%.

Siliciumchloride. Wohldefiniert sind das Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, das Siliciumchlorid, Si_2Cl_6, und Siliciumoctochlorid, Si_3Cl_8; technisches Interesse hat nur das Tetrachlorid.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit. D_{20} 1,481475. Kp_{760} 57,02°–57,05° (P. L. ROBINSON und H. C. SMITH, *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 3152). Die Schmelzwärme beträgt 10,85 *cal./g* bei 203,3° absol. T. Bei 17° ist die Dielektrizitätskonstante = 2,18 (M. E. LEAR, *Journ. physical Chem.* **28**, 889). Nach T. W. PARKER und P. L. ROBINSON (*Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2977) liegt die kritische Temperatur bei 233,6° ± 0,2. Die Bildungswärme für 1 Mol $SiCl_4$ beträgt +121,8 *Kcal.* (gasförmig) oder +128,1 *Kcal.* (flüssig). Der Erstarrungspunkt liegt zwischen −67,5° und −68°. Der Dissoziationsgrad ist praktisch Null (W. BILTZ und W. KLEMM, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **152**, 267). Im System $SiCl_4/Cl$ liegt der eutektische Punkt bei −117° und 86 Atom-% *Cl* (W. BILTZ und E. MEINECKE, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **131**, 1).

Siliciumtetrachlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle und kann durch Einwirkung von Chlor auf technisches 50%iges Ferrosilicium hergestellt werden. Nach G. MARTIN (*Journ. chem. Soc. London* **105**, 2836 [1914]) entstehen aus 143 *kg* Chlor und 50 *kg* Ferrosilicium 54 *kg* $SiCl_4$, 3 *kg* Si_2Cl_6, 200 *g* Si_3Cl_8, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden.

Nach dem *D. R. P.* 375 713 des *Consortium* erfolgt die Darstellung von $SiCl_4$ aus SiO_2 bzw. Silicaten, *C* und Cl_2. Man läßt die Stoffe in Gegenwart von Körpern aufeinander einwirken, die die Reaktionstemperatur herabsetzen. Nach dem *E. P.* 176 811 des *Consortium* wird zur Herstellung von $SiCl_4$ ein Gemisch aus Kieselgur und feingepulvertem Koks mit Wasser zu Briketts geformt und durch Erhitzen unter Luftabschluß getrocknet. Hierauf wird über die bis zur Rotglut erhitzte Masse ein Gemisch aus Cl_2 und S_2Cl_2 geleitet. Durch Kondensation wird der größte Teil des $SiCl_4$ und S_2Cl_2 abgeschieden. Der Rest des $SiCl_4$ wird durch Absorption gewonnen. Nach P. BUDNIKOW und E. SCHILOW (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 765) werden bei Einwirkung von 40 *g* S_2Cl_2 auf 5 *g* SiO_2 bei 1000° während 1 h etwa 40% SiO_2 in $SiCl_4$ übergeführt. Beim Überleiten von $COCl_2$ über Kieselpulver bei 900–1000° bildet sich stets $SiCl_4$. Die Ausbeute hängt ab: 1. von der Korngröße des SiO_2; gefälltes SiO_2 gibt eine Ausbeute bis zu 62%, feiner Sand setzt sich fast gar nicht um. 2. von der Anwesenheit von Katalysatoren: bei Gegenwart von Zuckerkohle betrug die Ausbeute in 1 h bei 1000° 50–62% an $SiCl_4$, ohne Kohle 23–31%. Bei Erniedrigung der Temperatur verringert sich die Ausbeute rasch. Nach dem *A. P.* 1 633 835 werden $AlCl_3$ und $SiCl_4$ aus Aluminiumsilicat (Ton u. s. w.) in Gegenwart von Kohle und Cl_2 dargestellt.

Mit Wasser zersetzt sich $SiCl_4$ unter Abscheidung von Kieselsäuregallerte. Mit Metalloxyden entstehen Siliciumdioxyd und meist die betreffenden Chloride; mit Nitriten entsteht Nitrosylchlorid. Durch Einwirkung von Äthylbromid und *Na* entsteht Siliciumtetraäthyl, $Si(C_2H_5)_4$ (KIPPING LLOYD, *Journ. chem. Soc. London* **79**, 456), *Kp* 152—154°, das weder von *konz.* Kalilauge noch HNO_3 angegriffen wird und von der *I. G.* im *D. R. P.* 437276 als Antiklopfmittel vorgeschlagen wird.

Verwendung. $SiCl_4$ diente ähnlich wie das Titanchlorid zum Vernebeln von Schiffen, Schützengräben im Kriege auf amerikanischer Seite, indem die dichten Nebel benutzt wurden, die es mit Ammoniak ($SiCl_4 \cdot 6\,NH_3$) bildet.

Das *D. R. P.* 429918 betrifft das Feuersichermachen organischer Stoffe, insbesondere von Faserstoffen. Die Stoffe werden in Gegenwart von Wasser der Einwirkung von Siliciumchloriden ausgesetzt, wodurch ein die Stoffe auch in allen Feinheiten durchdringendes Kieselsäureskelett entsteht. Nach dem *D. R. P.* 459738 der *I. G.* kann $SiCl_4$ zur Darstellung von Alkylkieselsäureestern anorganischer Säuren aus den entsprechenden Salpetrigsäureestern benutzt werden. Aus Methylnitrit entsteht z. B. Kieselsäuretetramethylester, *Kp* 120—125°. Nach R. E. MONTONNA (*Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 2114) kann $SiCl_4$ zur Herstellung von Säurechloriden aus den Säuren dienen. Auch kann man es zur Darstellung von Säureanhydriden aus den *Na*-Salzen der Säuren verwenden. Nach G. S. WHITBY (Colloid Symposium Monograph **4**, 203 [1926]) ist $SiCl_4$ ein besonders gutes Kautschukquellungsmittel. Die Zementation des Eisens durch $SiCl_4$ untersuchte A. SANFOURCHE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **183**, 791). Eine Reaktion tritt bei 800° ein; es entsteht eine Eisen-Silicium-Legierung. Die gebildete Legierungsschicht enthält niemals mehr als 14% *Si*, auch dann nicht, wenn die Zementation bis zum Kern getrieben wurde.

Siliciumchlorid, Si_2Cl_6. J. B. QUIG und J. A. WILKINSON (*Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 902 [1926]) leiteten bei der Darstellung von Si_2Cl_6 aus Ferrosilicium und Chlor nach MARTIN das Gasgemisch über auf 200° erhitztes Ferrosilicium. Die gebildeten Siliciumchloride wurden von der großen Menge $SiCl_4$ durch fraktionierte Destillation getrennt. Si_2Cl_6 geht zwischen 144° und 145° und die geringe Menge S_3Cl_8 bei 213° über. Die Erhöhung der Ausbeute beruht auf der Verzögerung der weiteren Chlorierung des gebildeten Si_2Cl_6 zu $SiCl_4$ und nicht auf der Reduktion des letzteren zu *Si*. Ferner entsteht Si_2Cl_6 aus $SiCl_4$ im *Zn*-Lichtbogen. Bei Gegenwart von Sauerstoff entstehen auch Hexachlordisiloxan, Si_2Cl_6O, und Spuren noch weniger flüchtiger Chloride (vgl. A. STOCK, A. BRANDT und H. FISCHER, *B.* **58**, 643 [1925]).

Kieselfluorwasserstoffsäure s. Bd. V, 411.

Siliciumnitrid, Si_2N_3 bzw. Si_3N_4, entsteht nach WEISS und ENGELHARDT (*Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 90 [1910]) durch Erhitzen von Silicium im Stickstoffstrom auf 1300—1400°. Nach TOFANI (Four Electrique **1913**, 339) soll Ferrosilicium bei 1000—1500° leicht Stickstoff aufnehmen. Das Siliciumnitrid ist außerordentlich beständig und wird bei 800° von Wasserdampf nur wenig angegriffen. Nach den Angaben der *D. R. P.* 236342, 236892 und 241510 soll beim Kochen mit 20%iger Natronlauge oder beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck der Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten werden. Zur Darstellung von Siliciumnitrid erhitzt man nach dem *A. P.* 1415280 eine Siliciumsauerstoffverbindung, die ein Metalloxyd und ein Metall der *Fe*-Gruppe enthält, in Abwesenheit von Kohle, aber in Gegenwart von Methan und Stickstoff. Das aus abgeschreckten Aluminiumschmelzen gewonnene Silicium reagiert mit N_2 viel rascher und vollständiger als krystallisiertes. Es entsteht Si_3N_4. Bei der Überführung in Nitrid werden bei 1100—1200° nur ganz geringe Mengen Stickstoff gebunden. Bei 1450° wird das Silicium bereits in 10′ in grauweißes Nitrid übergeführt. Nach dem *D. R. P.* 419211 von E. FRIEDERICH erfolgt die Überführung von schwer aufschließbaren Nitriden, wie Si_3N_4, in eine leichter aufschließbare Form oder Verbindung dadurch, daß sie mit den Oxyden oder anderen Verbindungen der Erdalkalien oder ähnlich wirkenden Stoffen nach der Herstellung in einem zweiten Arbeitsgange geglüht werden.

Siliciumnitrid ist neuerdings zur Herstellung von Cyaniden und Cyanamiden gemäß *A. P.* 1506289 vorgeschlagen, was aber technisch wenig aussichtsreich erscheint.

Siliciumoxyde. Das Silicium liefert mit Sauerstoff verschiedene Oxydationsstufen. Das Siliciumoxyd, SiO, ist nicht im reinen Zustande hergestellt, dagegen das Leucon, $SiO \cdot H_2O$, und das wasserhaltige Suboxyd, das Silicon, $Si_2O \cdot H_2O$, beide ohne Interesse. Außerordentlich wichtig dagegen ist das sauerstoffreichste Oxyd, das Siliciumdioxyd, das im wasserfreien Zustande sehr beständig ist, keine Hydrate von bestimmter Zusammensetzung, wohl aber wasserfreie und wasserhaltige Salze der Kieselsäure bildet.

Siliciumoxyd, SiO, soll nach dem *D. R. P.* 189333 von H. N. POTTER entstehen, wenn man Siliciumdioxyd mit einer zur vollständigen Reduktion unzureichenden Menge Kohle im elektri-

schen Ofen destilliert, oder indem man die Reduktion mittels Siliciumcarbids vornimmt. Ob dem braun gefärbten Reaktionsprodukt tatsächlich obige Formel zukommt oder ob ein Gemenge von *Si* und SiO_2 vorliegt, ist noch unentschieden. Das Monoxyd kommt unter der Bezeichnung Monox anscheinend in Amerika als Farbkörper für Ölfarben in den Handel (*D. R. P.* 182 082). Auch soll es zur Herstellung von Schleif- und Poliermitteln dienen (s. auch *Chemische Ind.* **1916**, 327). Nach R. FLUSIN *Ind. chimique* **9**, 391) wird es bei der Temperatur des elektrischen Ofens, etwa 1800°, durch Reduktion von SiO_2 mit *Si*, *C* oder *SiC* gebildet nach der Gleichung: $SiO_2 + Si = 2\,SiO$ oder $SiO_2 + C = SiO + CO$ oder $SiO_2 + SiC = SiO + Si + CO$. Es bildet braune Dämpfe, die in einem inerten Gase schnell kondensiert werden müssen zu einem braunrötlichen Pulver, weil sonst Zersetzung eintritt: $2\,SiO = SiO_2 + Si$. Das Pulver hat das *spez. Gew.* 2,24 und ist löslich in *NaOH* und *KOH* unter Bildung von *H* und Alkalisilicat. *HF* zersetzt es; mit Bleiglätte oder einem Peroxyd gemischt und entzündet, verbrennt es lebhaft unter Wärmeabgabe. *SiO* ist ein gutes Wärmeschutz- und elektrisches Isolierungsmittel.

Siliciumdioxyd, Kieselsäure SiO_2, ist weitaus die wichtigste Siliciumverbindung, bildet den Hauptbestandteil der Erdrinde und kommt in einer großen Zahl verschiedener Modifikationen vor, die in wasserfreie und wasserhaltige Kieselsäure gegliedert werden können.

a) Unter den Formen der wasserfreien Kieselsäure unterscheidet man 3 Hauptgruppen:

1. Krystallisierte Kieselsäure von hohem *spez. Gew.* Hierher gehört der Quarz vom *spez. Gew.* 2,65 als die wichtigste Modifikation. Er zählt zu den am längsten bekannten krystallisierten Verbindungen und findet sich in großen Mengen im Urgestein in Krystallen von mehreren Millimetern Kantenlänge. Die reinsten Varietäten führen den Namen Bergkrystall, von dem Krystalle von 50 *cm* Durchmesser und Aggregate von 1000 *kg* Gewicht aufgefunden worden sind. Er bildet hexagonale Prismen, die in einer 6seitigen Pyramide enden und meist zwillingsartig verwachsen sind. Die Quarzkrystalle sind oft gefärbt; zu erwähnen sind der violette Amethyst, der schwachbraune Rauchquarz, dessen Farbe oft der Gegenwart organischer Substanzen zugeschrieben wird, was aber kaum zutreffen dürfte. Bemerkenswert sind ferner der gelblichgrüne brasilianische Quarz, der sog. grüne Topas, und der gelbe Citrin. Erhitzt man Amethyst auf 500°, so wird er gelb und geht in den künstlichen Citrin über, der unter dem Einfluß von Radiumstrahlen wieder violett wird. Auch erhitzter Rauchtopas wird durch Radiumstrahlen wieder braun gefärbt. Diese gefärbten Quarze finden als Halbedelsteine Verwendung. Zu ihnen sind noch zu zählen das Tigerauge, ein in dünnen Lagen abwechselnd goldgelb und dunkelbraun seidenartig glänzender, feinfaseriger Quarz, und das dunkelblau schimmernde Falkenauge. Das Katzenauge ist von parallelen Asbestfasern oder von hohlen Röhrchen durchzogen, die der in der Richtung der Faser verlaufenden, rundlich geschliffenen Oberfläche einen eigentümlichen Lichtschein verleihen. Der dichte Quarz besteht aus kleinen, innig verwachsenen Krystallen (Quarzitfelsen); er ist oft durch organische Beimengungen oder Spuren von Titan rot gefärbt (Rosenquarz) oder von Eisenglimmer durchsetzt (Aventurin). Zu den kleinkrystallinischen Abarten gehört der Chalcedon, *spez. Gew.* 2,56, der durch Eisenverbindungen rot gefärbte Karneol, der durch Nickelverbindungen grün gefärbte Chrysopras. Die Chalcedone sind undurchsichtig, bilden kompakte Massen von muscheligem Bruch; ihre krystallinische Struktur läßt sich nur in dünnen Schichten unter dem Mikroskop erkennen. Sie sind meist unrein, enthalten kleine Mengen Wasser. Zu ihnen gehören der Feuerstein, der als Baustein sehr geschätzte Mühlsteinquarz und der Achat. Letzterer ist oft lebhaft braun, gelb, rot gefärbt, findet sich in Idar und Oberstein und wird zu industriellen Erzeugnissen, wie Reibschalen, Zapfenlagern für Kompasse, kunstgewerblichen Gegenständen verarbeitet. Erhitzt man die gelben oder grauen Achate, so wandelt sich das darin enthaltene Eisenoxydhydrat in Eisenoxyd um, und man erhält die roten Karneole. Durch Behandeln mit Salzsäure werden die Achate gelb gefärbt. Durch Erwärmen mit Wasser und Honig und darauffolgendes Behandeln mit *konz.* Schwefelsäure lassen sich die Achate schön schwarz färben, wobei die Säure den in die Poren ein-

gedrungenen Honig verkohlt (LUNGE, Die Halbedelsteine aus der Familie der Quarze. Kreuznach 1868). Eine Abart des Achates ist der Onyx, in dem weiße und schwarze Lagen abwechseln, sowie der Jaspis, der durch Eisen intensiv gelb, rot, grün oder braun gefärbt ist.

2. Krystallisierte Kieselsäure von niedrigem *spez. Gew.* Hierher gehören der Tridymit vom *spez. Gew.* 2,28, der in sehr kleinen Blättchen sich in allen vulkanischen Gesteinen vorfindet, und der Christobalit, ein beim Erhitzen von Quarz entstehendes Umwandlungsprodukt. Die Umwandlungstemperatur von Chalcedon in Christobalit liegt dicht unter 1430° (J. T. ROBSON, Journ. Amer. Ceram. Soc. 5, 670 [1922]).

3. Amorphe Kieselsäure. Hierher gehören das glasige Siliciumdioxyd, das man durch Schmelzen einer beliebigen anderen Modifikation erhält (vgl. Quarzglas, Bd. **VIII**, 582), sowie das geglühte Kieselsäureanhydrid, das bei der Entwässerung der wasserhaltigen Kieselsäure als sehr leichtes Pulver entsteht und über dessen Natur man nichts weiß.

b) Wasserhaltige Kieselsäure. Die Kieselsäure bildet zum Unterschiede von den anderen Säuren keine definierten Hydrate, sondern das Verhältnis von H_2O und SiO_2 hängt von äußeren Bedingungen, wie Feuchtigkeit der Luft und Temperatur, ab. Die Hydrate sind nicht krystallisiert, sondern bilden gelatinöse oder klumpige Massen und sind ohne Einwirkung auf polarisiertes Licht, zum Unterschied von dem Bergkrystall. Die wasserhaltige Kieselsäure gibt kolloidale Lösungen (vgl. Kolloide, Bd. **VII**, 708). Zur Erklärung dieses Verhaltens der Kieselsäurehydrate wird angenommen, daß diese durch Vereinigung einer bestimmten Zahl von Molekülen einer Orthokieselsäure (H_4SiO_4) bzw. Metakieselsäure (H_2SiO_3) unter Austritt eines oder mehrerer Moleküle Wasser entstanden sind, wodurch die Polykieselsäuren ($xSiO_2 \cdot yH_2O$) als Zwischenglieder hervorgehen, als deren Derivate die natürlichen Silicate aufzufassen sind (vgl. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie III, 2, 331). Jedoch sind diese „Hydrate" sehr labile Verbindungen und geben, ohne daß sich ein fester, bestimmter Übergangspunkt von einem Hydrat in das andere feststellen läßt, so leicht Wasser ab, daß die Ansicht von LE CHATELIER (s. Literatur) wohl zutrifft, wonach nur das Anhydrid der Kieselsäure eine beständige Existenzform darstellt.

Die wasserhaltige Kieselsäure kommt in der Natur in verschiedenen Varietäten vor, u. zw. sind zu erwähnen der Opal, der Kieselsinter oder Geyserit, der Schwimmkiesel und die Infusorienerde.

Der Opal bildet traubige oder nierenförmige Stücke von lebhafter Farbe, die mit der Einfallsrichtung des Lichtes wechselt. Sein Wassergehalt beträgt 5–12%, seine Härte 5,5–6,5, sein *spez. Gew.* 1,9–2,3. Beim Erhitzen verliert er Wasser und bekommt Risse; mit *konz.* Schwefelsäure erwärmt, werden manche Sorten schwarz. Er findet als Halbedelstein Verwendung. Der Hydrophan ist sehr poröser, trüber Opal, der 1,6% Tonerde enthält und dessen Poren sich unter Wasser vollsaugen, wodurch der Stein durchscheinend wird. Der gemeine Opal (Milchopal, Halbopal, Jaspopal, Holzopal) wird auf Luxusgegenstände verarbeitet.

Der Schwimmkiesel enthält 95% Kieselsäure, 5% Wasser und 0,5% Tonerde, ist noch poröser als Hydrophan und schwimmt so lange auf Wasser, bis er vollgesogen ist.

Der Kieselsinter enthält 87,7% Kieselsäure, 10,4% Wasser, 0,82% Alkali, 0,4% Kalk und 0,71% Eisenoxyd; er scheidet sich aus dem Wasser heißer Quellen (z. B. auf Island) aus.

Technisch wichtig ist die Infusorienerde, auch Kieselgur genannt, die aus den Kieselpanzern von Diatomeen besteht, die sich auf dem Boden ehemaliger Seen abgesetzt haben. Sie enthält 81–88% Kieselsäure, 10–11% Wasser, 2–6,6% basische Oxyde (Kalk, Magnesia, Tonerde, Eisenoxyd, Alkali) und hie und da bis 1,3% bituminöse Substanzen, Diatomeenfett. Dieses bewirkt, daß einige Kieselgurarten direkt entzündet werden können. Das größte Vorkommen in Deutschland (1 *km* Breite auf 3 *km* Länge) findet sich in der Lüneburger Heide. Frankreich hat wichtige Lager in der Auvergne (Rondonit). Die mächtigsten Lager haben Australien und die Vereinigten Staaten. Die grubenfrische Kieselgur wird an der Luft getrocknet bzw. vorher geschlämmt. Das Brennen erfolgt in Haufen, u. zw. benutzt man Stücke oder

preßt Steine. Für die Güte spielt das Raumgewicht eine Rolle. Von roher Gur sollen 200–300 *kg*, von geschlämmter 135–150 *kg* 1 m^3 einnehmen.

Die Kieselgur besitzt besonders im geglühten Zustande eine große Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeiten, u. zw. sollen die Sorten, die aus länglichen Diatomeenschalen bestehen, die größte Porosität zeigen. Sie absorbieren ungefähr das 5fache ihres Eigengewichtes an Flüssigkeiten; infolgedessen verwendet man sie zum Aufsaugen von Nitroglycerin (s. Dynamit, Bd. **IV**, 98), von Chromsäure (s. Heratol, Bd. **I**, 153), von Alkohol (s. Lithosprit, Bd. **VI**, 121), von Acetylen-Aceton (s. Dissousgas, Bd. **I**, 155), als Verpackungsmaterial. Kieselgur dient ferner zur Herstellung von Isoliermaterialien (Bd. **VI**, 273) für Kälte-, Wärme- und Schallschutz, zur Herstellung von Kunststeinen und Wasserglas, als Poliermittel (Tripel) für Metalle, Stein, Glas u. s. w., zur Herstellung von Filtersteinen (Gurocelmasse der HANSA-CEMENT- UND FILTERWERKE, Haiger), für Metallputzmittel (Bd. **VII**, 508), zur Herstellung von Wagenfett und Kitten (Bd. **VI**, 554), für Kontaktmassen (Bd. **VI**, 769).

Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften des Quarzes sind unter Quarzglas (Bd. **VIII**, 582) beschrieben. Die verschiedenen Formen des natürlichen und künstlich hergestellten Siliciumdioxyds unterscheiden sich, abgesehen von der mehr oder weniger leichten Angreifbarkeit durch Flußsäure und wässerige Alkalien, nicht wesentlich voneinander. Es ist ebenso wie die wasserhaltige Kieselsäure nach LE CHATELIER in Wasser vollständig unlöslich und bildet mit Alkalien Salze, auf die unter Silicate näher eingegangen wird. Von Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, wird Siliciumdioxyd nicht verändert, durch Flußsäure dagegen in Siliciumfluorid bzw. Kieselfluorwasserstoffsäure (s. Bd. **VI**, 544) übergeführt. Durch Reduktionsmittel wird es nur schwierig angegriffen (vgl. Silicium, Bd. **IX**, 483). Beim Erhitzen mit Kohle im elektrischen Ofen entsteht Silicium bzw. Siliciumcarbid (s. Bd. **IX**, 485); nimmt man die Einwirkung bei Gegenwart von Metallen vor, so entstehen Silicide (Bd. **IX**, 504). Chlor wirkt bei Gegenwart von Kohle ein unter Bildung von Siliciumtetrachlorid (s. S. 504).

Gewinnung. Quarz in Form von Bergkrystall besteht aus reinem Siliciumdioxyd. Aber auch weißer Quarzsand enthält über 99% SiO_2 und kann durch Behandeln mit Salzsäure von Spuren von Eisenoxyd und Calciumcarbonat befreit werden. Wasserhaltige Kieselsäure wird in Form von Solen und Gelen künstlich hergestellt.

a) Kieselsäuresole. Kolloide Kieselsäure gehört zu der Gruppe kolloider Oxyde, deren Eigenschaften sich innerhalb gewisser, meistens sehr weiter Grenzen ändern lassen, und stellt ein irresolubles Kolloid dar. Nach GRAHAM wird das Hydrosol der Kieselsäure durch Zersetzen von Wasserglas mit Salzsäure und darauffolgende Dialyse erhalten; die zunächst krystalloid gelöste Kieselsäure verwandelt sich ziemlich rasch in kolloide Kieselsäure, die im Dialysator als Hydrosol zurückbleibt. Kieselsäuresol läßt sich nach *D. R. P.* 283 886 und *D. R. P.* 482 177 durch Elektrodialyse von Wasserglas darstellen. Eine Kombination besteht darin, daß das nach GRAHAM erhaltene Hydrosol der Elektrodialyse unterworfen wird. Je nach seiner Vorgeschichte läßt sich das 0,25–2,8%ige Kieselsäuresol durch Eindampfen konzentrieren und ist dann entweder außerordentlich unbeständig oder sehr beständig und gelatiniert entsprechend spontan oder unter dem Einfluß bestimmter Zusätze.

Die Einwirkung von Basen und Salzen auf Kieselsäuresole ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Der Einfluß von Säuren ist verhältnismäßig wenig untersucht. C. LASKIN (*Kolloid-Ztschr.* **45**, 130 [1928]) erwähnt, daß Schwefelsäure und Salzsäure 0,25–0,53%ige Kieseläuresole koagulieren, die nach GRAHAM und mit nachfolgender Elektrodialyse dargestellt waren. K. WOLF und M. PRAETORIUS (*Kolloid-Ztschr.* **52**, 103 [1930]) untersuchten die Gallertbildung hochprozentiger Kieselsäuresole (bis zu 25% SiO_2) durch verschiedene Stoffe, insbesondere Säuren. Die nach *D. R. P.* 482 177 erhaltene 2–3%ige kolloide Lösung wurde eingedampft; es wurden beständige Sole bis zu 28% SiO_2 erhalten. Die in diesen Lösungen enthaltene Kieselsäure ist polydispers; sie wandert teilweise bei der gewöhnlichen Dialyse gegen Wasser durch Pergamentpapier. Wahrscheinlich ist auch ein kleiner Teil,

wenigstens bei den frischen Solen, molekular dispers. Es zeigte sich, daß die gelatinierende Wirkung bei Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure fast gleich ist, wenn mit gleichen Konzentrationen gearbeitet wird. Posphorsäure hat eine etwas geringere Wirkung. Eine Vergrößerung der Gelatinierungsgeschwindigkeit tritt mit steigender Temperatur ein. Die Wirkung organischer Säuren nimmt in der Reihenfolge ab: Citronensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Phenol. Eine koagulierende Wirkung bei Sättigung mit SO_2, H_2S, CO_2, Cl wurde nicht beobachtet. Die Erscheinung der Sensibilisation, wie sie bei der Koagulierung des SiO_2-Sols durch Salze auftritt, wurde bei der Koagulierung durch Säuren nicht beobachtet. Durch kleine Mengen Alkali sensibilisierte SiO_2-Sole verhalten sich bei der Gallertbildung durch Schwefelsäure nicht anders als ohne diese Vorbehandlung. Auch Zusätze kleiner Mengen *Al*-, *Mg*-, *Fe*-Salze scheinen ohne erhebliche Wirkung zu sein. Durch Rohrzucker, Glucose, Milchzucker, Tragant, Gummi arabicum, Stärkelösung, Agar-Agar entstehen nur zähe Flüssigkeiten, niemals Gallerten. Bemerkenswert ist, daß ein 25%iges SiO_2-Sol sich in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol mischen läßt und sehr stabile Alkosole bildet. Bei der Säurekoagulation werden Dehydratation und Ionenwirkungen wahrscheinlich durch Polymerisationserscheinungen überlagert. Nach WO. PAULI und E. VALKO (*Ztschr. physikal. Chem.* **121**, 161) ergibt sich für die Teilchengröße bei den GRAHAM-Solen $6 \cdot 10^{-7}$ *cm*, bei den GRIMAUX-Solen (durch Kochen von Kieselsäuremethylester mit Wasser hergestellte SiO_2-Sole) $13 \cdot 10^{-7}$ *cm*. Die GRIMAUX-Sole sind im Gegensatz zu den GRAHAM-Solen nach der Elektrodiffusion stark opalescierend. Durch Verseifung von Kieselsäuremethylester bei Gegenwart von *HCl* lassen sich Sole herstellen, die den GRAHAM-Solen ähnlich sind. Die aus der Verschiebung der Grenzfläche berechnete elektrische Wanderungsgeschwindigkeit ist eine Funktion des überschichteten Elektrolyten. Die Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden SiO_2 bei 25° ist in den GRAHAM-Solen etwa $20 \cdot 10^{-5}$ *cm*/Sek., in den GRIMAUX-Solen $10 \cdot 10^{-5}$ *cm*/Sek. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird durch Zusatz von *KCl* und $BaCl_2$ zum Sol herabgesetzt, durch Zusatz von $NaHCO_3$ erhöht. Die Stabilität wird durch den Salzzusatz nicht merklich verändert. Die durch Elektrodialyse gereinigten GRIMAUX-Sole gelatinieren nach einigen Wochen, können aber durch Schütteln wieder verflüssigt werden.

Das durch Einwirkung von Säure auf Wasserglaslösungen gebildete Kieselsäuresol hat je nach den gewählten Versuchsbedingungen eine kürzere oder längere Lebensdauer und geht schließlich in eine Gallerte über, die sich in Wasser nicht mehr auflöst. Beim Entwässern dieser Gallerte entstehen weitere irreversible Zustandsänderungen; sie schrumpft auf ein kleines Volumen ein. Es entsteht eine glasartige Kieselsäure, die als Kieselsäuregel oder Silicagel bekannt, von W. PATRICK und der SILICAGEL CORP. zuerst im großen hergestellt wurde und als Adsorptionsmittel, als Träger für Katalysatoren u. s. w. technisch besonderes Interesse beansprucht. Nur über den Solzustand gewonnene Kieselsäuregele kommen praktisch für die technische Anwendbarkeit des Geles in Betracht. In diesem Zusammenhange hat daher heute die Herstellung von Kieselsäuresolen erhöhte Bedeutung.

b) Kieselsäuregel, Silicagel. Unter Gelen (s. auch Bd. **VI**, 713) werden aus einer festen und einer flüssigen Phase bestehende kolloiddisperse Gebilde verstanden, die, obwohl sie sehr flüssigkeitsreich sein können, Form und Zusammenhalt, also elastische Eigenschaften besitzen. Auf Grund der Annahme mehrerer Phasen lassen sich die in diesen Gebilden beobachteten Adsorptionsvorgänge, Alterserscheinungen u. s. w. gut verstehen. Zu den Gelen, deren Bau weitgehend aufgeklärt ist, gehören die Gallerten der Gelatine und des Agars und verschiedene Kieselsäuregele, z. B. das aus Natriumwasserglas und Salzsäure hergestellte Gel, das man vor wie nach dem Gelatinieren durch Dialyse reinigen kann, und einige natürlich vorkommende Kieselsäuregele, das Mineral Hydrophan und der aus dem Pflanzenreich stammende Tabaschir. Letzterer bildet sich aus einer im Bambusrohr enthaltenen kieselsäurehaltigen Flüssigkeit, die beim Trocknen erst gallertartig und schließlich fest wird. Die beim Eintrocknen entstehenden sehr flüssigkeitsarmen, aber in sich zusammenhängenden Gele werden als Xerogele bezeichnet; sie lassen sich, wie beispielsweise die trockene Kieselsäuregallerte, leicht mit anderen Flüssigkeiten als Wasser, z. B. Alkohol, Benzol, durchtränken.

BÜTSCHLI untersuchte natürliche wie künstliche Kieselsäuregele unter dem Mikroskop. Das trockene wie das völlig mit Flüssigkeit erfüllte Gel ist durchscheinend, unter dem Mikroskop optisch leer. Beim Tränken eines trockenen Kieselsäuregels wie beim Austrocknen eines getränkten Gels beobachtet man einen Umschlag: das ursprünglich durchscheinende Gel wird undurchsichtig, kreideweiß, und erst beim völligen Durchtränken bzw. bei weitgehender Trockenheit wieder durchscheinend. Im Gebiete des Umschlags sieht man einen zarten, wabigen Feinbau. BÜTSCHLI nahm an, daß dieser Feinbau dem Gel selbst zuzuschreiben ist; es hätte dann Hohlräume von 1—1,5 μ Durchmesser. ZSIGMONDY wies in seiner ultramikroskopischen Untersuchung der Kieselsäuregele zum ersten Male nach, daß die BÜTSCHLIsche Auffassung der Gele, die ihnen eine gröbere, mikroskopisch auflösbare

Struktur zuschreibt, nicht allgemein zutreffen kann. Bei vielen, wenn nicht den meisten, ist die Zerteilung ultramikroskopisch, u. zw. ist auch bei ihnen wie bei den Solen die Flüssigkeit das Dispersionsmittel. Der Bau ist demnach weit feiner, als ihn BÜTSCHLI angenommen hat. Das Auftreten des stärkeren TYNDALL-Kegels und der Fülle von Submikronen beim Umschlag entspricht zwar dem „Wabenbau", aber er kommt nicht dem Gel als solchem zu, sondern beim Verdampfen der Flüssigkeit während des Eintrocknens bildet sich eine Fülle feinster Gasbläschen, die ein größeres zusammenhängendes Netz ultramikroskopischer Kanälchen füllen. Aus den Versuchen von BACHMANN folgt der körnige Bau der Gele: keine Wabenwände, die ultramikroskopische Flüssigkeitströpfchen umgeben, sondern eine Fülle von Amikronen oder Submikronen, die in der Flüssigkeit als Dispersionsmittel verteilt sind. Daher lassen sich die Gele verhältnismäßig rasch von Flüssigkeiten durchtränken.

Man unterscheidet nichtelastische und elastische Gele. Als Typus des nichtelastischen kann das Kieselsäuregel gelten. Frisch aus dem Sol entstanden, hat es ein Volumen, das beim Eintrocknen abnimmt; diese Abnahme erreicht bald eine Grenze, von der ab Luft an Stelle der Flüssigkeit die Hohlräume des Gels erfüllt. Es tritt der bereits erwähnte Umschlag ein. Dieses Volumen bleibt praktisch erhalten, bis das Gel völlig ausgetrocknet ist. Nimmt es dann von neuem Flüssigkeit auf, so füllen sich nur die Hohlräume an, ohne daß eine Volumenzunahme des Gels eintritt. Ein wichtiger Unterschied zwischen elastischen und nichtelastischen Gelen besteht darin, daß letztere jede beliebige Flüssigkeit aufnehmen, vorausgesetzt, daß sie das Gel benetzt. Deshalb ließen sich bei Kieselsäuregelen die Dampfdruckisothermen für so verschiedene Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol, Benzol, bestimmen. Bei den nichtquellenden Gelen, wie denen der Kieselsäure, erfahren die Micellen irreversible Veränderungen, durch die sie immer starrer und weniger hydrophil werden. Sie nehmen Wasser beim Wiederwässern nur insofern auf, als sich die Capillarräume füllen, ohne daß die gröber und starrer gewordenen Micellen selbst wieder aufgeteilt werden. ZSIGMONDY suchte ferner die Weite der Gelporen aus dem Dampfdruck des mit einer Flüssigkeit getränkten Gels zu bestimmen, von der Annahme ausgehend, daß die große Erniedrigung des Dampfdruckes, die die Flüssigkeit im Gel erfährt, von der stark konkaven Form der Flüssigkeitsmenisken in den engen Capillaren herrührt. Nach W. PATRICK (Dissertation, Göttingen 1914) folgt die Adsorption von Kohlensäure und Schwefeldioxyd durch trockene Kieselsäuregele durchaus den Regeln der Adsorption, während die Aufnahme von Ammoniak nicht völlig einer Adsorption entspricht; die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung deutet auf eine Adsorption. Bei der Adsorption macht sich der feincapillare Bau bemerkbar. Nur solche gelöste Stoffe, deren Moleküle klein genug sind, um in alle Capillaren einzudringen, werden das Gel gleichmäßig durchsetzen und gemäß der äußeren wie inneren Gesamtgrenzfläche adsorbiert werden.

Technische Herstellung von Kieselsäuregelen. Die Herstellung von Kieselsäuregel erfolgt durch Fällen von Wasserglaslösung mittels Mineralsäuren und nachfolgendes Auswaschen und Trocknen des Fällungsproduktes. So einfach diese Herstellungsmethode erscheint, sie führt praktisch sehr häufig zu technischen Schwierigkeiten. Alle stärkeren Säuren treiben in wässerigen Lösungen die Kieselsäure aus ihren Salzen aus und scheiden sie in amorpher Form ab, u. zw. entweder als sofort ausfallenden krümeligen, weißen Niederschlag oder nach einiger Zeit als durchsichtige Gallerte, die einen Teil oder die ganze Masse der Lösung erfüllt. Es kommen alle Übergänge zwischen beiden Formen vor. Die erstgenannte tritt vorzugsweise in verdünnten Lösungen auf und bildet sich in der Hitze rascher als in der Kälte. Nach MYLIUS und GROSCHUFF ist die beim Übersättigen von Wasserglaslösungen mit Säure freiwerdende Kieselsäure zunächst krystalloid, erst allmählich wird sie kolloid und ruft dabei die Gallertbildung hervor. Der Punkt größter Ausflockungsgeschwindigkeit der Kieselsäure liegt bei schwach alkalischer Reaktion. Säure- wie Alkalizusatz verzögern die Ausflockung, stärkerer Säurezusatz beschleunigt wieder. Bemerkenswert sind die Erscheinungen beim Mischen mäßig verdünnter Wasserglas- und Säurelösungen. Beim Eingießen der Säure in Wasserglaslösungen tritt sofort der weiße, krümelige Niederschlag auf, beim Eingießen des Wasserglases in die überschüssige Säure bildet sich erst nach Stunden eine Gallerte; fährt man aber mit dem Zusatz bis zur Neutralisation fort, so erstarrt die Masse auf einmal.

Um ein Kieselsäuregel von gleichbleibender Beschaffenheit herzustellen, bedarf es genauer Angaben über Konzentration der anzuwendenden Lösungen, Reihenfolge und Tempo der Zusätze, Geschwindigkeit des Rührens, Temperatur, Mengenverhältnisse. Eine laufende Kontrolle der Ausgangsmaterialien ist erforderlich, um Betriebsstörungen zu vermeiden. Das Auswaschen der Kieselsäuregallerte ist umständlich und zeitraubend, da meistens in kürzester Zeit die Filterporen großenteils undurchlässig werden. Nach neueren Erfahrungen läßt sich die gefällte Gallerte in wenigen Stunden auf jeden gewünschten Entsalzungsgrad auswaschen.

In dem Maße, wie die technische Anwendung des Kieselsäuregels zunimmt, werden auch höhere Anforderungen an dessen Herstellung gestellt werden. Diesbezüglich kommen besondere Formgebung, Körnung, Druckfestigkeit in Frage. Namentlich kommt es auf die Ausbildung des Capillarnetzes an. Je nach den Herstellungsbedingungen entstehen verschiedenporige Kieselsäuregele. Der weitere Ausbau dieser Herstellungstechnik muß darauf gerichtet sein, alle diejenigen Bedingungen festzustellen, die von Fall zu Fall die Erzeugung einer bestimmten Porigkeit gestatten. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß auf diese Weise die Möglichkeit besteht, innerhalb bestimmter Grenzen die adsorptiven Eigenschaften des Gels den praktischen Anforderungen durch entsprechende Fabrikationsänderungen anzupassen. Diese Arbeitsmethode ist charakteristisch für die deutsche Kieselsäuregelfabrikation, während die von der SILICA GEL CORP. benutzte Methode auf die Herstellung eines Standardgels gerichtet ist, dem sich die Anforderungen der Praxis anpassen sollen. Ein abschließendes Urteil läßt sich diesbezüglich heute noch nicht bilden.

Die modernen Herstellungsverfahren von Kieselsäuregel sind aus den Forschungsarbeiten von GRAHAM, VAN BEMMELEN, ZSIGMONDY u. a. hervorgegangen. Nachdem W. PATRICK und seine Mitarbeiter den Weg gezeigt hatten, wie man die Ergebnisse theoretischer Studien über das Verhalten von Kieselsäuregelen zur Lösung technischer Probleme anwenden kann, waren die ersten Ansätze für eine Adsorptionstechnik unter Anwendung von Kieselsäuregelen vorhanden. Die bisher bekannten Verfahren zur Gelherstellung lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1. solche, die mit einem starken Säureüberschuß arbeiten, 2. solche, bei denen in der Nähe des Neutralpunktes die Fällung erfolgt. Hier spielt demnach die p_H-Ionenkonzentration während der Fällung eine Rolle. Ob diese ausschlaggebend ist für die erzielte Porengröße, für die Strukturausbildung und damit zusammenhängend für das transparente oder milchige Aussehen des Gels, ist fraglich, weil das Zustandekommen der Gelstruktur nicht plötzlich erfolgt und außerdem von vielen anderen Einflüssen abhängt. Für letztere Auffassung sprechen viele Beobachtungen beim Trocknen der Gallerte. Andererseits haben Angaben, wie beispielsweise Fällung aus einem Solzustand bei niederer Temperatur, Trocknung bei 75—110°, Trocknung bei über 600°, rasche Trocknung, langsame Trocknung, Auspressen des Wassers, nicht die besondere Bedeutung hinsichtlich der Strukturausbildung, die ihnen aus anderen Gründen zugeschrieben werden. Bei allen Verfahren, bei denen die Gallertbildung über das Sol erfolgt, ist erforderlich, daß das Sol in absehbarer, nicht zu langer Zeit erstarrt. Eine ziemliche Beständigkeit des Sols, d. h. eine geringere Gelatinierungsgeschwindigkeit, wird durch Säureüberschuß bedingt. Die praktische Durchführung des Arbeitens mit einem hohen oder ganz bestimmten Säureüberschuß ist nicht einfach. Ein stark sauer gefälltes Gel ist entsprechend sorgfältiger auszuwaschen, da auch schon ein kleiner Säuregehalt die adsorptiven Eigenschaften des Gels beeinträchtigt. Erfahrungsgemäß ist die Adsorption abhängig von der inneren Oberfläche des Gels, die wiederum von der Gelstruktur abhängt. Das Gefüge darf nicht zu dicht sein; es kommt also praktisch auf das Schüttgewicht des Gels an. Je kleiner das Schüttgewicht, um so besser ist nach STAUBER das Raffinationsvermögen gegenüber Mineralölen bei gleicher Korngröße. Die Höhe des Schüttgewichts ist von der Darstellungsweise, insbesondere der Trocknung der Gallerte abhängig. Es ist möglich, daß die Art und Temperatur der Trocknung einen Einfluß auf die Gelstruktur ausüben. Je nach der Trockenzeit wird ein und dieselbe Masse grobporig, von niederem *spez. Gew.* bzw. Schüttgewicht und milchig, oder feinporig, von höherem *spez. Gew.* und mehr transparent. Man wird annehmen müssen, daß es nicht die Trocknung allein ist, die hier ihren Einfluß ausübt, sondern auch die p_H-Ionenkonzentration. Wahrscheinlich werden sich beide Wirkungen überlagern. Hat die Trocknung überhaupt einen Einfluß auf die dichtere oder losere Struktur des Gels, so ist das

wahrscheinlich nur in der ersten Stufe des Trockenprozesses der Fall. Nachstehend werden die wichtigsten in den *D. R. P.* niedergelegten Verfahren angegeben.

Nach *D. R. P.* 348 769 von J. MICHAEL & Co. werden die letzten Spuren des Alkalis aus der durch Fällen von Wasserglaslösungen mit einer Säure erhaltenen amorphen Kieselsäure in der Weise entfernt, daß das gefällte, mit Wasser oder Säuren ausgewaschene Produkt mit einem Metallsalz, insbesondere einem Salz der alkalischen Erden, des Magnesiums oder Aluminiums behandelt und nochmals ausgewaschen wird. Nach dem *D. R. P.* 374 209 von J. MICHAEL & Co. läßt sich die gefällte Kieselsäure in ein feinpulveriges, hochvoluminöses Produkt überführen, indem die gallertartige Kieselsäure in noch feuchtem Zustande in Kugelmühlen vermahlen, dann getrocknet und z. B. mit 1% NH_4Cl versetzt wird. Gemäß *D. R. P.* 427 998 der *I. G.* wird die aus Alkalisilicatlösungen mit Säure erhaltene Kieselsäuregallerte unter hohem Druck entwässert. Die Gallerte zerfällt in eine weiße, pulverige Masse, die bei genügend lange einwirkendem Druck in ein festes opalartiges Produkt übergeht. Bei Anwendung von 350 *Atm.* kann man 95% des Wassers aus der Gallerte herauspressen. Das Preßgut läßt sich leichter als die Gallerte auswaschen und wird dann bei allmählich steigender Temperatur bei 200° getrocknet. Eine Abänderung dieses Verfahrens nach *D. R. P.* 428 041 der *I. G.* besteht darin, daß das nach dem Abpressen erhaltene halbfeuchte Produkt einer mechanischen Behandlung durch Mahlen, Kneten, Stoßen u. s. w. unterworfen und hierauf allmählich getrocknet und in einem beliebigen Stadium gewaschen wird. Nach dem *D. R. P.* 466 439, *Zus. P.* zu *D. R. P.* 428 041, wird die Kieselsäuregallerte vor dem Abpressen ausgewaschen und dann einer mechanischen Behandlung unterworfen; gegebenenfalls geht der nachfolgenden Trocknung eine Formung oder ein Pressen und Körnen voraus. Je nachdem die Wasserstoffionenkonzentration der Masse vor beendeter Schrumpfung größer oder kleiner als $pH = 7$ ist, erhält man weit- oder engporige Produkte, von denen sich vorzugsweise die ersteren zur Formung von Füllkörpern, Filterkörpern eignen, die besonders zur Raffination von Ölen, Kohlenwasserstoffen verwendbar sind. Je nach dem Grade der beim Mahlen oder der sonstigen mechanischen Behandlung erfolgenden Homogenisierung können auch Produkte von niedrigem Schüttgewicht erhalten werden, die außer den engen oder weiten aktiven (ultra- und amikroskopischen) Poren noch größere, im allgemeinen inaktive Hohlräume enthalten, die jedoch ein gutes Adsorptionsvermögen für Dämpfe aus an Dampf weitgehend gesättigten Gas-Dampf-Gemischen besitzen. Eine weitere Abänderung besteht darin, daß man nach *D. R. P.* 469 653, *Zus. P.* zu *D. R. P.* 428 041, von einer auf dem Wege über ein homogenes Sol erhaltenen Kieselsäuregallerte ausgeht und diese ohne vorhergehendes Abpressen der Flüssigkeit mechanisch behandelt und gegebenenfalls vor der nachfolgenden Trocknung einer Formung unterwirft. Eine bis auf 90% Wassergehalt entwässerte Kieselsäuregallerte wird nach dem *D. R. P.* 402 519 von F. HERMANN G. M. B. H. erhalten. Diese läßt sich leicht formen, d. h. in Form annähernd regelmäßiger Körper bringen, und wird hierauf getrocknet. Wird der Gallerte mehr als 10% Wasser entzogen, so zerbröckelt das getrocknete Produkt. Nach dem *D. R. P.* 432 418 von K. WOLF und M. PRAETORIUS wird eine 75–95% Wasser enthaltende Kieselsäuregallerte mit 1–2% einer 1–10%igen kolloiden Kieselsäurelösung durchknetet und geformt und bei 110–180° getrocknet. Verwendet man an Stelle der 10%igen kolloiden Kieselsäurelösung eine solche von 1–5%, so muß das Tempo der Trocknung verlangsamt werden, um auch in diesem Falle ein brauchbares Produkt zu erhalten. Die erforderliche Kieselsäurelösung kann man unter Anwendung eines Autoklaven selbst herstellen. Wird in letzterem eine Kieselsäuregallerte allmählich auf höhere Temperatur gebracht, so löst sich ein Teil der Kieselsäure in dem Hydratwasser kolloidal auf. Durch Versuche läßt sich ermitteln, wie lange man erhitzen muß, um die erforderliche Menge kolloider Kieselsäurelösung herzustellen. Dann entleert man den Autoklaven, formt die Masse und trocknet sie bei 110–180°. Die Adsorption aus der flüssigen Phase geht bei weitporigen Gelen schneller vonstatten, da die Flüssigkeit rascher in die Poren einzudringen vermag. Man gelangt nach dem *D. R. P.* 444 914 der *I. G.* zu weitporigen Gelen, wenn man einer auf beliebige Weise, zweckmäßig auf dem Weg über das Sol erzeugten Kieselsäuregallerte vor oder während der Trocknung, jedoch vor beendeter Schrumpfung, durch Zugabe eines oder mehrerer Elektrolyte eine Wasserstoffionenkonzentration erteilt, die zwischen $pH = 7$ und $pH = 10$ liegt. Will man harte, grobkörnige, weitporige Gele erhalten, so geht man zweckmäßig von Gallerten aus, die aus einem schwach alkalischen, besser aber einem neutralen oder schwach sauren Sol, das in 1 *l* mindestens 50 *g*, besser aber 120 *g* und mehr Kieselsäure enthält, erhalten wurden. Salze, die die Gallerte infolge ihrer Herstellung enthält, werden zweckmäßig durch Auswaschen entfernt. Die Zuführung des Elektrolyten zur Erzielung des erforderlichen Wasserstoffionengehaltes geschieht am besten durch den Waschprozeß selbst. Nach dem *D. R. P.* 456 406 der *I. G.* sollen die bekannten Herstellungsverfahren für aktive Kieselsäure den Nachteil haben, daß das Sol verhältnismäßig wenig freie Kieselsäure enthält. Man geht daher aus von gelösten oder festen Silicaten oder anderen zersetzbaren Siliciumverbindungen und setzt diese Stoffe unter solchen Konzentrationsverhältnissen den Zersetzungsmitteln zu, daß ein nicht alkalisch reagierendes Sol mit mindestens 9 *g* SiO_2 auf 100 cm^3 der Gesamtflüssigkeit entsteht, worauf das Sol, wie üblich, zu festem Gel verarbeitet wird. Die hergestellten Sole liefern eine durch hohes Schüttgewicht, große Härte und Feinporigkeit ausgezeichnete aktive Kieselsäure, welche der aus niedrigprozentigen Kieselsäuresolen erhaltenen mindestens gleichwertig ist. Die Herstellung hochprozentiger Kieselsäuresole wird mit wachsendem SiO_2-Gehalt schwieriger, da leicht schon während der Herstellung völlige oder teilweise Koagulation stattfindet. Dies läßt sich dadurch verhindern, daß bei tiefer Umsetzungstemperatur gearbeitet wird, wodurch die Adsorptionsfähigkeit der fertigen Masse in vielen Fällen noch erhöht wird. Nach dem *D. R. P.* 463 227 der *I. G.* erfolgt das Umstimmen der adsorptiven Eigenschaften von Kieselsäuregelen dadurch, daß man die sauer gefällten Kieselsäuregallerten nachträglich mit Lösungen alkalisch wirkender Mittel behandelt, wobei man von einer Zerkleinerung der Gallerte durch Mahlen absieht, und das Alkali entfernt. Man erhält auf diese Weise eine Entfärbungskieselsäure, die zum Reinigen und Entfärben organischer Flüssigkeiten dienen kann. Die Behandlung

mit alkalisch wirkenden Mitteln kann sowohl vor als auch nach dem Auswaschen der Gallerte erfolgen. Man kann auch die Gallerte vor oder nach der Behandlung mit alkalischen Mitteln teilweise entwässern durch Auspressen oder Eintrocknen. Nach den Angaben des *D. R. P.* 467 464 der *I. G.* erfolgt das Aktivieren von Kieselsäure durch Trocknen von Kieselsäuregel in 2 Stufen derart, daß man bis zur Verfestigung des Gelgerüstes vorgetrocknetes Gel im Drehofen trocknet. Versucht man die durch Säuren und Salze verunreinigte Gallerte zuerst unter Erwärmen allmählich zu trocknen und nach dem Trocknen zu reinigen, so geht die Reinigung zwar sehr schnell vor sich, aber die Adsorptionswirkung ist bedeutend verringert; das Gel zerfällt außerdem schon während des Trocknens, noch mehr aber beim Waschen. Nach *D. R. P.* 469 470 der *I. G.* gelangt man zu widerstandsfähigen, harten Gelen, wenn man die unreine Gallerte bei mäßiger Temperatur, gegebenenfalls im Luftstrom oder Vakuum, nur so weit vortrocknet, bis sie zu einer festen, aber noch elastischen halbtrockenen Masse zusammengeschrumpft ist, die bei Wasserzusatz nicht zerspringt. In diesem Zustand läßt sich das Gel, ohne zu zerfallen, leicht auswaschen und wird dann, wie üblich, durch allmähliches Erhitzen in aktive Kieselsäure übergeführt. Man erhält ein grobkörniges Material. Durch Umsetzung von Alkalisilicaten mit Säure soll nach *D. R. P.* 477 101 der *I. G.* eine stark adsorbierende Kieselsäure dadurch erhalten werden, daß man den Herstellungsvorgang in 2 Arbeitsstufen zerlegt, indem ein noch alkalisch reagierendes Gel ausgefällt wird, das, in dünner Schicht ausgegossen oder zweckmäßig nach Zerkleinern im zweiten Arbeitsgang, eine Nachbehandlung mit gasförmiger schwefliger Säure oder Kohlensäure erfährt. Ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von feinkörnigem Kieselsäuregel nach *D. R. P.* 478 312 von K. WOLF und M. PRAETORIUS besteht darin, daß man Wasserglas von relativ hoher Konzentration und Säure, beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure, zusammen mit kolloider Kieselsäurelösung so aufeinander einwirken läßt, daß das fest werdende Reaktionsgemisch gleichzeitig durch Walzen eine Pressung erleidet. Man gibt zu diesem Zwecke Wasserglas zusammen mit Säure und kolloider Kieselsäurelösung auf einen Walzenstuhl und läßt die Mischung der Komponenten dadurch zustande kommen, daß die Säure kontinuierlich innerhalb eines Strahles von Wasserglas zur Reaktion gelangt und die Reaktion durch die Einwirkung der Walzen zu Ende geführt wird. Die Teilchengröße des Endproduktes läßt sich durch einen verschiedenen Abstand der Walzen voneinder regeln. Nach dem *D. R. P.* 482 176 der SILICA GEL CORP. wird eine starkporige, adsorbierende Masse dadurch erhalten, daß bei einer Temperatur von etwa 35–80° unter starkem Rühren etwa gleiche Raumteile einer 10%igen Salzsäure oder einer dieser entsprechenden Wasserstoffionenkonzentration einer anderen Säure und eine Natriumsilicatlösung vom *spez. Gew.* 1,1–1,3 zu einem Hydrosol gemischt werden, das insbesondere bei einem *spez. Gew.* des Wasserglases von etwa 1,185 und einer Acidität der Mischung von etwa 0,5 *n.* in etwa 3–5 h zum Hydrogel erstarrt, welches gewaschen, in einem Luftstrom zunächst bei etwa 75–120° im wesentlichen entwässert und sodann durch Erhitzen auf 300–400° oder im Vakuum oberhalb 75° fertiggetrocknet wird. Das Endprodukt stellt eine harte, durchscheinende, glasähnliche Substanz dar mit zahlreichen ultramikroskopischen Poren. Sie ist schütt- und druckfest, so daß beim Durchleiten von Gasen oder Flüssigkeiten ein Zerkrümeln oder Verschlammen nicht stattfindet. Hochvoluminöse Kieselsäure wird nach dem *D. R. P.* 486 951 der CHEMISCHEN WERKE VORM. H. E. ALBERT aus Alkalisilicatlösungen in der Weise erhalten, daß Fluorverbindungen in alkalischer Lösung, vornehmlich freies Ammoniak enthaltende Lösungen von Ammoniumfluorid, verwendet werden. Die gefällte Kieselsäure fällt nicht gelatinös aus, setzt sich nach wenigen Minuten klar ab und läßt sich leicht filtrieren und auswaschen. Sie enthält nur die im Alkalisilicat als Verunreinigung enthaltenen Metalle und Metalloide. Nach dem *D. R. P.* 490 246 der *I. G.* kommt der langsamen Trocknung und niederen Trockentemperatur nicht die entscheidende Bedeutung zu, wie man bisher glaubte. Eine hochaktive, feinporige Kieselsäure von hoher Adsorptionskraft kann auch bei relativ rascher Durchführung des Schrumpfungsprozesses unter Benutzung von Temperaturen oberhalb 120° erzielt werden, falls in den Kieselsäuregallerten vor dem Trocknen möglichst wenig Wasser bzw. Mutterlauge vorhanden ist. Man kann in diesem Falle bei Temperaturen von 160 oder 200° oder darüber rasch trocknen. Die beim Trocknen zur Erzielung feiner Poren notwendige Mindest- bzw. noch statthafte Höchsttemperatur steigt im allgemeinen mit wachsender Konzentration der Gallerte bzw. des Sols an, wobei ein Gehalt von 50 *g* SiO_2/*l* Sol zur Erzielung hinreichend feiner Poren schon genügen kann. Die Gallerte soll zwecks Erzielung sehr engporiger Produkte nicht zu lange ausgewaschen werden, da bei Abwesenheit geringer Mengen von Verunreinigungen, wie Säuren u. s. w., relativ weitporige Produkte entstehen. Die Herstellung hochvoluminöser Kieselsäure nach *D. R. P.* 491 388 von K. LINDNER erfolgt in der Weise, daß Alkalisilicate in Gegenwart eines aus Fluorverbindungen gewonnenen Kieselsäureschlammes als Substrat durch anorganische oder organische Säuren zersetzt werden und der entstandene Schlamm in bekannter Weise gewaschen, getrocknet und gemahlen wird. Die erhaltenen Kieselsäureschlämme lassen sich gut auswaschen. Die erhaltenen Produkte enthalten 30–50% Wasserglaskieselsäure in hochvoluminöser Form.

Verwendung. *a)* Kieselsäuresol. Es findet für pharmazeutische Zwecke Verwendung. SCHULZ und KOBERT (Tuberculosis **1918**, 149) wiesen auf die kolloide Kieselsäure als Heilmittel hin. Nach KAHLE (*Münch. med. Wchschr.* **1914**, Nr. 14) ist das Pankreas der Aufbewahrungs- und Aufspeicherungsort für die Kieselsäure, die zum Aufbau menschlicher und tierischer Organismen erforderlich ist. Bezüglich Beeinflussung tuberkulöser Lungenprozesse durch Kieselsäure vgl. ROTH, Therapie d. Gegenw. **1921**, Nr. 10; KÜHN, Med. Klinik **1922**, Nr. 1. Nach dem *D. R. P.* 373 110 von *Boehringer* und R. SCHWARZ erfolgt die Darstellung reiner, hochdisperser Kieselsäurelösungen durch Umsetzung von SiO_2 oder anderen *Si*-Verbindungen

mit wässerigem Ammoniak und nachträgliche Entziehung des Ammoniaks durch Verflüchtigung, indem die Lösungen zwecks Abscheidung grobdisperser Anteile einer Ultrafiltration oder Dialyse unterworfen werden. Das Präparat kommt unter dem Namen Siliquid für therapeutische Zwecke in den Handel. Für technische Zwecke dient das Kieselsäuresol zur Imprägnierung von Hölzern und Geweben. Nach *D. R. P.* 514414 von R. WILLSTÄTTER, K. LOBINGER und H. KRAUT wird einfach bzw. niedrigmolekular gelöste Kieselsäure aus Alkalisilicatlösungen mit Säuren oder aus Siliciumhalogeniden mit Basen dadurch hergestellt, daß die Reaktionsgemische auf ein p_H zwischen 1,5–3,5 gebracht werden. Das Diffusionsvermögen dieser einfachen molekulargelösten Kieselsäure, das sie von den Kieselsäuresolen unterscheidet, bedingt ihre praktische Anwendung zum Imprägnieren. Bei der Herstellung von Trockenfüllungen für elektrische Sammler, nach *D. R. P.* 515694 von K. WOLF, gelangen kolloide Kieselsäurelösungen zur Anwendung.

b) Kieselsäuregel. Die technische Anwendung des Kieselsäuregels beruht auf seinem großen Adsorptionsvermögen; es nimmt etwa 40% seines Eigengewichts an Wasser auf. Es hat eine innere Oberfläche von etwa 450 m^2/g. Aus seinen ausgesprochen selektiven Eigenschaften, insbesondere der starken Affinität zu Wasser, ergeben sich von vornherein technische Vorteile und zugleich entsprechende Einschränkungen der Anwendungsmöglichkeiten. Andererseits läßt sich das erschöpfte Adsorptionsvermögen des Gels jederzeit auf einfache Weise regenerieren, so daß das Gel wieder von neuem zur Adsorption benutzt werden kann. Dieser Regenerierungsvorgang ist nicht beliebig oft wiederholbar, sondern hat seine natürlichen Grenzen in Alterserscheinungen und den damit verknüpften Materialermüdungen. Wird nur Wasserdampf adsorbiert, so tritt eine merkliche Abnahme der Regenerierungsfähigkeit erst nach Jahren ein. Im allgemeinen werden Flüssigkeiten mit hohem *Kp* stärker adsorbiert als solche mit niedrigem *Kp*. Es liegt im Wesen des Adsorptionsvorganges, daß das Maximum der Adsorption bei niedriger Temperatur liegt. Die Adsorptionskraft ist eine Funktion des *Kp* der zu adsorbierenden Flüssigkeit, des Partialdruckes des Flüssigkeitsdampfes und der Temperatur, bei der der Adsorptionsvorgang stattfindet. Die Regeneration des Gels erfolgt durch Erhitzen auf etwa 300–360°. War es beispielsweise mit Wasser gesättigt, so verliert es bei der vorgenannten Temperatur fast alles Wasser und kann nun wieder etwa 36% seines Eigengewichts an Wasser aufnehmen. Analoges gilt für alle anderen Flüssigkeitsdämpfe, die zwischen 30–150° sieden. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich auch niedriger siedende Flüssigkeiten adsorbieren. Von den vielen Anwendungsmöglichkeiten seien folgende genannt: Die Verwendung des Gels für die Gewinnung und Reinigung von Gasen, für die Rückgewinnung organischer Lösungsmittel aus Gemischen mit Luft, wie in der Kautschukindustrie (Bd. **VI**, 506, 510), bei der Herstellung der Filme (Bd. **V**, 351) und Kunstseide (Bd. **VII**, 51), die unter Wiedergewinnung von Lösungsmitteln eingehender besprochen wird; ferner für die Gewinnung von Butan aus Erdgas (Bd. **IV**, 489), von Benzol und Toluol aus Koksofengas, Alkohol aus Gärungsabgasen, schwefliger Säure aus Röstgasen. Ferner kann man damit Hochofengebläsewind trocknen (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 64), den Feuchtigkeitsgehalt der Luft regeln. Das Gel findet Verwendung zum Raffinieren von Flüssigkeiten, wie Benzin, Petroleum, Transformatorenöl (Bd. **IV**, 569), pflanzlichen Ölen, Fischölen; zu katalytischen Zwecken, insbesondere als Träger bei der Herstellung von SO_3, wobei pro 1 *t* H_2SO_4 etwa nur $^1/_5$ der sonst anzuwendenden *Pt*-Menge erforderlich ist. Über die Verwendung in der Kälteindustrie s. Bd. **VI**, 410. Hingewiesen sei noch auf die Verwendung des Gels für pharmazeutische Zwecke.

Untersuchung. Wir stehen heute mitten in der Entwicklung einer Adsorptionstechnik. Aktive Kohle, Kieselsäuregel und Bleicherden streiten um den Vorrang. Als Begleiterscheinung von übertriebenen Reklame- und Tendenzberichten herrscht begreiflicherweise eine unverkennbare Verwirrung in den beteiligten Kreisen. Allgemeine Regeln lassen sich ebensowenig für die Herstellung wie für

die Prüfung von Adsorbenzien geben. So verschieden die Herstellungsverfahren sind, so verschieden verhalten sich auch die erzielten Produkte. Eine Universalmethode, eine Wertbestimmung beispielsweise des Kieselsäuregels für die verschiedenen Anwendungsgebiete gibt es nicht. Immerhin läßt der Verlauf der Dampfdruckisothermen Rückschlüsse auf die spezielle Eignung eines Adsorbens für bestimmte Zwecke zu. Die Dampfdruckisothermen oder Sorptions- bzw. Desorptionskurven lassen sich nach BACHMANN (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 600) in kurzer Zeit darstellen. BACHMANN zeigte an derartigen Kurven für Kieselsäuregel, daß es für die Wahl eines Adsorbens nicht gleichgültig ist, in welchem Konzentrationsgebiet es angewendet werden soll. Handelt es sich beispielsweise um die Trocknung eines Gebläsewindes, so ist es nicht gleichgültig für die Auswahl des Gels, welchen Wassergehalt der Gebläsewind aufweist. Nicht nur die feinsten Capillaren beteiligen sich an dem Sorptionsvorgange, sondern auch die gröberen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt hoch ist. An Hand der Diagramme ergibt sich, daß die Sorptionskurven verschiedenporiger Gele sich überschneiden, so daß ein Gel das andere an Aufnahmefähigkeit überholt. Es zeigt sich ferner, daß ein sehr feinporiges Gel in Gebieten niederen Dampfdruckes eine höhere Kapazität aufweist als grobporige Gele derselben Substanz, während in Gebieten hohen Dampfdruckes das feinporige Gel sich früher erschöpft, also unwirtschaftlicher ist als Gele, die neben feinen Poren noch gröbere enthalten.

Literatur: R. ZSIGMONDY, Untersuchung der Struktur des Kieselsäuregels. *Ztschr. anorgan. Chem.* **1911**, 356. – W. A. PATRICK, Dissertation. Göttingen 1914. – WO. OSTWALD, Die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation, besonders der Suspensoide. *Kolloid-Ztschr.* **1920**, 28. – L. Y. DAVIDHEISER und W. A. PATRICK, Die Adsorption von Ammoniak durch Kieselsäuregel. *Journ. Amer. chem. Soc.* **1922**, 1. – E. BERL und W. URBAN, Über das Verhalten verschiedener Kieselsäuren. *Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 57. – P. PASCAL, Magnetische Analyse der Silicate und der Kieselsäuren. *Compt. rend. Acad. Sciences* **1923**, 814. – R. B. SOSMAN, Eine Theorie über die Struktur und Polymorphie der Kieselsäure. Journ. Franklin Inst. **1923**, 741. – G. TAMMANN, Zur Konstitutionsfrage der Silicate. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **1923**, 301. – W. GRUNDMANN, Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften des Kieselsäuresols. *Kolloidchem. Beih.* **1924**, 197. – R. KOETSCHAU, Kieselsäure-Gel als Adsorptionsmittel unter besonderer Berücksichtigung der Petroleumraffination. *Chem.-Ztg.* **1924**, 497. – R. LORENZ und E. BERGHEIMER, Über eine empfindliche Probe zum Nachweis von Kieselsäure. *Ztschr. anorgan allg. Chem.* **1924**, 95. – MATA PRASAD, Tönende Eigenschaften von Gelen. *Kolloid-Ztschr.* **1924**, 279. – R. SCHWARZ und F. STÖWENER, Über Alterungserscheinungen an Kieselsäuregelen. *Kolloidchem. Beih.* **1924**, 171. – E. C. WILLIAMS, Kieselsäure-Gel als technisches Adsorptionsmittel. *Journ. Soc. chem. Ind.* **1924**, 97. – H. N. HOLMES und J. A. ANDERSON, Eine neue Art von Kieselsäuregel. *Ind. engin. Chem.* **1925**, 280. – H. R. KRUYT und I. POSTMA, Das Kieselsäuresol. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1925**, 765. – W. A. PATRICK und L. H. OPDYCKE, Die Adsorption von Dämpfen durch Silicagel nach einer dynamischen Methode. *Journ. physical Chem.* **1925**, 601. – W. A. PATRICK und E. H. BARCLAY, Das Verhalten von Silicagel gegenüber einigen Alkalien und Salzen in wässeriger Lösung. *Journ. physical Chem.* **1924**, 1400. – R. SCHWARZ und E. MENNER, Zur Kenntnis der Kieselsäure. *B.* **1925**, 73. – H. FREUNDLICH und H. COHN, Über die Eigenschaften alkalischer Kieselsäuresole. *Kolloid-Ztschr.* **1926**, 28. – M. GRUHL, Über Silicagel. *Metall u. Erz* **1926**, 383. – H. N. HOLMES, R. W. SULLIVAN und N. W. METCALF, Vergrößerung des inneren Volumens von Silicagelen durch feuchte Hitzebehandlung. *Ind. engin. Chem.* **1926**, 386. – R. KOETSCHAU, Über neuere Fortschritte der Adsorptionstechnik. *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 210. – R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER, Zur Kenntnis der Kieselsäure. *B.* **1926**, 2462. – K. WOLF, Über Silica-Gel. *Metall u. Erz* **1926**, 473. – A. J. C. DE WAAL, Silica-Gel, *Chem. Weekbl.* **1927**, 274. – A. FODOR und A. REIFENBERG, Über die Darstellung von Metalloxyd-Kieselsäuresolen aus geglühtem Metalloxyd und Kieselsäurehydrosol. *Kolloid-Ztschr.* **1927**, 18. – S. GLIXELLI und J. WIERTELAK, Das elektrokinetische Potential des Kieselsäuregels. *Kolloid-Ztschr.* **1927**, 85. – A. MAGNUS und W. KÄLBERER, Über Adsorption; Messungen an Kieselsäure. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **1927**, 357. – O. RUFF und P. MAUTNER, Die aktiven Formen der Kieselsäure (das Silicagel) und deren Adsorptionsvermögen. *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 428. – H. WOLTER, Herstellung und Eigenschaften von Porenkieseln. *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1113. – ST. BIRUTOWITSCH, Adsorption von Farbstoffen aus wässerigen Lösungen an Kohlen, Silicagelen und Erden. *Kolloid-Ztschr.* **1928**, 239. – P. GRIGORJEW, Die Theorie der Herstellung von Silicagel mittels wasserlöslicher Metallsalze. *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1372. – H. G. GRIMM und H. WOLFF, Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische durch Kieselgel. *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 98. – I. TRAUBE und ST. BIRUTOWITSCH, Über die Adsorption von Dämpfen durch Kohlen und Silicagele. *Kolloid-Ztschr.* **1928**, 233. – K. WOLF und M. PRAETORIUS, Kieselsäuregel und Silicagel. *Metallbörse* **1928**, 2245. – M. KRÖGER und K. FISCHER, Die elastischen Eigenschaften saurer und alkalischer Kieselsäuregallerten und ihr innerer Aufbau. *Kolloid-Ztschr.* **1929**, 10. – F. B. KRULL, Silica-Gel und seine technische Anwendung. BORSIG-Ztg. **1929**, 24. – A. OKATOW, Kolloide Kieselsäure und ihre Adsorptionsfähigkeit. *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 707. – K. WOLF und M. PRAETORIUS, Kieselsäuregel und Silicagel. *Metallbörse* **1929**, 341. – E. BOSZHARDT und W. WILDI, Entfärbung und Entschwefelung von Mineralöl mit Silica-Gel und Bleicherden. *Metallbörse* **1930**, 2022. – B. NEUMANN, Über die Entwässerung der Kieselsäure durch Glühen. *Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 882. – K. WOLF und M. PRAETORIUS, Fortschritte auf dem Gebiete der Kieselsäuregeltechnik. Metallbörse **1930**, 2301. – K. WOLF und M. PRAETORIUS, Über Gallertbildung bei Kieselsäuresolen durch Säuren. *Kolloid-Ztschr.* **1930**, 103.

Buchliteratur. H. LE CHATELIER, Kieselsäure und Silicate, übersetzt von H. FINKELSTEIN. Leipzig **1920**. – F. EPHRAIM, Anorganische Chemie. Dresden und Leipzig **1923**, – O. KAUSCH, Das Kieselsäuregel und die Bleicherden. Berlin **1927**. – H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. 4. Aufl., Leipzig **1930**.

Silicate ist die Bezeichnung für die Salze der Kieselsäure, die in ihrer einfachsten Art der Formel $MeO \cdot SiO_2$ oder $2\,MeO \cdot SiO_2$ entsprechen. Das Verhältnis

zwischen Basen- und Säuresauerstoff ist wie 1:2 oder 2:2, und es gibt eine Anzahl einfacher Silicate der Alkalien und Erdalkalien, die diesen Formeln entsprechen. Jedoch ändern sich die Proportionen bei den Silicaten der Sesquioxyde. Man kennt ausgezeichnet krystallisierte Aluminiumsilicate mit abweichendem Verhältnis, wie z. B. den Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, bei dem das Sauerstoffverhältnis zwischen Kieselsäure und Tonerde gleich 2:3 ist, und den Kaolinit, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, mit dem Verhältnis 4:3. Endlich gibt es auch Silicate, die nebeneinander Monoxyde und Sesquioxyde enthalten und nicht etwa als Doppelsalze nach Art der Alaune aufgefaßt werden können. Die Formel des Orthoklas, $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6\,SiO_2$, läßt sich z. B. nicht in die bekannten einfachen Silicate $K_2O \cdot SiO_2$ und $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ zerlegen.

VERNADSKY hat nun die Ansicht geäußert, daß die Silicate der Sesquioxyde als Salze der komplexen Aluminokieselsäuren zu betrachten wären, von denen jede mit mehreren Wertigkeiten auftreten kann:

Aluminomonokieselsäure, $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; Aluminodikieselsäuren $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O$; Aluminotrikieselsäuren, $Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O$; Aluminotetrakieselsäure, $Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$; Aluminohexakieselsäuren, $Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot 9\,H_2O$.

Zu den wichtigen Aluminohexakieselsäuren gehören z. B. Alkalifeldspate (1basische Salze), $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6\,SiO_2$, ferner Smaragd (3basische Salze), $Al_2O_3 \cdot 3\,BeO \cdot 6\,SiO_2$.

Auf die von TSCHERMAK in seinem Lehrbuch vorgeschlagene Einteilung in Anhydrosilicate mit Olivin-, Pyroxen-, Leucit-, Wernerit-, Feldspat-, Andalusit-, Granat-, Epidotgruppe und die Hydrosilicate mit den Zeolithen, der Galmei-, Nontronit-, Serpentin-, Chlorit-, Glimmer- und Tongruppe kann nur verwiesen werden.

GROTH faßt die Silicate als Derivate nachstehender Kieselsäuren auf: Orthokieselsäure $Si(HO)_4$; Metakieselsäure $O = Si(OH)_2$; Kieselsäureanhydrid $O = Si = O$; Diorthokieselsäure $Si(OH)_3\text{-}O\text{-}Si(OH)_3$; Dimetakieselsäure $(OH)SiO\text{-}O\text{-}SiO(OH)$; Trikieselsäure $O : Si(OH)\text{-}O\text{-}Si(OH)_2\text{-}O\text{-}Si\text{-}(OH)$: O u. s. w.

Aus den einfachen Hydraten und dem Kieselsäureanhydrid lassen sich eine unendliche Menge Säuren konstruieren und die Formeln aller nur denkbaren Metallsilicate in Einklang bringen; jedoch sind derartige Strukturformeln ziemlich wertlos, da wir ja nicht in der Lage sind, die Molekulargewichte derartiger Verbindungen zu kontrollieren. Das gleiche Urteil ist über die Hexit- und Pentit-Theorie von W. und D. ASCH (s. Literatur) auszusprechen, die aus Kieselsäure und Tonerde symmetrische, den aromatischen Verbindungen ähnliche Gebilde aus Sechsecken aufbauen.

Von JACOB (*Helv. chim. Acta* **3**, 669 [1920]) ist der Versuch einer auch für den Chemiker annehmbaren Systematik gemacht. JACOB unterscheidet Silicate, d. s. Verbindungen, in denen Silicium die Rolle des Zentralatoms in einem Komplex spielt, und Silicatosalze, das sind Verbindungen, in denen Kieselsäure als Neutralteil im Komplex auftritt. Dazu kommen dann noch Verbindungen, in denen ein Siliciumatom den Kern bildet, andere sich in Neutralteilen befinden. Auf die für die verschiedenen Silicate aufgestellte Koordinationsformel kann nur verwiesen werden.

Während die meisten Säuren nur eine ziemlich beschränkte Zahl von Salzen bilden, deren Zusammensetzung bestimmten, einfachen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, ist, wie aus obigem hervorgeht, die Anzahl der Silicate fast unbegrenzt, und ihre Formeln sind meist derartig kompliziert, daß ein einfaches Verhältnis zwischen Säure und Base kaum mehr zu erkennen ist. Das in vielen Silicaten enthaltene Wasser spielt nicht nur die Rolle von Krystall- oder Adsorptionswasser, da es erst bei sehr hoher Temperatur ausgetrieben werden kann. Andere Silicate, vor allem die Zeolithe, geben einen Teil ihres Wassergehalts schon bei recht mäßigem Trocknen ab und nehmen ihn dann beim Aufbewahren in feuchter Luft wieder auf. Auch hier handelt es sich nicht um Krystallwasser, da es keine bestimmte Dissoziationstension zeigt, sondern vielleicht um Wasser, wie es das Kieselsäuregel auf dem umkehrbaren Kurventeil nach VAN BEMMELEN besitzt.

Von Säuren werden die Silicate in sehr verschiedener Weise angegriffen. Einige werden von Salzsäure schnell und in der Kälte zerlegt, wobei ein Teil der Kieselsäure als Gallerte ausgeschieden wird. Andere werden schwerer, aber in gleicher Weise angegriffen; wieder andere sind fast völlig widerstandsfähig. Nach genügend feiner Pulverung kann jedes Silicat durch Salzsäure zersetzt werden. Je positiver das im Silicat enthaltene Metall ist, um so besser gelingt im allgemeinen die Zersetzung; Alkalisilicate werden sehr leicht, Erdkalisilicate nicht schwer, Aluminium- und Eisensilicate am schwersten angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt besser als Salzsäure, weil sie bei höherer Temperatur zur Anwendung kommen kann. Flußsäure schließt jedes Silicat unter Bildung von SiF_4 auf.

Die Silicate sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. Sie kommen teils natürlich vor und bilden in Form zahlreicher Mineralien ($^3/_4$ aller Mineralien bestehen aus Silicaten) die Bausteine der Erdoberfläche, teils werden sie künstlich hergestellt, wie das Glas, der Mörtel und die Zemente, die keramischen Erzeugnisse (s. Tonwaren), teils bilden sie Nebenprodukte bei metallurgischen Prozessen, wie z. B. die Schlacken. Die Silicate haben wie die Kieselsäure selbst die Eigenschaft, beim Erkalten ihrer Schmelzen leicht den glasigen, d. h. amorphfesten Zustand beizubehalten; jedoch hängt dies von der Natur der Base ab und hie und da auch von der Art des Abkühlens. Natriumsilicat, Na_2SiO_3, krystallisiert leicht beim langsamen Abkühlen; kühlt man die Schmelze rasch ab, so wird sie glasig. Das gleiche gilt für Barium- und Calciumsilicat, während Bleisilicat überhaupt nicht krystallisiert erhalten werden kann. Glasig erstarrende Schmelzen erhält man fast stets aus Gemischen verschiedener Silicate.

Nachstehend sollen nur die technisch wichtigen Silicate besprochen werden.

Aluminiumsilicate. Diese zerfallen in 2 Hauptgruppen, nämlich wasserfreie und wasserhaltige Silicate, von denen die letzteren wegen ihres überaus häufigen Vorkommens in der Natur und ihrer technischen Anwendung weitaus die wichtigsten sind:

a) Wasserfreie Alumiumsilicate. Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, schmilzt gegen 1850°. Er bildet sich durch Zerfall des Kaolins bei 1300—1500°, läßt sich künstlich aus Kieselsäure und Tonerde durch Erhitzen auf 1600° herstellen und findet sich im Porzellan (s. Tonwaren). Allotrope Modifikationen sind Andalusit und Disthen, die durch Erhitzen in Sillimanit übergehen. Ersetzt man im Sillimanit ein Sauerstoffatom durch Fluor, so erhält man den als Edelstein geschätzten Topas, $Al_2O_2Fl_2 \cdot SiO_2$.

b) Wasserhaltige Aluminiumsilicate. Zu den Aluminodisilicaten gehört der Kaolinit, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, der nach seiner Lagerstätte als Halloysit, Kaolin und Ton vorkommt, von denen besonders die beiden letzteren für die keramischen Erzeugnisse von besonderer Bedeutung sind. Der Kaolin verdankt seine Entstehung einer unter noch unbekannten Einflüssen vor sich gehenden Zersetzung des Feldspates, die vielleicht durch folgende hypothetische Gleichung ausgedrückt werden kann: $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6\,SiO_2 + 2\,H_2O = K_2O \cdot 4\,SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, wobei dann das wasserlösliche Kaliumsilicat ausgelaugt wird. Über Vorkommen, Zusammensetzung s. Tonwaren, ebenda auch über Verwendung in der Porzellanindustrie. Vgl. aber auch Bd. **VI**, 434, wo andere Anwendungsarten erwähnt sind, sowie Bd. **I**, 312, wo die Umwandlung von Kaolin bzw. Ton in Aluminiumsulfat beschrieben ist.

Der Ton ist weitaus verbreiteter in der Natur als der Kaolin, aber meist auch viel unreiner. Über seine Entstehungsweise ist nichts bekannt. Vorkommen, Analyse, Verwendung u. s. w. s. Tonwaren. Über Bolus s. Bd. **II**, 539.

Von den Aluminotrikieselsäuren leitet sich der Natrolith, $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, ab, der hie und da zur Herstellung von Alaun diente; ferner ist der kompliziert zusammengesetzte Lepidolith zu erwähnen, der auf 1 *Mol.* Tonerde 1 *Mol.* Lithion enthält und zur Gewinnung von Lithiumsalzen (Bd. **VII**, 371) herangezogen werden kann. Einordnen in diese Reihe lassen sich auch der zu den Glimmern (s. Bd. **V**, 783) zählende Muscovit sowie die Granate, $Al_2O_3 \cdot 3\,CaO \cdot 3\,SiO_2$, die als Halbedelsteine zu Schmucksachen Verwendung finden.

Von der Aluminotetrakieselsäure leitet sich der Leucit, $4\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$, ab, der sich in vulkanischen Laven findet, zur Herstellung von Alaun (Bd. **I**, 267) und wegen seines Kaligehaltes als Düngemittel (Bd. **VI**, 371) vorgeschlagen ist (s. Bd. **I**, 290).

Von den Aluminohexakieselsäuren leiten sich einbasische und dreibasische Salze ab. Zu den ersteren gehören die beiden Feldspate Orthoklas, $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6\,SiO_2$, und Albit, $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6\,SiO_2$, von denen der kalihaltige Orthoklas für

Düngezwecke empfohlen wurde. Beide sind weit verbreitet in den alten krystallinischen Gesteinen Granit, Porphyr und Gneis.

Zu erwähnen sind ferner die wasserhaltigen Silicate dieser Gruppe, die Zeolithe, die neuerdings auch künstlich hergestellt und unter der Bezeichnung Permutite (s. Bd. **VIII**, 324) zur Reinigung von Wasser benutzt werden.

Bleisilicate s. Bd. **II**, 527.

Calciumsilicate haben im Gegensatze zu den entsprechenden Bariumverbindungen Interesse, da sie bei einer Reihe von technischen Produkten (Zement, Schlacken) eine wichtige Rolle spielen. Über die vorkommenden Calciumsilicate s. Bd. **III**, 55. Das Monocalciumsilicat $CaO \cdot SiO_2$ findet sich als Wollastonit und in gewissen sauren Hochofenschlacken. Über Silicierungsgrad der Schlacken s. Bd. **II**, 434.

Das Dicalciumsilicat, $2\,CaO \cdot SiO_2$, entsteht nach LE CHATELIER durch Erhitzen der Komponenten auf 1600° und bildet eine harte Masse, die sehr rasch zu Pulver zerfällt, eine Eigenschaft, die an kalkreichen Hochofenschlacken ebenfalls beobachtet wird und auf Dimorphie zurückzuführen ist.

Das Tricalciumsilicat, $3\,CaO \cdot SiO_2$, dessen Existenz als chemische Verbindung nicht sichergestellt ist und das auch als feste Lösung von Calciumoxyd in Dicalciumsilicat aufgefaßt wird, bildet einen Bestandteil des Portlandzements (Bd. **VII**, 680).

Kaliumsilicat kommt als Kaliwasserglas in festen glasartigen Stücken oder in Lösung (30–33° *Bé*) in den Handel. Es wird leicht von Wasser aufgenommen. Mit wenig Wasser quillt es zu einer gallertartigen Masse auf, die in 2–3 Tagen steinhart wird. Die Lösung wird von CO_2 unter Abscheidung von Siliciumdioxyd zersetzt.

Zur Darstellung schmilzt man 45 Tl. Quarzsand, 30 Tl. Pottasche und 25 Tl. Kohle zusammen oder erhitzt feinen Sand mit einem Kaliumsalz im Autoklaven 6–8^h auf 400–600° (E. NATHO, *D. R. P.* 257826). In staubförmige, leicht lösliche Form bringt man die Substanz, wenn man ihre zähflüssige Lösung bei hoher Temperatur zerstäubt und mit kalter, trockener Luft in Berührung bringt.

Kaliumsilicat dient zum Tränken von Sandsteinen, zur Herstellung von Kunststeinen, zum „Füllen" von Seife, als Appretur, als Beschwerungsmittel für Seide, als Beize in Färberei und Zeugdruck, zum Imprägnieren von Holz und Stoffen gegen Feuersgefahr und Fäulnis und schließlich als Farbenbindemittel für künstlerische Zwecke (Stereochromie von N. v. FUCHS und SCHLOTTHAUER); doch haben die berühmten, von W. v. KAULBACH in dieser Manier gemalten Fresken (Berlin) den Einwirkungen der Atmosphäre nicht widerstanden.

Magnesiumsilicate s. Bd. **VII**, 435, und Steatit unter Tonwaren.

Ein Magnesium-Aluminium-Silicat ist die sog. Bleicherde (s. Bd. **II**, 476). Ihre Erforschung und die Erkenntnis, daß sie kolloide Kieselsäure als wirksamen Bestandteil enthält, ist neueren Datums, ebenso ihre Veredelung und umfangreichere Verwendung als Entfärbungsmittel (s. Bd. **IV**, 568; Bd. **V**, 224). Die Bleicherden lassen sich in folgende Gruppen einteilen: 1. Tone, 2. Fullererden (Floridin), 3. Kambaraerde, 4. Filtrol, 5. Magnesiumhydrosilicate, 6. deutsche Bleicherden (Literatur s. Bd. **II**, 478).

Natriumsilicate. Die einfachste Verbindung, $Na_2O \cdot SiO_2$, erhält man durch Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Kieselsäure und Soda. Sie schmilzt bei etwa 1000° und ist in Wasser leicht löslich; jedoch findet häufig hierbei eine Hydrolyse unter Abspaltung von Kieselsäure statt. Dampft man wässerige Lösungen des einfachsten Natriumsilicates ev. bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge ein, so scheiden sich krystallisierte Hydrate mit 5–9 *Mol.* Wasser aus. Im Handel befindet sich eine Verbindung $Na_2O \cdot SiO_2 + H_2O$ bzw. $9\,H_2O$ unter dem Namen Alkasil, die dazu dient, die Gießmasse in der Porzellanfabrikation dünnflüssiger zu machen, und im übrigen zu den gleichen Zwecken wie Wasserglas benutzt wird.

Wasserglas. Mit Wasserglas bezeichnet man glasig erstarrte Schmelzen von Alkalisilicaten wechselnder stöchiometrischer Zusammensetzung sowie auch die im Handel befindlichen wässerigen Lösungen dieser Schmelzen. Die Wassergläser schließen sich unmittelbar an die Reihe der echten Gläser an. Sie unterscheiden

sich von diesen besonders durch ihre mehr oder weniger große Löslichkeit in Wasser. Der größte Teil des Wasserglases kommt als wässerige Lösung verschiedener Konzentration und Zusammensetzung unter dem Namen flüssiges Wasserglas in den Handel. Technische Verwendung finden hauptsächlich die verschiedenen Natronwassergläser, weniger die Kaliwassergläser, die infolge der teureren Rohstoffe und der schwierigeren Fabrikationsweise im Preise höher stehen.

Geschichtliches. Das Wasserglas und seine Lösung, Liquor Natrii (Kalii) silicici, war bereits im Mittelalter den Alchimisten bekannt. Im Jahre 1648 gab J. R. GLAUBER eine genaue Beschreibung der „Kieselfeuchtigkeit". Dann fiel das Wasserglas bis 1818 der Vergessenheit anheim. In diesem Jahre wurde es von J. N. v. FUCHS, München, neu entdeckt und genau untersucht. v. FUCHS stellte Wasserglasschmelzen und -lösungen in größeren Mengen her, fand viele Verwendungsmöglichkeiten und bemühte sich, eine Wasserglasindustrie ins Leben zu rufen. Von ihm rührt die Bezeichnung „Wasserglas" her. Nachdem das neue Produkt zunächst in Frankreich größere Aufnahme gefunden hatte, besonders durch KUHLMANN, Lille, wurde später LIEBIG darauf aufmerksam und setzte sich für die Belebung dieser Industrie in Deutschland ein. In den Sechzigerjahren wurden in Deutschland größere Wasserglasfabriken erbaut. Nach der Einführung der rotierenden Lösetrommeln durch VAN BAERLE (Worms) 1867 gewann dann die Wasserglasindustrie mehr und mehr an Bedeutung. Die erste Verwendung des Wasserglases war die als Feuerschutzmittel. Bald lernte man die Eigenschaft des Wasserglases schätzen, poröse Steine zu härten und wetterbeständig zu machen. Man fand dann bald, daß Wasserglaslösung sich gut als Farbenbindemittel für die Wandmalerei eigne. W. v. KAULBACH gründete hierauf die als Stereochromie (Bd. VII, 453) bekannte Maltechnik. Erst während des amerikanischen Bürgerkrieges 1861—1865, als Seife und Harz knapp wurden, wurde Wasserglas als Wasch- und Reinigungsmittel erkannt und als Seifenzusatz benutzt. In der Folgezeit kam Wasserglas als Seifenzusatz und Seifenersatz mehr und mehr in Gebrauch, und jedesmal bei eintretender Fett- und Seifenteuerung stieg der Verbrauch von Wasserglas sehr stark an. Diese Entwicklung setzte sich mit geringen Schwankungen bis 1914 fort. Nach dem Kriege hat der Verbrauch von Wasserglas merklich nachgelassen. Für Deutschland war 1925 die Produktionsmöglichkeit der Wasserglasfabriken etwa 72000 *t* festes Wasserglas im Jahre, während der Absatz im Inland kaum mehr als 15000 *t* ausmacht.

Zusammensetzung und Analyse. Klar durchsichtige Wasserglasschmelzen können nur innerhalb gewisser Grenzen der Zusammensetzung erhalten werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sind seit langer Zeit Erzeuger und Verbraucher übereingekommen, sich auf wenige Handelsmarken von bestimmtem, vereinbartem Molekularverhältnis zu beschränken. Je nach dem Ausgangsmaterial spricht man dann noch von Sulfat- oder Sodawasserglas, die — wenn gut durchgeschmolzen — chemisch identisch sind. Sie unterscheiden sich nur durch unbedeutende Verunreinigungen, die sich bei der Herstellung der klaren Lösungen durch verschiedene Filtrierbarkeit bemerkbar machen: Sodawasserglas hinterläßt beim Lösen wenig, aber schlecht abfiltrierbaren Rückstand; Sulfatglas enthält mehr Unlösliches, das sich aber gut abfiltrieren läßt. Die gehandelten festen Wassergläser sind:

Bezeichnung	Farbe	Molekularverhältnis	Zusammensetzung in Prozenten		
			SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO
1. „Neutrales" Sulfatglas . . .	blaugrün	3,2—3,5	75	23	2
2. „Neutrales" Sodaglas . . .	hellgelb	3,2—3,5	76	23	1
3. „Alkalisches" Glas	braun	2,0—2,2	66	32	2
4. Kaliwasserglas	hellbraun	3,5—3,8	70	$\left\{\begin{matrix}1\ Na_2O\\28\ K_2O\end{matrix}\right\}$	1

Auch bei den flüssigen Wassergläsern hat man sich auf bestimmte Handelsmarken geeinigt. Die am häufigsten gehandelten Arten, zu denen das krystallwasserreiche krystallisierte Wasserglas, $Na_2SiO_3 \cdot 9{,}5\ H_2O$, angefügt wurde, sind die folgenden:

Bezeichnung	Beschaffenheit	Dichte etwa	Zusammensetzung in Prozenten			Molekularverhältnis etwa	*Gew.-%* festes Glas
			SiO_2	Na_2O	H_2O		
1. 36/38grädiges Natronwasserglas .	flüssig	1,34	26,5	7,9	65,6	3,3	34,4
2. 40/42 „ „ .	„	1,41	29,0	8,9	62,1	3,3	37,9
3. 50 „ „ .	dickflüssig	1,53	35,0	13,5	51,5	2,6	48,5
4. 60 „ „ .	zähflüssig	1,71	37,0	18,0	45,0	2,1	55,0
5. 70 „ „ .	sehr zähflüssig	1,92	37,0	23,0	40,0	1,6	60,0
6. 31 „ Kaliwasserglas . .	flüssig	1,27	21,0	$0{,}4\ Na_2O$ / $8{,}2\ K_2O$	70,4	3,6	29,6
7. Krystallisiertes Wasserglas . . .	krystallin	–	21,0	21,0	58,0	1,0	42,0

Das erste ist das wichtigste. Von ihm wird etwa 10mal soviel hergestellt als von den andern zusammengenommen. Es ist auch das Wasserglas des Kleinhandels. Der Reinheitsgrad der heute technisch hergestellten Wasserglasschmelzen und -lösungen ist recht hoch. Besonders bei den frisch filtrierten Lösungen lassen sich mit den üblichen analytischen Methoden kaum Verunreinigungen nachweisen. Bei sauberer Fabrikation sind auch nur wenige Verunreinigungen möglich. Als solche kommt in erster Linie das Natriumsulfid bzw. Kaliumsulfid in Frage. Sie finden sich vorzugsweise gerade in den nur aus Carbonaten erschmolzenen alkalischen Gläsern, auch wenn die angewendeten Carbonate praktisch sulfatfrei waren. Man muß in solchem Falle annehmen, daß der Schwefel von dem Schwefelgehalt der in den Generatoren verfeuerten Kohlen herrührt und aus den Feuergasen aufgenommen wird. Die Hauptverunreinigungen der festen Gläser sind Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumsilicate, die zum Teil aus der Beschickung, teils aus gelöstem Ofenmaterial, teils aus der Flugasche stammen. Beim Filtrieren der Lösungen bleiben diese Verunreinigungen fast quantitativ in den Filterpressen zurück, so daß die flüssigen Wassergläser praktisch frei von diesen Silicaten sind.

Bei der Analyse der Wassergläser erfordert die Bestimmung der Kieselsäure und ihre Trennung von den Basen besondere Aufmerksamkeit. Die Bestimmung der Basen in festem Wasserglas erfolgt durch Abrauchen der Kieselsaure mit Flußsäure und Analyse des Rückstandes nach den für Basengemische üblichen Methoden. Die Prüfung auf Verunreinigungen im Wasserglas erfolgt meistens nach dem Abscheiden der Kieselsäure mit Salzsäure im Filtrat. Zur ersten Prüfung von Wasserglaslösungen dient in der Technik die Bestimmung der Dichte mittels Senkspindel nach BAUMÉ. Genaue Werte gibt diese Methode auch bei bekanntem Molekularverhältnis nicht.

Eigenschaften. *a)* Die festen Wassergläser. Gut durchschmolzene Wassergläser sind im Ansehen kaum von grünem oder gelbem Flaschenglas zu unterscheiden. Sie zeigen dieselbe Dichte, etwa 2,4, denselben Glanz, denselben muscheligen Bruch, dieselbe Lichtbrechung, ähnliche Härte, Sprödigkeit und Elastizität, dieselbe Empfindlichkeit gegen schroffen Temperaturwechsel, beim Erhitzen langsames Erweichen; unter Umständen zeigen sie Entglasung. Als Temperaturen, bei denen die Schmelzen eben gut flüssig sind, kann man für neutrales Natronglas etwa 1100°, für alkalisches Natronglas 1000°, für Kaliglas 1150° annehmen. Wasserglas ist zwar sehr löslich, aber seine Lösungsgeschwindigkeit ist so gering unter gewöhnlichen Bedingungen, daß in Stücke geschlagene Wasserglasschmelzen selbst bei tagelanger Berührung mit Wasser nicht merklich an Gewicht verlieren. Es können daher die unzerkleinerten festen Wassergläser in offenen Waggons zum Versand kommen. Bei Anwendung höherer Temperaturen, 140—160°, tritt auch bei gröberen Stücken der Schmelze vollständige Lösung ein. Hieraus geht schon hervor, daß der Lösungsvorgang ein physikalisch-chemischer Prozeß von besonderer Art ist. Ganz aufgeklärt ist er bis heute nicht. Lösung, Hydratation (oder Quellung),

Hydrolyse, Peptisation und elektrolytische Dissoziation gehen anscheinend nebeneinander her. Nach MYLIUS und FOERSTER (*B.* **22**, 1098 [1889]) nimmt das Verhältnis SiO_2/Alkali in der Lösung während des Lösungsvorganges zu, bis nach Beendigung der Auflösung das Verhältnis der Schmelze erreicht ist. Es wird also vorzugsweise das Alkali aus der Schmelze herausgelöst, und die Kieselsäure kommt erst nach, ein Vorgang, den R. M. CAVEN (*Journ. Soc. chem. Ind.* **37**, 63 [1918]) als Hydratation und Hydrolyse des Silicats mit nachfolgender Peptisation der Kieselsäure durch das Alkali bzw. Rückbildung von Silicat zu deuten versucht hat. Hierfür spricht die von ihm beobachtete Tatsache, daß die Lösungsgeschwindigkeit beim Lösen in wenig Wasser größer ist als bei Anwendung von viel Wasser.

b) Die hydratisierten Wassergläser. Sie bilden den Übergang von den festen zu den flüssigen Wassergläsern. Es sind feste, elastische Gläser mit 10–30% Wassergehalt, die sich durch ihre rasche Wasserlöslichkeit auszeichnen. Sie können auf 2 verschiedene Weisen hergestellt werden, entweder aus den flüssigen Wassergläsern durch Verdunsten des Wassers (vgl. *D. R. P.* 249222 von HENKEL & Co., *D. R. P.* 126794 von C. REIM) oder aus fein gepulverten festen Gläsern durch Erhitzen mit wenig Wasser auf etwa 100° (*D. R. P.* 103407 von HENKEL & Co.). Das nach der ersten Methode erhaltene Pulver kommt, zu Steinchen, Briketts gepreßt (vgl. *D. R. P.* 394499 von HENKEL & CIE., G. M. B. H.), als Portil in den Handel und dient zum Konservieren der Eier.

Wasserglaslösungen oder flüssige Wassergläser. Sie sind durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet, aus denen ihre Sonderstellung in der ganzen anorganischen Chemie hervorgeht. Wir haben es hier mit einem kolloiden System zu tun. Aus den optischen Erscheinungen und der hohen Viscosität folgt, daß ein stark hydratisiertes Kolloid, vielleicht $SiO_2 \cdot mH_2O$, von den Eigenschaften eines Emulsoids vorliegt. Aus stark alkalischen Wasserglaslösungen werden unter gewissen Bedingungen krystallisierte Alkalisilicate erhalten. Es krystallisiert das Metasilicat, meistens $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ rhombisch, *Schmelzp.* 47°, aus.

Wasserglaslösungen, die mehr als 1 SiO_2 auf 1 Na_2O enthalten, krystallisieren ohne Zusatz von Natriumverbindungen niemals. Der *Kp* selbst konzentriertester Wasserglaslösungen liegt nur wenig über 100°, da Kolloide den *Kp* nicht erhöhen und Hydrolyse und Dissoziation in starken Lösungen zurückgedrängt sind. Durch Zusatz von Lauge werden Wasserglaslösungen dünnflüssiger. Die Viscosität ist außerdem stark von der Temperatur abhängig, sie wird durch Erwärmen geringer. Man kann daher sehr zähe Wassergläser durch Erhitzen „schmelzen". Gegen Kälte sind die flüssigen Wassergläser sehr beständig. Außer einer sehr starken Erhöhung der Viscosität tritt bei −3° bis −5° Trübwerden unter Bildung von Eiskrystallen oder Flocken ein. Beim Auflösen wird der alte Zustand wieder erreicht.

Von den sonstigen chemischen Eigenschaften der Wasserglaslösungen sind die Umsetzungen mit Säuren die bemerkenswertesten. Alle stärkeren Säuren treiben in wässerigen Lösungen die Kieselsäure aus ihren Salzen aus. Der Punkt der größten Ausflockungsgeschwindigkeit der Kieselsäure liegt bei schwach alkalischer Reaktion. Säure- wie Alkalizusatz verzögern die Ausflockung, stärkerer Säurezusatz beschleunigt wieder. Wasserglaslösungen reagieren mit Erdalkali, Erd- und Schwermetallsalzen unter Bildung von Niederschlägen, die aus Kieselsäure, Metallhydroxyd und Wasser in verschiedener Zusammensetzung bestehen. Die Umsetzung mit Calciumsalzen bedingt die wasserenthärtende Wirkung des Wasserglases. Zu erwähnen ist noch die Einwirkung von Alkohol auf Wasserglaslösungen. Alkohol fällt nahezu die ganze Menge Wasserglas aus. Ähnlich wirken andere organische Stoffe, z. B. Phenole und Aldehyde (vgl. *D. R. P.* 279075 von R. MARCUS) sowie auch gesättigte Salzlösungen.

Technische Herstellung der Schmelzen. Die Herstellung der Wasserglasschmelzen erfolgt heute noch grundsätzlich in der von v. FUCHS (*Dinglers polytechn.*

Journ. **142**, 365, 427) angegebenen Weise. In neuerer Zeit hat W. PUKALL (*B.* **49**, 397) eine größere Anzahl von Alkalisilicatschmelzen ausgeführt und ihr Verhalten gegen Wasser untersucht. Die wesentlichsten Verbesserungen der Fabrikation geschahen durch Vervollkommnung der Schmelzöfen. Heute sind nur noch Wannenöfen mit Regenerativ- (oder Rekuperativ-) Gasfeuerung im Gebrauch, etwa solche nach SIEMENS-MARTIN, die bis zu 50 *t* Glas fassen, pro Tag 26 *t* Schmelze erzeugen und etwa 230 *kg* Heizmaterial von 7000 *W. E.* je 1 *t* Schmelze brauchen (vgl. H. KNOBLAUCH, *Ztschr. angew. Chem.* **26**, 250 [1913] und O. MAETZ, *Chem.-Ztg.* **42**, 569, 582 [1918]). In der Betriebspraxis wird jedoch ein Verbrauch von 400—420 *kg* Kohlen vom Heizwert 7000 *W. E.* noch als mäßig angesehen. Der Betrieb der Öfen ist in Deutschland meistens kontinuierlich; in Amerika hat man vorzugsweise Öfen mit periodischem Betrieb in Benutzung. Die günstigste Ofentemperatur beträgt 1400 bis 1500°; bei alkalischen Schmelzen genügen 1300 bis 1400°. Bei niedrigerer Temperatur geht die Umsetzung langsamer vor sich, so daß der Ofen eine geringere Menge liefert. Bei höheren Temperaturen leidet die Ofenwandung sehr, ist auch Abbrand von Alkali zu befürchten. Das Ofenmaterial, meist Schamottesteine, wird stark angegriffen und geht dauernd in Lösung, besonders in Höhe des Schmelzflußspiegels. Auch die schwefel- und schwefligsauren Feuergase tragen zur Zerstörung bei.

Von den Rohstoffen steht der Menge nach der Sand an erster Stelle. Er muß sorgfältig ausgewählt werden, braucht aber nicht so eisenfrei und rein zu sein wie für Tafelglas. Die das Alkali liefernden Salze, Soda und Sulfat, die beide krystallwasserfrei angewandt werden, sind die teureren Rohstoffe. Zur Herstellung von ganz wasserklaren Wasserglasschmelzen werden den Glassätzen Entfärbungsmittel, wie Salpeter, Arsenik, Natriumarseniat oder Braunstein, zugesetzt. Die fertige Wasserglasschmelze wird, soweit sie nicht gleich zur Lösung kommt, zunächst auf Lager genommen. Sie läßt sich beliebig lange lagern, während die Lösungen nur haltbar sind, wenn sie unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

Technische Herstellung der Wasserglaslösungen aus Schmelzen. Die Löslichkeiten der verschiedenen Arten der Wasserglasschmelzen und demnach auch die zum Auflösen benutzten Apparaturen und Arbeitsmethoden sind sehr verschieden. Am leichtesten löslich ist das alkalische Wasserglas. Es kann in stehenden Zylindern einfachster Art ohne Rührung oder Bewegung zur Lösung gebracht werden. Nachdem die Zylinder von oben mit den Stücken der Schmelze gefüllt sind, werden sie dicht verschlossen; die erforderliche Menge Wasser wird zugefügt und dann direkter Dampf von 2—3 *Atm.* eingeleitet. Nach etwa 3^h ist Lösung erfolgt. Zeigt eine Probe die zum Filtrieren geeignetste Dichte an, so wird die Lösung durch den Druck des Dampfes in ein Zwischengefäß gedrückt und kommt nach dem Absetzen zum Filtrieren. Anders bei Kali- und Neutralwasserglas. Man löst diese schwerer löslichen Gläser meist in rotierenden Trommeln, z. B. von 2 *m* Durchmesser und 5 *m* Länge. Ihre Umdrehungszahl beträgt etwa 5 in der Minute. Der Antrieb erfolgt durch Riemenscheibe und Zahnradgetriebe. Ein Achszapfen der Trommeln ist hohl ausgebildet, so daß durch ihn der Dampf eintreten kann. In der Mitte der Trommel befindet sich ein Mannloch zum Einfüllen des festen Glases. Ihm gegenüber sitzt der mit Hahn versehene Ablaßstutzen. Nach der Beschickung mit etwa $^1/_3$ Schmelze und der nötigen Menge Wasser wird die verschlossene Trommel in Umdrehung versetzt und direkter Dampf eingeleitet. Bei 3 *Atm.* Druck beginnt die Lösung, die man an dem Geräusch der anfangs hart aufeinander fallenden Stücke verfolgen kann. Nach einigen Stunden ist die Lösung erfolgt. Zeigt eine entnommene Probe 38° *Bé*, wird der Ablaßstutzen angesetzt. Die Lösungen haben vor dem Filtrieren ein schmutziggraues Aussehen und setzen beim Stehenlassen einen voluminösen grauschwarzen Niederschlag ab. Das Filtrieren der Lösungen muß mit großer Sachkenntnis und Sorgfalt ausgeführt werden.

Durch Vermischen des Neutralglases mit verschiedenen Mengen des alkalischen Glases kann jedes Verhältnis zwischen 2 und 3,5 hergestellt werden. Ein Herstellungsverfahren für sehr saure Gläser, von gewöhnlichem Wasserglas ausgehend, ist im *D. R. P.* 389240 von L. W. CODD angegeben. Die Trennung in einen sauren und alkalischen Teil wird durch Elektrolyse herbeigeführt. Man kann auf diese Weise Wassergläser bis zum Molekularverhältnis 18 herstellen. Technisch dürften so saure Gläser wenig Verwendbarkeit besitzen.

Das Eindampfen der Wasserglaslösungen ist meist nur bei der Herstellung der mehr als 40grädigen Gläser erforderlich. Die anderen werden gleich zur richtigen Grädigkeit gelöst und sind nach dem Filtrieren zum Versand fertig. Als Eindampfapparate sind Vakuumverdampfer nach ROBERT mit oder ohne Rührwerk im Gebrauch.

Andere Fabrikationsverfahren. Zur Herstellung von Wasserglas haben sich andere Verfahren kaum in der Technik eingeführt. Trotzdem ist es nicht ausgeschlossen, daß das von KUHLMANN, LIEBIG (*Dinglers polytechn. Journ.* **143**, 210) und CAPITAINE (ebenda **222**, 363) ausgearbeitete sog. nasse Verfahren wieder auflebt. Es beruht darauf, daß gewisse Arten Kieselsäure sich in Lauge lösen, wobei direkt eine Wasserglaslösung entsteht. Die Ausführung gestaltet sich so, daß die Kieselsäure mit starker Natron- oder Kalilauge in der Hitze, gegebenenfalls unter Druck, mehrere Stunden gerührt wird. Am leichtesten löst sich amorphe, kolloide oder gefällte Kieselsäure. Die Bedingungen für die Großfabrikation nach dieser Methode sind in dem Augenblick gegeben, wo die Herstellung der Tonerde aus Ton zur Aluminiumfabrikation den Markt mit reichlichen Mengen einer amorphen, leicht löslichen Kieselsäure (*Si*-Stoff) versorgt. Darstellungsmethoden, die in der Mitte zwischen dem Schmelzverfahren und dem nassen Verfahren stehen, sind in dem *D. R. P.* 244779 von J. KERSTEN und *D. R. P.* 257826 von E. NATHO angegeben worden. Eine auf ganz anderer Grundlage beruhende Darstellungsmethode rührt von A. UNGERER her. Sie beruht darauf, direkt aus Kochsalz bzw. Kaliumchlorid und Sand Wasserglas zu erschmelzen. Durch Zufuhr von Wasserdampf soll das Chlor der Chloride in Chlorwasserstoff übergeführt werden, gemäß der Gleichung: $2\,NaCl + H_2O + 3{,}5\,SiO_2 = Na_2O \cdot 3{,}5\,SiO_2 + 2\,HCl$. Ein Vorteil des Verfahrens wäre die Ersparnis an Schwefelsäure, denn bei dem jetzigen Schmelzverfahren gehen für jede *t* Schmelze 360 *kg* Schwefelsäure als SO_2 und SO_3 verloren. Vergleiche E. BERL und H. STAUDINGER, *Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 1007.

Verwendung. Wasserglas findet Anwendung als Bindemittel für Malerfarben (Bd. **VII**, 453); die mit Kieserin (HENKEL & CIE., Düsseldorf) hergestellten Anstriche sind gut abwaschbar (*Kunststoffe* **1925**, 5). Es dient ferner als Flammenschutzmittel für Holz und Gewebe (Bd. **V**, 394), zum Imprägnieren von Papiergeweben (Bd. **VIII**, 296), in der Färberei (Bd. **V**, 9), zum Leimen des Papiers (Bd. **VI**, 226; **VIII**, 269); besonders werden bedeutende Mengen Wasserglas zur Herstellung von Wellpappe verbraucht, als Abbeizmittel für Öl- und Lackanstriche, zum Versteifen des Leinenverbands bei Knochenbrüchen, zur Herstellung von Kitten und Klebemitteln (Bd. **VI**, 553, 568), besonders in Verbindung mit Kaolin und Asbest, zum Befestigen von Etiketten auf Glas, zum Abdichten der Fässer beim Verpacken von konserviertem Fleisch. Wichtig ist die Verwendung im Straßenbau in Mischung mit Kalksplint (*Chemische Ind.* **1927**, 387), zur Herstellung von Schmirgelscheiben, säurefestem Mörtel (Bd. **VII**, 718), zur Tränkung von Zementfußböden behufs Verhinderung des Staubens (Perfax von HENKEL & CIE., Düsseldorf, *Chem.-Ztg.* **48**, 44 [1924]; *Kunststoffe* **1925**, 5) und als Füllmittel für Seife (Bd. **IX**, 363); jedoch greift die wasserglashaltige Seife die Gewebe mit der Zeit stark an (*Seifensieder-Ztg.* **33**, 67). Gemische von Wasserglas und Magnesiumchlorid, die eine Gallerte bilden, sind als Reinigungsmittel vorgeschlagen (*D. R. P.* 325796). Als Konservierungsmittel für Eier (Bd. **VI**, 761) hat sich Wasserglaslösung von 4—10% gut bewährt; wichtig ist, daß

die Produkte nicht zuviel freies Alkali enthalten (*Ztschr. angew. Chem.* **1917**, II, 325, 408) sowie kein Schwefelnatrium. Von geringerer Bedeutung ist die Verwendung des Wasserglases zum Reinigen von Fetten (Bd. **V**, 218, 121, 223), in der Gerberei (Bd. **V**, 604), zur Herstellung von Emaille (Bd. **IV**, 441). Gemische von Glaubersalz und Wasserglas sind im Handel als Ersatz der Alkalien in den Glassätzen (*Sprechsaal* **53**, 21). Auf die Verwendung von Wasserglas zur Herstellung von Natriumfluorid (Bd. **V**, 409) und kolloider Kieselsäure, Silicagel (Bd. **IX**, 509) sei hingewiesen, ebenso auf die Umwandlung in Soda (Bd. **VIII**, 41). Infolge der weitgehenden Variabilität ihres p_H (9–14) werden Wasserglaslösungen angewandt für die Nachreifung von Oliven, für medizinische und bactericide Zwecke, für Zahnpasten, als Zusatz zu Rasiercremes, gegen Schwammbildung, als Zusatz zu Insektenbekämpfungsmitteln, zu H_2O_2-Bleichbädern, zu Verchromungsbädern, zu Phosphatdüngern, zur Herstellung von Permutiten (Bd. **VIII**, 324), zur Aufarbeitung von Melassen, als Zusatz zu Spritzfarben auf Glühbirnen, als Reinigungsmittel für Metalle.

Literatur: L. E. ANDÉS, Wasserglas und Infusorienerde. Wien und Leipzig 1907. – W. u. D. ASCH, Die Silicate in chemischer und technischer Beziehung. Berlin 1911. – W. L. BRAGG, The structure of silicates. Leipzig 1930. – GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Teil 21, Natrium, S. 861 ff., mit eingehender Literaturangabe. Berlin 1928. – LE CHATELIER, Kieselsäure und Silicate. Leipzig 1920. – H. MAYER, Das Wasserglas. Braunschweig 1925. – R. S. SOSMANN, The Properties of Silica. New York. – J. G. VAIL, Soluble Silicates in Industry, Amer. Chem. Soc. Monograph Series. New York 1928. Enthält ausführliche Angaben über Wasserglas und dessen Verwendung. – J. G. VAIL, Einige weniger bekannte Anwendungsgebiete löslicher Silicate. *Ind. engin. Chem.* **22**, 972 [1930]. *K. Wolf.*

Silicol (DR. LAVES, Hannover), kolloidales, darmlösliches Kieselsäure-Eiweiß, weißes Pulver in Tabletten mit je 20% Kieselsäure. Anwendung bei Tuberkulose, chronischem Husten, Ekzemen, chronischen Gelenkschwellungen.

Siliquid (*Boehringer*), kolloidale, hochdisperse Kieselsäurelösung, nach *D. R. P.* 373 110 dargestellt, klare, geruch- und geschmacklose, neutrale Flüssigkeit, bei Lungentuberkulose.

Silistren (*I. G.*), Orthokieselsäuretetraglycolester. Herstellung nach *D. R. P.* 285 285 durch Umsetzen der einfachen Kieselsäureester, wie Kieselsäuretetramethylester, mit Glykol. Zähe, hellgelb gefärbte, klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süßem Geschmack. Anwendung bei Katarrh der Atmungswege und Tuberkulose. Flaschen zu 30 *g*. *Dohrn.*

Silit, Silundum s. Siliciumcarbid, Bd. **IX**, 485.

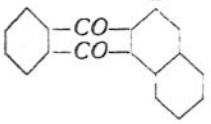
Sionon (*I. G.*) (Sorbit). Herstellung nach *D. P. a.* B 121 722 und I 29543, indem Zucker mit Wasserstoff bei Gegenwart bestimmter Katalysatoren reduziert werden. Weißes Pulver mit angenehm süßem Geschmack. Auch Siazucker genannt, gilt als verträgliches, resorptionsfähiges Kohlehydrat und ist ein Glykogenbildner, daher für Diabetiker empfohlen. Packungen zu 500 *g* und 1000 *g*.

Sipon (*I. G.*), Hämorrhoidal-Zäpfchen, enthaltend dijodadipinsaures Wismut, hergestellt nach *D. R. P.* 403 051, neben Cycloform und Tannin; als Paste.

Siran (TEMMLERWERKE, Berlin-Johannistal), enthält 5% guajacolsulfosaures Kalium, 0,4% Thyminsäure, 6% Thymusextrakt. Anwendung bei Erkrankung der Atmungsorgane. *Dohrn.*

Siriusfarbstoffe (*I. G.*) sind direkte Baumwollfarbstoffe von verhältnismäßig guter Lichtechtheit, ähnlich den Benzo-, Chloramin-, Chlorantinlichtfarbstoffen (Bd. **II**, 258; **III**, 277, 278) und Diphenylechtfarbstoffen (Bd. **III**, 598). Im Handel sind Sirius-blau B, BR, BRR, G, 6 G; -bordeaux 5 B; -braun BR, G, GR, R, 3 R, T; gelb GG, 5 G, R extra, RR, RT; -grau G, R; -grün BB, BL; -korinth B; -orange G, 5 G, 3 R; -rosa BB, G; -rot BB, 4 B; -rotviolett B, BBL, R; -rubin B, BB, R; -scharlach B; -violett BL, BB, 3 B. *Ristenpart.*

Siriusgelb G in Teig (*I. G.*) ist Naphthanthrachinon. Nach *D. R. P.* 193 961 und



229 401 wird Phthalsäureanhydrid mit Naphthalin zur α-Naphthoylbenzoesäure und diese dann mittels Schwefelsäure zum α,β-Naphthanthrachinon kondensiert. Aus der in Wasser unlöslichen Paste stellte LÜTTRINGHAUS 1908 durch Mischen mit geeigneten Substraten rein grünstichig gelbe Lacke her. *Ristenpart.*

Sirolin (CHEMISCHE WERKE, Grenzach i. Baden), etwa 7 % ige Lösung von guajacolsulfosaurem Kalium in sirupöser Form bei Erkrankung der Atmungsorgane.

Sistomensin (*Ciba*) ist ein nach den *D. R. P.* 320 857, 332 165, 297 392 306 906, 309 482, 430 770 und 479 332 hergestelltes Ovarialhormonpräparat, das bei virginellen Kaninchen das Uteruswachstum beschleunigt und bei kastrierten weiblichen Ratten und Mäusen Brunsterscheinungen hervorruft (ALLEN-DOYSE-Test, s. Bd. **VIII**, 211). Sistomensin steigert das Wachstum der Mammae und den Grundumsatz und wird bei ovariellen Menorrhagien, funktioneller Dysmenorrhöe, Hypoplasien, Ausfallserscheinungen und Lactationsstörungen intramuskulär und per os angewendet.

Nach den erstangeführten 2 Patenten wird neben Sistomensin auch Agomensin (*Ciba*) erhalten. Dieses stellt die wasserlösliche Ovarialsubstanz dar, die im Tierversuch eine Hyperämie des Genitale verursacht, auf Organe mit glatter Muskulatur erregend wirkt, den Speichelfluß fördert, den Blutdruck herabsetzt und die Blutgerinnung verzögert. Das Präparat wird bei Amenorrhöe, Oligomenorrhöe und Hypoplasie per os und per injectionem verabreicht. *Dohrn.*

Skatol s. Bd. **VI**, 258; **VIII**, 845.

Skiwachs bezweckt, die Laufflächen so an den Schnee anzupassen, daß der Ski sowohl für das Gleiten in der Ebene als auch im Abstieg die gewünschte Glätte hat und auch im Anstieg das Rückwärtsgleiten verhindert.

Steigwachs: 55 Tl. Talg, 30 Tl. Harz, 15 Tl. Ceresin.
Gleitwachs: 10 Tl. Wollfett, 90 Tl. Ceresin.
Skiwachs (kalt auftragen): 60 Tl. Paraffin, 6 Tl. Wollfett, 4 Tl. Carnaubawachs, 18 Tl. Montanwachs, 12 Tl. Harz.
Skiwachs (heiß auftragen): 60 Tl. Paraffin, 16 Tl. Ceresin, 14 Tl. Palmöl, 10 Tl. Talkum.
Skiglätte von SOHM: 55 Tl. Ozokerit, 15 Tl. Talg, 30 Tl. Harz.

Literatur: O. MERZ, Über Skiwachs. *Kunststoffe* **20**, 25 [1930]. *Ullmann.*

Smalte s. Kobaltfarben, Bd. **VI**, 580.

Soda s. Natriumverbindungen, Bd. **VIII**, 5.

Sojal ist ein in der Gerberei verwendetes Enthaarungsmittel, welches die proteolytischen Fermente des Aspergillus Oryzae enthält (vgl. Bd. **V**, 168).

Soja-Sauce ist eine enzymatisch (vgl. Bd. **V**, 168) hergestellte japanische Speisewürze, deren Herstellungsvorschrift angeblich auch bei der Fabrikation der sog. Worcestershire-Sauce befolgt werden soll.

Es wird ein mit dem Mycel des Schimmelpilzes Aspergillus Oryzae durchwachsener Reis (sog. Koji, vgl. Takadiastase) mit teils gedämpften, teils geschrotenem Weizen sowie halbweich gekochten Sojabohnen vermischt, dieses Gemisch mehrere Tage bei 20–25° sich selbst überlassen und dann nach Vermischen mit *NaCl* noch mehrere Monate bei dieser Temperatur gehalten, bis die Masse ganz dünnflüssig geworden ist. Die filtrierte, 30–40 % Trockensubstanz aufweisende Würze enthält Kochsalz, Aminosäuren und andere Eiweißabbauprodukte sowie auch Zucker (Glucose, Maltose, Galaktose).

Literatur: A. HESSE, Fermente in der Nahrungsmittelindustrie in C. OPPENHEIMER, Technologie der Fermente. Leipzig 1929. *A. Hesse.*

Solaesthin (*I. G.*) s. Bd. **VII**, 552.

Solanaceenalkaloide. Unter Solanaceenalkaloiden versteht man nicht alle Alkaloide, die in Pflanzen aus der Familie der Solanaceen vorkommen, sondern beschränkt den Begriff auf die folgenden:

Apoatropin und Belladonnin, $C_{17}H_{21}O_2N$,
Atropin und Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}O_3N$,
Hyoscin (Scopolamin), $C_{17}H_{21}O_4N$,
Norhyoscyamin und Noratropin, $C_{16}H_{21}O_3N$,
Tropacocain, $C_{15}H_{19}O_2N$,
Meteloidin, $C_{13}H_{21}O_4N$.

Hiervon werden nur drei, Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin, in nennenswertem Umfange medizinisch benutzt, u. zw. Atropin am meisten.

Das Nicotin, das aus dem zu den Solanaceen gehörigen Tabak gewonnen wird, ist unter Tabak abgehandelt.

Atropin ist die Racemform des linksdrehenden Hyoscyamins, das schon bei der Darstellung leicht zu Atropin racemisiert wird. Für die technische Herstellung des Atropins ist Hyoscyamus muticus das beste Ausgangsmaterial, für die des Scopolamins Datura Metel.

Zur Darstellung der Alkaloide aus den Drogen vgl. Bd. **I**, 222, J. SCHWYZER (s. Literatur), ferner CHEMNITIUS (*Journ. prakt. Chem.* [2] **116**, 285), der eingehende Angaben über die technische Herstellung von Atropin aus Atropa Belladonna macht. Allgemein verwendbar für Solanaceenalkaloide ist folgendes Verfahren (HENRY, Plant Alkaloids, 63): Die fein gepulverte Droge wird mit kaltem Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Auszüge werden im Vakuum vom Alkohol befreit. Ölige Drogen, wie Samen, werden zuvor mit Leichtbenzin vom Fett befreit; werden dabei bereits Alkaloide gelöst, so werden sie den Benzinauszügen mit verdünnten Säuren entzogen. Aus den halbweichen Extrakten nimmt Wasser, dann $^1/_2$ % ige Schwefelsäure die Alkaloide auf. Die gemischten wässerigen und sauren Auszüge werden filtriert, durch einmaliges Ausschütteln mit Äther oder Chloroform gereinigt, ammoniakalisch gemacht und mit Chloroform erschöpft. Die Chloroformlösung wird mit wenig Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, dann durch Destillation, schließlich im Vakuum eingeengt. Der meist amorphe Rückstand liefert, falls, wie bei Hyoscyamus muticus, Hyoscyamin überwiegt, nach dem Lösen in Chloroform auf Zusatz von wenigem Leichtbenzin krystallisiertes Hyoscyamin. Sonst löst man in verdünnter Schwefelsäure, filtriert, reinigt mit Äther, macht wieder ammoniakalisch und zieht nacheinander mit Äther und dann mit Chloroform aus, wodurch die Alkaloide zum Teil getrennt werden. Die weitere Reinigung und Trennung erfolgt über Salze, u. zw. über Oxalat und Hydrobromid.

Für die quantitative Bestimmung von Alkaloiden in Solanaceen-Drogen geben die Arzneibücher Vorschriften, von denen hier die des *D. A. B. 6* für Tollkirschenblätter kurz wiedergegeben sei. 10 *g* fein gepulverte Tollkirschenblätter übergießt man in einem Arzneiglase von 250 *cm*³ Inhalt mit 100 *g* Äther sowie nach kräftigem Umschütteln mit 7 *g* Ammoniakflüssigkeit und läßt das Gemisch unter häufigem kräftigen Umschütteln 1 h lang stehen. Nach dem Absetzen gießt man die ätherische Lösung durch ein Wattebäuschchen in ein Arzneiglas von 150 *cm*³ Inhalt, gibt 1 *g* Talk und nach 3′ langem Schütteln 5 *cm*³ Wasser hinzu, schüttelt erneut 3′ lang, läßt bis zur vollständigen Klärung stehen, filtriert 50 *g* der ätherischen Lösung (= 5 *g* Tollkirschenblätter) durch ein trockenes gut bedecktes Filter in ein Körbchen und destilliert etwa $^2/_3$ des Äthers ab. Den erkalteten Rückstand bringt man in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen 3mal mit je 5 *cm*³ Äther nach und gibt 5 *cm*³ $^n/_{10}$-*HCl* und 5 *cm*³ Wasser hinzu. Hierauf schüttelt man 3′ lang kräftig, läßt die salzsaure Lösung nach vollständiger Klärung in ein Kölbchen abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch 3mal ebenso mit je 5 *cm*³ Wasser. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrotlösung titriert man mit $^n/_{10}$-*KOH*. Hierzu dürfen höchstens 4,48 *cm*³ $^n/_{10}$-*KOH* verbraucht werden, so daß mindestens 0,52 *cm*³ $^n/_{10}$-*HCl* zur Sättigung des vorhandenen Hyoscyamins erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 0,3% Hyoscyamin entspricht (1 *cm*³ $^n/_{10}$-*HCl* = 0,02892 *g* Hyoscyamin, Methylrot als Indicator).

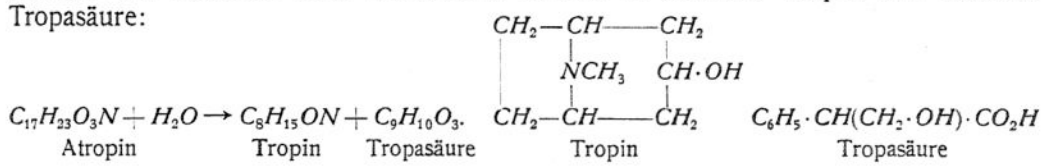
Atropin, $C_{17}H_{23}O_3N$, wird durch Racemisierung des aus Solanaceen isolierten linksdrehenden Hyoscyamins mittels verdünnten Alkalis hergestellt; das rohe Hyoscyamin wird in der Regel bereits bei der Fabrikation zum Teil zu Atropin racemisiert. Zur Reinigung wird Atropin als Oxalat umkrystallisiert.

Die Base krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser oder aus Chloroform auf Zusatz von Leichtbenzin in farblosen prismatischen Nadeln, *Schmelzp.* 118°, ist leicht löslich in Alkohol (1 : 1,46 bei 25°) oder Chloroform (1 : 1,56 bei 25°), weniger in Äther (1 : 16,6 bei 25°) oder heißem Wasser (1 : 86,7 bei 80°), spärlich in Wasser (1 : 450 bei 25°), fast unlöslich in Leichtbenzin. Reines Atropin ist optisch inaktiv, aber die Handelssorten sind oft schwach linksdrehend, weil sie noch etwas Hyoscyamin enthalten.

Atropin wird meist als Sulfat arzneilich angewendet, $(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2SO_4 \cdot H_2O$, *Schmelzp.* 194° (wasserfrei), löslich in Wasser (1 : 0,38) oder Alkohol (1 : 3,7) bei 25°.

Man krystallisiert es aus Alkohol-Aceton um. Seltener benutzt wird das Hydrobromid, $C_{17}H_{23}O_3N$, *HBr*, *Schmelzp.* 163–164°.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}O_3N$, ist das natürlich vorkommende, linksdrehende Stereoisomere des inaktiven Atropins. Es wird am besten aus Hyoscyamus muticus hergestellt, s. o. Die Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen seidigen Nadeln, *Schmelzp.* 108,5°, $[\alpha]_D$ −22° in 50%igem Alkohol. Durch Schmelzen, besser durch Zusatz geringer Mengen von Ätzalkalien, Soda oder Ammoniak zur alkoholischen Lösung wird Hyoscyamin zu Atropin racemisiert. Bei der Hydrolyse mit kaltem Wasser zerfällt es in inaktives Tropin und linksdrehende Tropasäure (GADAMER, *Arch. Pharmaz.* **239**, 294 [1901]; *Journ. prakt. Chem.* **87**, 312 [1913]), beim Erwärmen mit Alkalien oder verdünnten Säuren in inaktives Tropin und inaktive Tropasäure:



Beide Verbindungen sind nach mehrfachen Methoden synthetisch dargestellt worden, aber technisch werden die Synthesen nicht ausgeführt. Auch Acylester natürlichen Tropins mit anderen Säuren als Tropasäure (Tropeine) werden arzneilich benutzt, sind aber von untergeordneter Bedeutung.

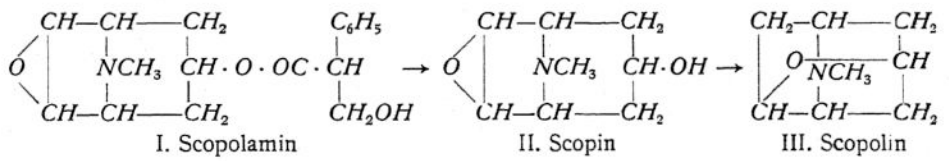
Atropin und Hyoscyamin wirken mydriatisch und sind starke Gifte; größte Einzelgabe 0,0005 *g*, größte Tagesgabe 0,0015 *g*.

Scopolamin (Hyoscin), $C_{17}H_{21}O_4N$. Scopolamin reichert sich in den Mutterlaugen des Hyoscyamins an und wird daraus dargestellt, aber ergiebiger ist die Herstellung aus Datura Metel als Ausgangsmaterial, das Scopolamin als Hauptalkaloid enthält. Die Darstellungsmethode daraus ist die oben beschriebene. Scopolamin wird durch Krystallisation über das Hydrobromid gereinigt.

Die freie Base ist sirupös, *Schmelzp.* 59° für das Monohydrat, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, weniger in Petroläther. Sie ist linksdrehend, $[\alpha]_D^{20}$ −18° in Alkohol, −33° in Wasser. Die Salze krystallisieren gut. Das Hydrobromid ist das in der Regel arzneilich benutzte Salz, $C_{17}H_{21}O_4N$, $HBr \cdot 3\,H_2O$, *Schmelzp.* 193–194° (trocken), $[\alpha]_D$ −15,7° in Alkohol, −25,9° (wasserfrei) in Wasser, leicht löslich in Wasser (1 : 1,5 bei 25°) oder Alkohol (1 : 16 bei 25°), schwer löslich in Chloroform (1 : 750 bei 25°).

Scopolamin wird ähnlich wie Hyoscyamin leicht racemisiert, und Handelsscopolaminhydrobromid enthält häufig racemisiertes Salz; inaktives dl-Scopolamin heißt auch Atroscin; aus Wurzeln hergestelltes Scopolamin hat stets geringeres Drehvermögen als aus Samen hergestelltes, ist also teilweise racemisiert.

Bei der Hydrolyse zerfällt Scopolamin in Tropasäure und Scopolin (Oscin), $C_8H_{13}O_2N$, das zwar stets inaktiv ist, aber in eine Rechts- und Linksform gespalten werden kann. Aber Scopolin (III) ist im Scopolamin (I) nicht präformiert, sondern bildet sich aus dem primären Spaltprodukt Scopin (II):



Scopolamin wird arzneilich meist in Kombination mit Morphin (Scopomorphin) zur Einleitung von Narkosen sowie zur Erzeugung von Dämmerschlaf, z. B. bei Gebärenden, benutzt; größte Einzelgabe für das Hydrobromid 0,0005 *g*, größte Tagesgabe 0,0015 *g*.

Der Jahresbedarf an Scopolamin beträgt etwa 25 *kg*, der an Atropin und Hyoscyamin kaum mehr, aber der Wert der Jahresproduktion der drei Alkaloide ist trotz der geringen Gewichtsmenge erheblich.

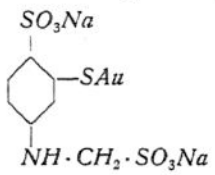
Literatur: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931. *Herm. Emde.*

Solarbraun 2 G (*Sandoz*), lichtechter Disazofarbstoff für Baumwolle. *Ristenpart.*

Solaröl s. Braunkohlenschwelerei, Bd. **II**, 615.

Solarson (*I. G.*) s. Bd. **I**, 601.

Solganal (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin), Dinatriumsalz der 4-Sulfomethylamino-2-auromercapto-benzol-1-sulfosäure, hergestellt nach *D. P. a.* C 35861, indem Goldsalze mit dem entsprechenden Mercaptan umgesetzt werden. Enthält 36,5% *Au*. Lösung in Wasser gelbbraun. Anwendung bei Arthritis, Phthise und Syphilis. Ampullen mit 10%iger wässeriger Lösung und Dragees (vgl. Bd. **VI**, 58).



Solganal-B ist Aurothioglucose mit 50% Gold, nach *D. R. P.* 527 036, indem Thioglucose mit Goldsalzen umgesetzt wird (vgl. Bd. **VI**, 58). *Dohrn.*

Solidblau B, wasserlöslich und fettlöslich (*Geigy*), spritlöslich R (*I. G.*) s. Bd. **II**, 19. Die Marke Z (*Geigy*) ist die entsprechende Indulinsulfosäure.

Solidgelb R (*Ciba*) ist ein gut chlorechter, nicht ätzbarer direkter Baumwollfarbstoff.

Solidgrün JJO (*Ciba*) ist gleich Brillantgrün (Bd. **II**, 662); O (*Ciba*) ist gleich Chinagrün (Bd. **III**, 196). *Ristenpart.*

Solventnaphtha s. Steinkohlenteer, Bd. **IX**, 673.

Solvochin (CHEMISCH-PHARMAZEUTISCHE A. G., Bad Homburg), eine wässerige Lösung von Chininchlorhydrat, Chininbase und Antipyrin. Zur Injektion bei Pneumonie und zur Anregung von Wehen. Ampullen.

Somatose (*I. G.*) s. Bd. **IV**, 364. Eisensomatose mit 2% organisch gebundenem Eisen.

Somnacetin (DR. R. und DR. O. WEIL, Frankfurt a. M.), Tabletten mit einem Gemisch von 0,3 *g* Natriumsalz der Diäthylbarbitursäure, 0,25 *g* Phenacetin und 0,025 *g* Codeinphosphat. Schlafmittel. Somnacetin solubile enthält statt Phenacetin Antipyrin. Ampullen zu 2 cm^3, intramuskulär.

Somnifen-Roche (HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A. G., Basel), Diäthylaminsalz der Diäthyl- und Isopropylallylbarbitursäure (Bd. **III**, 655) zur oralen, intramuskulären und intravenösen Injektion. Tropfflaschen und Ampullen zu 2 cm^3. *Dohrn.*

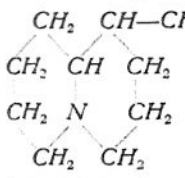
Sonnengelb G, 3 G (*Geigy*) ist gleich Curcumin S (Bd. **III**, 468), 3 R (*Sandoz*) entspricht Chloraminorange (Bd. **III**, 277).

Sorbinrot BB (*I. G.*) ist gleich Azogrenadin S (Bd. **II**, 47). *Ristenpart.*

Sozojodolpräparate (CHEM. FABR. H. TROMMSDORF, Aachen) sind Dijod-p-phenolsulfosäure und deren Salze. Die Säure wird nach *D. R. P.* 45226 durch Jodieren von p-phenolsulfosaurem Kalium mittels Chlorjods oder einer Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat hergestellt. Die Säure sowohl wie ihre Salze dienen als Antiseptica. Es wird das Kaliumsalz als Streupulver angewendet, das Natriumsalz auch in Lösungen bei Schleimhautentzündungen, ebenso das Zinksalz. Besonders das Quecksilbersalz wird in Lösung und als Salbe bei Syphilis und Hautkrankheiten benutzt (vgl. Bd. **VIII**, 351). *Dohrn.*

Spartein, $C_{15}H_{26}N_2$, ist das Alkaloid des Besenginsters Spartium Scoparium L. (etwa 2%). Das in den Samen der gelben Lupine Lupinus luteus vorkommende, früher Lupinidin genannte Alkaloid ist identisch mit Spartein; außer Spartein findet

sich in Lupinensamen das Lupinin, $C_{10}H_{19}ON$. Die Konstitution des Sparteins ist noch nicht geklärt, sie wird der des Lupinins (Formel nebenstehend nach KARRER, Organische Chemie, II. Aufl. 1930, S. 800) nahe verwandt angenommen.



Zur Darstellung dient hauptsächlich der Besenginster. Man macht mit schwefelsäurehaltigem Wasser einen Auszug, dickt diesen ein, macht alkalisch und nimmt das Alkaloid mit einem passenden Lösungsmittel (z. B. Äther) auf oder destilliert mit Wasserdampf ab. Das Destillat wird genau mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne verdampft und der Rückstand über festem Ätzkali destilliert. Zur Reinigung wird schließlich das Destillat im Wasserstoffstrom über metallischem Natrium destilliert. Spartein ist ein farbloses, bei 188° (18 *mm*) oder 326° (754 *mm*) siedendes Öl, D^{20} 1,0196, das in Wasser wenig (1 : 328 bei 22°), in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich ist, $[\alpha]_D^{21}$ − 16,4° in Alkohol. Das Spartein ist eine starke Base; sie wird als Herzstimulans und Diureticum, hauptsächlich in Form des Sulfats benutzt. Die Wirkung ähnelt der des Coniins.

Sparteinsulfat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_2SO_4$, bildet farblose Krystalle oder ein weißes krystallinisches Pulver, das in 2 Tl. Wasser und in 5 Tl. Weingeist zu bitter schmeckenden, Lackmuspapier schwach rötenden Lösungen löslich ist, $[\alpha]_D^{15}$ − 22° in Wasser. Das bei 100° getrocknete Salz erweicht bei 125° und ist bei etwa 140° geschmolzen. Das Sparteinsulfat muß sich in Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung lösen; charakteristische Reaktionen fehlen. Die Handelsware darf beim Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen. Größte Einzelgabe 0,2 *g*, größte Tagesgabe 0,6 *g*. *Herm. Emde.*

Spasmalgin-Roche (HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A. G., Basel), Kombination von 0,02 *g* Papaverin, 0,01 *g* Pantopon und 0,001 *g* Schwefelsäureester des Atropins, bei spastischen Zuständen der Bauchorgane, z. B. Darmspasmen. Tabletten und Ampullen.

Spasmopurin (DR. R. und DR. O. WEIL, Frankfurt a. M.) besteht zu $^1/_3$ aus Diuretin (Bd. **III**, 706) und zu $^2/_3$ aus Theophyllin, wirkt krampflösend auf die Bronchialmuskulatur. Kapseln und Zäpfchen.

Spasmosan (DR. R. und DR. O. WEIL, Frankfurt a. M.) enthält 5% Bromnatrium, 16% Baldrianbestandteile neben Calciumchlorid und Natriumglycerophosphat. Anwendung bei Epilepsie.

Spasmyl (GEHE & Co. A. G., Dresden-N), Kombination von 25% Campher und 75% Valeriansäurebenzylester. Löst Krämpfe des Darmtractus. *Dohrn.*

Speckstein s. Magnesiumverbindungen, Bd. **VII**, 435, und Siliciumverbindungen, Bd. **IX**, 504.

Speisefette und Speiseöle. Unter Speisefetten versteht man alle zum menschlichen Genuß geeigneten, bei 15° salbenartigen oder festen, unter Speiseölen alle zum menschlichen Genuß geeigneten, bei 15° flüssigen Fette.

Aus dem die Fette und Öle und ihre Gewinnung beschreibenden Kapitel (s. Bd. **V**, 179) ist bekannt, daß viele von ihnen in Pflanzen- und Tierteilen in genießbarer Form vorkommen. Sie können, soweit diese Teile selbst Nahrungsmittel sind, ohne von ihnen getrennt worden zu sein, gegessen werden; z. B. das Olivenöl im Fruchtfleisch der Oliven, das Schweinefett in den Muskeln des Schweines, das Butterfett in der Milch. Unter Speisefetten und Speiseölen sind demnach erst jene genießbaren Fette und Öle zu verstehen, die in „freiem Zustande" vorliegen.

Die meisten Speiseöle sind Pflanzenöle. Tierischen Ursprungs ist das Schmalzöl, doch kann man auch die Säugetiertrane dazu rechnen, obwohl sie nur in den Polarländern als Speiseöl in Gebrauch kommen, ferner in ihrer Verwendung als Kräftigungsmittel die Fischleberöle (Lebertran, Bd. **V**, 247). Die Speiseöle sind entweder (von Klärung und Filtration abgesehen) unverändert, oder sie müssen durch einen Reinigungsvorgang gebrauchsfähig gemacht werden. In beiden Fällen werden sie manchmal von etwaigen festen Anteilen befreit. Je nach ihrer Verwendung kann

man die Speiseöle bezeichnen als: Salatöle (Tafelöle), Koch- und Bratöle, Backöle und Öle für die Konservenindustrie. Von den Salatölen verlangt man ein klares Aussehen (Spiegel); dasselbe gilt, wenn auch in geringerem Maße, von den Konservenölen, während bei den übrigen ein Gehalt an festen Anteilen nicht stört. Zur Erzielung einer gefälligen Farbe, eines bestimmten für eine Ölsorte, z. B. das Olivenöl, charakteristischen Aromas, einer Qualitätsverbesserung oder einer mittleren Preislage werden verschiedene Speiseöle miteinander gemischt. Dieses Verschneiden ist zulässig, wenn durch eine angemessene Benennung des Öles nicht über seine wahre Beschaffenheit getäuscht wird.

Speisefette sind tierischen oder pflanzlichen Ursprungs. Auch sie sind entweder unverändert oder gereinigt. Hierzu kommen die Fette, die aus Ölen durch chemische Veränderungen entstanden sind (gehärtete Fette, Bd. **V**, 169), und die Fettemulsionen in fester Form (Butter, Bd. **VII**, 570; Margarine S. 553).

Geschichtliches. Die Geschichte dieser Nahrungsmittel beginnt zu der Zeit, als man zuerst aus öl- und fetthaltigen Naturprodukten die Öle und Fette isoliert hat, um sie für sich zu genießen oder anderen Nahrungsmitteln einen willkürlichen Fettgehalt zu geben. Die ältesten Speiseöle in diesem Sinne mögen wohl das Olivenöl und das Palmöl gewesen sein, beides Fruchtfleischöle, die beim Lagern der Früchte von selbst aus diesen austreten. Erst in einen Zeitabschnitt höherer kultureller und technischer Entwicklung dürfte die Gewinnung von Ölen aus Ölsamen fallen, womit nicht ausgeschlossen sein soll, daß die Völker Ostasiens mit ihrer um Jahrtausende älteren Kultur viel früher Samenöle, u. zw. Sesam- und Sojabohnenöl, zur Herstellung ihrer Speisen verwendeten als die Bewohner des Abendlandes. Auch die Verwendung von Tran als Speiseöl durch die Bewohner der Polargegenden dürfte sehr weit zurückdatieren.

Von tierischen Fetten wurde wohl zuerst das bei der Zubereitung von Rind-, Schweine- und Schaffleisch ausschmelzende Fett gesammelt und als Speisefett benutzt. Etwas später dürfte das Milchfett (Butter) bekanntgeworden sein. HIPPOKRATES (377 v. Chr.) beschreibt die Buttergewinnung, aber noch zur Zeit KARLS DES GROSZEN scheint die Butter eine besondere Kostbarkeit gewesen zu sein. Im 16. Jahrhundert trifft man sie als Handelsartikel.

Eine Industrie der Speisefette entstand erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, u. zw. durch 2 technische Errungenschaften: Die Ausbildung der Verfahren zur Entfernung unerwünschter Begleitstoffe erschloß unter manchen anderen insbesondere das Cocosfett und das Baumwollsamenöl dem allgemeinen Gebrauch als Nahrungsmittel. MÈGE MOURIÉS gelang es, unter hauptsächlicher Verwendung des niedrigschmelzenden Teiles des Rinderfettes (Oleomargarin) ein Produkt herzustellen, das der Kuhbutter in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlich war. Die Erzeugung der Kunstbutter oder Margarine hat seither wohl mannigfache Verbesserungen, wesentliche Veränderungen aber nur hinsichtlich der zur Verwendung kommenden Rohstoffe erfahren. Man ging mehr und mehr dazu über, pflanzliche Fette zu verarbeiten. Die Verwendung gehärteter Fette (s. Bd. **V**, 169) hat gleichfalls das Gebiet der Rohstoffe erweitert.

Die Bedeutung des Fettes für die Ernährung. Die der Menge nach wichtigsten Bestandteile der Nahrung sind, vom Wasser abgesehen, Eiweißkörper, Kohlenhydrate und Fett. Sie können sich gegenseitig zwar teilweise, aber auf die Dauer nicht ganz vertreten. Die Fähigkeit der Fette, Eiweiß- bzw. Stickstoffnahrung zu ersetzen, ist größer als die der Kohlenhydrate. Die Fette haben einen durchschnittlichen Verbrennungswert von 9500 *W. E.*

Sättigungswert. Nach KESTNER (*Dtsch. med. Wchschr.* **1919**, 45, 285) soll eine Nahrung außer nach ihrer stofflichen Zusammensetzung bzw. ihrem Brennwert auch nach ihrem Sättigungswert beurteilt werden. Darunter ist die Zeit zu verstehen, während deren sie die Verdauungsorgane in Anspruch nimmt. Hunger und Sättigung stehen in engem Zusammenhange mit der Tätigkeit und Leere des Magens, und die einzelnen Nahrungsmittel und Gemische von Nahrungsmitteln verlassen den Magen verschieden schnell. Die Bedeutung der Fette als Nahrungsmittel liegt zum Teil in dem hohen Sättigungswert, den fettreiche Nahrung gegenüber fettarmer aufweist.

Im Magen findet wohl schon eine Spaltung, aber noch keine Resorption des Fettes statt. Die Spaltung des Fettes im Magen beruht nach V. PESTHY (Archiv für Verdauungskrankheiten 12 [4] 292) auf der Sekretion eines echten Fermentes, unabhängig von der Sekretion des Pepsins und der Salzsäure. Die Resorption des Fettes findet im Dünndarm statt. Es spielen hierbei die Gallenflüssigkeit, der Pankreassaft, der Darmsaft und der Magensaft eine Rolle. Welches dieser Sekrete die Hauptrolle bei der Fettaufnahme spielt und in welcher Form die Fette aufgenommen werden, ist auch heute noch nicht völlig klargestellt. Jedenfalls muß das Fett zum Zweck des Durchgangs durch die Darmwand in eine Form gebracht werden, in der es sich mit wässerigen Flüssigkeiten mischt und feuchte Flächen benetzt, oder es muß in Körper zerlegt bzw. umgewandelt werden, die diese Fähigkeiten haben. Es erfolgt eine fermentative Spaltung des Fettes in alkalischem Medium. Die dadurch entstehende Seife ermöglicht die Emulgierung des ungespaltenen Hauptteiles des Fettes. Der Spaltungsgrad ist nicht festgestellt. Jedenfalls genügt es, daß ein Teil des Fettes gespalten wird. Der Rest kann in emulgierter Form durch die Darmwand transportiert werden.

Neuere Untersuchungen geben weitere Einblicke in die Art des Transportes ungespaltenen Fettes. Es hat sich ergeben, daß die Desoxycholsäure des Gallensekrets wasserlösliche Additionsprodukte mit Fettsäuren und Neutralfett (Choleinsäuren) bildet, so daß auf diese Weise ein Transport der wasserunlöslichen Komponenten durch die Darmwand erfolgen könnte (WIELAND und SORGE,

Ztschr. physiol. Chem. **97**, 1 [1916]). Wie diese Vorgänge mit den vorerwähnten zum Transportabelmachen des Fettes zusammenwirken, ist noch nicht bekannt. Eine andere Funktion der Galle ist die Benetzung des Zottengewebes, wodurch der Durchgang der emulgierten Fette ermöglicht wird (VOIT, Tierchemie **12**, 2).

Unbedingt notwendig für die Fettverdauung ist auch der Pankreassaft. Beim Fehlen der Bauchspeicheldrüse verlassen die Fette zum großen Teil den Verdauungskanal, ohne am Aufbau des Körpers teilgenommen zu haben. Störungen in der Fettverdauung können unter anderm auch zur Bildung von Gallensteinen führen.

Assimilation. Das Schicksal des Fettes nach dem Durchgang durch die Darmwand und die Art seiner Mitwirkung am Stoffwechsel ist nicht völlig aufgeklärt. Es muß jedoch erwähnt werden, daß sich die freien Fettsäuren und die fettsauren Salze durch Vereinigung mit Glycerin zum Teil wieder in Neutralfett verwandeln, ohne daß das Fettmolekül selbst eine Veränderung erleidet. Auch Nebenbestandteile des Nahrungsfettes, z. B. das die BAUDOUINsche Reaktion des Sesamöls bedingende Sesamol, finden sich im Körperfett wieder. Es hat daher das Nahrungsfett durch Umstände mannigfacher Art an dem Aufbau der Körperfette direkten Anteil. Die Zusammensetzung des Körperfettes wird der des Nahrungsfettes ähnlich. Andererseits ist nach BLOOR (Journ. of Biol. Chem. **16**, 517 [1919]) der Darm imstande, die Zusammensetzung des aufgenommenen Fettes in dem Sinne zu ändern, daß sie der des Körperfettes ähnlich wird. Diese beiden Arten von Anpassung sind für das Depotfett, aber auch für das Milchfett festgestellt worden.

Fast alle gebräuchlichen Speisefette werden ziemlich gleich weitgehend verdaut, vom gesunden Organismus selten weniger als 95,8%. Es ist also z. B. zwischen Oleomargarin, Cocosfett und Kuhbutterfett hinsichtlich der Vollständigkeit der Verdauung kaum ein Unterschied, wenn auch diese 3 Fette in ihrem Gehalt an Glyceriden flüchtiger löslicher Fettsäuren sehr voneinander abweichen. Wohl aber besteht ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Assimilation. Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht bzw. deren Glyceride werden rascher assimiliert als die mit hohem, weil sie reaktionsfähiger sind, und aus dem gleichen Grunde ungesättigte Fettsäuren bzw. deren Glyceride rascher als gesättigte, Ölsäure demnach rascher als Stearinsäure, Erucasäure etwa gleich schnell (SPIECKERMANN, *Ztschr. Unters. Nahrungs-Genußmittel* **27**, 83 [1914]; RUDOLF, *Ztschr. physiol. Chem.* **101**, 99 [1918]). Daraus ergibt sich, daß niedriger schmelzende Fette gleichfalls schneller assimiliert werden als hochschmelzende. Es ist aber für den Einfluß des *Schmelzp.* auf die Geschwindigkeit der Assimilation außer der leichteren Reaktionsfähigkeit noch das Verhältnis des *Schmelzp.* zur Körpertemperatur maßgebend. Fette, die bei der Körpertemperatur flüssig sind, also unter 37° schmelzen, werden rascher verdaut als die bei dieser Temperatur festen Fette (z. B. Preßtalg). Diese Eigenart der hochschmelzenden Fette macht sich auch noch dann geltend, wenn man ihren *Schmelzp.* durch Zusatz von Öl herabdrückt, indem im Körper eine Trennung der verschieden schmelzenden Bestandteile stattzufinden scheint. Diese Trennung ist nicht möglich, wenn die hoch- und niedrigschmelzenden Fettsäuren in Form gemischter Glyceride vorhanden sind und nicht als Mischungen einfacher Glyceride. Hierzu kommt noch, daß bei gleicher Zusammensetzung bezüglich der Fettsäuren der *Schmelzp.* der gemischten Glyceride der niedrigere ist.

Die meisten als Speisefette verwendeten natürlichen festen Fette (Rindertalg, Schweineschmalz, Gänsefett, Kakaobutter, Kuhbutter) bestehen aus gemischten Glyceriden (Bd. **V**, 180). Gehärtete Öle sind verhältnismäßig arm an gemischten Glyceriden (da sich die ungesättigten Säuren: Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und andere derselben Kohlenstoffanzahl alle in Stearinsäure verwandeln).

Im Zusammenhang mit dem Umstande, daß alle natürlich vorkommenden Fette, also auch die des menschlichen Körpers, Glyceride von Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffanzahl sind (Bd. **V**, 180), und mit der Rolle, die das Nahrungsfett für den Aufbau des Körperfettes spielt, mag es stehen, daß synthetische Fette, die sich von Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffanzahl ableiten, nach den Untersuchungen von J. OZAKI (*Biochem. Ztschr.* **177**, 156) im allgemeinen einen geringeren Nährwert als die natürlichen haben. Andererseits wollte man derartige Fette zur Ernährung von Diabetikern heranziehen, weil sich bei ihrem Abbau kein Aceton bilden kann.

Nebenbestandteile der Fette. Neben den Bestandteilen der Fette, von denen bisher die Rede war, treten die Sterine und auch die Phosphatide (Bd. **VII**, 334) ihrer Menge nach ganz zurück. Ihre Zufuhr ist aber für den Organismus trotzdem von außerordentlicher Bedeutung, weil sie ja nicht nur Bestandteile des Körperfettes, d. h. der Fettgewebe, sondern auch anderer Gewebe sind. Manche Fette und Öle sind reich an Vitaminen (s. d.).

Künstliche Speisefette. Die Speisefette und Speiseöle entstammen ausschließlich dem Tier- und Pflanzenreich. Es ist möglich, aus Fettsäuren und Glycerin genießbare Glyceride herzustellen. Wenn diese beiden Körper selbst aus natürlichen Fetten gewonnen werden oder Abfallprodukte bei der Verarbeitung dieser Fette sind, kann man nicht von der Herstellung künstlicher, sondern nur von einer Regenerierung natürlicher Fette sprechen. Der Aufbau der Fettsäuren und des Glycerins aus den Elementen, der wiederholt auf verschiedenen Wegen durchgeführt wurde, kommt nicht in Frage. Dagegen hat die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Erdölprodukten (Bd. **IV**, 520) und die von Glycerin bei der Vergärung von Zucker (Bd. **V**, 803) die Möglichkeit gezeigt, durch Veresterung der so gewonnenen Fettelemente Speisefett aus artfremden Rohstoffen herzustellen. Die bisherige Unvollkommenheit der Mineralöloxydation und die Unwirtschaftlichkeit einer auf Glycerin abzielenden Zuckergärung nehmen dieser Art von Fettsynthese jede praktische Bedeutung. Die bereits erwähnte Synthese von Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffanzahl und deren Veresterung mit natürlichem Glycerin wäre ungemein kostspielig.

Um den Bedarf an Glycerin zu decken, wurden während des Weltkrieges große Fettmengen ihrem Zweck, als Nahrungsmittel zu dienen, entzogen. Um diesen Abgang wenigstens teilweise gutzumachen, versuchte man, die verbleibenden Fettsäuren an Stelle des Glycerins mit anderen Alkoholen zu verestern. Die Äthyl-, Glykol- und Mannitester der Fettsäuren werden fast ebensogut ausgenutzt wie die Glycerinester und können das natürliche Fett bis zu einem gewissen Grade ersetzen (MÜLLER und MURSCHHAUSER, *Biochem. Ztschr.* 78, 63 [1916]; H. H. FRANCK, *Münch. med. Wchschr.* 64, 9 [1917]; HALLIBURTON, DRUMMOND und CANNAU, Biochemical Journ. **13**, 301 [1919]).

Nach den Verfahren von W. NORMANN (*D. R. P.* 407 180) und G. SCHICHT A. G. und A. GRÜN (*D. R. P.* 402 121) lassen sich in den Glyceriden hochmolekulare Fettsäuren durch niedermolekulare ersetzen. Rindsfett vom *Schmelzp.* 44° hatte nach der Behandlung mit 7% Buttersäure den *Schmelzp.* 37° und war im Geruch, insbesondere beim Schmelzen, butterähnlich (K. TÄUFEL und W. PREISS, *Ztschr. Unters. Lebensmittel* 58, 425). Das Verfahren von VAN LOON (*Holl. P.* 16703) ermöglicht durch Erhitzen von Triglyceriden untereinander oder mit anderen Estern die Herstellung der verschiedenartigsten künstlichen Fette.

Freie Fettsäuren als Nahrungsmittel. Es ist von vornherein anzunehmen, daß auch freie Fettsäuren, in geringer Menge genossen, nicht schädlich sind, da ja die natürlichen Speisefette und -öle, die ohne besondere Raffination dem Gebrauch zugeführt werden, alle etwas, wenn auch nicht viel, freie Fettsäuren enthalten, ein Sauerwerden nicht gut konservierter Fette erst nach einiger Zeit Ungenießbarkeit mit sich bringt und im Verdauungstrakt ohnehin eine teilweise Spaltung des neutralen Fettes vor sich geht. In England wurden Ernährungsversuche mit freien Fettsäuren gemacht. Fettsäuren aus gehärtetem Waltran (also hochmolekulare Fettsäuren) mit 10% Neutralfettgehalt wurden zu je 36 *g* in 6 Tagen vollständig und ohne Störung der Gesundheit verdaut (Kommission der Royal Society, Journ. of Physiol. **52**, 328 [1919]). E. FISCHER hat festgestellt, daß die an und für sich wohl unverdauliche Stearinsäure, in Öl oder Fett gelöst, verdaut werde. Der Genuß größerer Mengen freier Fettsäuren ist, wie mehrfach festgestellt wurde, nicht unbedenklich.

Fettsäureanhydride als Nahrungsmittel. Den Fettsäuren kann wie durch Veresterung auch durch Anhydrisierung der aggressive Charakter genommen werden. Auf Antrag HOLDES wurden im Jahre 1916 Anhydride höherer Fettsäuren auf Verdaulichkeit geprüft und hierbei als vorzüglich resorbierbar befunden (Glycerinfreier Fettersatz von HOLDE, *Chem.-Ztg.* **1920**, 44, 477).

Mineralöle als Speiseöle. Mineralöle werden nicht verdaut, haben trotz ihres hohen Verbrennungswertes (10 000 – 11 000 *Cal.*) keinen Nährwert und gelten vielfach als gesundheitsschädlich. Dies trifft jedoch nur für nicht gut raffinierte Mineralöle zu, da weiße Vaselinöle als Gleitmittel gegen Verstopfung in Gebrauch stehen und eine Verwendung hochsiedender, sorgfältig gereinigter, geschmack- und geruchloser Mineralöle als Salatöle ohne Störungen der Gesundheit vor sich gehen kann, wie GRAEFE (*Petroleum* **12**, 69 [1916]) und ALBRECHT (*Chem.-Ztg.* **42**, 291, 405 [1918]) mitteilten. Allerdings werden hierbei bei einer Mahlzeit nur geringe Mengen Mineralöl dem Organismus zugeführt. Von ähnlichen Gesichtspunkten aus ist auch das Glasieren der Kaffeebohnen mit Vaselinöl zu betrachten. Auch als Sardinenöle sollen Mineralöle verwendet worden sein.

Allgemeine Eigenschaften. Die Farbe der Speiseöle schwankt vom zartesten Hellgelb bis zum tiefsten Gelbbraun, Dunkelrot und Grünlichbraun. Meist gelten Öle für umso feiner, je heller sie sind. Doch wird manchmal eine bestimmte Farbe für charakteristisch gehalten, z. B. ein Grünstich bei Olivenöl. Speisefette sind meist von heller, weißer oder gelber Farbe. Sie werden oft auch gelb gefärbt.

Viele Speiseöle und Fette haben charakteristischen Geruch und Geschmack. Diese können von den niedrigmolekularen Glyceriden und Fettsäuren des Fettes selbst herrühren (Hammeltalg), oder es sind riechende und Geschmack besitzende Stoffe des ölführenden Pflanzenteils im Öl gelöst (nicht eingehend raffinierte Pflanzenspeiseöle). Durch das Futter kommen Aromastoffe aus den Pflanzen auch in das Butterfett. Über die absichtliche Aromaerzeugung ist bei Butter (S. 551) und Margarine (S. 555). Näheres gesagt. Fette und Öle nehmen aber auch unerwünschte fremde Gerüche und Geschmackstoffe leicht auf, z. B. Erdgeschmack aus erdigen Verunreinigungen der Saat, Metallgeschmack aus Aufbewahrungsgefäßen. Daher ist dem Rohmaterial, der Herstellung und der Behandlung des fertigen Öles auch in dieser Hinsicht Sorgfalt zuzuwenden. Beim Verderben der Fette können die neu hinzutretenden Geruchs- und Geschmacksstoffe so überwiegen, daß sie den Eigengeruch und den Eigengeschmack der Fette und Öle vollkommen verdecken.

Verdorbenheit von Speisefetten und Speiseölen, insbesondere Ranzidität. Als verdorben sind anzusehen (nach den Entwürfen zu „Festsetzungen über Lebensmittel", herausgegeben vom Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin 1912): Speisefette und Speiseöle, die durch Kleinlebewesen oder auf andere Weise so tiefgreifend verändert oder sonst so stark verunreinigt sind, daß sie für den bestimmungsgemäßen Gebrauch nicht geeignet sind, insbesondere wenn sie so ranzig, sauerranzig,

faulig, sauerfaulig, dumpfig (mulstrig, grabelnd), schimmelig, kratzend, bitter oder sonst ekelerregend riechen oder schmecken, daß sie überhaupt ungenießbar oder für den der Bezeichnung entsprechenden Gebrauch nicht geeignet sind. Es kann also eine als Tafelbutter bezeichnete Butter als solche verdorben sein, weil sie einen beginnenden ranzigen Geschmack zeigt, während sie als Kochbutter noch genießbar wäre. Bei Butter, Butterschmalz und Margarine, die verdorben sind, kommen als Geruchs- und Geschmacksbezeichnungen noch talgig und ölig hinzu.

Der Ausdruck ranzig wird nur für verdorbene Fette, Öle und fetthaltige Materialien gebraucht; die anderen Geruchs- und Geschmacksarten, wie faulig, schimmelig u. s. w., durch die Lebenstätigkeit mancher Mikroben entstanden, sind nicht an die Gegenwart von Fett und Öl gebunden, daher für diese nicht charakteristisch. Starke Verunreinigungen können nicht nur nachträglich entstanden, sondern auch die Folge mangelhafter Herstellung sein, indem die in den Rohstoffen enthaltenen Verunreinigungen, z. B. die freien Fettsäuren des Baumwollsamenöls oder des Cocosfettes, nicht genügend entfernt worden sind. Unter tiefgreifenden Veränderungen sind chemische Vorgänge zu verstehen, die meist erst während des Lagerns eintreten. Sie legen Substanzen frei oder bilden sie, die sich durch Einwirkung auf die Geruchs- und Geschmacksnerven bemerkbar machen. Wie weit solche Veränderungen fortschreiten dürfen, bevor der Eindruck des Verdorbenseins hervorgerufen wird, hängt von dem subjektiven Empfinden ab, das auch in qualitativer Hinsicht verschieden ist. So ist z. B. der durch niedrigmolekulare Säuren hervorgerufene Geschmack des Schaftalges vielen Menschen widerlich; im Orient ist er beliebt. Auch eine gewisse Ranzigkeit ist dort nicht unerwünscht, während vollkommen neutrale, geschmack- und geruchlose Fette und Öle oft als fade schmeckend abgelehnt werden.

Nach den bisherigen Kenntnissen können folgende Faktoren an dem Verderben der Fette beteiligt sein:

1. Wasser als Feuchtigkeit oder als Bestandteil in gewollten oder ungewollten größeren Mengen. Bei Abwesenheit von Wasser kann ein Verderben des Fettes durch Spaltung der Glyceride nicht vorkommen. Das Wasser tritt in das Glycerid ein, die Fettsäuren werden frei. Die niederen Säuren tragen zum ranzigen Geruch bei, die höheren rufen einen talgigen Geschmack hervor.

2. Sauerstoff als Bestandteil der Luft. Er greift zunächst die ungesättigten Fettsäuren bzw. deren Glyceride an. Den Verlauf dieser Zersetzung formuliert A. TSCHIRCH (Schweiz. Apoth. Ztg., Juni **1924**) an dem Beispiel der Ölsäure folgendermaßen:

Ölsäure $+ O \rightarrow$ Ölsäureperoxyd $+ H_2O \rightarrow$ Ölsäureoxyd $+ H_2O_2 \rightarrow$ Ölsäureozonid. Dieses liefert bei der Spaltung: Nonylaldehyd, Azelainaldehyd, Methylheptylketon, Azelainsäure und Pelargonsäure.

Zwischen- und Endprodukte des Abbaues durch Sauerstoffeinwirkung sind selbstverständlich bei den anderen ungesättigten Säuren von den eben genannten verschieden.

3. Enzyme, z. B. Esterasen, Lipasen (Bd. **V**, 162), die fettspaltend wirken. Manche Pflanzen sind in ihrem fettführenden Teil besonders reich an fettspaltenden Enzymen, so daß die Fette oder Öle schon in dem Pflanzenteil und unmittelbar nach der Isolierung sauer sind. Die Höhe des Gehaltes an freier Fettsäure ist von dem Reifezustande der Pflanze, von der seit der Ernte verflossenen Zeit und von der Behandlung in der Zeit zwischen Ernte und Ölgewinnung abhängig. Diese Enzymwirkung, die bei fast allen Pflanzenölen und -fetten in geringem Maße auftritt, ist für die Gräseröle, z. B. Maisöl und Reisöl, und für die Fruchtfleischöle der Palmen besonders charakteristisch. Die Wirkung der Enzyme wird durch Wärme gesteigert, kann jedoch durch starkes Erhitzen gestört werden.

4. Kleinlebewesen (Bakterien und Pilze). Ihre Lebenstätigkeit (der Stoffwechsel) ist mehrfacher, zum Teil noch unbekannter Art. Bacillus fluorescens liquefaciens und non liquefaciens, Oidium lactis, Penicillium, Aspergillus und Mucor rufen, anscheinend durch vorhergehende Bildung eines Ferments, Spaltung hervor.

Saccharomyceten erzeugen wenig, Milchsäurebakterien und Tyrotrixarten gar kein fettspaltendes Ferment. H. E. FIERZ-DAVID (*Ztschr. angew. Chem.* **38**, 6) hat nachgewiesen, daß durch gewisse Schimmelpilze, wie Penicillium glaucum und Aspergillus niger, aus den durch die Spaltung in Freiheit gesetzten Fettsäuren unter Assimilierung der Stickstoffsubstanzen Ketone, u. zw. jeweils das für die betreffende Fettsäure charakteristische, gebildet werden. Es sind die gleichen, die bei der DAKINschen Synthese, Oxydation von Fettsäuren mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak, entstehen. So werden beim Ranzigwerden der Fette der Cocosgruppe die Caprylsäure in Methylamylketon, die Caprinsäure in Methylheptylketon, die Laurinsäure in Methylnonylketon und die Myristinsäure in Methylundecylketon umgewandelt.

Für die Entwicklung der Kleinlebewesen und damit auch für ihre schädliche Wirkung ist ein geeigneter Nährboden notwendig. Als solcher dienen z. B. die in Butter und Margarine von der Milch her enthaltenen Eiweißstoffe und Milchzucker, aber auch ein etwa der Margarine absichtlich gemachter Zusatz von Eigelb und Stärkezucker. Die reinen, neutralen Glyceride ermöglichen nicht die Lebenstätigkeit der Bakterien und Pilze. Auch Wasser allein ist kein Nährboden.

5. Licht. Intramolekulare Lichtreaktionen sind beim Ranziditätsprozeß zwar noch nicht direkt erfaßt worden; das Auftreten von Ranzigkeit bei andauernder Belichtung unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft macht sie jedoch wahrscheinlich (WAGNER, WALKER und OESTERMANN, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **25**, 704 [1913]).

6. Erhöhte Temperatur unterstützt sämtliche chemische Vorgänge, die durch die genannten Faktoren veranlaßt werden. Für sich allein hat sie auf das Verderben der Fette in dem in Rede stehenden Sinne keinen Einfluß.

Von den verschiedenen Ursachen der Veränderung der Fette können manche für sich allein zugegen sein. Meist sind es mehrere gleichzeitig, selten alle auf einmal. So kann z. B. Ranzidität auch im Dunkeln oder bei sterilen Fetten auftreten. Es kann ein Fett ranzig und muß dabei doch nicht sauer oder es kann sauer und muß dabei doch nicht ranzig sein; denn nicht jede Fettsäure wirkt in gleichem Maße unangenehm auf die Geschmacks- und Geruchsnerven. Etwas freie Säure ist ja fast in jedem Fett und Öl enthalten. Sind mehrere Faktoren gleichzeitig zugegen, so unterstützen sie sich gegenseitig. So z. B. erfolgt die Spaltung äußerst langsam, wenn der allerdings notwendige Faktor, die Feuchtigkeit, als alleiniger Anlaß zugegen ist, aber sie geht bei Licht rasch vor sich, obgleich das Licht für sich allein nicht spaltend wirken kann.

Alledem ist zu entnehmen, daß eine äußerst verwickelte Reaktionsfolge ein nach Zahl und Menge seiner Bestandteile variierendes Gemisch flüchtiger Stoffe erzeugt, das durch seine Einwirkung auf die Geruchs- und Geschmacksnerven Veranlassung gibt, ein Fett als verdorben zu bezeichnen. Befriedigend erklärt sind hiervon bisher zwei Teilvorgänge, die sich beim Ranzigwerden der Fette und Öle im allgemeinen nebeneinander abspielen, es ist das unter 2. beschriebene Ranzigwerden der ungesättigten Glyceride, die sog. Ölsäureranzigkeit, und das unter 4. beschriebene Ranzigwerden der gesättigten Glyceride, die sog. Parfüm- oder Ketonranzigkeit. Eine besondere Art des Verderbens ist die, daß durch Zerstörung oder Verflüchtigung eines Teiles der Duftstoffe, z. B. des Butteraromas, ein für sich allein unangenehmer, z. B. talgiger Geruch zurückbleibt.

Die Mitwirkung von Luft, Licht und von aëroben Kleinlebewesen bringt es mit sich, daß die Fette vorzugsweise von außen nach innen zu ranzig werden. Es ist dies aber keine Regel, da ja Fette, die in flüssigem Zustande ein ziemlich großes Lösungsvermögen für Luft zeigen, während des Erstarrens auch im Innern Luft eingeschlossen haben können oder, da beim Schaben erstarrter oder beim Schaumigrühren erstarrender Fette (beides zum Zwecke der Erzeugung streichbarer Produkte) Luft in die Fette gelangt.

Gewinnung und Aufbewahrung. Aus dem vorhergehenden ergibt sich, daß die fertigen Speisefette und -öle an trockenen, kühlen, dunklen Orten aufbewahrt

werden sollen. Um der Luft eine kleine Oberfläche zu bieten, sollen sie die Verpackungsgefäße möglichst ganz ausfüllen. Aus dem gleichen Grunde und auch, um der Feuchtigkeit den Zutritt zu verwehren, werden feste Fette in Pergamentpapier eingeschlagen. Die Abwehr von Pilzen und Bakterien geschieht durch Reinlichkeit bei der Gewinnung, Verarbeitung, Verpackung und Aufbewahrung, also durch Reinhaltung der Rohstoffe, der Apparate, Geräte, des Verpackungsmaterials, der Fabrikations- und Aufbewahrungsräume.

Öle, die, wie z. B. die meisten Olivenöle, manche Mohn-, Erdnußöle u. s. w., nach dem Pressen bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur ohne weitgehende Raffination Nahrungszwecken zugeführt werden, werden sorgfältig filtriert und genügend lange gelagert, um Feuchtigkeit und Pflanzenteile und mit letzteren Enzyme möglichst auszuschalten. Diejenigen Öle und Fette, die nach der Gewinnung bei hohem Druck und hoher Temperatur oder durch Extraktion einer chemischen Reinigung unterzogen werden müssen, erfahren durch diese und die hierbei zur Anwendung kommenden höheren Temperaturen eine Sterilisation. Besondere Maßnahmen erfordern diejenigen Fette, die als wesentlichen Bestandteil Wasser, Eiweißstoffe und Zucker enthalten, wie Naturbutter und Margarine. Diese Bestandteile veringern an und für sich die Haltbarkeit und verhindern eine Sterilisation der fertigen Produkte durch Erhitzen. Daher ist bei der Herstellung mit besonderer Sorgfalt auf die Fernhaltung schädlicher Keime zu achten (s. Butter, Bd. **VII**, 570, Margarine, Bd. **IX**, 564). Überdies hilft man sich durch Zugabe von Salz, bei Margarine auch von anderen Konservierungsmitteln (über diese s. Margarine, S. 555).

Eine Reihe von Speiseölen und Speisefetten kommt ohne weitere Reinigung, von einer Klärung durch Absitzenlassen und durch Filtration abgesehen, in dem Zustande zur Verwendung, in dem sie aus den Pflanzen- oder aus den Tierteilen gewonnen werden. Ihre Gewinnung bedarf daher besonderer Reinlichkeit; die technischen Maßnahmen müssen derart sein, daß sie das Öl und Fett schonen und es in dem chemischen Zustande lassen, in dem es in der öl- und fettführenden Zelle vor der Abtrennung vorhanden war. Die Gewinnung dieser Art von Speiseölen und -fetten (Bd. **V**, 184) erfolgt bei den tierischen und einigen exotischen Pflanzenfetten durch Ausschmelzen, bei den Pflanzenölen, besonders soweit sie als Handelsprodukt in Betracht kommen, durch Pressen, u. zw. unter schwachem Druck und bei niederer Temperatur, oft überhaupt ohne Erwärmen. Die Erfüllung der Bedingung eines schwachen Druckes ergibt sich in Klein- oder Hausbetrieben von selbst.

Es ist für diese Gruppe von Speisefetten und Speiseölen charakteristisch, daß sie fast ohne Ausnahme auch ungetrennt von den Pflanzen- und Tierteilen genießbar sind und genossen werden, daß also diese, wie z. B. die Olive, die Walnuß, Haselnuß, Erdnuß, Cocosnuß u. s. w., selbst Nahrungsmittel sind. Daß das fetthaltige Fleisch, z. B. das Schweinefleisch, Gänsefleisch, nicht in rohem Zustande genossen, sondern einem Koch-, Brat- oder Backprozeß unterworfen wird, widerspricht dem nicht; denn das Fett unterliegt bei derartiger Zurichtung des Fleisches keiner chemischen Veränderung. Andererseits kann man sagen, daß jedes Öl und Fett, das als Bestandteil eines Samens, einer Frucht u. s. w. genießbar ist, auch ein brauchbares Speiseöl oder Speisefett abgeben würde. Trotzdem werden nicht alle genießbaren fetthaltigen Samen auf Speisefett verarbeitet, weil entweder sie selbst nicht in genügender Menge erhältlich sind, oder weil ihr Fettgehalt zu gering ist, um die Speisefettgewinnung aus ihnen wirtschaftlich zu gestalten. Auch an und für sich nicht genießbare Samen oder Früchte können Speiseöle liefern, wenn die Stoffe, die den ölhaltigen Pflanzenteil ungenießbar machen, durch die Gewinnungsweise vom Öl ferngehalten werden. Es muß sich hierbei gerade nicht um Gifte handeln. So z. B. gibt der Leinsamen, als solcher wohl kaum als menschliches Nahrungsmittel gebraucht, durch schwache, kalte Pressung ein in manchen Gegenden viel

gebrauchtes Speiseöl. Fette aus ungenießbaren Tierteilen kommen hier nicht in Frage, es sei denn, daß man das Speiseknochenfett hierher zählt.

In den meisten Fällen sind die Öle und Fette in dem Zustande, in dem sie gewonnen werden, nicht genießbar. Es müssen zunächst eine Reihe dies hindernder Stoffe entfernt werden. Diese Stoffe können entweder Zersetzungsprodukte des Öles sein oder ölfremde Bestandteile, die bei dem Gewinnungsvorgange unvermeidlich in das Öl gelangen. Stoffe ersterer Art (Fettsäuren, Aldehyde, Ketone u. s. w.) sind in dem rohen Öl dann vorhanden, wenn das Öl schon in dem Samen oder der Frucht ranzig geworden ist, z. B. das Palmöl durch Enzyme, das Cocosfett durch das mehr oder weniger gewaltsame Trocknen der Kopra und die lange zwischen der Ernte und der Verarbeitung liegende Zeit. Als Beispiel für nichtölige Verunreinigungen, die auch aus einem gesunden Samen während der Gewinnung in das Öl hineingeraten, seien die harzartigen Begleitstoffe des rohen Baumwollsamenöls genannt.

Die Anwendung hohen Drucks und erhöhter Temperatur beim Pressen ist, da ja auch Feuchtigkeit zugegen ist, ein weiterer Anlaß zur Spaltung und dadurch zur Erhöhung des Gehaltes an freier Fettsäure — selbst des im Samen nahezu neutralen Öles —, bewirkt aber auch, daß sich, ebenso wie bei der Extraktion, fremde Stoffe, wie Farbstoffe und Schleimstoffe, im Öl lösen.

Ausgeschlossen von der Umwandlung in Speiseöle und -fette durch chemische Behandlung sind aus naheliegenden Gründen Öle und Fette aus ekelerregenden Rohstoffen, z. B. aus zum Teil in Verwesung übergegangenen Tierteilen, Fette aus Teilen gefallener Tiere oder Fette aus bei der Fleischbeschau als untauglich beanstandeten Teilen geschlachteter Tiere (sog. Konfiskaten), ferner Fette und Öle, die ungenießbare oder sogar giftige, durch die bekannten technischen Methoden nicht entfernbare Bestandteile enthalten.

Als Beispiel für diesen letztgenannten Fall seien die Öle aus den Samen der Flacourtiaceen genannt. Das zu ihnen gehörige Marattifett von Hydnocarpus venenata hat im Jahre 1910 durch die Verwendung zur Herstellung von Pflanzenmargarine Anlaß zu zahlreichen Erkrankungen gegeben, trotzdem es vorher auf die übliche Weise raffiniert worden war. Diese Öle enthalten als wesentlichen Bestandteil Glyceride von Säuren aus der Reihe der giftigen cyclischen Chaulmoograsäure (s. auch Bd. V, 244).

Über die Gewinnung der Speiseöle und -fette ist dem in Bd. V, 184—217, Gesagten wenig hinzuzufügen. Es soll dies bei den einzelnen Ölen im folgenden geschehen.

Reinigung der Öle und Fette. Die Reinigung der rohen Öle und Fette zum Zwecke der Herstellung von Speiseölen und Speisefetten ist zum Teil die gleiche, wie die der Öle und Fette für technische Verwendung (Bd. V, 217f.). Es trifft dies auf die Maßnahmen des Klärens oder Läuterns, des Filtrierens, des Entsäuerns und des Bleichens zu. Die Raffination mit Schwefelsäure ist für Speiseöle nicht von vornherein ausgeschlossen. Es wäre nur darauf zu achten, daß die Einwirkung der Säure wohl kräftig genug ist, um die kolloid gelösten Verunreinigungen zu zerstören, jedoch nicht so weit geht, die Glyceride selbst anzugreifen. So z. B. läßt R. B. Hill 30—75%ige Schwefelsäure in den geringen Mengen von 0,05—0,15% auf die Öle einwirken (*A. P.* 1 749 976).

Durch das Klären und das Filtrieren werden im Öl nicht gelöste Verunreinigungen entfernt, durch das Entsäuern und das Bleichen öllösliche Verunreinigungen. Bei manchen Ausführungsarten der Entsäuerung werden die freien Fettsäuren, Harzsäuren und andere Verunreinigungen saurer Natur als Seifen ausgeschieden und reißen hierbei durch Adsorptionswirkung Farbstoffe, Eiweiß- und Schleimstoffe und andere Verunreinigungen mit sich. Es wird also das Öl nicht nur entsäuert, sondern auch gebleicht, und außerdem wird einem späteren, unliebsamen Ausflocken der Eiweiß- und Schleimstoffe vorgebeugt. Die beiden letzten Wirkungen sind nicht vollständig, sie werden durch Zusatz von adsorbierenden Substanzen, als welche derzeit fast ausschließlich Bleicherden in Betracht kommen, ergänzt (Bd. V, 224).

Entfernung von Riech- und Geschmackstoffen. Auch diese werden durch Neutralisation und Adsorption zum Teil entfernt. Zu ihrer vollständigen Entfernung muß jedoch noch eine Desodorisierung angeschlossen werden, umsomehr, als die Alkalien oder Erdalkalien den Ölen durch Einwirkung auf die Begleitstoffe einen eigentümlichen Geruch verleihen, der gleichfalls beseitigt werden muß. Letzteres ist auch der Grund, warum auch der Entsäuerung durch Abdestillieren der Fettsäuren (Bd. V, 220), obwohl hierbei auch die ursprünglich vorhandenen Riech- und Geschmackstoffe vollständig abdestillieren, eine solche Desodorisierung folgen muß. Diese Operation, die auch den Namen Abblasen oder Dämpfen führt, besteht darin, daß man durch das auf höhere Temperatur (150—200°) erwärmte Öl überhitzten Wasserdampf leitet, der die flüchtigen Stoffe mit sich reißt.

Eine stehende Destillierblase, die einige hundert bis 2000 *kg* Öl faßt, wird durch eine geschlossene Schlange oder einen Doppelmantel geheizt. Durch eine offene Rohrschlange oder ein Rohrkreuz wird der überhitzte Wasserdampf in das Öl geleitet. Unter dem Helm des Gefäßes verhindert ein Prallblech das Überspritzen des Blaseninhaltes. Der überhitzte Wasserdampf führt die flüchtigen Produkte durch einen Röhrenkühler in ein Kondensationsgefäß. Das ganze Apparatesystem wird unter möglichst hohem Vakuum gehalten. Das Dämpfen dauert einige Stunden, worauf das Öl unter Verhinderung des Zutrittes von Luft möglichst rasch abgekühlt wird. Zu diesem Zwecke wird es durch ein Zwischengefäß, im wesentlichen eine große, in Kühlwasser liegende Rohrschlange, in ein Auffanggefäß geleitet, das gleichfalls unter Vakuum steht. Erst wenn das Öl eine Temperatur unter 60° angenommen hat, darf es wieder mit Luft in Berührung kommen, da es große Löslichkeit für Gase, also auch für Luft besitzt und bei höherer Temperatur durch die gelöste Luft leicht oxydiert wird, was ihm einen charakteristischen Oxydationsgeschmack und -geruch verleiht. Aus diesem Grunde wurde auch empfohlen, die Desodorisierung in einer Atmosphäre indifferenter Gase, z. B. Kohlendioxyd, vorzunehmen.

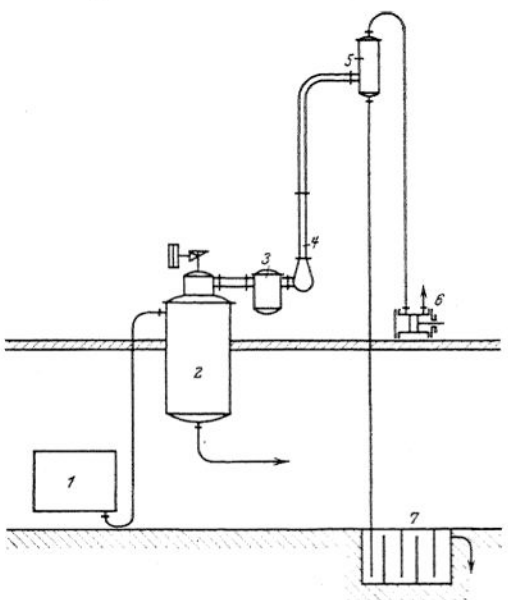


Abb. 257. Desodorisierungsapparat der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg.
1 Einsaug-Ölbehälter; *2* kombin. Hochvakuum-Desodorisier- und Kühlapparat; *3* Ölspritzvorlage; *4* Dampfstrahlapparat; *5* Einspritzkondensator; *6* Luftpumpe; *7* Fettfanggrube und Fallwassergrube.

Das grundlegende Patent für die Desodorisierung mit überhitztem Wasserdampf stammt von den FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET MULHOUSE (*D. R. P.* 79766 [1893]), obwohl bereits früher die Benutzung von überhitztem Dampf für diesen Zweck beschrieben worden ist (*E. P.* 8854 [1841]; *Journ. prakt. Chem.* **1850**, 376). Die Apparatur ist seither, trotz mancherlei durchgeführter oder auch nur vorgeschlagener Änderungen in Einzelheiten (z. B. C. NILGEN, *D. R. P.* 497307 [1927]), im großen und ganzen dieselbe geblieben. Besonderer Wert wird auf hohes Vakuum gelegt.

Die Apparatur und Arbeitsweise nach den *D. R. P.* 392874, 483756 und 496434 (METALLGESELLSCHAFT A. G. und W. GENSECKE) nutzt den zur Anwendung kommenden Dampf bei hohem Vakuum besser aus. Bei den nach dem Prinzip dieser Patente ausgeführten Desodorisieranlagen der FR. KRUPP-GRUSONWERK A. G., Magdeburg, mit kleiner und mittlerer Leistung und nicht durchgehender Arbeitszeit wird nur mit einem Desodorisierapparat gearbeitet. Wenn es die Zeit erlaubt, kann man diesen selbst an Stelle eines gesonderten Ölkühlers zum Kühlen des Öles benutzen. Er ist in diesem Falle als kombinierter Desodorisier- und Kühlapparat eingerichtet (Abb. 257).

Das von der Entsäuerungs- und Bleichstation kommende Öl wird mit Sattdampf behandelt. Selbstverständlich kann dem Öl mit der geringen Sattdampfmenge nicht die Desodorisiertemperatur gegeben werden. Dies wird durch den Heizdampf besorgt, dessen Druck so hoch ist, daß seine Sattdampftemperatur über der Desodorisiertemperatur liegt. Der Einblasedampf wird mit dem Dampfstrahlapparat (*4*) aus dem Desodorisierapparat (*2*) gesaugt, wodurch unabhängig von der Kühlwassertemperatur und dem Luftpumpenvakuum im Apparat ein hohes Vakuum von etwa 745—750 *mm*

erzeugt wird. Die Inneneinrichtung des Desodorisierapparates besteht aus einer den Mammutpumpen ähnlichen Fördervorrichtung, die mit Hilfe des Einblasedampfes das Öl intensiv umwälzt. Der Verbrauch an Einblasedampf wird durch diese Desodorisiereinrichtung auf etwa 0,4 *kg* je 1 *kg* Öl verringert, während man bei den Anlagen älteren Systems mit etwa 1 *kg* rechnet. Da der Kühlwasserverbrauch für die abziehenden Dämpfe in unmittelbarem Verhältnis zur Menge des Einblasedampfes steht, erstreckt sich diese Ersparnis auch auf die Wassermenge. Der Heizdampfverbrauch der Apparatur bleibt etwa der gleiche wie in anderen Anlagen.

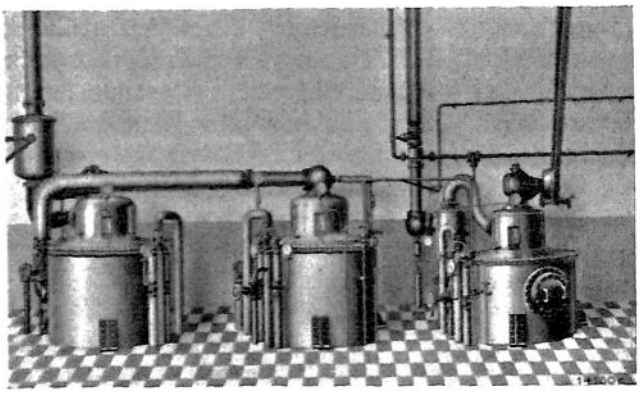


Abb. 258. Desodorisierungsapparat für große Leistung der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg.

Bei Anlagen größerer Leistung und 24^{h} durchgehender Arbeitszeit werden auch je 2 Desodorisierapparate zum Vor- und Fertigdesodorisieren verbunden (s. Abb. 258 und die schematische Darstellung Abb. 259).

Das Öl durchwandert nacheinander den Vordesodorisierer (*2*), den Fertigdesodorisierer (*3*) und den Ölkühler (*4*). Der Einblasedampf aus (*3*) wird durch den Dampfstrahlapparat (5) abgesaugt, mit dem Treibdampf des Strahlapparates in den Vordesodorisierer (*2*) gedrückt und dort zum Abtreiben der Riech- und Schmeckstoffe nochmals ausgenutzt. Der Fertigdesodorisierer (*3*) steht unter Hochvakuum von 745–750 *mm*. Der Ölkühler (*4*) wird je nach Ölart, Leistung u. s. w. entweder mit einfachem Pumpenvakuum oder durch den Dampfstrahlapparat (*6*) mit Hochvakuum betrieben. Die Inneneinrichtung der Desodorisierapparate ist ähnlich der oben erwähnten Umwälzvorrichtung. Durch die teilweise zweifache Ausnutzung des Einblasedampfes wird der Dampfverbrauch noch weiter, auf etwa 0,25 je 1 *kg* Öl, herabgedrückt. Das gleiche gilt für den Kühlwasserverbrauch.

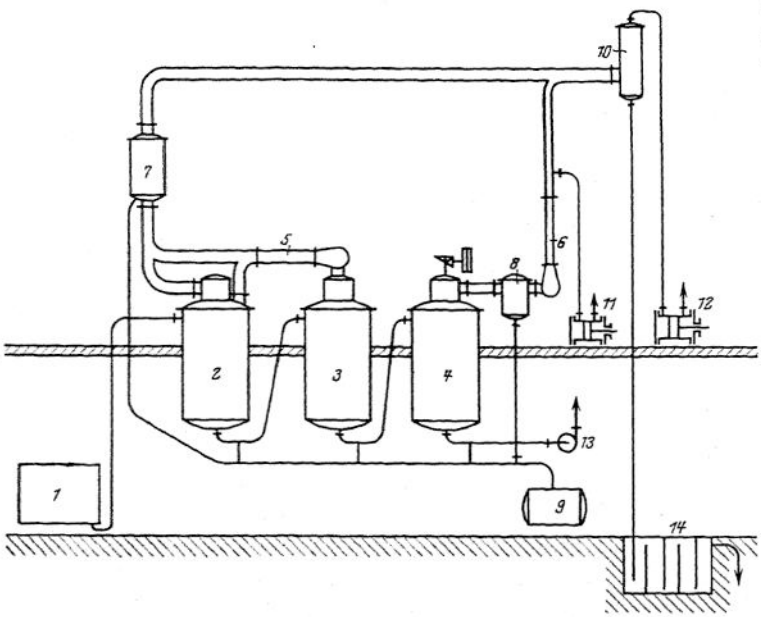


Abb. 259. Schema der Desodorisierungsapparate für große Leistungen der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg.

1 Einsaugölbehälter; *2* Vordesodorisierapparat; *3* Fertigdesodorisierapparat; *4* Hochvakuumölkühler; *5, 6* Dampfstrahlapparat; *7, 8* Ölspritzvorlage; *9* Ölsammelvorlage; *10* Einspritzkondensator; *11, 12* Luftpumpe; *13* Ölförderpumpe; *14* Fettfang- und Fallwassergrube.

Diese Anordnungen der Desodorisierungsanlage bilden den Übergang zu den kontinuierlich arbeitenden Apparaturen. Es ist jedoch nur dort, wo große Mengen ein und derselben Ölart verarbeitet werden, zu erwarten, daß die Kompliziertheit der Apparatur durch die Vorteile des kontinuierlichen Vorganges aufgewogen wird.

Die Apparate von J. E. DE BRUYN (*F. P.* 338 678) und von E. ROCCA (*D. R. P.* 127 492 [1900]) sind nach dem Gegenstromprinzip arbeitende Kolonnenapparate, die den bei der Alkoholerzeugung verwendeten mehr oder weniger ähnlich sind. Im Kolonnenapparat von J. T. BATEMANN (*E. P.* 367 [1914] und 24605 [1914]) wird der den Apparat verlassende Dampf noch zum Vorwärmen des Öles benutzt.

Einfacher ist das Verfahren von W. ALEXANDER (*D. R. P.* 322 347 [1919]), wonach Öl oder Fett durch einen mit Füllkörpern beschickten Turm herunterrieselt. Der Dampf strömt in ent-

gegengesetzter Richtung und nimmt auf seinem Wege die Geruchsstoffe mit. Die Länge des Turmes wird so gewählt, daß das Öl gereinigt unten ankommt. Der wesentliche Unterschied gegenüber den vorher genannten Apparaten ist der, daß bei jenen die Dampfbläschen durch die Flüssigkeit steigen, während hier die Flüssigkeitströpfchen durch die Dampfatmosphäre fallen. Hierdurch bietet das Öl dem reinigenden Dampf eine viel größere Oberfläche.

Diesem Vorteil wird bei dem allerdings komplizierter eingerichteten Kolonnenapparat von H. BOLLMANN (*D. R. P.* 412 160, 413 155, 414 335, 437 795) in noch größerem Maße Rechnung getragen. Das vorgewärmte Öl oder Fett wird mittels eines durch überhitzten Wasserdampf betriebenen Dampfstrahlgebläses in einen Raum zerstäubt, aus dem der Wasserdampf durch die Vakuumleitung nebelförmig abgesaugt wird, während die verdichteten Öltröpfchen in die darunter gelegene Stufe gelangen. Diese besteht aus mit Heißdampf umspülten Rohren, an deren inneren Wandungen das Öl in einer Richtung herabrieselt, während der Dampf in entgegengesetzter Richtung nach oben streicht. Das so von der noch anhaftenden Feuchtigkeit befreite Öl wird durch ein weiteres Dampfstrahlgebläse in die nächsttiefere Stufe übergeführt, in welcher sich der gleiche Vorgang wiederholt.

Gleichfalls als kontinuierliche Desodorisierung, jedoch nicht nach dem Gegenstromprinzip, schlägt GODARD (*Belg. P.* 163 411 [1902]) das Zentrifugieren vor. Der bewegliche Teil der Zentrifuge ist aus einem verzinnten Metallsieb gebildet. Das mit dem Dampf gemeinsam durch die hohle Achse eintretende Öl wird durch dieses Sieb noch außerdem zerstäubt. Es ist aber ein wiederholtes Durchgehen durch die Zentrifuge oder ein Durchgehen durch mehrere Zentrifugen notwendig. Bei einer weitgehenden Zerstäubung werden Ölteilchen mitgerissen, deren Rückgewinnung wieder besonderer Vorrichtungen bedarf. Um dies von vornherein zu verhindern, gibt N. CHR. FURBO (*D. R. P.* 439 615 [1924]) rotierenden Schalen eine derartige Form, daß, wenn Krümmungsradius und Drehgeschwindigkeit miteinander in Einklang gebracht sind, sich das Öl in einer dünnen, zusammenhängenden Schicht auf den Schalen ausbreitet und in zusammenhängenden Strahlen vom Rande der Schalen abfließt. In diesem Falle ist das Zentrifugieren mit dem Gegenstromprinzip vereinigt, indem mehrere Schalen übereinander angeordnet sind und der Dampf dem kaskadenartig nach unten fließenden Öl entgegengeführt wird.

Geruchs- und Geschmacksgebung. Durch die Desodorisierung werden in den meisten Fällen auch die den frischen, unveränderten Ölen eigenen, nicht immer unerwünschten Geruchs- und Geschmacksstoffe entfernt. „Neutral" schmeckende und riechende Öle werden aber nicht überall geschätzt, und überdies spielt die Befriedigung des Geruch- und Geschmackssinnes bei der Verdauung eine gewisse Rolle. Doch hat die künstliche Erzeugung eines Aromas nur bei der Herstellung von Butter und Margarine größere Bedeutung (s. S. 555). Für die übrigen Speisefette und Öle kommt sie seltener zur Anwendung. Man behandelt in diesem Sinne nicht nur Fette und Öle, die durch Desodorisierung neutralschmeckend und -riechend geworden sind, sondern auch solche, die es von Natur aus sind, oder die, die einen schlechten oder zu starken Eigengeruch und -geschmack haben.

Als Beispiel diene der für Rüböl beschriebene Vorgang (s. S. 542), ferner der Vorschlag von TH. MÖLLER (*A. P.* 1 004 891 [1911]), der den Geruch und Geschmack von Ölen durch Zusatz von Glycerin und organischen Säuren (Essig-, Butter-, Stearin-, Öl-, Milch-, Äpfel-, Wein-, Citronensäure u. s. w.) zu verbessern sucht. FILBERT (*A. P.* 929 925 und 929 926 [1909]) gibt neutral schmeckenden und riechenden Fetten, z. B. Preßtalg, und pflanzlichen Fetten mit starkem Eigengeruch, wie Baumwollsaatöl, einen angenehmen Geschmack und Geruch nach frischen tierischen Fetten, indem er sie mit Schweine- oder Rindergrieben erhitzt und dann filtriert. YUDOWITSCH-NEWTON stellt eine homogene Mischung von vegetabilischen Fetten mit feinzerkleinerten Zwiebeln her, die in denselben Fetten braun gebraten sind. Das Produkt soll dadurch den Geschmack und Geruch des Hühnerfettes erhalten (*A. P.* 1 601 229 [1923]).

Erzielung von Kältebeständigkeit. Manche Öle enthalten so viel höherschmelzende Bestandteile, daß sie der an Speiseöle gestellten Bedingung, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen flüssig, also auch klar zu sein, nicht genügen. Man verlangt überdies von den Speiseölen, daß sie, soweit sie als Tafel- oder Salatöle benutzt werden, auch bei tieferen Temperaturen klar bleiben und ihre hochschmelzenden Bestandteile nicht als Bodensatz oder als Flocken ausscheiden. Zur Erzielung solcher Kältebeständigkeit kühlt man die Öle in Kühlräumen auf eine Temperatur ab, die noch unter derjenigen liegt, bei der sie noch klar sein sollen. Man nennt dies Demargarinieren oder Entstearinisieren. Es genügt gewöhnlich eine Abkühlung auf $+8^0$. Die Abkühlung soll langsam erfolgen, damit kein Gelatinieren oder „Stocken in der ganzen Masse" eintritt. Das Gelatinieren wird durch einen Gehalt an Schleimstoffen verursacht, die das krystallinische Ausfallen der hochschmelzenden Glyceride verhindern. In diesem besonders bei Erdnußöl oft eintretenden Falle ist manchmal auch das langsame Abkühlen ohne Erfolg. Die ausgeschiedenen Massen werden abfiltriert oder durch Zentrifugieren entfernt. Sie sind

für sich als Speisefette bzw. als Zusätze bei der Erzeugung von Margarine verwendbar und werden als Stearine (Cottonstearin, Erdnußstearin) bezeichnet.

Ein Nachteil der älteren Methode des Entstearinisierens ist der, daß das ausfallende Stearin die Wandungen des Kühlgefäßes oder die darin befindlichen Kühlschlangen belegt und daß die so entstehende Isolationsschicht die weitere Abkühlung behindert. Die kontinuierlich arbeitenden Röhren-Entstearinisierungsapparate der MASCHINENFABRIK M. EHRHARDT A. G., Wolfenbüttel, sind von diesem Nachteil frei.

Der Apparat besteht aus einem äußeren und einem inneren Rohre von etwa 14 *m* Länge. Der Durchmesser des äußeren Rohres ist 20, der des inneren 15 *cm*. Im Zwischenraum fließt gekühlte Salzsole. Durch das Innenrohr führt eine endlose Schnecke das Öl mit beliebig einzustellender Schnelligkeit im Gegenstrom zur Salzsole zu einer Filterpresse, wo das auskrystallisierte Stearin abgesondert wird. Die Vorteile des Apparates sind, daß die Entstearinisierung unter Luftabschluß erfolgt, daß das Öl infolge des kleinen Querschnittes des inneren Rohres in unmittelbare Berührung mit der Kühlfläche gebracht wird und daß eine Isolierung der Kühlwandungen durch Anfrieren einer Ölschicht nicht stattfinden kann, da der Abstand der Schnecke von der Rohrwandung ein Mindestmaß beträgt. Die Leistung per Rohr ist bei einer Kühlung von 35° auf 0° 150 *kg* in der Stunde. Der Verbrauch von Kühleinheiten ist gering.

Die Trennung von festen Fetten in weichere und härtere Bestandteile ist eine dem Demargarinieren sehr ähnliche Maßnahme. Sie hat manchmal den Zweck, ein niedriger schmelzendes Fett zu gewinnen (Oleomargarin aus Rindertalg), manchmal den, zu einem Fett mit höherem *Schmelzp.* zu gelangen (Cocosstearin aus Cocosfett). Die „Nebenprodukte" bei dieser Trennung, bei den genannten Beispielen der Preßtalg und das Cocosolein, sind gleichfalls für Speisezwecke verwendbar. Man läßt das wenig über seinen *Schmelzp.* erwärmte Fett langsam auskrystallisieren, u. zw. in einem Raume, dessen Temperatur sich nach der Eigenart des Fettes richtet. Diese Temperatur liegt naturgemäß unterhalb des Erstarrungspunktes. Je näher sie diesem ist, desto langsamer und besser erfolgt die Krystallisation. Sobald diese beendet ist, wird das Gemisch von flüssigem und festem Fett in Tücher gepackt und in offenen Pressen, die den Kaltpressen der Stearinerzeugung ähnlich, doch kleiner sind, mit geringem Druck ausgepreßt. Es liegen bemerkenswerte Versuche vor, auch diese Operation kontinuierlich zu gestalten (Näheres s. Cocosfett S. 544 und Oleomargarine S. 548).

Spezieller Teil. Im folgenden sind die als Speiseöle und -fette in Betracht kommenden Produkte einzeln abgehandelt. Die hierbei benutzten Begriffsbestimmungen und eine Reihe anderer Angaben sind zum Teil den Entwürfen[1] zu Festsetzungen über Lebensmittel, herausgegeben vom Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin 1912, und dem Österreichischen Lebensmittelbuch, Codex Alimentarius Austriacus, herausgegeben vom Bundesministerium für soziale Verwaltung, Volksgesundheitsamt, Wien 1927, entnommen.

Pflanzliche Speiseöle.

Olivenöl ist das aus den Früchten des Ölbaums (Olea europea L.) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 235). Reife Früchte geben das feinste Öl. In überreifen und aus irgend einem Grunde verletzten Früchten erleidet das Öl leicht eine Zersetzung. Daher sind die Früchte rechtzeitig und auf schonende Weise zu ernten und möglichst bald nach der Ernte der weiteren Verarbeitung zuzuführen. Olivenöl ist schwach strohgelb bis goldgelb, manchmal grünlichgelb, und hat einen ihm eigentümlichen Geruch und Geschmack, bei besseren Sorten angenehm mild, bei minderen schwach kratzend. Es nimmt leicht Gerüche von Stoffen an, mit denen es in Berührung kommt, eine Eigenschaft, die es mit anderen Ölen gemeinsam hat, da sie auf dem Lösungsvermögen der Glyceride für die Geruchsstoffe beruht. Gegen Luft und Licht ist es sehr empfindlich, wird dabei leicht ranzig und entfärbt. Olivenöle, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur trüben, hauptsächlich

[1] Die in den Entwürfen vorgeschlagenen Begriffsbestimmungen sind gleichlautend mit denen in KOENIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. III, 2. Teil, Butter, Speisefette und Speiseöle, bearbeitet von Dr. A. Bömer.

manche marokkanische Sorten, werden bei niederer Temperatur (— 8°) filtriert, um sie den an Tafelöle bezüglich Klarheit gestellten Anforderungen anzupassen. Mindere Sorten lassen sich durch Raffination (Entsäuern, Bleichen, Desodorisieren) in einwandfreie Speiseöle verwandeln. Sie verlieren hierbei den charakteristischen Geruch, schmecken indifferent, sind aber chemisch, vom Fehlen freier Säure abgesehen, von unbehandelten (naturellen) Olivenölen nicht zu unterscheiden.

Die für den Weltmarkt bedeutendsten Kulturdistrikte sind Südfrankreich, u. zw. daselbst die Provence (Aix) und das Departement Alpes maritimes (Nizza, Cannes), die Pyrenäen, Italien, u. zw. Toscana (Lucca), Ligurien (Genua), in Unteritalien Apulien (Molfetta und Bari), Spanien, Portugal, Griechenland, Dalmatien, ferner in Afrika Marokko, Algier, Tunis, und in Amerika Carolina und Californien. Die feinsten Sorten sind die durch kalte, schwache Pressung gewonnenen, unter ihnen steht das Jungfernöl an erster Stelle. Nach der Herkunft werden die südfranzösischen Öle unter den Namen Provenceröl, Aixeröl, Nizzaöl besonders geschätzt.

Die Qualitätsbezeichnungen für Olivenöl sind an den verschiedenen Haupthandelsplätzen nicht gleich, doch ergibt eine Zusammenfassung folgende allgemeine Kennzeichen:

Olivenöl,	I. Qualität oder	„extra",	bestschmeckend, mit weniger als 1% freie Fettsäure,
„	II. „ „	„surfine",	geschmacklich etwas unterlegen, bis 2% freie Fettsäure,
„	III. „ „	„fine",	leicht minder guter Geschmack, bis 3% freie Fettsäure,
„	IV. „ „	„courant",	schmeckt minderwertig, bis 5% freie Fettsäure,
„	V. „ „	„lampante",	ungenießbar, als Brennöl verwertet, mehr als 5% freie Fettsäure.

Das Olivenöl wird vielfach mit anderen Ölen verschnitten oder verfälscht, namentlich mit Sesamöl, Erdnußöl, Baumwollsamenöl, Rüböl, seltener mit Mohnöl, Leinöl oder Schmalzöl. Auch ein Grünfärben mit Kupfersalzen kommt vor.

Erdnußöl (Arachisöl) ist das aus den Früchten der Erdnußpflanze (Arachis hypogaea) nach Beseitigung der Hülsen, der Samenhäutchen und der Keime durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 237). Das Öl aus Nüssen, die unenthülst in die Ölfabriken gekommen sind, eignet sich oft unmittelbar für Speisezwecke, weil die holzige Hülse einen Schutz gegen das vorzeitige Verderben der Kerne, namentlich gegen Insektenfraß, bildet. Das aus enthülst verfrachteten Nüssen gepreßte Öl muß jedenfalls der Reinigung durch Entfernung der freien Fettsäuren und durch Desodorisierung unterzogen werden. Das Erdnußöl ist mehr oder weniger gelb; feine Sorten schmecken äußerst mild, fast süß, mittelmäßige und geringe haben einen eigenartigen, an Bohnen erinnernden Geschmack. Beim Lagern scheidet das Erdnußöl, insbesondere das warmer Pressung, Erdnußstearin (Margarine d'arachide) aus. Die Filtration ist schwierig, da selbst vorsichtiges Abkühlen infolge des Gehaltes an Schleimstoffen eine gelatinöse Form der ausfallenden festen Teile nicht verhüten kann. Bei längerem Lagern nimmt das Öl einen bitteren Geschmack an. Das Erdnußöl ist ein vorzügliches Speiseöl und wird für sich und als Zusatz zu Olivenöl verwendet, letzteres manchmal deshalb, um einen starken Olivengeschmack, der nicht immer erwünscht ist, zu mildern. Auch zur Margarineherstellung wird das Erdnußöl herangezogen. Das Erdnußöl wird auch mit Sesamöl, Baumwollsamenöl, Mohnöl und Rüböl verschnitten.

Sesamöl ist das aus den Samen der Sesampflanze (Sesamum indicum und Sesamum orientale) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 234). In Deutschland wird gewöhnlich 2mal gepreßt, wobei auch das Öl zweiter Pressung als Speiseöl, wenn auch minderer Qualität, verwendet wird. In Frankreich (Marseille) wird 2mal kalt, einmal warm gepreßt. Das warm gepreßte Öl dient technischen, nach Reinigung gleichfalls Speise-Zwecken. Das Sesamöl ist ein geruchloses Speiseöl von reinem Geschmack und goldgelber Farbe. Es wird als Tafelöl, auch, zum gleichen Zweck wie das Erdnußöl, als Verschnittöl von Olivenöl verwendet. Wegen seiner charakteristischen, leicht durchführbaren Farbenreaktionen (s. S. 569) hat die Gesetzgebung einer Reihe von Staaten den Zusatz von Sesamöl zu Margarine und Kunstbutter vorgeschrieben, um diese von Naturbutter unterscheiden zu können. Es wird mit Erdnußöl, Mohnöl, Baumwollsamenöl oder Rüböl verfälscht.

Mohnöl ist das aus den Samen der Mohnpflanze (Papaver somniferum) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 226). Es riecht und schmeckt angenehm, ist hell-

gelb bis rötlichgelb und zeichnet sich durch große Kältebeständigkeit aus. Es verdirbt infolge seines größeren Gehaltes an Linolsäure (bis 60%) ziemlich rasch an der Luft. Mindere Sorten werden zur Aufbesserung manchmal mit Sesamöl verschnitten.

Baumwollsamenöl (Cottonöl) ist das aus den Samen der verschiedenen Arten der Baumwollenstaude (Gossypium) durch Pressung in der Wärme gewonnene und gereinigte Öl (Bd. **V**, 233). Der Entsäuerung (Bd. **V**, 221) schließt sich noch eine Bleichung und Desodorisierung an. Raffiniertes Baumwollsamenöl hat einen schwachen, aber eigentümlichen Geruch und Geschmack. Die Farbe ist lichtstrohgelb bis tief goldgelb mit orangem Stich. Baumwollsamenöl ist nicht kältebeständig. Bei Temperaturen unter $+8^0$ scheidet es feste Massen ab, es „stockt". Um kältebeständiges Öl zu bekommen, kühlt man es künstlich und schickt es durch Filterpressen (s. Bd. **V**, 362). Das so erhaltene Öl heißt Winteröl zum Unterschied von nicht filtriertem, nicht demargariniertem, dem Sommeröl. In Amerika unterscheidet man überdies das gebleichte weiße Sommeröl und weiße Winteröl von ungebleichtem gelbem Sommeröl und gelbem Winteröl. In den Filterpressen bleibt das Baumwollsamenstearin (Cottonstearin) zurück. Es ist ein blaßgelbes Fett von butterartiger Konsistenz und schmilzt je nach der beim Auskrystallisieren und Filtrieren eingehaltenen Temperatur bei $26-40^0$ (diese Temperaturen sind jedoch nicht mit der Krystallisationstemperatur zu verwechseln). Das Baumwollsamenöl, u. zw. in erster Linie das Winteröl, wird entweder rein als Tafel-, Salatöl u. s. w. verkauft oder dient zum Verschnitt (auch zum Verfälschen) von Olivenöl, Erdnußöl und Sesamöl. Es wird auch als Brat- und Backöl und in der Fischkonservenindustrie verwendet. Manchmal wird es fälschungsweise seinerseits mit Leinöl oder Maisöl verschnitten. Ein großer Teil wird zur Herstellung von Margarine und Kunstschmalz verbraucht. Man zieht hierzu die leicht stockenden Öle, die Sommeröle, heran. Dieser Verwendung dient auch das Cottonstearin.

Rüböl ist das aus den Samen verschiedener Brassicaarten durch Pressung gewonnene und gereinigte Öl (Bd. **V**, 229). Unter dem Namen Rüböl kommt nicht nur das Öl der verschiedenen Spielarten von Brassica campestris L. in den Handel (Raps-, Reps-, Kohlsaat-, Kolzaöl von Br. napus, das eigentliche Rüb- oder Rübsenöl von Br. rapa und das Öl indischer Rapsarten von Br. glauca, dichotoma und ramosa), sondern auch das Hederichöl von Raphanus raphanistrum, das Rettichöl von Raphanus sativus und das Senföl verschiedener Sinapisarten. Rüböl, das ohne weitere Reinigung Genußzwecken zugeführt werden kann, wird nur im Haus- und Kleinbetriebe durch schwaches, kaltes Pressen erzeugt. Es ist bräunlichgelb bis braun, in frischem Zustande nahezu geruchlos, doch leicht verderblich. Im Großbetriebe erzeugtes Rüböl muß für Speisezwecke immer gereinigt werden, da durch die erhöhte Temperatur des Preßvorgangs stets Eiweißstoffe und Farbstoffe in das Öl kommen. Die Reinigung erfolgt nach den in Bd. **V**, 220, und Bd. **IX**, 536, angegebenen Verfahren. Die Schwefelsäureraffination ist für die Herstellung von Speiserüböl nicht in Anwendung. Speiserüböl ist hellgelb, nahezu geschmack- und geruchlos. Es wird, für sich oder anderen Ölen zugesetzt, als Tafel-, Brat- und Backöl verwendet. Auch die Margarineindustrie verbraucht gereinigtes Rüböl.

Erwähnt sei eine Reihe von Verfahren zum Reinigen des rohen Rüböls, die aber kaum auf eine höhere Stufe als die von „Hausmitteln" gestellt werden können und deren Kostspieligkeit in keinem Verhältnis zum Erfolge steht. Sie bestehen im Rösten mit Zwiebeln oder Stärkemehl, Zusatz von heißer Milch u. dgl. Das hierbei entweichende Wasser reißt Geruchstoffe mit, koagulierendes Eiweiß adsorbiert Farbstoffe. Die Verfahren laufen also bis zu einem gewissen Grade auf die beschriebene Raffination und Desodorisierung hinaus. Derart gereinigte Rüböle kamen früher unter der unzulässigen Bezeichnung Schmalzöl und Butteröl auf den Markt.

Leinöl ist das aus den Samen der Flachspflanze (Linum usitatissimum) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. **V**, 225). Es wird in den Alpenländern, in Schlesien, in den deutschen und den anderen Ostseeländern als Speiseöl benutzt. Das kaltgepreßte Öl ist tief goldgelb bis bernsteingelb, von eigentümlichem, jedoch nicht widerlichem

Geruch und leicht bitterem Geschmack. Heißgepreßtes Öl ist nicht genießbar. Das Speiseleinöl ist sehr kältebeständig und erstarrt erst bei −16 bis −20°. Als stark trocknendes Öl muß es vor dem Einfluß der Luft mehr als jedes andere geschützt werden.

Kürbiskernöl ist das aus den Samen des gewöhnlichen Feldkürbisses (Cucurbita pepo L.) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. **V**, 234). Es ist fast ausschließlich Erzeugnis der Kleinindustrie. Aus enthülsten Samen kalt gepreßt, ist es gelb. Mit der Schale warm gepreßt (dies ist die gewöhnliche Art der Gewinnung von Speisekürbiskernöl), ist es dunkel gefärbt, u. zw. im durchfallenden Licht rotbraun, im auffallenden olivenfarbig. Es dient in Steiermark, wo es Kernöl genannt wird, in Ungarn und im südlichen Rußland als Salatöl.

Sonnenblumensamenöl (Sonnenblumenöl) ist das aus den Samen der gemeinen Sonnenblume (Helianthus annuus L.) durch Pressung oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene und, wenn nötig, gereinigte Öl (Bd. **V**, 231). Die Samen kommen ungeschält oder vom holzigen Fruchtgehäuse befreit zur Entölung. Die kalte Pressung gibt ein blaß- bis hellgelbes, fast geruchloses, eigentümlich, doch nicht unangenehm schmeckendes Speiseöl. Warmgepreßtes und extrahiertes Öl muß weiter gereinigt werden. Das Sonnenblumenöl ist kältebeständig und erstarrt bei −16° zu einer gelblichweißen, schmalzartigen Masse.

Maisöl ist das aus den Keimen des Maiskorns (Zea mais L.) durch Pressen oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene und gereinigte Öl (Bd. **V**, 232). Das rohe Öl ist je nach Art der Gewinnung hell- bis braungelb gefärbt. Am hellsten ist das Preßöl; doch auch dieses muß wegen seines hohen, durch ein Enzym hervorgerufenen Säuregehaltes auf die angegebene Weise (Bd. **V**, 220; **IX**, 536) gereinigt werden, um für Speisezwecke Verwendung finden zu können. Bei der Margarineerzeugung wird es entweder als Öl oder nach vorhergegangener Härtung als Fett dieser Reinigung unterworfen.

In gleicher Weise, doch in viel kleinerem Maßstabe kommen gelegentlich die Öle aus den Keimen des Weizens, Roggens und der Gerste zur Anwendung.

Sojabohnenöl (Sojaöl) ist das aus den Samen der Sojapflanze (Soja hispida) durch Pressen oder Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene und gereinigte Öl (Bd. **V**, 230). Es ist ein hellgelbes Öl von angenehmem Geruch und Geschmack, wird als Speiseöl und (auch gehärtet) zur Herstellung von Margarine verwendet. Schlechte Qualitäten haben infolge der Oxydation der in großen Mengen vorhandenen Linolsäureglyceride einen schwach tranigen Beigeschmack. Während des Weltkrieges haben englische Ölfabriken Sojabohnen vor der Verarbeitung mit Baumwollsaat gemischt und erhielten hierbei ein Öl, das als Soy-cot oil auf den Markt gebracht wurde.

Andere Pflanzenspeiseöle haben, weil das Rohprodukt nicht in großen Mengen vorkommt, geringere, oft nur örtliche Bedeutung, wie z. B. das Leindotteröl oder Rüllöl aus den Samen des Lein- oder Flachsdotters (Camelina sativa Fr. und dentata Pers.) (Bd. **V**, 230), das Safloröl aus den Samen des wilden oder deutschen Safrans (Carthamus tinctorius L.) (Bd. **V**, 231), das Nigeröl aus den Früchten des Gingellikrautes (Giuzotia oleifera (Bd. **V**, 232), das Nußöl aus den Walnüssen (Juglans regia) (nur in Hausbetrieben), das Haselnußöl aus den Haselnüssen (Corylus avellana) (Bd. **V**, 237), das Bucheckernöl aus den Samen der Rotbuche (Fagus silvatica L.).

Zur Zeit der Fettknappheit wurden außerdem als Speiseöle empfohlen: die Samenöle von Linde, Esche, Ulme, Roßkastanie, Nadelhölzern, Epheu, Ginster, Spargel, Luzerne u. a.

Tierische Speiseöle.

Lebertran. Der Lebertran kann, soweit er als Heil- und Kräftigungsmittel verwendet wird, auch als Speiseöl bezeichnet werden. Sorgfältige Herstellung aus nur frischen Lebern des Kabeljaus (Gadus morrhua L.) und des Dorsches (Gadus callarias) unter Luftabschluß in einer Kohlensäureatmosphäre hält den Lebertran nicht nur von dem charakteristischen, oft widerlichen Geruch und Geschmack frei, sondern verhindert auch eine Zerstörung der in ihm reichlich vorhandenen Vitamine, des wachstumfördernden Vitamins A und des antirachitischen Vitamins D (Bd. **V**, 247)

Pflanzliche Speisefette.

Cocosfett (Cocosöl, Cocosnußöl, Cocosbutter) ist das aus dem getrockneten Kernfleisch (Kopra) der Frucht der Cocospalme (Cocos nucifera und Cocos butyracea) durch Pressung gewonnene und gereinigte Fett (Bd. V, 238). Die Reinigung des rohen Cocosfetts erfolgt durch Entsäuern, Bleichen und Desodorisieren (S. 537). Das gereinigte Fett ist weiß oder gelblich, Geruch und Geschmack sind nuß- oder butterähnlich, fehlen aber manchmal fast ganz, namentlich dem kalten Fett. Cocosfett kommt vielfach unter Phantasienamen, wie Palmin, Kunerol, Ceres u. s. w., in den Handel. Es wird zum Kochen, Braten und Backen verwendet und bildet den Hauptbestandteil der Pflanzenmargarine.

Formgebung. Das warme Cocosfett wird, nachdem es die Reinigungsapparate verlassen hat, in mit Kühlvorrichtung versehenen größeren Behältern bis zum beginnenden Erstarren abgekühlt und dann in Fässer, Blech- oder Holzkübel oder Blechbüchsen verpackt. Eine sehr gebräuchliche Form ist die von $^1/_4$ oder $^1/_2$ *kg* schweren Tafeln. Zu ihrer Herstellung wird das Fett im beginnenden Erstarren mittels der Gießmaschine in Blechformen entsprechender Größe aus verzinntem Eisenblech gegossen. Die Gießmaschinen sind Behälter aus gleichfalls verzinntem Eisenblech mit Doppelboden, Doppelwänden (zur Aufnahme von warmem Wasser) und mit Meß- und Gießvorrichtung. Auf einen Hebeldruck fließt genau $^1/_4$ oder $^1/_2$ *kg* Fett ab. Die gefüllten Formen bleiben so lange in kühl gehaltenen Räumen auf Holzgestellen, bis das Fett völlig erstarrt ist, oder sie werden auf einem endlosen Bande durch einen langen, kanalartigen, horizontalen Kasten geschickt, in dem ihnen gekühlte Luft entgegenstreicht. Derartige Transport-Kühlschränke werden z. B. von C. G. HAUBOLD A. G., Chemnitz, gebaut. Auch ein senkrechter oder geneigter Schacht kommt zur Anwendung, in welchem die Formen zunächst von unten nach oben, dann von oben nach unten bewegt werden, während in den Schacht von oben her kalte bzw. gekühlte Luft eingeführt wird (H. SCHLINCK & Co., *Ö. P.* 27321 [1904]). Die erstarrten Fettafeln werden durch Umstürzen der Formen aus diesen ausgeschlagen und in Pergamentpapier gepackt. Da das Ausschlagen für die Formen nachteilig ist, wird nach J. SCHLINCK (*D. R. P.* 218 488 [1908]) die Form mit dem Boden nach oben auf einen pyramidenstumpfförmigen Block gelegt und an diesen mittels Hebels durch einen Stempel angedrückt. Dadurch zwängen sich die Ränder der Form über den Block und weiten das Forminnere aus. Die leichte Wölbung des Stempels bewirkt ein leichtes Durchbiegen des Formbodens und dadurch ein Ausstoßen der Fettafel. Trotzdem zerbrechen viele Tafeln.

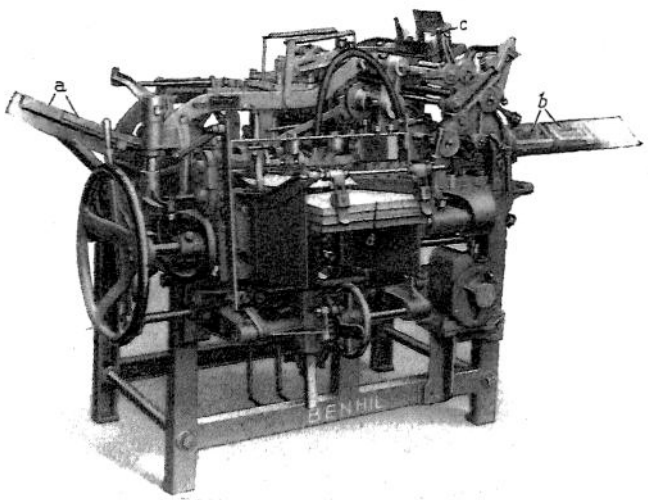


Abb. 260. „Benhil", Automatische Einpack- und Etikettiermaschine für Hartfettplatten von BENZ & HILGERS, Düsseldorf.

Da überdies das Verpacken von Hand hygienisch nicht ganz einwandfrei ist, wurden Füllapparate konstruiert, welche auch das Einschlagen in Papier ersparen. Bei den Formfüllapparaten von WIDMER-ACKERMANN (*D. R. P.* 198 921 [1907]) und den USINES J. E. DE BRUYN, Termonde *D. R. P.* 206 367 [1908]), werden Papierhüllen in den Apparat eingesetzt und mit dem Fett gefüllt. Das Fett wird im Apparat zum Erstarren gebracht. Dann nimmt man die Tüten heraus und faltet sie auf der offenen Seite zu. Solche Vorrichtungen vermeiden zwar die Berührung des Fettes mit der Hand, erfordern aber noch viel Handarbeit. Diesem Übelstande wird durch automatische Einpack- und Etikettiermaschinen abgeholfen, wie sie z. B. von BENZ & HILGERS, Düsseldorf, gebaut werden (s. Abb. 260).

Die aus der Form ausgeschlagene Cocosfettplatte wird mittels Greiferbrettchen auf die geneigte Rollenbahn *a* gebracht, von wo sie der Maschine zugeführt wird. Diese entnimmt das Einwickelpapier einem Stapel *d*, wickelt die Platte ein, holt von einem anderen Stapel *c* ein Etikett, bestreicht es mit Kaltleim, klebt es auf die eingewickelte Fettafel so auf, daß die Faltung zusammengehalten wird, und stößt das fertige Paket nach *b* aus. Bei normalem Betrieb und $^1/_2$-*kg*-Platten leistet die Maschine je Minute 55 fertige Packungen. Kraftbedarf 1 *PS*.

Der *Schmelzp.* des Cocosfetts liegt zwischen 23 und 28°, doch sind Schmelzpunkte über 26° seltener. Um ein höher schmelzendes Fett zu bekommen, wird das Cocosfett auf die auf S. 540 geschilderte Art bei etwa 23° in Krystallisationswannen

durch 48h und mehr langsam zur teilweisen Krystallisation gebracht. Das Fett, das nun eine Mischung von Krystallen des höher schmelzenden Anteils mit dem flüssigen, niedriger schmelzenden Anteil ist, wird in Preßtücher eingeschlagen und in Etagenpressen einem allmählich anwachsenden, doch nicht sehr hohen Druck ausgesetzt. Die Etagenpresse ist genau wie eine Stearinkaltpresse (Bd. V, 272, s. auch Bd. V, 199, Abb. 62) eingerichtet, nur etwas kleiner. Auch bei ihr trennen Zwischenbleche die einzelnen Preßpakete. Man erhält gewöhnlich etwa 45% hartes Fett, Cocosstearin, und 55% weiches Fett, Cocosolein, das dann bei entsprechend niedriger Temperatur natürlich auch fest wird, doch einen niedrigeren *Schmelzp.* als das ursprüngliche Cocosfett hat. Diese Trennung wird zweckmäßig nach der Entsäuerung, jedoch vor der Desodorisierung, die ja gleichzeitig auch eine Sterilisation sein soll, vorgenommen. Das Cocosstearin hält wegen seines höheren *Schmelzp.* auch in Papierpackung der Sommerwärme besser stand und erhöht die Konsistenz der Pflanzenmargarine, was gleichfalls für die Sommermonate erwünscht ist. Außerdem wird es als Kakaobutterersatz bei der Schokoladeerzeugung verwendet. Das Cocosolein wird in der Margarineerzeugung verbraucht.

Streichbarmachen der Cocosbutter. Um die Cocosbutter geschmeidig und dadurch streichbar und auch dem Schweineschmalz ähnlich zu machen, wird das erstarrte Produkt geschabt.

Diese Operation erfolgt in einem Apparat (Abb. 261), der nach Art der bekannten Fleischhackmaschinen gebaut ist. Eine Schnecke führt das Fett einem rotierenden, schabend wirkenden Messerkreuz zu und drückt es dann durch eine gelochte Scheibe. Von dieser fällt es zwischen 2 Steinwalzen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit drehen und dadurch die schabende Wirkung vollenden.

Ein anderes Mittel, das Fett streichbar zu machen, ist das Einrühren von Luft während des Erstarrens (vgl. auch *F. P.* 346 497 [1904] von FR. LAUSEN und *Dän. P.* 6940 [1904], AARHUS OLIEFABRIK) oder auch das Rühren allein, wobei die in der Wärme gelöste Luft durch das fest werdende Fett verhindert wird zu entweichen und, aus dem gelösten in den gasförmigen Zustand übergehend, die Masse lockert.

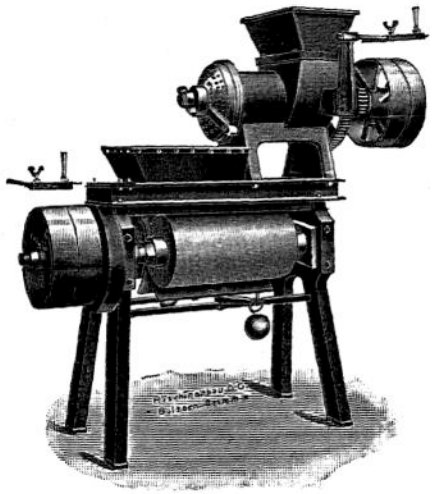


Abb. 261. Maschine zum Geschmeidigmachen von Cocos- und Palmkernfett der MASCHINENBAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA.

Palmkernfett (Palmkernöl) ist das aus den Fruchtkernen der Ölpalme (Elaeis guineensis und Elaeis melanococca) durch Pressung oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene gereinigte Fett (Bd. V, 238). Es ist ein weißes oder gelbliches Fett und wird so wie das Cocosfett behandelt und verwendet. Es wird gleichfalls öfters in festere und weichere Anteile geschieden und kann durch mechanische Behandlung streichbar gemacht werden.

Wasser und Luft sind in der Dunkelheit selbst bei Temperaturen bis 40° ohne wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Cocos- und Palmkernöls. Sobald jedoch das Licht mitwirkt, werden Geschmack und Geruch scharf und unangenehm; die Säurezahl steigt schwach.

Der eigentliche charakteristische Ranziditätsgeruch des Cocosnußöls und des Palmkernöls tritt nur auf, wenn sie dem Einfluß von Mikroben, hauptsächlich von Schimmelpilzen, ausgesetzt sind, u. zw. werden diese Öle ranzig, wenn sie kleine Mengen von Wasser (0,2–0,5%) enthalten. Sie haben gewöhnlich etwas höheren Fettsäuregehalt, der aber bisweilen wieder abnimmt. Es wurden hauptsächlich Torulas, Schimmelpilze und Bakterien (zumeist Mikrokokken) gefunden. Von den Schimmelpilzen bewirken folgende das Ranzigwerden von Cocosnußöl: Penicillium glaucum, Aspergillus spec. und niger, Cladosporium spec., Hormodendron spec., Phoma spec., Mucor spec. und Cladosporium butyri, nicht aber Oidium lactis (H. C. JACOBSEN, Folia Microbiologica, Nederlandsch Tijdschrift voor Mikrobiologie 5, 2 [1918], s. S. 533).

Palmfett (Palmöl, Palmbutter) ist das aus dem Fruchtfleisch der Ölpalme (Elaeis guineensis und Elaeis melanococca) durch Auskochen oder Auspressen ge-

wonnene und gereinigte Fett (Bd. V, 239). Diejenigen Palmölsorten, die infolge der rohen Gewinnungsweise einen hohen Säuregehalt haben, kommen für die Speisefettherstellung nicht in Betracht. Durch rechtzeitige Ernte der Früchte, ihre sorgfältige Behandlung und richtige, maschinelle Gewinnung des Öles beugt man seiner Zersetzung, die ihre Ursache in Fermenten des Fruchtfleisches hat, möglichst vor. Als bestes Palmöl gilt das Lagospalmöl, doch nimmt auch die Qualität anderer Sorten von Jahr zu Jahr zu. Das gelbe bis dunkelrote Rohfett von butterartiger bis talgartiger Konsistenz wird durch Erhitzen oder durch Durchblasen von Luft gebleicht. Die dabei entstehenden Oxydationsprodukte müssen durch zweckmäßige Raffination wieder entfernt werden. Deshalb ist es vorteilhafter, die Bleichung wie bei anderen Ölen mit Bleicherde vorzunehmen.

Kakaobutter (Kakaoöl, Kakaofett) ist das aus den gerösteten, geschälten und zerkleinerten Kakaobohnen, den Samen des Kakao- oder Schokoladebaums (Theobroma cacao L.), durch Auspressen gewonnene Fett (Bd. V, 242; Bd. VI, 313). Die Kakaobutter ist gelblichweiß bis gelb, hat die Konsistenz von Talg und den bekannten milden Geruch und Geschmack nach Schokolade. Sie wird den Kakaobohnen bei der Erzeugung von Kakaopulver und Schokolade entzogen und bei der Schokoladebereitung weiterverarbeitet. Verfälschungs- bzw. Ersatzmittel sind Dikafett und ähnliche Pflanzenfette, gehärtete Öle, die harten Anteile von Cocos- und Palmkernfett und Baumwollstearin, auch Rindertalg.

Tierische Speisefette.

Schweinefett (Schweineschmalz, Schmalz) ist das aus fettreichen Teilen geschlachteter Schweine ausgeschmolzene Fett (Bd. V, 250). In Deutschland verwendet man das Bauchwandfett (Liesen, Flomen, Flaumfett, Lünte, Schmer, Filz, Wammenfett), das Eingeweidefett (Gekröse-, Mickerfett), das Netzfett, seltener den Rückenspeck und das Fett von anderen Körperteilen. Die Gewinnung (s. auch Bd. V, 208 f.) erfolgt im Kleinbetrieb oder in den Schlachthäusern. Während in Europa das Schweineschmalz meist ohne besondere Bezeichnung, von der des Herkunftlandes oder -ortes abgesehen, in den Verkehr gelangt, wird es in Nordamerika nach der Art des verwendeten Rohstoffs und nach der Herstellungsweise unterschieden. Die Hauptsorten des amerikanischen Schweinefetts sind folgende:

Neutrales Schweinefett I (Neutral lard Nr. I) aus Bauchwand-, Eingeweide- und Netzfett. Die Fettstücke werden auf einige Grade über 0 abgekühlt, in Hackmaschinen (Bd. V, 209) zerkleinert, in einem mit warmem Wasser erwärmten Kessel bei höchstens 57°, ohne mit Wasser oder Dampf in direkte Berührung zu kommen, aufgeschmolzen (Bd. V, 210). Es folgt noch das Klären bei 44°, das Füllen in Fässer (tierces) und das Abkühlen des in Fässer gefüllten Fettes im sog. Körnraum (graining room) bei ungefähr 16°. Die Abkühlung erfordert etwa 3 Tage, das Fett erstarrt hierbei in körniger Form.

Neutrales Schweinefett II (Neutral lard Nr. II) wird auf gleiche Weise aus dem Rückenfett hergestellt.

Flaumfett, Speckschmalz (Leaf lard, Kettle rendered lard) wird ähnlich wie Neutral lard in offenen Kesseln gewonnen, deren Mantel jedoch nicht mit heißem Wasser, sondern mit Dampf geheizt wird. Die zerkleinerte Masse wird langsam eingetragen und so lange erwärmt, bis das in ihr enthaltene Wasser völlig entfernt ist. Die Zellreste (Grieben) setzen sich am Boden ab, das Fett kommt in einen Absetzbottich.

Diese Art von Schweineschmalz wird auch in liegenden zylindrischen, doppelwandigen Gefäßen gewonnen (dry rendering). Ein horizontales Rührwerk streift die Grieben ständig von den Wandungen ab. Durch einen Ventilator oder eine Vakuumpumpe wird die entweichende Feuchtigkeit abgesaugt.

Dampfschmalz (Prime steam lard, Western steam lard) wird aus allen Partien des Fettgewebes und aus den Rückständen der Neutral-lard-Herstellung in unter Druck stehenden Apparaten mit direktem Dampf gewonnen (Bd. V, 212, Abb. 85). Kochdauer 8–10 h bei 3–3,5 *Atm.* Chargemenge 2000–3000 *kg*. Dampfschmalz wird vor der Verwendung als Speisefett noch gereinigt. Zunächst erfolgt eine Entwässerung bei 95° unter mechanischem Rühren oder Einblasen von Luft, dann ein Bleichen mit Bleicherde (hauptsächlich Fullererde, allein oder mit einem Zusatz von aktiver Kohle) bei 65–75° (Pure lard, s. auch Bratenschmalz). Da das Dampfschmalz eine amorphe, glatte, streichbare Form haben soll, füllt man es nicht wie das Neutral lard zum langsamen Abkühlen in Fässer, sondern kühlt es rasch ab. Dies geschieht entweder in offenen Bottichen – durch die hohlen Arme des Rührwerkes und einen Kühlmantel fließt eine gekühlte Salzlösung – oder durch Kühlwalzen (lard rolls, chill rolls, cooling cylinders).

Abb. 262 zeigt einen Schnitt durch eine Kühltrommel, wie solche bei ARMOUR AND CO. als Lardkühler benutzt werden.

Durch eine hohle rotierende Eisenwalze *w* fließt Eiswasser oder eine gekühlte Salzlösung. Der Trog *u* wird durch das Rohr *i* mit flüssigem Schweinefett gespeist. Die Walze *w* streift den Inhalt des Troges und nimmt eine dünne Schicht Schweinefett mit. Diese erstarrt, wird durch den Schaber *s* als halbfeste Masse abgestreift und durch die Transportschnecke *t* weggeschafft.

Schweinefett hat eine weiße Farbe, u. zw. eine um so reinere, je besser die Qualität des Fettes ist, eine körnig salbenartige, streichfähige Konsistenz, milden Geschmack und angenehmen eigenartigen Geruch. Dampfschmalz hat manchmal einen Stich ins Grüne, Graue oder Gelbe. Besondere Fütterung kann dem Schweineschmalz einen ungewöhnlichen Geruch und Geschmack geben. Im allgemeinen ist reines Schweineschmalz sehr haltbar. Da die bei der Herstellung von Neutral lard zur Anwendung kommende Temperatur nicht hinreicht, um Keime zu zerstören, ist dieses, obzwar die wohlschmeckendste Sorte, nicht so haltbar wie die anderen. Auch zurückgebliebene Gewebeteile oder größere Mengen Wasser beschleunigen das Verderben.

Dem Schweinefett werden folgende Öle, Fette und andere Stoffe zugesetzt, die, soweit es sich nicht um die Herstellung von Kunstschmalz handelt oder wenn der Zusatz nicht ausdrücklich vermerkt wird, als Verfälschungen bezeichnet werden müssen: andere tierische Fette (Rindertalg, Preßtalg, Hammeltalg), Pflanzenfette (Baumwollsamenöl, Baumwollstearin, Cocosfett, Palmkernfett, Erdnußöl, Sesamöl u. s. w.), auch tierische und pflanzliche Fette, gleichzeitig Wasser, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Stärkemehl, Mineralstoffe u. s. w.

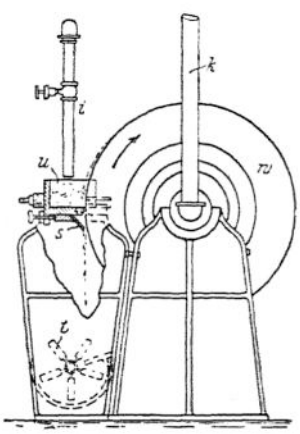


Abb. 262. Lardkühler aus HEFTER.

Bratenschmalz ist das durch Erhitzen von Schweineschmalz mit oder ohne Zusatz von Gewürzen, Zwiebeln, Äpfeln u. dgl. gewonnene Erzeugnis. Auch das gereinigte Dampfschmalz wird als Bratenschmalz, raffiniertes, umgebratenes Schmalz (Pure lard) bezeichnet.

Griebenschmalz ist Bratenschmalz mit Zusatz von Grieben, welche aus frischem Rückenspeck gewonnen sind. Es kann Gewürz enthalten.

Wurstschmalz ist das beim Wurstmachen gewonnene Fett. Es ist kein reines Schweineschmalz, sondern enthält andere Fette, wie Rinder- oder Hammelfett, und Wasser.

Flomenschmalz oder Liesenschmalz ist durch Ausschmelzen von Flomen von Schweinen (auch Liesen genannt) gewonnen.

Kunstschmalz, Compound lard, s. S. 552.

Schmalzöl (Specköl, Lard oil) ist das aus Schweineschmalz bei niedriger Temperatur durch Pressung gewonnene Öl. Der dabei verbleibende Rückstand heißt Schmalzstearin (Solarstearin, Lardstearin).

Diese Zerlegung des Schweineschmalzes in einen weicheren und einen härteren Teil wird genau so wie die des Cocosfettes (S. 544) und des Premier jus (S. 548) durchgeführt, ist jedoch nur in Amerika üblich. Man erzielt je nach Krystallisationstemperatur, Druck und Temperatur beim Pressen eine Ausbeute von 40–60% Schmalzstearin.

Gesteiftes Schmalz (Stiffened lard) ist ein mit 10–12% Schmalzstearin oder 5–6% Preßtalg zum Zweck der Schmelzpunkterhöhung versetztes Schweinefett.

Rindertalg. Feintalg (Premier jus) ist das aus frischen, fettreichen, ausgewählt guten Teilen geschlachteter Rinder bei nicht zu hoher Temperatur ausgeschmolzene und sorgfältig gereinigte Fett. Speisetalg unterscheidet sich von Feintalg dadurch, daß zu seiner Herstellung auch weniger ausgesuchte Teile verwendet werden.

Die Erzeugung des Feintalgs und Speisetalgs gliedert sich in die Sortierung, Reinigung und Zerkleinerung des Rohtalgs, in das Ausschmelzen und Klären. Die Verarbeitung des Rohtalgs soll rasch erfolgen, damit Feuchtigkeit und Zellgewebe entfernt sind und ihr verderblicher Einfluß ausgeschaltet ist.

Die Sortierung findet unmittelbar nach der Schlachtung statt. Man verwendet den Rohkern, d. s. die größeren, zusammenhängenden Fettpartien, nach ihrer Lage im Tierkörper als Netzfett, Herzfett, Lungenfett, Bandelfett, Taschenfett u. s. w. bezeichnet, ferner den Rohausschnitt, auch Brückenausschnitt, Bankausschnitt oder kleiner Ausschnitt genannt, d. s. die kleineren Fettpartien, wie die von den Beinen u. s. w. Der Rohausschnitt ist teilweise mit Blut und Fleischteilchen durchsetzt und gibt ein mindergutes Produkt. Der sortierte Rohkern wird in Kühlräumen, sog. Talghängen, aufgehängt, der Rohausschnitt auf Hürden ausgebreitet. Eisenteile, die mit Rohtalg in Berührung kommen könnten, sind verzinkt. Das Fett, das in der Fettzelle, solange es körperwarm ist, flüssig ist, erstarrt bei diesem Abkühlen, fälschlich auch Abtrocknen genannt; die ursprünglich weichen, glatten Stücke schrumpfen zusammen und werden so hart, daß sie sich zerbrechen lassen.

Reinigen. Sehnen und Fleischteile werden mit dem Messer entfernt. Um den Rohtalg von anhaftenden Blutteilen und Schmutz zu befreien, wird er in Waschbottichen oder Waschtrommeln durch 30–60′ mit Wasser berieselt (eingewässert).

Zerkleinern. Zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an Fett müssen die Zellen des Fettgewebes geöffnet werden, da bei dem verhältnismäßig milden Prozeß des Ausschmelzens ein Platzen der Zellwände nicht erfolgt. Der Zerkleinerung dienen die in Bd. V, 209 abgebildeten und beschriebenen Maschinen: zur Vorzerkleinerung die Rohfettschneidemaschinen mit kreisrunden, glatten oder gezähnten Messern, zur vollständigen Zerkleinerung Quetschmaschinen, nach Art von Walzenstühlen gebaut, und Schneidemaschinen, die, wie der Talgwolf, aus rotierenden Schneide- und feststehenden Gegenmessern bestehen oder, wie die bekannten Fleischhackmaschinen, aus einem rotierenden Messerkreuz, gegen das eine Förderschnecke den Rohtalg drückt. Der Talg verläßt die Zerkleinerungsapparatur in breiiger Form.

Das Ausschmelzen erfolgt in den in Bd. V, 210ff. beschriebenen Apparaten, u. zw. in offenen Holzbottichen mit heißem Wasser von etwa 50° oder in geschlossenen Apparaten mit Dampf, bisweilen auch mittels Trockenschmelze in Apparaten, die indirekt durch heißes Wasser das Schmelzen vollziehen. Auch ein Ausschmelzen über offenem Feuer wird in kleinen Betrieben noch angewendet, liefert jedoch ein minderwertiges Produkt. MÈGE-MOURIÉS, der als erster dieses Ausschmelzen zum Zwecke der Oleomargarinerzeugung angewendet hat, gab auf je 1000 *kg* Talg noch 1 *kg* Kaliumcarbonat und 2 Schaf- oder Schweinemagen in den Schmelzkessel, die die Aufgabe hatten, mittels des in ihnen enthaltenen Pepsins die Zellmembranen zu lösen, zu „verdauen", und dadurch das Fett freizumachen.

Beim Ausschmelzen ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Ausbeute wegen nicht unter 40° sinke, des Geschmacks wegen nicht weit über 50° steige. Hohe Temperatur und kräftiges Rühren bringen eine verstärkte Einwirkung der Eiweißstoffe des Zellgewebes auf das Fett und dadurch einen schlechten Geschmack hervor. Sie bewirken auch schwer zu zerstörende Emulsionen, das sog. Verleimen der Schmelze.

Das Rühren soll eine langsame, kreisende Bewegung, nicht eine durchmischende sein. Dieser Form entspricht die Rechenform des Rührwerkes mancher Apparate am besten. Ist die Schmelze zu Ende, so stellt man das Rührwerk ab und fördert in den offenen Apparaten das Absitzen durch Zusatz einer *konz.* Salzlösung, wohl auch durch festes Salz, das man über die Oberfläche streut. Oft wird auch von Anfang an zur Vermeidung des Verleimens etwas Salz zugesetzt. Die Ausbeute beträgt 70–80% des Rohtalges.

Das Klären. Das ausgeschmolzene Fett enthält noch Zellreste, auch wenn es in den offenen Ausschmelzgefäßen der beschriebenen Vorklärung unterworfen wurde. Es gelangt daher nun in Klärgefäße, sog. Wasserbäder oder Marienbäder. Ein verzinntes Eisengefäß steht in einem weiteren Eisengefäß. Der Zwischenraum dient zur Aufnahme von Wasser, das durch Dampf beliebig angewärmt werden kann. Die Wasserbadtemperatur wird auf etwas über 40° eingestellt. Das Fett läßt man von den Schmelzkesseln in das Innengefäß einlaufen und überbraust es mit einer Kochsalzlösung von 10–15° *Bé.* Das Wasserbad wird dann mit einem Holzdeckel zugedeckt und 12–24h, selten länger, der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit wird das jetzt „spiegelnde" Fett abgezogen und entweder in Fässer gefüllt oder zur Krystallisation durch langsame Abkühlung in Krystallisierkammern gebracht.

Krystallisation. Die Krystallisationskammern sind mit Heiz- und Kühlvorrichtungen versehen, um in jeder Jahreszeit dieselbe Temperatur von 25–30° einstellen zu können. Der Talg wird in verzinnte Eisenwannen von 20–30 *kg* Fassungsraum gebracht. Beim Auskrystallisieren wird Krystallisationswärme frei, was bei der Regelung der Temperatur berücksichtigt werden muß. Nach 24–36h ist die Krystallisation beendigt und das Premier jus, das zu dieser Zeit ein Krystallbrei, also eine Mischung von Krystallen und Flüssigkeit ist, wird entweder in Fässer gefüllt, wo es vollständig zu einer krystallinisch-körnigen Masse erstarrt, oder die flüssigen Teile, das Oleomargarin, werden abgesondert (s. u.). Die Schmelzrückstände werden durch gespannten Dampf weiter entfettet, wobei minderer Speisetalg oder technischer Talg gewonnen wird. Die zurückbleibenden Grieben unterwirft man einer Säureschmelze oder preßt sie in eigenen Griebenpressen aus (Bd. V, 213, Abb. 86).

Premier jus hat eine mehr oder weniger gelbe Farbe, *Speisetalg* meist eine etwas lichtere; sie schmecken und riechen angenehm milde, die besten Sorten beinahe süßlich, schmelzen bei 42–50° und haben ein umso krystallinischeres, grießartiges Gefüge, je langsamer sie erstarrt sind. Da die bei der Herstellung verwendeten Temperaturen nicht hinreichen, um schädliche Keime abzutöten, ist die Verwendung von Fett kranker Tiere ausgeschlossen. Schlechtes Rohmaterial wirkt auf Geruch und Geschmack ein. Auch über offenem Feuer geschmolzenes Fett macht sich durch Geruch und Geschmack (brenzlich, bratelnd) erkennbar.

Oleomargarin (Margarin, Oleo) ist der durch Auspressen bei niedriger Temperatur gewonnene niedriger schmelzende Anteil des Feintalgs. Der als Preßrückstand verbleibende höher schmelzende Anteil heißt Oleostearin, Rinderstearin oder Preßtalg.

Gewinnung des Oleomargarins. Das bei 25–35° auskrystallisierte Premier jus wird unter Vermeidung von Abkühlung in Preßtücher geschlagen. Die so entstehenden Pakete (25–35 *cm* breit, 30–40 *cm* lang) werden zu 2 oder 4 neben-

einander in die Oleomargarinpresse (Etagenpresse, ähnlich einer Stearinkaltpresse, s. S. 545 und Bd. V, 272) gepackt. Die einzelnen Lagen sind durch die Preßplatten und die verzinnten Zwischenbleche voneinander getrennt. Man läßt nur langsam unter Druck gehen; der ganze Preßvorgang dauert einschließlich Beschicken und Entleeren der Presse $1-2^{h}$. Die Ausbeute an Oleomargarin hängt von dem Gehalt des Rohmaterials an hochschmelzenden Bestandteilen, von der Krystallisationstemperatur, der Beschaffenheit der Krystalle, von der Temperatur und dem Druck beim Abpressen ab. Sie beträgt 50–65%.

Die rotierende Walzenpresse von G. LÖHR (*D. R. P.* 285 594 [1913]) hat den Zweck, die Trennung von Oleomargarin und Preßtalg kontinuierlich durchzuführen. Es geschieht dies auf die Weise, daß der Krystallbrei zwischen 2 breiten umlaufenden Bändern durchgeführt wird, von denen das eine ein durchlässiges Preßtuch, das andere ein Stahlblech ist. Walzen pressen das Stahlband an das Preßtuch und bringen das Oleomargarin zum Ausfließen.

Oleomargarin ist nach dem Erstarren eine hellgelbe Fettmasse, die bei 30–40° schmilzt und bei 19–27° erstarrt. Es riecht und schmeckt angenehm milde, zerfließt auf der Zunge ziemlich rasch und ohne grießartige Teilchen fühlen zu lassen. Es wird in den Bäckereien, zum größten Teil aber zur Herstellung von Margarine verwendet.

Der Preßtalg ist weiß bis hellgelb, kommt gewöhnlich in 4–8 *mm* dicken, scheibenförmigen Bruchstücken in den Handel, schmilzt bei 35–47° und haftet beim Kauen an den Zähnen. Er wird bei der Herstellung von Margarine, von Kunstschmalz und zum „Steifen" von Schweineschmalz verwendet.

Als Verfälschungsmittel des Rindertalgs und des Oleomargarins kommen andere tierische Fette, Pflanzenfette (z. B. Baumwollsamenöl, Baumwollstearin, Erdnußöl, Cocosfett), auch Paraffin, Konservierungsmittel, Farbstoffe in Betracht.

Hammeltalg (Hammelfett, Schaftalg, Schaffett) ist das aus fettreichen Teilen geschlachteter Schafe ausgeschmolzene Fett (Bd. V, 249). Nach Art des Feintalgs, Oleomargarins und Preßtalgs werden aus ihm auch Hammelfeintalg, Hammeloleomargarin und Hammelpreßtalg gewonnen. Die feineren Sorten sind ein recht gutes Speisefett, die minderen Sorten haben einen nicht jedermann zusagenden eigentümlichen Geruch und Geschmack. Hammeltalg ist etwas härter und heller als Rindstalg. Er kommt öfter mit diesem vermischt in den Handel.

Ziegentalg ist dem Hammeltalg ähnlich. Er zeigt einen mehr oder minder starken „Bocksgeruch".

Pferdefett (Bd. V, 249) hat eine salbenartige Beschaffenheit und ist je nach der Körperstelle, der es entstammt, mehr oder weniger gelb gefärbt.

Knochenfett. Aus frischen geschroteten oder gemahlenen Knochen kann durch einfaches Auskochen oder durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven bei einem Überdruck von 0,5–2,8 *Atm.*, letzterer entsprechend einer Temperatur von 130°, Speiseknochenfett gewonnen werden. Es ist leicht gelblich, von angenehmem Geruch und Geschmack.

Gänseschmalz (Gänsefett) ist das aus fettreichen Teilen (Brust, Leber, Schenkel und Eingeweide) gemästeter Gänse ausgeschmolzene Fett. Es ist je nach der Temperatur halbflüssig bis fest, halbdurchsichtig, körnig, blaßgelb, von angenehmem milden Geschmack. Es wird manchmal mit Schweineschmalz, ja sogar mit Pferdefett verfälscht.

Gehärtete Fette (s. Bd. V, 169 ff.). Zur Herstellung von Speisefetten aus Ölen durch Behandlung mit Wasserstoff können alle diejenigen Öle herangezogen werden, die an und für sich oder nach entsprechender Reinigung Speiseöle sind, z. B. Rüböl, Erdnußöl, Sonnenblumenöl, Maisöl u. s. w. Es werden aber auch Trane durch die Härtung (der eine Entsäuerung vorausgeht) in genießbares Fett verwandelt. Die stark ungesättigten, meist auch hochmolekularen Säuren (mit 20 und mehr Kohlenstoffatomen) bzw. ihre Glyceride sind nämlich die Ursache des eigentümlichen Trangeruches, u. zw. dadurch, daß sich aus ihnen widerlich riechende Oxydations- und Zersetzungsprodukte unter den gleichen Einflüssen (Licht, Luft u. s. w.) und durch

die analogen Vorgänge bilden wie aus den weniger ungesättigten Glyceriden anderer Öle und Fette die Träger des Ranziditätsgeruches (s. Ölsäureranzigkeit S. 533 und 534). Durch die Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindungen der stark ungesättigten Glyceride oder an einen Teil derselben entfällt eine der notwendigen Vorbedingungen für die Entstehung des charakteristischen Trangeruches. Gehärteter Tran ist daher geruchlos.

Gehärtete Fette werden in Mischungen mit Ölen oder weichen Fetten als Kunstschmalz oder als einer der Bestandteile von Margarine, jedoch nicht für sich allein, dem Genusse zugeführt. Es ist auf S. 531 schon darauf hingewiesen worden, daß Nahrungsfette mit sehr hohem *Schmelzp.* langsam verdaut werden. Man geht daher mit der Wasserstoffanlagerung und somit mit der Härtung nicht zu weit. Die vollständige Härtung, bei der sämtliche ungesättigten Glyceride in hochschmelzende gesättigte verwandelt sind, wird auch deshalb unterlassen, weil derartige Glyceride im Vergleich zu den natürlichen Speisefetten arm an gemischten Glyceriden sind und weil aus Mischungen von hochschmelzenden Fetten mit Ölen umso leichter eine Abscheidung der ersteren vor sich geht, je größer die Differenz der *Schmelzp.* ist. Es geben also unvollständig gehärtete Fette mit Ölen Mischungen, die bezüglich der Konsistenz dauerhafter sind.

Trane und Fischöle müssen zur Verhinderung der Neubildung riechender Bestandteile ziemlich hoch gehärtet werden. Daher hat ELLIS vorgeschlagen, sie durch Polymerisation in gesättigtere, aber noch flüssige Öle zu verwandeln und erst diese durch Hydrierung zu sättigen. Der *Schmelzp.* dieser Produkte ist niedriger als der der direkt hydrierten Trane (*A. P.* 1 151 002 [1913]).

Es ist selbstverständlich, daß zur Härtung für Speisezwecke Tran, der von bereits in Zersetzung übergegangenen Tierteilen stammt, nicht verwendet werden darf. Aber auch Transorten, deren Gewinnung einwandfrei ist, werden, ebenso wie viele zur Härtung bestimmte Pflanzenöle, einer Vorreinigung unterzogen, um den Härtungsprozeß wirtschaftlicher zu gestalten (Bd. **V**, 172). Diese Vorreinigung und die hohe Temperatur des Härtungsvorganges macht die gehärteten Fette einschließlich der Trane zu hygienisch einwandfreien Nahrungsmitteln von guter Haltbarkeit (s. Bd. **V**, 178). Aber auch der Genuß hochgehärteter Fette bringt keine Störung im Wohlbefinden hervor. Nicht die Vollständigkeit, nur die Geschwindigkeit der Verdauung wird durch den höheren *Schmelzp.* eines Teiles der Fettmischung beeinflußt. Man hat, als zum ersten Male gehärtete Fette in der Speisefettindustrie verwendet werden sollten, gegen einen etwaigen Nickelgehalt Bedenken getragen, der durch die Anwendung von Nickelkatalysatoren im Fett zurückbleiben kann. Die Nickelmenge übersteigt jedoch nie 0,1 *mg* in 1 *kg* Fett, ist also kleiner als die Menge, die beim Kochen in Nickelgefäßen in das Fett übergeht.

Kuhbutter (Butter) ist das durch schlagende, stoßende oder schüttelnde Bewegung (Buttern) aus dem Rahm der Kuhmilch oder auch unmittelbar aus Kuhmilch abgeschiedene innige Gemisch von Milchfett und wässeriger Milchflüssigkeit, das durch Kneten zu einer gleichmäßigen, zusammenhängenden Masse verarbeitet und von der anhaftenden Buttermilch sowie dem etwa zum Kühlen und Waschen verwendeten Wasser möglichst befreit, vielfach auch mit Kochsalz versetzt ist.

Das Butterfett ist in der Milch der Kühe in Form äußerst feiner, mikroskopisch kleiner Tröpfchen (Milchfettkügelchen) mit Wasser und den übrigen Milchbestandteilen emulgiert. Nach SOXHLET enthält 1 *l* Milch 691—2291 Billionen Fettkügelchen. Diese sind, da ihr Erstarrungspunkt unter der Körpertemperatur der Kuh liegt, in kuhwarmer Milch flüssig. Sie sind es aber auch in der abgekühlten normalen Milch, u. zw. im Zustande der Unterkühlung. Über den Fettgehalt der Milch, ihre übrigen Bestandteile und die Herstellung von Butter, die im wesentlichen eine Überführung der unterkühlten flüssigen Fettkügelchen in den festen Zustand und deren Vereinigung zu größeren Butterklümpchen ist, wurde bereits Bd. **VII**, 576, ausführlich gesprochen.

Butter ist bei gewöhnlicher Temperatur, d. i. etwa zwischen 12 und 20°, halbweich, formbar, streichbar. Sie hat eine weißliche bis tiefgelbe Farbe, zarten Mattglanz und einen eigenartigen, erfrischenden Geruch und Geschmack. Auf der Schnittfläche sind manchmal kleine Flüssigkeitströpfchen zu sehen. Bei richtiger Bereitung sind es klare Wassertröpfchen, bei unrichtiger aber Buttermilchtröpfchen. Geruch, Geschmack und Farbe hängen zunächst von der Beschaffenheit der Milch und somit vom Futter ab. Winterbutter ist im allgemeinen, weil viel Stroh dem Futter beigemengt wird, nahezu weiß (Strohbutter). Fütterung mit Kleeheu, Möhren, Grünfutter macht die Butter gelb (Sommerbutter, Maibutter, Grasbutter) und gibt ihr durch die aromatischen Stoffe, die hineingelangen, ein besonderes Aroma (s. S. 556). Geruch und Geschmack sind außerdem von der Darstellungsweise abhängig. Süßrahmbutter hat einen milderen, Sauerrahmbutter als Folge der Rahmreifung einen aromatischeren Geschmack und Geruch. Selbstverständlich ist auch die Reinlichkeit bei der Milchgewinnung, das Alter der Butter und eine etwaige Zumischung von Salz auf Geruch bzw. Geschmack von Einfluß. Eine Zumischung von Salz entspricht der Geschmacksrichtung mancher Gegenden und macht die Butter auch haltbarer. Meist enthält gesalzene Butter bis zu 2% Kochsalz, Dauerbutter auch mehr. Ein Kochsalzgehalt über 5% würde jedoch den Geschmack verschlechtern und die Haltbarkeit beeinträchtigen. Häufig werden der Butter gelbe Farbstoffe zugesetzt, um ihr die Färbung von Sommerbutter zu geben.

Die mittlere Zusammensetzung der Butter ist nach zahlreichen Analysen etwa folgende:

	Wasser	Fett	Casein	Milchzucker	Milchsäure	Salze
Ungesalzene Butter . . .	14,0%	84,4%	0,8%	0,5%	0,1%	0,2%
Gesalzene Butter	13,3%	83,7%	0,8%	0,5%	0,1%	1,6%

Die Grenzen für den Gehalt an Wasser sind im allgemeinen 8–16%, an Fett 82–90%, an Casein 0,2–4,8%, an Milchzucker 0,05–1,6%. Laut Bundesratbeschluß vom 1. Juli 1902 darf gesalzene Butter nicht mehr als 16% Wasser und nicht weniger als 80% Fett enthalten, ungesalzene Butter nicht mehr als 18% Wasser und gleichfalls nicht weniger als 80% Fett. Der Gehalt der Butter an Vitaminen ist sehr schwankend. Für diese Verschiedenheit dürfte, wenn auch nicht als einzige Ursache, die Art der Fütterung in Betracht kommen (STEENBOCK, BOUTWELL und KENT, Journ. Biol. Chem. **35**, 517 [1918]).

Dem auf S. 532ff. über das Verderben von Speisefetten Gesagten sei hier noch ein sich besonders auf Butter beziehender Nachtrag angefügt. Die Träger des ranzigen Geschmacks der Butter sind hauptsächlich niedere Fettsäuren und gewisse Ester. Das Ranzigwerden der Butter wird nach einer eingehenden Arbeit O. JENSENS (*Ztschr. Unters. Nahrungs-Genußmittel* **6**, 376 [1903]) durch die gemeinsame Tätigkeit von aeroben Bakterien und von Schimmelpilzen verursacht. Die Spaltung des Fettes und die Bildung flüchtiger Säuren wird anfangs durch die Bakterien Bacillus fluorescens liquefaciens und Bacillus prodigiosus, später durch die beiden Schimmelpilze Oidium lactis und Cladosporium butyri veranlaßt. Beim Ranzigwerden erfahren die nichtflüchtigen Fettsäuren eine starke Zunahme, und gleichzeitig bilden sich auch Buttersäureester (Äthyl- und Amylester) und unter Umständen aldehydartige Verbindungen.

Das Talgigwerden entsteht unter Einwirkung des Lichtes. Das Butterfett nimmt weiße Farbe an, die Jodzahl sinkt, flüchtige Fettsäuren werden nur in geringer Menge frei, Buttersäureester bilden sich nicht.

Der Tätigkeit von Mikroorganismen verdankt fleckige, streifige, rote, bittere, saure u. s. w. Butter ihr Entstehen. Andere Fehler der Butter sind: weiche, schmierige Beschaffenheit durch „Überarbeiten" beim Buttern, durch ungenügendes Kühlen des pasteurisierten Rahmes, durch zu hohe Temperatur beim Buttern, durch eine Reihe von Futtermitteln, demgegenüber zu harte, krümlige Beschaffenheit durch gewisse andere Futtermittel, ferner Pasteurisiergeschmack u. s. w.

Um die Butter möglichst lange frisch zu erhalten, empfiehlt sich, von den allgemeinen Maßregeln (Reinlichkeit bei der Erzeugung, Abschluß von Luft und Licht u. s. w.) abgesehen, die Verwendung einer Reinzucht von guten Milchsäurespaltpilzen (s. Bd. **VII**, 573) und ein gründliches Waschen und Auskneten der Butter zur möglichst vollständigen Entfernung der nicht fetten, organischen Bestandteile der Buttermilch, die den schädlichen Bakterien und Pilzen einen günstigen Nährboden geben könnten.

Butterverfälschungen bestehen darin, daß man den erlaubten Wassergehalt durch Zusatz von Wasser oder durch ungenügendes Auskneten der Buttermilch überschreitet, ferner im Zusatz anderer tierischer oder pflanzlicher Fette oder von Butternachahmungen (Margarine), von Konservierungsmitteln (außer Kochsalz) und von fremden Stoffen, z. B. Kartoffelmehl.

Ziegenbutter, Schafbutter und Büffelbutter sind aus Ziegen-, Schaf- und Büffelmilch nach Art der Butter hergestellte Erzeugnisse.

Butterschmalz (Schmelzbutter, Schmalzbutter, Schmalz, ausgelassene Butter) ist das durch Schmelzen von Butter und größtmögliche Trennung des Fettes von ihren anderen Bestandteilen erhaltene Fett.

Butter wird in geeigneten Gefäßen über siedendem Wasser oder mit freiem Feuer ausgeschmolzen. Im letzteren Falle ist ein Anbrennen sorgfältig zu verhüten. Nach $1^1/_2-3^h$ hat sich das Fett vom Wasser und den nichtfetten Bestandteilen der Butter vollkommen geschieden. Wird das Butterschmalz ohne Rühren einer langsamen Abkühlung überlassen, so erhält es ein körnig-krystallinisches, grießartiges Aussehen; durch Rühren wird es gleichförmiger und streichbarer. Die Farbe ist gelblichweiß bis gelb, Geruch und Geschmack sind eigenartig. In der Regel enthält Butterschmalz nicht mehr als 0,5% nichtfetter Bestandteile (Wasser, Casein, Milchzucker, Salze). Da diese Bestandteile es sind, die die Butter zu einem Nährboden für die Kleinlebewesen machen, ist Butterschmalz dem Verderben weniger ausgesetzt als Butter (man verlangt von bestem Butterschmalz eine Haltbarkeit von 8—9 Monaten). Trotzdem wird es manchmal gesalzen. Man kann auch aus nicht mehr ganz frischer Butter ein gutes Butterschmalz bekommen, da die wenigen Träger eines unangenehmen Geruchs und Geschmacks beim Aufschmelzen über Wasser sich in diesem lösen oder sich verflüchtigen. Es ist demnach die Herstellung von Butterschmalz die einfachste Art der Verbesserung minderwertiger Butter. Butterschmalz wird durch Zusatz anderer Fette verfälscht.

Aufgefrischte Butter (Renovated butter, Prozeßbutter). Die leichtlöslichen, durch den Ranziditätsprozeß oder durch zufällige Verunreinigung in die Butter gelangten geruch- und geschmackverschlechternden Stoffe können auch ohne vorhergehendes Aufschmelzen durch Auswaschen der Butter mit Wasser entfernt werden. Dieses Auswaschen erfolgt entweder dadurch, daß man die Butter in granuliertem Zustande mit fließendem Wasser behandelt oder daß man sie mit kaltem oder besser mit warmem Wasser, doch unterhalb des *Schmelzp.* des Butterfettes, durchknetet. Die Haltbarkeit derart aufgefrischter Butter ist aber nicht von langer Dauer, da nicht alle Geruchsträger beseitigt sind und überdies die schädlichen Keime bei den notwendigen niedrigen Temperaturen nicht abgetötet werden. Das fabrikmäßige Auffrischen von Butter, dem auch bereits vollkommen ungenießbare Butter unterworfen wird, beginnt stets mit der Herstellung von Butterschmalz auf die angegebene Weise. Das Butterschmalz wird mit Soda entsäuert und nach Entfernung der dadurch entstehenden Seife mit Wasserdampf gereinigt, wie das für andere Fette auf S. 537 beschrieben wurde. Die Wiederherstellung von Butter aus diesem reinen Fett gleicht im Prinzip der Herstellung von Margarine aus anderen Fetten. Es erfolgt zunächst eine Emulgierung mit Milch oder Molke, dann ein Abbrausen mit Eiswasser oder ein Buttern und schließlich ein Auskneten. Nach der Emulgierung kann der hierdurch entstandene „Rahm“ auch einer künstlichen Säuerung unterzogen werden. Bei minder verdorbener Butter kann das Neutralisieren und Dämpfen unterbleiben.

Kunstspeisefett (Kunstschmalz, Compound lard, Lard compound) sind diejenigen dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht oder nicht ausschließlich aus Schweineschmalz besteht. Man verwendet hellfarbige oder gebleichte Öle und Fette. Die Zusammensetzung ist sehr verschiedenartig. Häufig ist amerikanisches Kunstschmalz eine Mischung von Baumwollsaatöl und Preßtalg. Außerdem wird Compound lard auch durch Mischung von Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sesamöl, Erdnußöl, Maisöl od. dgl. einerseits, mit gehärtetem Waltran, Preßtalg, Hammeltalg, Premier jus, Baumwollstearin oder Cocosfett andererseits hergestellt. Auch unvermischte, streichbare Cocosbutter (s. S. 545) kommt als Schweinefettersatz, also als Kunstspeisefett, in den Handel. Die Kunstspeisefette sind in

ihrer Konsistenz dem Schweinefett ähnlich, Geruch und Geschmack sucht man manchmal durch Zusatz von geröstetem Brot, gerösteten Zwiebeln, Gewürzen u. ä. nachzuahmen. Der Wassergehalt der Kunstspeisefette beträgt nicht mehr als $1/2$%.

Gelb gefärbte Fettmischungen (nicht auch gelb gefärbte reine, unvermischte Fette) und solche Fette und Fettmischungen, die einen Zusatz zum Zweck des Schäumens und Bräunens erhalten haben, sind nicht als Kunstspeisefette, sondern als Margarine zu bezeichnen.

Margarine (Kunstbutter, Margarinebutter) bedeutet solche der Butter oder dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht oder nicht ausschließlich der Milch entstammt. Die Bezeichnung Margarinebutter, Margarine im engeren Sinne, gilt den von dieser Begriffsbestimmung umfaßten butterähnlichen Erzeugnissen. Die Bestrebungen bei der Erzeugung von Margarine, auch schon die der ersten Versuche des Erfinders der Margarine, MÈGE-MOURIÉS, waren stets darauf gerichtet, ein der Naturbutter möglichst ähnliches Produkt zu erzielen. Diese Ähnlichkeit umfaßt die chemische Zusammensetzung, Farbe und Geruch, Aussehen, Konsistenz und Streichbarkeit und das Verhalten bei der Verwendung, namentlich das Bräunen und Schäumen beim Aufschmelzen.

Die Erzeugung der Margarine zerfällt in folgende Hauptphasen: 1. Herstellung der Fettmischung, 2. Vorbehandlung der Milch, 3. Herstellung der Fettemulsion, 4. Krystallisation der Emulsion, 5. Walzen und Kneten, 6. Formgebung. Hierzu kommen als Nebenoperationen Maßnahmen zur Hervorhebung des butterähnlichen Geschmacks und Geruchs, zur Hervorbringung des Schäumens und Bräunens, Färbung und Erhöhung der Haltbarkeit.

1. Herstellung der Fettmischung. Von tierischen Fetten kommen Oleomargarin, Premier jus, Speisetalg, Preßtalg, Schweinefett und gehärteter Tran zur Verwendung, von pflanzlichen Ölen hauptsächlich Baumwollsaatöl, Sesamöl, Erdnußöl, Rüböl, Maisöl, Sonnenblumenöl, von pflanzlichen Fetten Cocosfett, Palmkernöl, Cocos- und Palmkernstearin, Baumwollstearin, Palmöl und die gehärteten Pflanzenfette, wie z. B. gehärtetes Sonnenblumenöl, Maisöl u. s. w. Natürlich unterliegt es keinem Anstand, auch jedes andere Öl oder Fett, das schon an und für sich für Speisezwecke geeignet ist, zur Margarineherstellung heranzuziehen. Es ist nur darauf zu achten, daß die Öle und Fette möglichst wenig Eigengeruch und Eigengeschmack haben, weil diese, dem Buttergeruch und -geschmack unähnlich, in der fertigen Margarinebutter noch stärker hervortreten. Außerdem sollen die zur Margarineherstellung verwendeten Öle und Fette von bester Qualität sein; mindere Sorten sind schon an und für sich leichter verderblich als gute Sorten; sie sind es durch die Gegenwart von Wasser und organischen Begleitstoffen in der Margarine noch viel mehr und drücken dadurch die Haltbarkeit des Endprodukts herab. Dagegen wird auf klare Beschaffenheit kein Wert gelegt; es können daher beispielsweise stearinreiche Erdnußöle auch unfiltriert zur Verarbeitung kommen.

Ursprünglich, nach der Erfindung von MÈGE-MOURIÉS, gab es nur „tierische" Margarine, und diese hatte als Fettbestandteil nur Oleomargarin. Heute überwiegt die Herstellung von Pflanzenmargarine, deren Grundlage Cocosfett oder das ihm nahe verwandte Palmkernfett ist. Die Gesetzgebungen vieler Staaten haben einen Sesamölzusatz von 5% (Belgien) oder 10% (Deutschland, Österreich u. s. w.) des Fettansatzes zur Pflicht gemacht, damit durch die leichte Erkennbarkeit des Sesamöls auch die Margarine als solche oder in Mischungen mit Naturbutter leicht erkannt werden kann. Die übrigen 90 oder 95% des Fettansatzes enthalten je nach der Konsistenz, die man der Margarine geben will, einen größeren Ölzusatz oder einen größeren Zusatz von solchen Fetten, deren *Schmelzp.* auch über dem des Grundfettes, d. i. des Oleomargarins oder des Cocosfetts, liegen kann. Man wird bestrebt sein, im Winter eine weichere, im Sommer eine härtere Margarine zu erzeugen. Bei Festhaltung dieses Zieles wird im übrigen für die Auswahl aus den

auf S. 553 genannten Ölen und Fetten die jeweilige Preislage maßgebend sein. Manche Fette haben auch auf die Emulsionsbildung und damit auf den Wassergehalt der Margarine Einfluß. Nach den Untersuchungen K. BRAUERS (Ztschr. öff. Chemie **22**, H. 14 [1916]) besitzen gehärtete Fette ein großes Wasserbindungsvermögen.

Es ist erwähnenswert, daß MÈGE-MOURIÉS in dem Bestreben, das Fett in der Margarine möglichst ähnlich dem Fett in der Butter zu machen, anfangs den Talg von Kühen, später auch den von Ochsen zur Herstellung des Oleomargarins verwendete. Im Gegensatz dazu glaubte BLOOM, daß ein Speisefett vom Standpunkt der leichten Verdaulichkeit und Resorbierbarkeit umso besser sei, je mehr sich seine Zusammensetzung der des menschlichen Fettes nähere. Er hat, da dieses hauptsächlich aus Palmitin, Stearin und Olein besteht, ein Patent (*D. R. P.* 168 925 [1905]) auf Herstellung von Mischungen aus Ölen und Fetten erhalten, die entweder aus diesen 3 Komponenten im richtigen Verhältnis zusammengesetzt sind oder denen der überschüssige Bestandteil entzogen, der fehlende zugesetzt wird. Als Vorzug der Pflanzenmargarine, die jedoch nicht ausschließlich aus pflanzlichen Ölen und Fetten bestehen muß, wird hervorgehoben, daß sie infolge ihres Gehaltes an Cocosfett ebenso wie die Butter eine größere Menge Glyceride niederer Fettsäuren besitzt.

Die Schmelzkessel für den Fettansatz, gleichzeitig Temperierkessel, sind doppelwandig aus innen verzinntem Eisenblech hergestellt. Sie fassen 500—3000 *l* und sind entweder von runder oder 4eckiger Form. Die runden Schmelzkessel können mit Rührwerk versehen sein, die 4eckigen haben abgerundete Kanten, damit auch bei ihnen die Reinigung leicht vorgenommen werden kann. In dem durch die Doppelwandung gebildeten Hohlraum sind Dampf- und Wasserschlangen eingebaut, die eine genaue Temperatureinstellung ermöglichen. Manchmal sind diese Temperierkessel auf eine Brückenwaage gestellt, die auf Schienen fahrbar eingerichtet ist, wie solche z. B. das BERGEDORFER EISENWERK A. G., Bergedorf-Hamburg, baut. Sie fassen dann nur kleinere, für je eine Kirnoperation (s. u.) genügende Mengen.

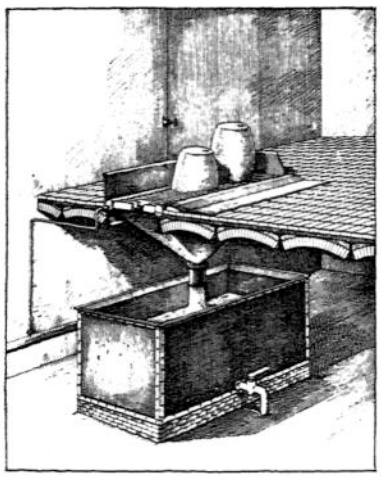


Abb. 263. Fettschmelzverfahren mit Schmelzrost, System BARTH (Anlage von DANNEBERG & QUANDT, Berlin).

Das Fettschmelzverfahren mit Schmelzrost, System BARTH (*D. R. P.* 401733 u. 421857) besteht darin, daß das Fett in der Form und Größe, wie es die Transportfässer gerade hergeben, also ohne jede vorherige Zerkleinerung, auf einen Rost gebracht wird, der aus nebeneinanderliegenden, dampfbeheizten, nach oben zu keilförmig ausgebildeten Hohlroststäben zusammengesetzt ist (Abb. 263). Das geschmolzene Fett läuft in einen unter den Rost gestellten Sammelbehälter ab. Da die heißen Roststäbe infolge ihrer Keilform schnell in das Schmelzgut eindringen und durch das Gewicht des aufgebrachten Gutes das Fett sehr rasch zum Ablaufen gebracht wird, ist die Erhitzungsdauer so gering, daß eine Beeinflussung der Güte des Fettes nicht eintritt. Streifen von Fett, die unzerschmolzen zwischen den Roststäben durchfallen, schmelzen in dem Sammelgefäß weiter und führen einen Wärmeausgleich herbei.

2. Vorbehandlung der Milch. Um der Margarine diejenigen nichtfetten Milchbestandteile einzuverleiben, die der Butter charakteristische Eigenschaften, insbesondere das Aroma, aber auch die Eigenschaft des Bräunens und Schäumens geben, behandelt man sie mit Milch, u. zw. meist mit Magermilch, die ja alle für diese Zwecke erwünschten Bestandteile der Milch enthält. Auch Vollmilch, Rahm, ja sogar Buttermilch kommen zur Verwendung. Rahm wird zweckmäßig nicht dem Fettansatz im Kirnapparat, sondern erst der bereits gekirnten und gewalzten Margarine zugegeben, damit die aromabildenden Bestandteile des Rahms nicht ausgewaschen werden. Der Verwendung von Rahm sind durch die Margarinegesetze mancher Staaten Grenzen gesetzt. Dort, wo nicht mehr als 100 *Gew.-Tl.* Milch oder die entsprechende Menge Rahm auf 100 *Gew.-Tl.* des Fettansatzes zugesetzt werden dürfen, beträgt der Gehalt der Margarine an Milchfett höchstens 4%.

Die Vorbehandlung der Milch gleicht der für die Buttererzeugung (s. Bd. **VII**, 572). Die in die Margarinefabriken gelieferte Milch wird in die sorgfältig gereinigten Aufnahmegefäße gebracht, auch alle Rohrleitungen, durch die die Milch fließt, müssen selbst von den geringsten Spuren der Milch des Vortags befreit sein. Nach der Untersuchung der Milch erfolgt sofort die Pasteurisierung mit nachfolgender starker Kühlung. Darauf beginnt das Temperieren und Impfen der Milch mit der aus Reinkulturen erzeugten „Muttersäure".

Unpasteurisierte, süße oder natürlich gesäuerte Milch, die gleichfalls zur Margarineerzeugung herangezogen wird, gibt eine wenig haltbare Margarine und ein wechselndes, sehr vergängliches Aroma. Sie enthält ja eine außerordentlich große Anzahl der verschiedensten Arten von Milchsäurebakterien, welche sich gegenseitig bekämpfen, wobei die zufällig überwiegende, lebensfähigere Art die Oberhand behält. In pasteurisierter Milch dagegen sind fast alle Bakterien und Schimmelbildner getötet. Wird nun in diese technisch keimfreie Milch die erprobte Reinkultur einer bestimmten, aromaerzeugenden Bakterienart gebracht, so vermehren sich diese Bakterien bei geeigneter Temperatur außerordentlich schnell, und diese große Menge gleichartiger Bakterien unterdrückt etwa noch vorhandene fremde Arten.

In der beimpften (s. Bd. **VII**, 573), bei bestimmter Temperatur gehaltenen Milch geht die Vermehrung der in der Reinkultur enthaltenen Milchsäurebakterien rasch vor sich, gleichzeitig damit die Bildung von Milchsäure und dem Aroma. Man trachtet einen bestimmten Säuregrad zu erhalten (bei einer Temperatur unter 10^0 ist die Säurebildung gehemmt, Erwärmung über $20-25^0$ beschleunigt das Zunehmen der Säure), da in einem gewissen Stadium der Säurebildung ein Absterben der Milchsäurebakterien eintreten würde. Es ist jedoch zweckmäßig, die Milch in einem Zustande zu verkirnen, in welchem sich die Milchsäurebakterien noch in voller Lebenskraft befinden. Während des Kirnprozesses geht nämlich ein Teil des Aromas verloren, durch die Entwicklung der lebensfähigen Bakterien nach der Kirnung erhält die Margarine $12-24^h$ später wieder ein kräftiges Aroma.

Auch mit Trockenmilchpulver läßt sich eine gute Margarine herstellen, wenn das Pulver selbst frisch und das darin enthaltene Fett nicht ranzig ist. Daher ist Magermilchpulver (Bd. **VII**, 545) dem Vollmilchpulver vorzuziehen. Nach dem Auflösen des Pulvers und vor dem Impfen muß auch in diesem Falle ein Pasteurisieren vorgenommen werden.

Andere Zusätze. Margarine, besonders Pflanzenmargarine, wird manchmal auch ohne Milch erzeugt. In diesem Falle wird die Fettmischung anstatt mit Milch mit Wasser emulgiert, und andere Zusätze übernehmen die Aufgaben, die sonst den Milchbestandteilen zufallen. Es kann natürlich auch bei Anwendung von Milch der Wunsch vorliegen, die Wirkungen durch Zusätze zu verstärken. Solche Zusätze sind:

Aromaerzeugende Zusätze. Eines der ersten Erfordernisse für die Erlangung eines reinen Butteraromas in der Margarine ist die Verwendung von Ölen und Fetten ohne störenden Eigengeruch für den Fettansatz. Die wichtigsten Aromabildner sind die in der Milch bereits von der Fütterung her enthaltenen aromatischen Stoffe und die durch die Vorbehandlung der Milch entstandene Bakterienflora bzw. deren Stoffwechselprodukte. Durch den Zusatz von Reinkulturen zur pasteurisierten Milch werden größtenteils nur die säurebildenden, nicht aber die übrigen, aromabildenden Keime ersetzt, weshalb man häufig, auch wenn die Margarine mit Milch erzeugt wird, noch andere aromatische Stoffe zusetzt.

Schon vor mehreren Jahrzehnten glaubte man, daß die in der Butter enthaltenen, eventuell durch Bakterientätigkeit in Freiheit gesetzten flüchtigen Fettsäuren, hauptsächlich die Buttersäure, mit dem Butteraroma identisch seien. POPPE (*D. R. P.* 128 729) setzte daher die ersten 5% des Destillates der Butterfettsäuren der Margarine zu, und ein neues Verfahren verbessert Geruch und Geschmack von Margarine durch Zusatz von chemisch reiner Buttersäure (30–35 *g* einer 5%igen wässerigen Lösung auf 50 *kg* der fertigen Margarine (MARTENS u. WATTY, *D. R. P.* 488 260 [1925]). BAUMANN (*D. R. P.* 436 228 [1924]) rät, 2–3 *kg* aller aus der Butter gewinnbaren Fettsäuren zu 1000 *kg* Fettansatz zu geben. Andere, jedoch nicht aus der Butter gewonnene aromatische Zusätze entsprechen den durch die Tätigkeit der Bakterien in der Milch und der Margarine entstehenden Geruchs- und Geschmacksträgern. Es sind dies flüchtige Säuren (Propion-, Butter-, Capronsäure), Aldehyde und insbesondere Ester der flüchtigen Säuren (Margol).

Man hat vorgeschlagen, um das aus dem Futter stammende Aroma der Milch zu ersetzen, Cumarin als einen in manchen Wiesenkräutern und in frischgemähtem Heu vorkommenden Riech-

stoff zuzugeben (s. Riechstoffe, Bd. **VIII**, 843) oder Melilotol, das riechende Prinzip des Steinklees, doch beides ohne besonderen Erfolg. Dasselbe gilt für den Vorschlag, diese Duftstoffe aus Heu oder Klee direkt durch das zu aromatisierende Öl zu extrahieren (SULZBERGER, *A. P.* 1 140 629 [1911]). Das Verfahren von F. PASSEK (*D. R. P.* 489 792 [1927]) zeigt das Bestreben, den Werdegang des Aromas in der Margarine dem in der Butter anzugleichen. Aus einer Mischung von gleichen Teilen zerkleinertem frischen Kuheuter und Oleomargarin wird nach mehrstündigem Erwärmen ein Extrakt ausgepreßt, der in einer Menge von 6–12% dem Fettansatz in der Kirne zugegeben wird.

In jüngster Zeit hat SCHMALFUSS das Diacetyl (Butandion $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$) als die chemische Ursache des typischen Butteraromas erkannt, was von C. B. VAN NIEL, A. J. KLUYVER und H. G. DERX (*Biochem. Ztschr.* **210**, 234 [1929]) bestätigt wurde. Demnach zielen fast alle bisher verwendeten Mittel zur Erzeugung von Butteraroma unbewußt auf die Erzeugung von Diacetyl ab. Daß dessen Ursprung die grüne Pflanze ist, geht schon daraus hervor, daß bei Weidegang der Kühe die Grasbutter doppelt soviel Diacetyl enthält wie bei Stallfütterung. Vermutlich kommt es im Chlorophyll als geruchloses Carbinol vor, das durch Oxydation in das aromatische Diacetyl überzugehen vermag.

Diacetyl riecht im reinen oder konzentrierten Zustande chinonartig und wirkt nur in sehr kleinen Mengen (4–5 *mg* auf 1 *kg* Margarine, entsprechend dem Gehalt der Butter) in der gewünschten Weise. Das *Holl. P.* 21747 [1927] der N. V. FRANCH-HOLLANDSCHE OLIEFABRIEKEN CALVE-DELFT, Delft, schützt diesen Zusatz von Diacetyl in irgend einem Stadium der Fabrikation, aber auch den von homologen Diketonen oder solchen Stoffen, die in jene umgesetzt werden können, indem man die Bildung von Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol u. s. w. während der Säuerung der Milch fördert und diese Verbindungen zu den entsprechenden Diketonen oxydiert.

Um das flüchtige Aroma zu fixieren, bringt LE CLAIRE (*D. R. P.* 300 221 [1914], 300 222 [1915], 322 919 [1916]) die gewünschte Gärung der Milch bis nahe zu ihrem Höhepunkt, d. h. zur besten Entwicklung der Duft- und Geschmacksstoffe, so daß eine weitere Gärung in der fertigen Margarine nicht mehr notwendig ist, und setzt erhebliche Mengen (mehr als ½%) der Alkali- oder Erdalkalisalze niederer Fettsäuren oder Oxyfettsäuren, u. zw. in erster Linie der Milchsäure, aber auch anderer Säuren, z. B. der Ameisensäure oder der Propionsäure, zu. Die Zugabe von 0,5–3% höherer Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Ölsäure) hat gleichfalls die Fixierung des Aromas und die Unterdrückung der Weiterentwicklung der schädlichen Bakterien zum Ziel, ermöglicht aber dabei noch die langsame Weiterentwicklung der aromabildenden Bakterien (LE CLAIRE, *D. R. P.* 298 712 [1915]).

Nach FLEURIANT (*Seifensieder-Ztg.* **56**, 430 [1929]) eignet sich zur Fixierung des Margarinearomas das an und für sich geruch- und geschmacklose Diacetin Bd. **V**, 819). Ferner leistet eine geringe Menge Diäthylsuccinat, mit Di- oder Triacetin kombiniert, gute Dienste.

Emulsionsbildung und Schäumen, Bräunen und Bratengeruch, die letzteren 3 Erscheinungen beim Erhitzen der Margarine, werden meist gemeinsam durch ein und dieselbe Art von Zusätzen hervorgerufen. Das Ziel, eine der Butter nicht nur im Aussehen, sondern auch im Verhalten ähnliche Margarine zu bekommen, war besonders bezüglich des Schäumens schwer zu erreichen. Die Butter zeigt beim Erhitzen unter Bräunen einen kleinblasigen, ruhig zergehenden Schaum im Gegensatz zu den größeren Schaumblasen schlecht hergestellter Margarine, die spritzend platzen. Je größer die Wasserteilchen in der Margarine, einer Wasser-in-Fett-Emulsion, sind, desto mehr wird die Erscheinung des Spritzens sich geltend machen. Daher spielt der Emulsionsbildner, der eine weitgehende Dispergierung des Wassers im Fett bewirken soll, neben dem mechanischen Vorgang der Emulsionsbildung (s. S. 559) eine wichtige Rolle.

Die Bestandteile der Butter, die ihr die genannten Eigenschaften verleihen, sind die Lecithine (auch Phosphatide, Lipoide u. s. w. genannt, s. Lipoide, Bd. **VII**, 364). Sie sind in der Milch, als dem einzigen Ausgangsmaterial für Butter, enthalten. Sie kommen durch die Milch auch in die Margarine, soweit diese damit hergestellt wird. Will man ihre Wirkung verstärken oder die Margarine ohne Milch herstellen, so setzt man dem Fettansatz in der Kirnmaschine Lecithine in irgend einer Form oder andere Emulsionsbildner zu. Schon im Jahre 1884 wurde durch das *D. R. P.* 30442 die Emulgierung von Wasser und Fett durch Eigelb geschützt

(auf 1 *kg* Fett 3—3½ Stück (!) Dotter), aber erst vom Jahre 1896 datiert die Einführung des Zusatzes von Eigelb zur Margarine durch L. BERNEGAU. Sein *D. R. P.* 97057 schreibt noch überdies den Zusatz von Stärkezucker vor. Dieser unterstützt beim Erhitzen der Margarine durch Caramelisierung das Bräunen und die Entstehung des eigenartigen Bratgeruches, hat aber den Nachteil, das Verderben der Margarine zu beschleunigen. Man ist deshalb wieder davon ganz abgekommen. Eigelb aus frisch aufgeschlagenen Hühnereiern wird wohl nur in den wenigen Fällen angewendet, wo aus rituellen Gründen Eigelb unkontrollierbarer Gewinnungsart ausgeschlossen ist. Flüssiges Eigelb mit 10—14% Salz, überdies mit Natriumbenzoat, Bor- oder Fluorsalzen konserviert, wurde aus China importiert. Eigelb mit den beiden letztgenannten Konservierungsmitteln ist aber für die Verwendung zur Margarinefabrikation verboten. Die Konservierung des flüssigen Eigelbs hindert wohl die Vermehrung der Keime, tötet sie aber nicht ab, so daß die Haltbarkeit der Margarine trotzdem sehr gefährdet ist.

Da die Herstellung von Trockeneigelb bei einer Temperatur von etwa 45° erfolgt, geht hierbei die Abtötung der Keime und Sporen auch nicht viel weiter. Trotzdem liegt in der Verwendung von Trockeneigelb ein Vorteil gegenüber der von flüssigem Eigelb, weil das erstere keine Konservierungsmittel enthält. Der niedrige Wassergehalt verhindert das Verderben des Eigelbs. Es wurde vorgeschlagen, die in der Verwendung von Eigelb liegende Infektionsgefahr dadurch abzuwenden, daß man das Eigelb in der Milch emulgiert und mit dieser zusammen pasteurisiert.

Es lag nahe, die Lecithine zu isolieren und in reinem Zustande der Margarine zuzusetzen. Ihre Reindarstellung ist jedoch umständlich und kostspielig, ihre Einarbeitung in die Margarine in reinem Zustande schwierig, da sie wachsartig, unschmelzbar und schwer mischbar sind. Man begnügte sich daher, an Stelle des reinen Eigelblecithins lecithinreiche Präparate aus dem Eigelb herzustellen (*Riedel, D. R. P.* 260886 [1913]; FISCHER, *F. P.* 371391 [1907], 390683 [1908]; PHARMAGANS, *E. P.* 285417 [1928]). Das Heliocitin genannte Produkt der A. G. FÜR MEDIZINISCHE PRODUKTE, Berlin, enthält neben etwa 30% Lecithin noch etwa 70% Dotteröl und etwas Cholesterin. Dagegen fehlen Eiweißstoffe und jeder Zusatz von Konservierungsmitteln. Die Verwendung erfolgt derart, daß man für je 100 *kg* einer „Kirne" 40—50 *g* Heliocitin mit ungefähr der gleichen Menge Öl innig vermischt. Die Heliocitin-Öl-Mischung wird der Kirne zugefügt, sobald sich die Emulsion zu bilden beginnt. Dann wird zu Ende gekirnt.

Nach vielen Bemühungen ist es auch gelungen, ein lecithinreiches Produkt pflanzlichen Ursprungs herzustellen. Der Gewinnung des früher Vitamargin, jetzt Hansacithin genannten Präparates aus den Sojabohnen liegen vor allem die Patente von *Riedel*-DE HAEN und von BOLLMANN zugrunde (*Riedel, D. R. P.* 439387 [1927], 474269 [1929]; BOLLMANN, *D. R. P.* 382912 [1923], 438329 [1926], 439130 [1927], 474879 [1929]; HILDEBRANDT, *D. R. P.* 304889 [1918]; hergestellt von der HANSAMÜHLEN A. G., Hamburg). Es ist hell in der Farbe und in seinen Eigenschaften dem Heliocitin ähnlich.

Die Einverleibung dieser Präparate in die Margarine geschieht fast ausschließlich in der Weise, daß man sie vor dem Zusetzen mit Öl oder geschmolzenen Fetten verrührt. Nach dem Verfahren nach *D. R. P.* 516119 [1926] von *Riedel*-DE HAEN A. G. löst man die Phosphatide oder die phosphatidreichen Produkte in oxydierten bzw. polymerisierten Ölen und setzt diese Lösung der Margarine zu. Der Vorzug dieses Verfahrens soll darin liegen, daß solche Präparate die emulgierende Wirkung des Lecithins und der geblasenen Öle in sich vereinigen.

Als ein derartiges Emulsionsöl ist in der Margarineindustrie das Paalsgardsche Emulsionsöl (E. V. SCHOU, Paalsgard, *D. R. P.* 438424 [1922]) in Gebrauch. Es ist ein mit Sauerstoff behandeltes Sojabohnenöl, das durch diese Behandlung sehr viscos geworden ist.

Von anderen Vorschlägen seien erwähnt der den gleichen Zwecken dienende Zusatz von oxycholesterinhaltigen Stoffen, die bei der Verseifung des Wollfettes, aber auch aus Gehirn, Blut, Knochen u. s. w. erhalten werden können (LIFSCHÜTZ, *D. R. P.* 225 644 [1908]), ferner der Zusatz von flüssigem Hühnereiweiß mit Hilfe von phosphorsauren Salzen (F. RATH, *D. R. P.* 298 688 [1912]). Der erstgenannte Zusatz soll außerdem die Verdaulichkeit der Margarine erhöhen, der letztgenannte ihr die Konsistenz und Schmierfähigkeit der Naturbutter geben.

Es sei erwähnt, daß die Eigenschaft von Casein, die Emulgierbarkeit von Fett zu erhöhen, von Fälschern benutzt wurde, um Butter möglichst viel Wasser einverleiben zu können. Nach P. RUSHEN und JURGENS (*E. P.* 129 165 [1918]) wird ein Methyl- oder Äthylalkoholauszug aus Casein als Emulgiermittel benutzt. In beiden Fällen scheint aber das neben dem Casein vorhandene Lecithin die Emulgierung zu bewirken.

Farbstoffe. Nicht künstlich gefärbte Margarine ist fast weiß. Um ihr die Farbe der Butter zu geben, werden dem Kirnansatz gelbe oder orange fettlösliche Farbstoffe zugesetzt. Von solchen Farbstoffen fordert man, daß sie geruch- und geschmacklos, für die Gesundheit unschädlich und wasserunlöslich sind, letzteres deshalb, damit die etwa beim Gebrauch der Margarine auftretenden Wassertröpfchen farblos bleiben. Man verwendet künstliche Farbstoffe, wie z. B. Dimethylaminoazobenzol (Dimethylgelb, Buttergelb), und pflanzliche, wie z. B. Gelbholz, Curcuma, Orleans (auch Anatto genannt), sowie Mohrrübensaft (das Carotin ist mit dem Farbstoff der Naturbutter und vieler Öle und Fette identisch). Wegen ihres Geruches sind Safran und Saflor nicht geeignet. Man stellt sich zunächst eine *konz.* Farblösung durch Auflösung des Farbstoffes in Baumwollsamen-, Sesam- oder Rüböl her und setzt diese Lösung der Kirnmasse zu. In manchen Ländern ist die künstliche Färbung der Margarine verboten, in anderen nur die mit Pflanzenfarbstoffen erlaubt.

Vitamine (s. d.). Den Vitaminreichtum der Butter kann Margarine aus dem Fettansatz nicht beziehen, da die verwendeten Öle und Fette einen etwaigen Gehalt an den fettlöslichen Vitaminen A, D und E bei der Raffination und der Härtung ganz oder zum großen Teil verloren haben. Schon durch eine Reihe der bereits genannten Zusätze werden der Margarine Vitamine zugeführt, insbesondere durch das Eigelb, aber auch durch die verschiedenen Lecithinpräparate, z. B. das Heliocitin. Der Farbstoff Carotin zeigt stärkste A-Vitamin-Wirkung.

Es wurden ferner als Zusätze Extrakte aus grünen Pflanzen, aus keimenden Samen, aus Hefe, ferner Vigantol und Radiostol, d. s. durch Bestrahlung von Ergosterin aktivierte Präparate, u. ä. empfohlen. Nach den Verfahren von VAN DEN BERGHS MARGARINE GES., Cleve (*D. R. P.* 482 494 und 493 008) werden vitaminhaltige Extrakte, z. B. aus Reis, Karotten, Hefe, vor dem Zusatz zur Margarine mit Pflanzengummi oder -schleim, z. B. Gummi arabicum, Carragheen, Agar-Agar, emulgiert, oder es werden die vitaminhaltigen Stoffe in einer Kolloidmühle mit Wasser zu kolloidalen Lösungen vermahlen. Das Verfahren der CHEMISCHEN FABRIK DR. H. SANDER & CO., A. G., Wesermünde (*D. R. P.* 448 870 und 496 597 [1927]) schreibt vor, Kleie, Hefe oder ähnliche vitaminhaltige Verbindungen mit verdünnter Phosphorsäure auszuziehen, die Säure sodann mit Kalkmilch zu neutralisieren und das erhaltene Produkt z. B. mit Oleomargarin zu verarbeiten.

Das Vitaminisieren von Ölen, die dann zur Margarineherstellung verwendet werden können, oder, was dasselbe ist, die Herstellung von Ölextrakten aus vitaminhaltigen Materialien ist der Gegenstand noch vieler anderer Patente (*D. R. P.* 468 301 und 501 834 [1924] von A. W. OWE; *Holl. P.* 21728 [1927] von S. GRÖNNINGSAETER; *E. P.* 289 187 [1927] der BRITISH DRUG HOUSES LTD. und von F. CARR; *E. P.* 293 777 [1927] der J. LYONS & CO. LTD.; *E. P.* 295 757 [1927] von J. S. MAC LEAN; *E. P.* 237 242 [1926] von MUSTAD & SON).

Konservierungsmittel. Sie wären in diesem wie in manchem anderen Falle richtiger als Frischhaltungsmittel zu bezeichnen, da eine dauernde Konservierung nicht durchführbar ist, allerdings auch kaum angestrebt wird. Von den zahlreichen Konservierungsmitteln sind in Deutschland nur Kochsalz und Salpeter ausdrücklich erlaubt, welch letzterer aber für Margarine nicht zur Anwendung kommt. Ein für die nächste Zeit in Aussicht stehendes Lebensmittelgesetz wird, wie aus den Entscheidungen von Gerichtsstellen geschlossen werden darf, auch Benzoesäure und deren Salze in begrenzten Mengen (bis 0,2%) als erlaubte Konservierungsmittel nennen. Die Praxis nimmt diese Mittel schon seit lange regelmäßig in Verwendung. Verboten sind Ameisensäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure, Salicylsäure, schweflige Säure, Salze oder Verbindungen dieser Säuren, unterschwefligsaure Salze (Thiosulfate), Formaldehyd oder solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben.

Salz wird gewöhnlich in einer Menge von 2% zugesetzt. Bedient man sich daneben auch noch der Benzoesäure oder des Natriumbenzoats, so genügen von ersterer schon 0,075%, von letzterem 0,05%, wobei dieses wegen seiner Wasserlöslichkeit vorteilhafter ist. Der Zusatz der Konservierungsmittel erfolgt auf dem Tellerkneter.

SABALITSCHKA bespricht die Wirkung der Konservierungsmittel auf Mikroorganismen im Zusammenhang mit physikalischen Vorgängen oder Eigenschaften, wie Adsorptionsfähigkeit, Oberflächenaktivität und Quellungsvermögen der Stoffe sowie ihrer Lipoidlöslichkeit, d. h. die Zellöslichkeit durch die Zellmembranen hindurch, und das Eiweißflockungsvermögen. Deshalb wäre die Benzoesäure wirksamer als das Natriumbenzoat, und noch wirksamer wären die Ester. Er empfiehlt die Ester der p-Oxybenzoesäure (Nipagin, Nipasol, Nipacombin der Nährmittelfabrik J. PENNER, Berlin-Schöneberg, Solbrol (Bd. II, 244) der *I. G.* Zur Haltbarmachung von salzfreier Margarine werden 0,125% Methylester, dagegen 0,2% Benzoesäure gebraucht (SABALITSCHKA, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 936 [1929] und BEHRE, *Chem.-Ztg.* **54**, 346 [1930]). Im Gegensatze zu diesen Ergebnissen haben der Praxis angeglichene Versuche von WEGENER ein Versagen der Ester ergeben. Der A. G. F. MEDIZINISCHE PRODUKTE, Berlin, wurde das *D. R. P.* 502290 [1927] auf die Konservierung der Margarine mit eiweißverdauenden ungeformten Fermenten (Pepsin) erteilt Durch Zusatz von 50 *g* des Präparates Nigiton, das die Fermente und die für ihre optimale Wirksamkeit dosierte Säure enthält, werden 100 *kg* Margarine biologisch haltbar gemacht. Der GESELLSCHAFT FÜR STERILISATION, Berlin, wurde die Konservierung mit Jod oder Brom (*D. R. P.* 275871) (0,01%), der SACCHARINFABRIK FAHLBERG, LIST & CO., die Verwendung von Chloramin (Bd. III, 275, 0,05%, *D. R. P.* 408647), E. R. SQIBB & SONS, N. Y., die von p-Aminophenol (0,01–5%, *A. P.* 745604) geschützt.

Erkennungsmittel. Margarine, welche zu Handelszwecken bestimmt ist, muß einen die allgemeine Erkennbarkeit mittels chemischer Untersuchung erleichternden, Beschaffenheit und Farbe nicht schädigenden Zusatz enthalten. Statt durch Sesamöl (s. S. 553) kann in Deutschland Margarine auch durch Zusatz von Kartoffelstärkemehl kenntlich gemacht werden. Vorgeschrieben ist für diesen Fall ein Gehalt von 0,2–0,3%. In Österreich ist erlaubt, an Stelle des Sesamöls 2 *g* Dimethylaminoazobenzol zu je 100 *kg* der in der Margarine enthaltenen Fette und Öle zu geben, doch wird von dieser Erlaubnis derzeit wohl kaum Gebrauch gemacht.

Eine zur Herstellung von Blätterteig besonders geeignete Margarine wird nach dem *D. R. P.* 509034 der A.-G. FÜR MEDIZINISCHE PRODUKTE, Berlin, durch Zusatz einiger Zehntelprozente Matagen, der Hauptsache nach Malonsäure mit geringen Mengen von Phosphaten, hergestellt. Bei den im Backprozeß üblichen Temperaturen zersetzt sich die Malonsäure und die durchaus gasförmigen Zersetzungsprodukte üben eine lockernde Wirkung auf die einzelnen Lagen des Gebäcks aus. Die Phosphate beschleunigen die Zersetzung der Malonsäure katalytisch.

3. Herstellung der Fettemulsion. Die zum Fettansatz in Verwendung kommenden Fette sind auf S. 540 bis 550 angegeben und beschrieben. Ihre Auswahl und ihr Mischungsverhältnis erfolgt nach örtlichen Verhältnissen (in Amerika spielt die Verwendung von Schweineschmalz und Cottonöl eine größere Rolle als in Europa), nach der Preislage und hauptsächlich auch mit Berücksichtigung des *Schmelzp.* der Fettmischung, um der Margarine eine der jeweiligen Jahreszeit entsprechende Plastizität und Festigkeit zu geben.

Die Herstellung der Emulsion aus Fett und Milch oder Wasser erfolgt durch kräftiges Durcheinandermischen bei einer Temperatur oberhalb des *Schmelzp.* des Fettansatzes in Gegenwart eines Emulsionsbildners (s. S. 556); bei Verwendung von Milch ist letzterer nicht unbedingt notwendig. Die Emulsionsbildung wird als Kirnprozeß, Kirnen, bezeichnet. Im Gegensatz zum Butterungsprozeß wird nicht eine Vereinigung der kleinen Fetteilchen zu größeren Klumpen, sondern eine Zerteilung der aufgeschmolzenen Fettmassen zu kleinen Fetttröpfchen verursacht.

Beispiele für Kirnmischungen: 500 *l* Milch, 500 *kg* Oleomargarin, 25 *kg* Premier jus, 50 *kg* Sesamöl, 0,40 *kg* Butterfarbe. 300 *l* Milch, 280 *kg* Oleomargarin, 150 *kg* Cottonstearin, 50 *kg* Cottonöl, 50 *kg* Sesamöl, 0,60 *kg* Butterfarbe. 500 *l* Milch, 500 *kg* Cocosfett, 70 *kg* Sesamöl, 0,40 *kg* Butterfarbe. 300 *l* Milch, 280 *kg* Cocosfett, 80 *kg* Premier jus, 130 *kg* Cottonöl, 50 *kg* Sesamöl, 0,60 *kg* Butterfarbe. Die beiden ersten Beispiele, deren Fettansatz einen höheren *Schmelzp.* hat, sind für die Sommermonate.

Man bedient sich zu der bis zur Emulsionsbildung führenden innigen Durchmischung der Milch bzw. des Wassers mit den aufgeschmolzenen Fetten meist

einfach gebauter, intermittierend arbeitender Kirnmaschinen (Abb. 264), in denen 250—2500 *kg* Emulsion in je einem Arbeitsgang hergestellt werden können.

Dies sind innen gut verzinnte Kessel mit Doppelmantel und einem kräftigen Rührwerk (Schlägerwerk), das meist von oben, manchmal auch von unten angetrieben wird und so geformt ist, daß die Rührbewegung an jede Stelle der Innenwandung heranreicht. Der Riemenausrücker für das Schlägerwerk wird durch Schraubenspindel und Handrad bewegt und ermöglicht ein vorsichtiges Anlaufenlassen der Maschine. Der Boden ist mit starkem Gefälle nach dem Auslauf zu versehen. In dem Doppelmantel ist die Temperiervorrichtung angebracht, die aus einer Dampfschlange und einem Wasserverteilungsrohr besteht. Außerdem sind nach außen ein Überlauf- und ein Leerlaufstutzen für den Doppelmantel angebracht. An beiden Seiten befinden sich Deckelöffnungen, die mittels ausschwenkbarer Verschlüsse völlig dicht verschließbar sind. Zur Entlüftung dienen 2 weite Entlüftungsrohre. Zur Beobachtung der Kirnung ist am Deckel ein Schauglas angebracht, außerdem eine Füllschraube zum etwaigen Nachfüllen von Butterfarbe oder anderen Zusätzen und ein Thermometer. Die Entleerung der Maschine geschieht durch einen Schieber, der mit einem Handrad bewegt werden kann.

Der Kirnprozeß beginnt gewöhnlich bei einer höheren Temperatur (etwa 45°). Während des Rührens läßt man durch den Doppelmantel kaltes Wasser laufen und kühlt auf etwa 25° herab. Die Kirnoperation dauert etwa 45'. Nach dieser Zeit ist das Aussehen der Kirnmasse schlagsahneähnlich.

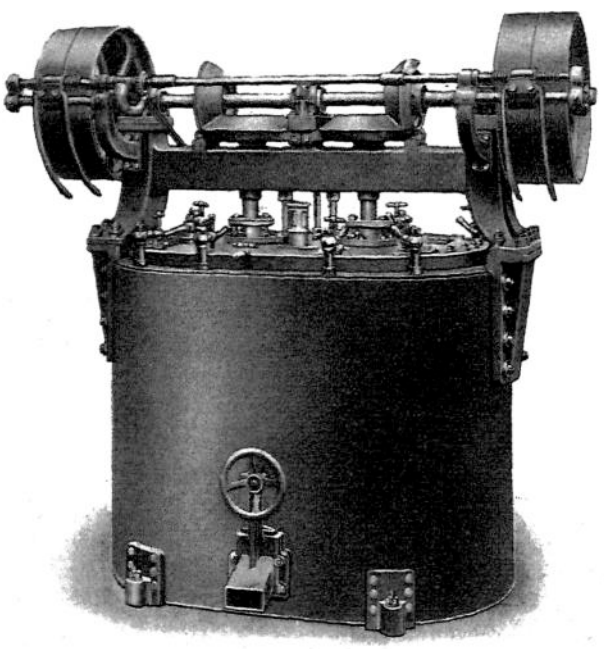


Abb. 264. Kirnmaschine der BERGEDORFER EISENWERK A. G., Bergedorf-Hamburg.

Verbesserungen der Kirne zielen insbesondere auf eine Ausgestaltung des Rührwerkes, der eigentlichen Emulgierungsvorrichtung, hin. W. FETTE (*D. R. P.* 219 973 [1909]) gibt der Rührvorrichtung die Form von vertikalen, gelochten, wechselweise mit Rechts- und Linksgewindegang versehenen Mischschnecken, die sich um die eigene Achse und um eine gemeinsame Achse drehen, so daß sie in dem zylinderförmigen Behälter umlaufen.

Für die Herstellung einer Emulsion in ununterbrochener Arbeit gibt es Vorrichtungen verschiedener Konstruktion. In den Apparaten der einen Art, im Prinzip den Kirnen am ähnlichsten, läßt man die beiden Flüssigkeiten durch ein horizontales oder vertikales Gefäß laufen und auf dem Wege so kräftig rühren, daß beim Austritt am anderen Ende des Gefäßes die Emulsion fertig ist.

In der Emulgiervorrichtung (Abb. 265) der SILKEBORGER MASCHINENFABRIK ZEUTHEN & LARSEN, Silkeborg (*D. R. P.* 300 835 [1914]), wird die Wirkung des Rührwerkes durch feststehende Widerstandskörper erhöht.

Sie besteht aus einem Mantel *5* zum Kühlen und Wärmen, einem inneren Behälter *6*, einem Rührwerk auf einer waagrechten Welle *7* mit Scheiben *8*. Diese Scheiben wechseln mit am Gehäuse *6* fest angebrachten Widerstandskörpern ab. Die beweglichen Scheiben und die festen Widerstandskörper sind in der Weise mit Schlitzen *12*, Speichen *11* oder Löchern *9* versehen, daß sich der freie Durchgangsquerschnitt in der Hauptbewegungsrichtung vermindert.

Scheiben und Widerstandskörper sind in der Emulsionsmaschine von E. STEENBERG, durch eine siebartig durchlochte, rotierende Schnecke ersetzt. Die Konstruktion ist dadurch wesentlich einfacher. Bei 800 Touren in der Minute beträgt die stündliche Leistung der Maschine etwa 3500 *kg*. Daß die emulgierende Wirkung des Apparates weitgehend ist, zeigt sich darin, daß die Größe der Fettkügelchen nur 0,008 *mm* beträgt, während jene der gewöhnlichen Kirnen etwa 0,03 *mm* groß sind.

In einer Reihe anderer Apparate wird die feine Zerteilung der Flüssigkeitströpfchen und die Emulgierung dadurch bewirkt, daß die Flüssigkeiten gezwungen werden, unter Druck feine Spaltöffnungen, Schliffflächen, Kanäle oder dgl. zu durch-

laufen. Man unterscheidet Emulgiervorrichtungen, in die die beiden zu emulgierenden Flüssigkeiten noch getrennt einlaufen, und Homogenisiermaschinen, die die Arbeit eines vorgeschalteten Mischapparates, z. B. einer Kirne, nur noch vollenden.

In der Emulgiervorrichtung der BLICHFELDT-FLAKES A. G., Kopenhagen (*D. R. P.* 307 845, Abb. 266) dreht sich eine Scheibe *B* in dem Gehäuse *C D* mittels der hohlen Welle *A*. Die eine der beiden zu emulgierenden Flüssigkeiten, z. B. die Milch, wird durch *A* der Scheibe zugeführt und ist gezwungen, den schmalen Zwischenraum zwischen *B* und *C*, *B* und *D* von der Mitte der Scheibe gegen deren Peripherie zu durchlaufen. Damit dies auf beiden Seiten der Scheibe geschieht und auch ein einseitiger Druck auf die Scheibe vermieden wird, ist diese entweder mit Schlitzen *G* versehen, oder die Zuführung, auch die des Fettes, geschieht beiderseitig. Letztere erfolgt durch das Rohr *M*, das in seiner Längsrichtung den Kanälen *N* entsprechende Öffnungen hat. Es wird von der Welle *A* aus durch Schnecke und Schneckenrad gedreht. Dies hat zur Folge, daß seine Öffnungen nur zeitweise mit den Kanälen *N* in Verbindung stehen, wodurch die Zufuhr des Fettes in regelmäßigen Zeitabschnitten unterbrochen wird. Eine weitere Eigentümlichkeit dieses Emulsors ist, wie sich aus der Abb. 266 ergibt, die, daß die Anreicherung der Emulsion mit Fett auf dem Wege vom Eintritt bei *A* bis zum Austritt bei *L* allmählich erfolgt.

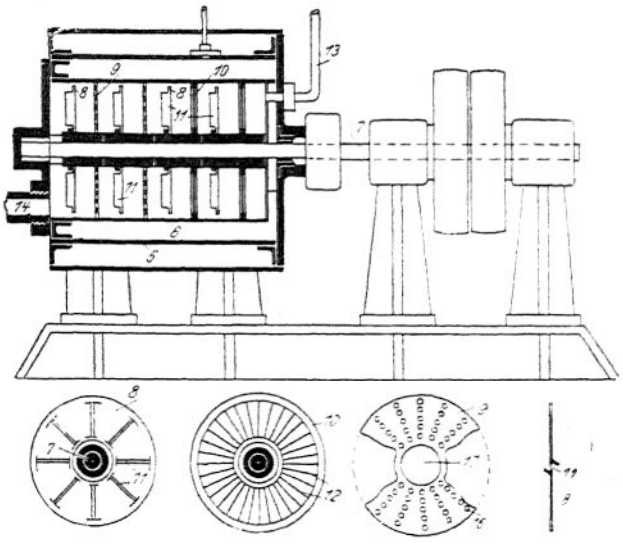


Abb. 265. Emulgiervorrichtung der SILKEBORGER MASCHINENFABRIK ZEUTHEN & LARSEN, Silkeborg.

Bei der Vorrichtung von L. NORENBERG und V. FAURSKOV (*D. R. P.* 481 230 [1926]) werden die Bestandteile der Margarine im entsprechenden Mengenverhältnis durch einen engen (z. B. 0,1 *mm*) Spalt zwischen 2 Zylindern hindurchgeführt, die in entgegengesetzter Richtung mit einer Umfangsgeschwindigkeit von mindestens 50–200 *m* in der Minute umlaufen. Infolge der großen Bewegungsgeschwindigkeit der Zylinderflächen wird das Gut in eine schnelle wirbelnde Bewegung gesetzt, die eine Emulgierung und Homogenisierung zur Folge hat.

Andere Homogenisiervorrichtungen sind unter Milch, Bd. VII, 559, beschrieben.

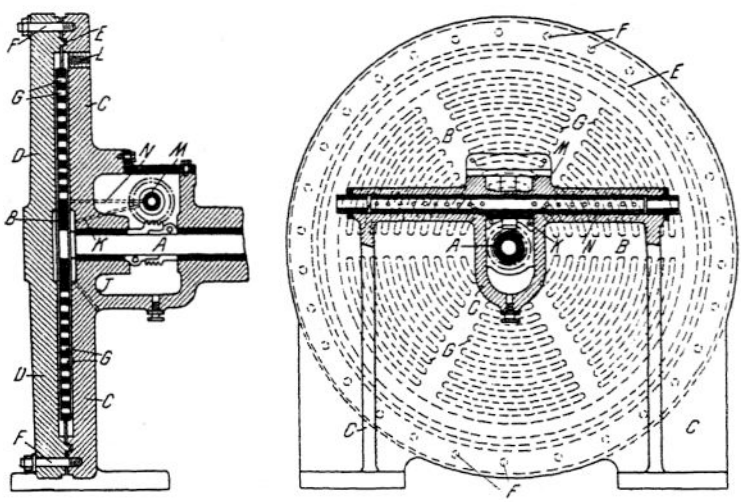


Abb. 266. Emulgiervorrichtung der BLICHFELDT-FLAKES A. G., Kopenhagen.

4. Krystallisation der Fettemulsion. Die durch die beschriebenen Apparate erzeugte Fettemulsion enthält das Fett in flüssiger Form. Die nun folgende Überführung in die feste Form entspricht dem eigentlichen Butterungsprozeß bei der Buttergewinnung. Während die in den Butterungsprozeß eintretenden Fetteilchen flüssig sind, weil sie sich im Zustande der Unterkühlung befinden, ist in der Margarineemulsion das emulgierte Fett deshalb flüssig, weil die Temperatur noch über seinem normalen Erstarrungspunkt liegt. Milch und Rahm sind Emulsionen von Fett in Wasser. Butter ist eine Emulsion von Wasser in Fett. Der Übergang von

der einen in die andere Form ist gleichfalls Zweck des Butterns. Auch die Margarine ist eine Emulsion von Wasser in Fett. Sollte die Emulsion, wie sie aus den Kirnen und anderen Emulgierapparaten kommt, noch nicht diese Form haben — es ist dies noch nicht klargestellt und scheint von verschiedenen Umständen, hauptsächlich aber davon abzuhängen, ob man das Wasser bzw. die Milch in den Fettansatz oder letzteren in Wasser und Milch gibt —, so wird auch bei dem Abkühlungsprozeß die Fett-in-Wasser-Emulsion in eine Wasser-in-Fett-Emulsion verwandelt.

Die Abkühlung zum Zweck des Krystallisierens kann auf dreierlei Weise erfolgen: *a)* durch Schlagen, Stoßen oder Schütteln unter Kühlung, ein Vorgang, der dem „Buttern" sehr nahe kommt; *b)* durch direkte Berührung mit einem Kühlmittel, z. B. Eiswasser; *c)* durch Auftragen auf Kühlflächen.

Zu *a.* Es lag nahe, das „Buttern" und das Butterfaß in die Margarinefabrikation zu übertragen. Im Großbetriebe konnten jedoch diese verhältnismäßig einfachen Apparate keinen Eingang finden. RYDBERG (*Dän. P.* 22827 [1918]) verlegt die Erwärmung und Kühlung, die bei der Kirne durch den Doppelmantel erfolgt, in das Rührwerk selbst, das bei der Kirne in Form hohler Knetwalzen ausgebildet ist, so daß nach Herstellung der Emulsion durch dasselbe Rührwerk auch das Buttern bzw. Krystallisieren und nach dem Festwerden gleichfalls durch dieses Rührwerk das Kneten in demselben Apparat erfolgen kann. Der Apparat ist ein um eine horizontale Achse drehbarer Zylinder. Da aber Dampf und Kühlflüssigkeit bei dieser Anordnung in bewegliche Teile geleitet werden, ist die Abdichtung schwierig, was die Reinhaltung, ein wichtiges Erfordernis jeder Margarineapparatur, erschwert.

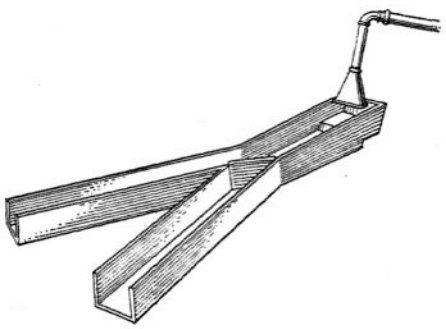


Abb. 267. Abflußrinne mit 2 Ausläufen und Brause. BERGEDORFER EISENWERK A. G., Bergedorf-Hamburg.

Zu *b.* Durch lange Zeit war das Abbrausen mit kaltem Wasser die einzige Kühlmethode. Die Emulsion fließt durch eine schräg gestellte Holzrinne ab, ein kräftiger Strom Eiswasser spritzt ihr durch eine Strahlen- oder Schlitzbrause mit einem Druck von 1,5—5 *Atm.* entgegen (Abb. 267). Hierbei erstarrt die Emulsion zu einer krümligen Masse und fällt über Holzrinnen in die Krystallisations- oder Walzwagen, das sind fahrbare Holzkasten, deren Boden zum schnelleren Abfluß des Wassers gewölbt ist oder nach einer Schmalseite Gefälle besitzt. Dem Wasserabfluß dienen auch Schieber in den Ecken und ein leicht herausziehbares Sieb unter dem Boden des Wagens. Manche wertvolle Milchbestandteile, besonders Aromastoffe, werden durch das Eiswasser teilweise ausgewaschen. Man setzt daher solche Stoffe noch nachträglich zu.

Bei der Vorrichtung von R. PETER und W. MICHEL, Krischwitz (*D. R. P.* 502 727 [1925]), fließt die warme Emulsion in das ruhende Kühlwasser. Sie wird durch einen quer zur Einlaufrichtung gelagerten, rasch umlaufenden Zertrümmerungskörper zerstäubt und in das Kühlwasser hineingepeitscht oder hineingewirbelt. Der Zertrümmerungskörper ist mit über die ganze Breite in Form von Wasserradschaufeln angeordneten Schlagleisten versehen, welche zum Zwecke gleichmäßiger und feiner Zerstäubung überdies Bürsten, Stifte, Drahtnetze, Lochung und Einschnitte besitzen.

Andere Vorschläge gehen dahin, an Stelle des Eiswassers gekühlte Vollmilch, gekühlte Magermilch oder kalte komprimierte Luft zu verwenden. Hierher gehört auch das Verfahren von K. ERSLEV, Nymwegen (*A. P.* 1 147 626 [1915]; *D. R. P.* 289 262 [1913]), nach dem die Margarineemulsion mittels Streudüsen in Nebelform innerhalb eines Raumes zerstäubt wird, in dem sich kalte Luft oder andere indifferente, kalte Gase befinden.

Zu *c.* Diesem Duschverfahren gegenüber hat das Trockenkühlverfahren eine Reihe von Vorteilen: Es entfällt die Gefahr einer Verunreinigung oder Infektion durch das Duschwasser, ferner der Übelstand, daß die beim Duschen mit den Ab-

wässern fortfließenden Fett- und Eiweißteilchen Fäulnis erzeugen. Die Arbeitsräume sind stets trocken. Es entstehen keine Verluste an fortgespültem Fett und kein Auswaschen der dem Fettansatz zugesetzten Stoffe. Durch den größeren Temperaturunterschied kühlt die Emulsion rascher ab, wodurch die Krystalle kleiner und gleichmäßiger, die Margarine glatter wird. Der Kältebedarf ist geringer. Der erste der diesem System angehörigen, in größerer Zahl verwendeten Apparate war der Kühlapparat nach SCHOU (*D. R. P.* 197 004 [1906]; Abb. 268). Die Emulsion fließt zwischen 2 sich gegeneinander in entgegengesetzter Richtung drehende, gekühlte Walzen und wird in erstarrtem Zustande durch Messer abgenommen. Die Dicke der aufgetragenen Emulsionsschicht wird durch den geringsten Abstand der Walzen voneinander und durch die Temperatur des durch die hohlen Walzen durchgehenden Kühlmittels bestimmt und übersteigt nicht 1—1,5 *mm*. Das Erstarren erfolgt in dieser gleichmäßig dünnen Schicht augenblicklich und durch die ganze Dicke der Schicht.

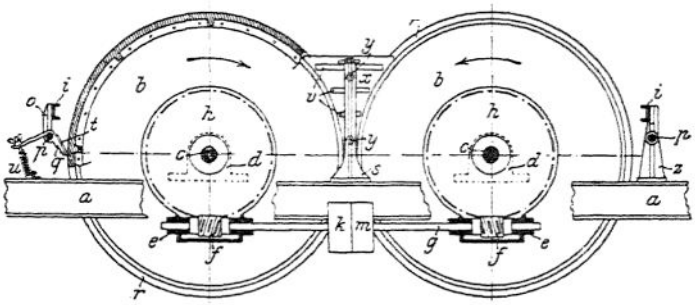


Abb. 268. Kühlapparat nach SCHOU.

Auf einem festen, z. B. aus I-Trägern bestehenden Rahmen *a* sind die Trommeln *b* mittels Zapfen in Lagern *d* drehbar gelagert. Der Antrieb erfolgt durch die mit loser und fester Riemenscheibe *k* und *m* versehene Welle *g*, durch die Schnecken *f* und die Schneckenräder *h*. Der Einfüllraum der Emulsion zwischen den beiden Walzen wird durch die Platten *x* seitlich abgedichtet. *t* sind die Messer oder Schaber, die durch die Federn *u* gegen die Walzen angedrückt werden. Die Kühlflüssigkeit wird durch die hohlen Wellen *c* in die Walzen *b* eingeführt, die mit Innenzylindern ausgerüstet sein können, um an Kühlflüssigkeit zu sparen. Nachdem die Walzen in Umdrehung versetzt wurden, läßt man die aus den Kirnen kommende Emulsion in den Raum zwischen den Walzen strömen. Die von den Walzen mitgenommene Schicht verteilt sich gleichmäßig, wird sofort abgekühlt und zur Krystallisation gebracht. Wenn die Schichten die Messer *t* erreichen, werden sie abgeschält.

Die Art der Zuführung der Emulsion ist auf verschiedene Art geändert worden. Eine Zuführungsvorrichtung der FLAKES LTD., London (*D. R. P.* 228 743 [1909]; Abb. 269), ist ein nach unten spitz zulaufender Trog *b*, dessen Wände von 2 flachen Hohlkörpern *c* aus Metall gebildet werden. Diese Hohlkörper werden von heißem Wasser durchflossen, das durch die durchlöcherten Röhren *e* ein- und durch die gleichfalls durchlöcherten Röhren *f* austritt. Die Hohlwände *c* sind an den Enden durch 3eckige Platten *g* miteinander verbunden, so daß eine geschlossene Rinne entsteht. Die unteren Längskanten bilden einen Spalt *h*, durch den die Emulsion an die Kühlwalzen oberhalb ihrer engsten Stelle herantritt. Da durch diese Einrichtung die Emulsion in heißem Zustande plötzlich auf tiefe Temperatur abgekühlt wird, findet eine sehr feine Krystallbildung statt.

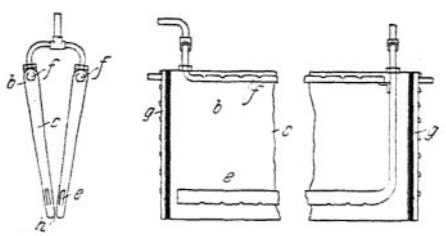


Abb. 269. Zuführungsvorrichtung der FLAKES LTD., London.

E. WEBER und H. SCHLINCK & CIE. führen die nahe bis zum Erstarrungspunkt abgekühlte Emulsion unter Druck bzw. durch Streudüsen den Kühlflächen zu. Hier entstehen die feinen Krystalle durch das sofortige Erstarren der staubförmigen Tröpfchen.

Aus den Zweiwalzenapparaten entwickelten sich Vorrichtungen, die aus einer Kühlwalze bestehen, wobei aus der zweiten Walze eine Auftragwalze wurde. Schon vorher, im Jahre 1892, hat MÖLLINGER dadurch die Emulsion auf eine Kühltrommel aufgetragen, daß er diese während ihrer Drehung mit einem kleinen Teil ihrer Oberfläche in eine mit der flüssigen Emulsion gefüllte Schale tauchen ließ. Das aufgenommene Fett wurde nach einer ungefähr $^3/_4$-Drehung der Trommel durch ein Messer abgestreift. Durch die Einführung einer Speisewalze wurde die Unregelmäßigkeit der Schichtendicke und dadurch des Erstarrens vermieden.

Bei der Kühltrommel von ANT. JURGENS, VEREENIGDE FABRIEKEN, Oss (*D. R. P.* 293 369 [1914]; Abb. 270), findet die Zubringung der Emulsion auf die Kühlfläche durch eine angewärmte Speisewalze *10* statt, die sich im gleichen Sinne wie die Kühlwalze *1* dreht. Sie entnimmt die Emul-

sion dem gleichfalls anwärmbaren Vorratsbehälter *9*. Durch die Möglichkeit, anzuwärmen, ist ein vorzeitiges Krystallisieren vermieden. An die Kühlwalze ist sie so nahe wie möglich gebracht, berührt sie aber nicht. Durch diesen Abstand, durch die Einstellung des Abstreifers *17* der Verteilungswalze und durch das Verhältnis der Bewegungsschnelligkeit von Verteilungs- und Kühlfläche wird die Schichtendicke bestimmt; denn je schneller sich die Verteilungsfläche im Verhältnis zur Kühlfläche bewegt, desto stärker ist die aufgetragene Schicht. Die Abkühlung beginnt sofort nach der Auftragung der Masse und setzt sich während des ganzen Umlaufs der großen Walze fort, bis das Abstreichmesser *14* der großen Walze erreicht ist, das die abgekühlte Masse abschabt.

Es würde genügen, auf 17° abzukühlen. Man kühlt aber auf 8—10° ab, wodurch man eine plötzliche, ganz feine Krystallisation erzwingt, und erwärmt nachher erst wieder auf etwa 17°. Dadurch erhält die Margarine eine glatte, plastische, geschmeidige Beschaffenheit. Abweichungen von diesen Temperaturen sind durch Fettansatz und Jahreszeit geboten.

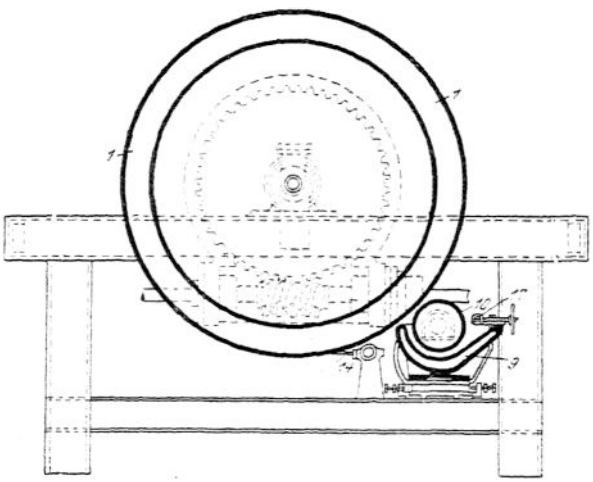


Abb. 270. Speisewalze von ANT. JURGENS.

Eine weitere Ausbildung hat die Trockenkühltrommel durch W. G. SCHRÖDER, Lübeck (*D. R. P.* 423573 [1922], 450882 [1927], 456918 [1928] und 482666 [1929]), erfahren (Abb. 271).

In die Kühltrommel ist noch eine Hohltrommel eingeschlossen. Zwischen beiden, also in einem ziemlich klein gehaltenen Raum, zirkuliert möglichst rasch die auf einer Temperatur von —15 bis —20° gehaltene Salzlösung, u. zw. sollen zum Kühlen von 1 *kg* Margarine etwa 20—30 *l* Sole durch die Trommel gepumpt werden, was einem Bedarf von 20—30 *W. E.* entspricht. Die Kühltrommel ist ferner fast ganz in einen mit Aluminium ausgeschlagenen Mantel eingehüllt, wodurch die Dünste der Fabrikluft von der dünnen Emulsionsschicht abgehalten werden, so daß eine Infizierung der Margarine nicht stattfinden kann und andererseits die zwischen diesem Mantel und der Trommel befindliche Luftschicht die Wiedererwärmung der abgekühlten Emulsionsschicht hindert.

Die Auftragevorrichtung (*D. R. P.* 511697 [1928]) ist ein fast vollständig geschlossener doppelwandiger Hohlkörper, dessen eine Seite von der Trommelfläche gebildet wird. Durch ein rotierendes Schaufelrad wird das Kühlgut gegen die Kühlfläche geschleudert. Der an der Auslaßseite des Auftragebehälters zwischen diesem und der Trommelwand befindliche Durchtrittsschlitz wird von einer

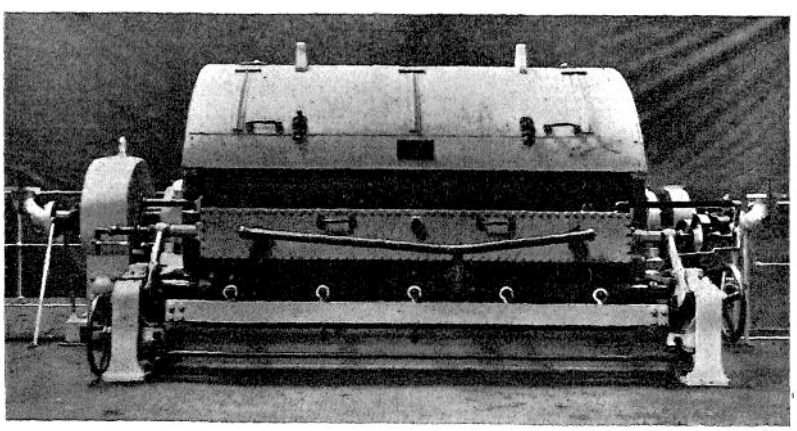


Abb. 271. Kühltrommel von SCHRÖDER & Co., Lübeck.

Abstreichwalze versperrt. Diese dreht sich in der zum Trommelumlauf entgegengesetzen Richtung, streift das überschüssige Kühlgut ab und mischt es der dem Behälter zugeführten frischen Emulsion wieder bei. Die Emulsionsschicht wird in einer Dicke von 0,2—0,4 *mm* auf die Trommelfläche aufgetragen. Die an der Trommelfläche genau anliegenden Abschabemesser bewegen sich während des Betriebes an dieser waagrecht hin und her, so daß sich an ihr keine Riefen oder Vertiefungen bilden können. Die Emulsion kommt von der Kirne in ein Temperiergefäß und von da in ein über dem beschriebenen Auftragbehälter befindliches Einlaufgefäß oder direkt in diesen. Die Kühltrommel macht ungefähr 15 Umdrehungen in der Minute.

An Stelle der Solekühlung wird von SCHRÖDER & CO., Lübeck, auch Kühlung mit Innenverdampfung zur Anwendung gebracht. Das flüssige Ammoniak wird vom Kondensator mittels eines Regulierventils in den im Innern der Trommel befindlichen Verdampfer eingespritzt, verdampft hier, entzieht der Trommelwand Wärme und wird vom Kompressor angesaugt, um von hier wieder in den Kondensator gedrückt zu werden. Die Trommel dreht sich um den stillstehenden Verdampfer.

Auch von den Trockenkühltrommeln fällt die Margarine in Walzwagen.

5. Walzen und Kneten. Um der meist krümligen Masse eine gleichmäßige plastische Form zu geben und um das überschüssige Wasser (Milchserum) zu entfernen, wird die Masse nun einem Walz- und Knetprozeß unterworfen. Die Entfernung des überschüssigen Wassers muß erfolgen, weil ein größerer Wassergehalt die Haltbarkeit beeinträchtigt und außerdem der Wassergehalt gesetzlich beschränkt ist. Mehrere der früher genannten Zusätze, namentlich Salz und Konservierungsmittel, werden während des Walzens und Knetens zugesetzt. Das Walzen geschieht auf sog. Riffel-Walzmaschinen (Abb. 272).

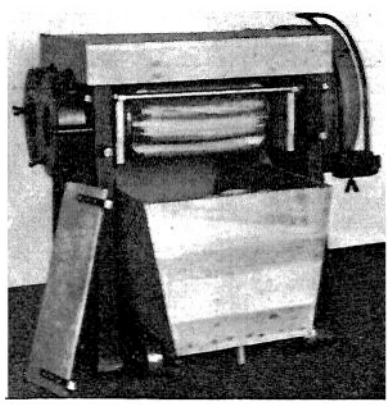


Abb. 272. Riffel-Walzmaschine der BERGEDORFER EISENWERK A. G., Bergedorf-Hamburg.

Diese besitzen in ihrer einfachsten Form 2 mit genau gefrästen pfeilförmigen Riffeln versehene Walzen, die durch Zahnräder angetrieben werden und genau ineinandergreifen. Man verwendet zur Herstellung der Walzen Mahagoni, Buchenholz, seltener Porzellan, für die anderen Holzteile auch Pitchpine-, Teak- oder Ulmenholz. Der Walzwagen wird unter dieses Walzenpaar gefahren, worauf man die Masse 3—4mal durch die Walzen wirft, oder es sind 3—4 Walzenpaare unter oder nebeneinander angeordnet. Bei der Anordnung untereinander fällt das Material direkt oder durch Vermittlung einer einfachen Transportvorrichtung (Rüttelwerk, schiefe Ebene, horizontal liegendes, endloses Förderband) in das nächste Walzenpaar. Bei der Anordnung nebeneinander wird es durch ein schräg ansteigendes Förderband oder durch Förderschrauben dahingeführt („Multiplex"-Walze von GRASSO, von der HALLESCHEN MASCHINENFABRIK U. EISENGIESZEREI, Halle a. d. S.). Die Förderschrauben der Multiplex-Walzmaschinen von GRASSO beteiligen sich auch an der Knetarbeit.

An Stelle der Walzmaschinen werden auch Mischtrommeln in vielartiger Ausführungsform verwendet. Die einfachste solcher Mischtrommeln ist die dem besonderen Zwecke angepaßte Universal-Knet- und Mischmaschine von WERNER & PFLEIDERER (Abb. 273). Die aus Stahlguß hergestellten Schaufeln streifen dicht an den Wandungen ab, so daß das ganze Material unbedingt verarbeitet wird. Da größte Reinlichkeit unerläßliches Erfordernis ist, sind sie leicht herausnehmbar. Aus demselben Grunde besitzt der Apparat einen gewölbten, dicht schließenden Blechdeckel, der seitlich hochgeklappt werden kann und in Deutschland, den Vorschriften der Berufsgenossenschaft entsprechend, mit einer automatischen Sperrung versehen ist.

Nach dem Walzen läßt man die Margarine einige Stunden rasten und gibt sie dann auf Tellerkneter (Abb. 274). Der Zweck dieser Apparate ist im Prinzip nicht von dem der Walzmaschinen verschieden. Sie vollenden nur die Arbeit der letzteren, insbesondere bezüglich der Homogenisierung und bezüglich der Einmischung der Konservierungsmittel.

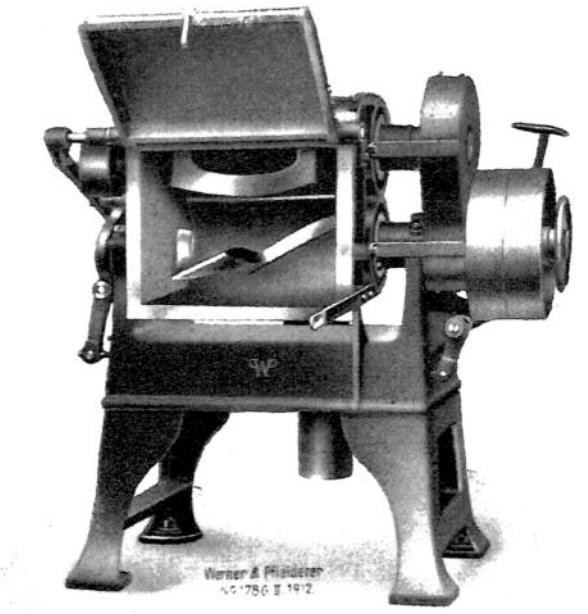


Abb. 273. Mischtrommel, zur Entleerung gekippt, mit geöffnetem Schutzdeckel. WERNER & PFLEIDERER, Stuttgart.

Die Tellerkneter (Abb. 274) bestehen aus einem kreisenden Tisch und einer feststehenden Walze, die während des Betriebes durch Handrad in der Höhe verstellbar ist. Ein ausschaltbarer Wendepflug oder ein Wendekegel ermöglicht abwechselndes Aufrollen und Ausbreiten der Margarine, wodurch eine gründliche Durchknetung erreicht wird und Handarbeit in Wegfall kommt. Hölzerne Streicher führen die Masse in die Mitte unter die Walze.

Schaufel-Tellerkneter werden oft den Walzen-Tellerknetern vorgeschaltet (Abb. 275).

HILDEBRAND-SÖRENSEN (*D. R. P.* 511 158 [1926]) verlegt die Arbeit der Walzen- und Mischmaschinen und der Knetteller in einen Apparat, in welchem 2 Arbeitsgruppen hintereinandergeschaltet sind, von denen die erste zum Kneten der Masse und Ableiten des überschüssigen Wassers dient und aus einer Förderschnecke mit in der Bewegungsrichtung der Masse zunehmender Steigung und einer Widerstandseinrichtung besteht, und von denen die zweite zum Mischen der herzustellenden Margarine dient und eine weitere Widerstandseinrichtung enthält. Der Knet- und Mischvorgang erfolgt in dieser Vorrichtung kontinuierlich.

Um die ganze Margarineherstellung in einem einzigen Arbeitsgang durchzuführen, fügen L. NORENBERG und V. FAURSKOV ihrem auf S. 561 beschriebenen Apparat (*D. R. P.* 481 230 [1926]) noch einen dritten Zylinder an, der, auf niedrigerer Temperatur als die beiden anderen gehalten, die Margarineschicht von diesen abnimmt. Die Margarine kann in dieser Weise wiederholten Druckbehandlungen zwischen umlaufenden Zylindern unter gradweiser Abkühlung unterworfen werden, bevor sie schließlich in fertig behandeltem Zustande abgeschabt wird.

Fett- und Wassergehalt der fertigen Margarinebutter. Der Wassergehalt und damit auch der Fettgehalt der fertigen Margarinebutter ist nach dem Vorhergehenden von der Art des verwendeten Fettes (s. S. 554), von den Emulsionsbildnern (s. S. 558), von der Art des Abkühlens der Emulsion und von der Intensität des Walzens und Knetens abhängig. Der mechanischen Entfernung des Wassers ist aber durch die beiden erstgenannten Faktoren eine untere Grenze gesetzt. Die Entwürfe des Gesundheitsamtes setzen für Margarine einen Fettgehalt von mindestens 80% und einen Wassergehalt von höchstens 18% fest, wenn sie ungesalzen, von 16%, wenn sie gesalzen ist. Sie stellen demnach an Margarine dieselben Anforderungen bezüglich des Fett- und Wassergehaltes, wie sie für Butter festgelegt sind.

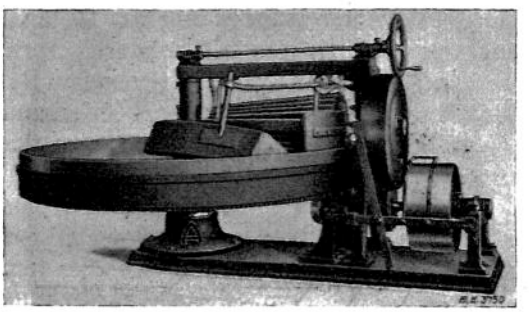


Abb. 274. Tellerkneter mit niedergeklapptem Wendepflug der BERGEDORFER EISENWERK A.G., Bergedorf.

6. Formen und Verpacken der Margarine. Die Margarine kommt entweder in Holzkübeln zum Verkauf oder in Würfelform in Kartonpackung. Zur Erzielung

der Würfelform wird zunächst ein Strang (Riegel) aus der Masse gebildet und dieser dann in Würfel geschnitten. Die Würfel müssen gleichmäßig fest sein und dürfen keine Lufträume enthalten. Die Abb. 276 zeigt den Teilapparat von MOHR & CO. als Beispiel, wie die Bewegung des Stranges während des Schneidens der Würfel unterbrochen werden kann.

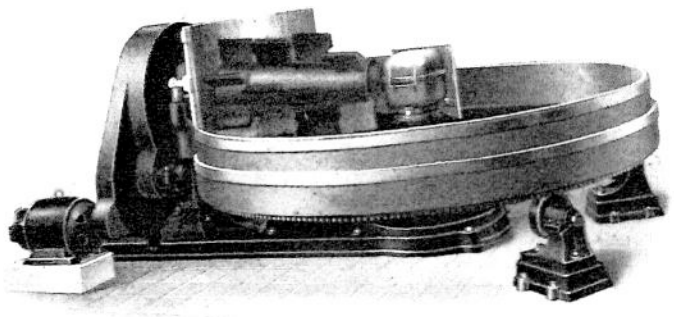


Abb. 275. Schaufel-Tellerkneter der BERGEDORFER EISENWERK A. G., Bergedorf-Hamburg.

Die in den Füllbehälter *b* eingebrachte Margarine wird durch die Transportschnecken *c* an dem Ende *g* des Füllbehälters in 4kantiger Strangform herausgepreßt und gelangt auf die aus Walzen *h* gebildete Gleitbahn. Sobald der Strang das Ende der Gleitbahn erreicht hat, wird durch Tritt auf die Fußplatte *i* die geschlitzte Schiene *k* niederbewegt. Dadurch wird der durch Schlitz *l* geführte,

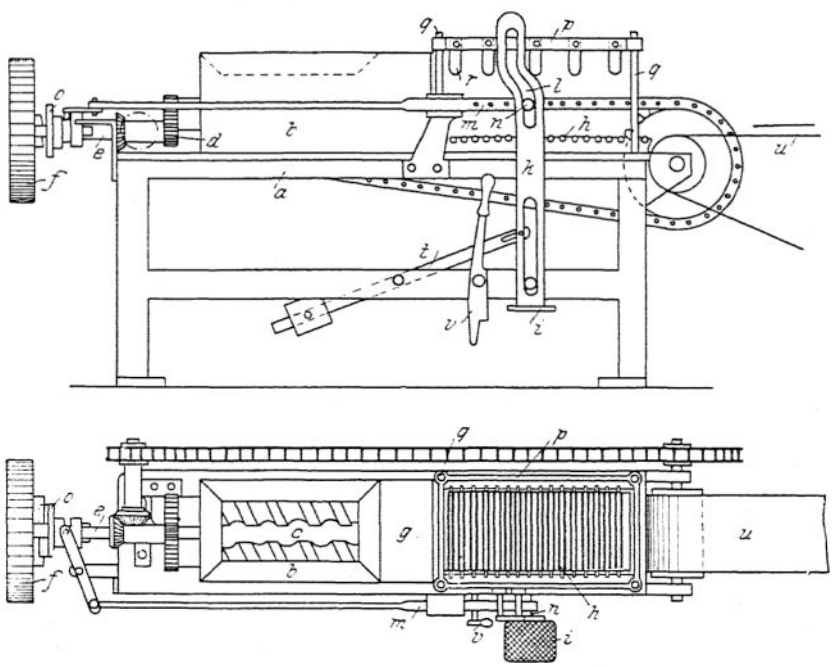


Abb. 276. Teilapparat von MOHR & CO.

auf der Stange *m* sitzende Zapfen *n* nach links verschoben und bewirkt ein Ausrücken der Klauenkuppelung *o*, so daß die Transportschnecken und der Margarinestrang nicht weiter bewegt werden. Die Schiene *k* ist an ihrem oberen Ende mit dem Rahmen *p* fest verbunden, so daß dieser gleichzeitig auf den Führungsstangen *q* niedergeleitet und durch seine zwischen den Haltern *r* eingespannten Schneidedrähte den Margarinestrang in Würfel von bestimmtem Gewicht teilt. Nach Freigabe der Fußplatte *i* wird durch den Gewichtshebel *t* die Schiene *k* und der Schneiderahmen *p*

aufwärts bewegt und die Kuppelung wieder eingerückt. Die Transportschneckeu schieben den Margarinestrang weiter und dieser die abgeteilten Margarinewürfel auf das Transportband, und gleichzeitig mit dem Teilen erfolgt ein Stempeln der Margarinewürfel mit einem Firmenaufdruck.

Die Würfel werden in Pergamentpapier gewickelt und so in die Faltschachtel aus Kartonpapier gesteckt. Das Pergamentpapier darf keine Stoffe enthalten, die einen Nährboden für Schimmelpilze und sonstige Mikroorganismen bilden könnten. Diese Gefahr liegt vor, wenn bei der Herstellung des Pergamentpapiers unreines Glycerin oder Zuckerlösung verwendet und nicht gründlich ausgewaschen wurde.

Mit den beschriebenen Formmaschinen ist häufig auch eine automatische Waage und eine automatische Einwickelmaschine verbunden, wie solche z. B. PÖHLS & SALOW, Maschinenfabrik, Hamburg, oder BENZ & HILGERS, Düsseldorf, herstellen. Solche Maschinen besorgen das Einwickeln des Würfels in Pergamentpapier, ev. das Bedrucken des Papiers und das Durchlochen mit Kontrollzeichen, das Bekleben des in Pergamentpapier gepackten Würfels mit Siegelmarken, das Kleben der Faltschachtel an Seite und Boden, das Füllen bzw. das Einschieben des Würfels in die Schachtel, das Schließen und Verkleben der vollständigen Packung. Der Zweck dieser Apparate ist nicht nur der, Zeit und Arbeit zu sparen und Gleichmäßigkeit zu erzielen, sondern insbesondere, durch Ausschaltung der Händearbeit jede Infektion zu vermeiden, u. zw. sowohl solche Infektionen, die die Haltbarkeit der Margarine herabsetzen, als auch die, durch die Krankheiten übertragen werden können (s. auch Abb. 260, S. 544 und Bd. **VIII**, 521 unter Preßhefe).

Schmelzmargarine, Margarineschmalz sind diejenigen dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht oder nicht ausschließlich der Milch entstammt. Margarineschmalz verhält sich zu Margarinebutter wie Butterschmalz zu Butter. Man verwendet dieselben Fette und Öle wie zur Herstellung von Margarinebutter und Kunstspeisefett. Ursprünglich wurde Schmelzmargarine auf die Art erzeugt, daß man den Fettansatz genau wie zur Herstellung von Margarinebutter mit Milch im Kirnapparat verarbeitete. Die fertige Emulsion wurde jedoch nicht erst abgekühlt, sondern sofort auf mäßige Temperatur erwärmt, wobei eine Abscheidung des Fettes (der Schmelzmargarine) vom Milchserum und Casein stattfand. Die Verwendung der Milch hatte also ausschließlich den Zweck der Aromabildung. Das gegenwärtig fast ausschließlich zur Anwendung kommende Verfahren arbeitet ohne Milch. Die Fette und Öle werden bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, mit einer Farblösung und vor dem Erstarren mit einem aromagebenden Stoff verrührt. Als aromabildend verwendet man sog. Käseansatz, einen durch Ausziehen von Schaf- oder anderem Käse mit Öl und Fett erhaltenen Extrakt, oder andere auf S. 555 genannte Aromapräparate. Nach seiner Zusammensetzung ist daher das Margarineschmalz ein Kunstspeisefett (s. d.), dem durch Aroma und Farbe Butterähnlichkeit gegeben wurde. Je nach der Schnelligkeit des Erstarrens wird die Konsistenz der Schmelzmargarine grießig, körnig oder glatt.

Analytisches. Es kommen bei der Untersuchung der Speisefette und -öle folgende Prüfungen und Bestimmungen vor: 1. Prüfung auf Verdorbenheit; 2. Bestimmung des Wassergehaltes; 3. Bestimmung des Fettgehaltes; 4. Bestimmung organischer Nichtfette; 5. Bestimmung der Art des Fettes bzw. Prüfung auf fremde Fette; 6. Prüfung auf unverseifbare Stoffe; 7. Prüfung auf Konservierungsmittel; 8. Prüfung auf Farbstoffe; 9. Prüfung auf andere fremde Zusätze.

1. Prüfung auf Verdorbenheit. In Geschmack und Geruch bedenkliche Proben werden mikroskopisch oder bakteriologisch sowie chemisch auf Ranzigkeit (Verdorbenheit) untersucht. Farbreaktionen lassen keinen eindeutigen Schluß auf Verdorbenheit zu. Reaktion von KREIS: gleiche Mengen Fett, *HCl* (*D* 1,19) und 0,1%ige ätherische Phloroglucinlösung: bei Ranzigkeit ist die Säureschicht rosa bis rot. Modifikation der KREISschen Reaktion von WIEDMANN: gleiche Mengen Fett und 0,1%ige Lösung von Phloroglucin in Aceton, dazu 2–3 Tropfen *konz.* H_2SO_4: Rotfärbung der Säureschicht. Biochemische Reaktion von VINTILESCU und POPESCU: 10 *g* Fett werden mit 4–5 Tropfen 5%iger wässeriger Blut- oder Hämoglobinlösung, 10 Tropfen Guajactinktur (5 *g* Guajacharz in 109 cm^3 70%igem Alkohol) und 10 cm^3 Wasser 1′ geschüttelt, dann mit 20 cm^3 96%igem Alkohol versetzt. Der beim Ranzigwerden gebundene Sauerstoff wird durch Peroxydasen frei: ranzige Fette werden blau. Feststellung der Säurezahl (Bd. **V**, 252) kann in einzelnen Fällen einen Anhaltspunkt für die Stärke der Ranzigkeit geben; doch stehen Säurezahl und Ranzigkeit in keinem zahlenmäßigen Verhältnis zueinander.

2. Bestimmung des Wassergehaltes. Trocknen bei etwa 100° (Bd. **V**, 252). Destillationsmethode (Bd. **V**, 252). Schnellbestimmung im Aluminiumbecher. In diesem (6,5 *cm* Durchmesser, 5 *cm* hoch) werden 20–30 *g* Fett nach Zugabe von Bimssteinstückchen bis zum Verschwinden von Dampfblasen und zum Erscheinen eines feinen blauen Rauches über freier Flamme erhitzt. Gewichtsabnahme ist gleich dem Wassergehalt.

3. Bestimmung des Fettgehaltes. Der Fettgehalt wird mittelbar bestimmt, indem man den Gehalt an Wasser und den an nichtfetten Bestandteilen (auch an Asche) von der Gesamtmenge abzieht. Auch die Acidbutyrometrie (Bd. **VII**, 582) kann zur Fettbestimmung verwendet werden.

4. Bestimmung der nichtfetten Bestandteile. 5–10 *g* Butter oder Margarine werden bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten in absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gelöst. Der Rückstand wird durch ein gewogenes Filter filtriert, mit Äther gewaschen und dann gewogen. Man findet so die Summe der wasserfreien, nichtfetten Bestandteile (Casein, Milchzucker, Asche und sonstige wasserfreie nichtfette Bestandteile). Zieht man hiervon die auf bekannte Weise ermittelte Aschenmenge ab, so erfährt man die Menge der organischen nichtfetten Bestandteile (im wesentlichen Casein und Milchzucker). Chlor und damit der Kochsalzgehalt wird im wässerigen Auszug der Asche bestimmt. Die Menge des Caseins wird durch die Bestimmung des Stickstoffs nach KJELDAHL in den nichtfetten Bestandteilen und durch Multiplikation der *N*-Menge mit 6,37 bestimmt. Der Rest der organischen nichtfetten Bestandteile gibt im wesentlichen den Milchzucker.

5. Bestimmung der Art des Fettes und Prüfung auf fremde Fette. Handelt es sich um die Identifizierung eines ungemischten Speiseöls oder -fetts, so bestimmt man die Kennzahlen. Oft kann durch geeignete Mischung eine für das unvermischte Öl charakteristische Kennzahl erzielt worden sein. Die Kennzahlen der einzelnen Öle und Fette sind in Bd. V, 225 ff., angeführt, die Bestimmung der Kennzahlen und einige qualitative Reaktionen sind in Bd. V, 250–255, beschrieben:

Olivenöl. Elaidinprobe, Bd. V, 255. – Erdnußöl. Bestimmung des Gehaltes an hochmolekularen Fettsäuren, Bd. V, 237. – Sesamöl. Opt.-akt., SOLTSIENsche Probe. 1 Tl. Öl, 2 Tl. Benzin (*Kp* 70–80°), 1 Tl. BETTENDORFsches Reagens (5 Tl. Zinnchlorür, 3 Tl. *konz. HCl*): Rotfärbung der unteren Schicht. Sesamölprobe, sog. BAUDOUINsche Probe, Bd. V, 234. – Baumwollsamenöl. Reaktion nach HALPHEN, Bd. V, 234. – Cocosfett und Palmkernöl. Ist die POLENSKE-Zahl von Rinder- und Schweinefett, Margarine und Kunstspeisefett höher als 0,5, so deutet dies auf die Gegenwart von Cocos- oder Palmkernfett, sofern Butterfett abwesend ist.

A- und B-Zahl. Sie dienen der Bestimmung des Cocos- oder Palmkernfett- und des Butterfettgehaltes in Fettgemischen, für sich und auch nebeneinander. Durch die A-Zahl werden die Fettsäuren erfaßt, die bei einer genau vorgeschriebenen Arbeitsweise wasserlösliche *Mg*-Salze und wasserunlösliche *Ag*-Salze bilden (nämlich die gesättigten Fettsäuren mit 6, 8 und 10 *C*-Atomen); sie ist demnach ein Maß für den Gehalt eines Fettgemisches an Cocos- und Palmkernfett. Durch die B-Zahl wird die Buttersäure erfaßt, deren *Mg*-Salz unter gleichen Bedingungen wasserlöslich und deren *Ag*-Salz in wässeriger, gesättigter Silbersulfatlösung löslich ist. Sie ist demnach ein Maß für den Gehalt an Butterfett.

Kakaobutter. Ätherprobe: in 2 Tl. Äther gelöst, soll reine Kakaobutter bei 12–15° während 24h klar bleiben (Ausführungsform nach dem *D. A. B.*). Dikafett hält jedoch die Ätherprobe aus. Reibeprobe: reine Kakaobutter bröckelt beim Reiben unter leichtem Druck bei 15–18°, andere Fette schmieren. Charakteristische Kennzahlverbindungen: Differenz der Schmelzpunkte des Fettes und der Fettsäuren, Differenz des Klarschmelzpunktes und der Jodzahl der Fettsäuren. Andere Methoden werden auf Grund des Ergebnisses eines vom VERBAND DEUTSCHER SCHOKOLADEFABRIKANTEN veranlaßten Preisausschreibens in einem Nachtrag zu den „Einheitsmethoden" (s. Literatur) bekanntgegeben werden.

Schweinefett. BÖMERsche Schmelzpunktdifferenzmethode: das Fett wird aus wenig Äther wiederholt umkrystallisiert, bis der *Schmelzp.* über 61° gestiegen ist. Die Differenz *d* zwischen dem *Schmelzp. Sg* des so erhaltenen höchstschmelzenden Anteils und dem *Schmelzp. Sf* der daraus gewonnenen Fettsäuren dient zur Erkennung einer Beimischung von Talg oder gehärtetem Fett zum Schweinefett. Es ist dies der Fall, wenn der Wert $Sg + 2d$ kleiner als 71 ist. Der Nachweis von Pflanzenölen in Schweinefett erfolgt nach BELLIER: 5 cm^3 geschmolzenes, nicht über 35° warmes Schweinefett werden mit gleichen Mengen farbloser Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,4) und kaltgesättigter Lösung von Resorcin in Benzol 5″ lang geschüttelt. Während des Schüttelns oder in den nächsten 5″ geben Pflanzenöle rote, violette oder grüne Färbung (s. auch Phytosterinprobe, weiter unten, und Bd. V, 254).

6. Bestimmung der unverseifbaren Stoffe (Bd. V, 252). Diese Bestimmung dient sowohl zum Nachweis eines Zusatzes von Mineralöl oder Paraffin als auch zur Unterscheidung von Tier- und Pflanzenölen und -fetten. In diesem Falle schließt sich der Bestimmung des Unverseifbaren die Phytosterin- und Phytosterinacetatprobe an (Bd. V, 254). Ein Phytosteringehalt ist für den pflanzlichen, ein Cholesteringehalt für den tierischen Ursprung der Fette charakteristisch. Auch die Digitonidmethode zur Fällung der Sterine durch Zusatz von 1%iger Digitoninlösung (0,2 *g* Digitonin in 25 cm^3 Alkohol) zu den Fettsäuren und Abspaltung der Sterine als solcher oder als Stearinacetate aus den Digitonidkrystallen kann zur Anwendung kommen.

7. Prüfung auf Konservierungsmittel. Borsäure und Borate. Das Fett wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. In der schwach sauren Lösung wird mit Curcumapapier auf Borsäure geprüft. Formaldehyd. 50 *g* Fett werden mit 2–3 *g* Weinsäure und 50 cm^3 Wasser erwärmt. Man destilliert 50 cm^3 Flüssigkeit im Wasserdampfstrom ab und kocht 5 cm^3 des filtrierten Destillates mit 2 cm^3 frischer Milch und 7 cm^3 25%iger *HCl*, die auf 100 cm^3 0,2 cm^3 10%ige Eisenchloridlösung enthält, 1′ lang. Violettfärbung weist auf Formaldehyd hin. Der Rest des Destillates wird mit Ammoniak zur Trockne eingedampft. Bei Gegenwart von Formaldehyd verbleiben Hexamethylentetraminkrystalle. Diese zeigen mit etwas Wasser und gesättigter Quecksilberchloridlösung unter dem Mikroskop mehrstrahlige Sterne, später Oktaeder. Ameisensäure und Formiate. Der Rest des für die erstbeschriebene Prüfung auf Formaldehyd benutzten Destillates wird mit 10 cm^3 n-Alkalilauge zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird nach 1stündigem Erhitzen auf 130° mit 10 cm^3 Wasser und 5 cm^3 20%iger *HCl* aufgenommen und mit 0,5 *g* Magnesiumspänen versetzt. Nach 2h werden 5 cm^3 der Lösung wie oben auf Formaldehyd geprüft. Violettfärbung weist auf Ameisensäure hin. Fluorwasserstoff und Fluoride. 30 *g* Fett werden mit 30 cm^3 Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler unter halbstündigem Durchleiten von Wasserdampf gekocht. Der wässerige Auszug wird mit Kalkmilch versetzt, der Niederschlag filtriert, getrocknet und in einem Platintiegel mit *konz.* Schwefel-

säure benetzt. Man erwärmt schwach, während man den Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt hält. Etwaiger Fluorwasserstoff ätzt das Glas. Schweflige Säure und Sulfite. 30 *g* Fett werden mit 5 *cm*³ einer 25%igen Phosphorsäure in einem Kolben gemischt. Ein an dem den Kolben verschließenden Kork befestigter Streifen Kaliumjodat-Stärkepapier färbt sich bei Gegenwart von Schwefeldioxyd nach einiger Zeit, ev. erst nach Erwärmen des Kolbens, blau. 50 *g* Fett werden in einem 500-*cm*³-Kolben mit 50 *cm*³ Wasser und 10 *cm*³ einer 25%igen Phosphorsäure versetzt. Man destilliert unter ständigem Durchleiten von Kohlensäure 50 *cm*³ mittels Wasserdampfes in eine Jod-Jodkaliumlösung. Diese prüft man, ev. auch quantitativ, auf die aus Schwefeldioxyd entstandene Schwefelsäure. Salicylsäure. 2 *cm*³ geschmolzenes Fett schüttelt man mit 4 *cm*³ Alkohol von 20 *Vol.-%* und mit 2–3 Tropfen einer 0,05%igen Eisenchloridlösung. Salicylsäure färbt die untere Schicht violett. Benzoesäure und Benzoate. 50 *g* Fett werden mit 100 *cm*³ einer warmen $^n/_{10}$-Natriumbicarbonatlösung 1′ geschüttelt. Die wässerige Schicht wird stark angesäuert, aufgekocht und kalt filtriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wird mit Wasser gewaschen und mit 2 *cm*³ $^n/_2$-Natronlauge ausgeschüttelt. Der alkalische Auszug wird getrocknet, mit 8–10 Tropfen *konz.* Schwefelsäure und etwa 0,1 *g* Kaliumnitrat 10′ auf 120–130° erwärmt. Nach dem Erkalten gibt man 1 *cm*³ Wasser hinzu und macht unter Erwärmen ammoniakalisch. Nach neuerlichem Erkalten läßt man einen Tropfen Schwefelammon zufließen. Benzoesäure gibt einen rotbraunen Ring.

8. Prüfung auf fremde Farbstoffe. 50 *g* Fett werden in 75 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst, die Lösung unter Umschütteln durch Eis abgekühlt und filtriert. Die filtrierte Lösung zeigt fremde Farbstoffe durch gelbe oder rötlichgelbe Färbung im durchfallenden Licht an. Schüttelt man die Äther- oder Petroläther-lösung des Fettes mit Salzsäure vom *spez. Gew.* 1,124 oder 1,19, so zeigt die eine oder andere Salzsäureschicht gewisse Azofarbstoffe durch Rotfärbung an.

9. Prüfung auf andere Zusätze. Kartoffelstärkemehl. 10 *g* Fett werden mit 10 *cm*³ Wasser 1′ gekocht. Nach dem Erkalten färben bei Anwesenheit von Stärkemehl einige *cm*³ Jod-Jodkaliumlösung die wässerige Schicht blauschwarz. Eiweiß, Casein, Milchzucker und Rohrzucker vgl. die nahrungsmittelchemische Spezialliteratur. Alkali- und Erdalkalihydroxyde und -carbonate werden nach den Vorschriften der analytischen Chemie anorganischer Stoffe nachgewiesen.

Wirtschaftliches. Das Wirtschaftliche ist bereits in Bd. V, 255, besprochen. Die dort gebrachten Zahlen über Ernten und Export von Kopra, Palmkernen, Baumwollsamen, Erdnüssen, Sojabohnen, Sonnenblumensamen, Raps und Olivenöl geben ein Bild über die Erzeugung und den Verbrauch von pflanzlichen Speiseölen und -fetten, da dieses Öl bzw. die aus den genannten Rohmaterialien gewonnenen Öle und Fette zum größten Teil Nahrungszwecken dienen.

Die Weltproduktion an Olivenöl wurde für das Jahr 1929 auf 823 Million. *kg* geschätzt. An der Spitze stand Spanien mit 403 Million. *kg*; dann folgten Italien mit 193, Griechenland mit 74, Portugal, Tunis, Algerien, Marokko, Frankreich, Türkei und Palästina mit je 50–100 Million. *kg*.

Von Speisefetten tierischen Ursprungs sind, soweit die Erzeugung in Großbetrieben und der Handel auf weite Entfernungen in Betracht kommt, nur Schweineschmalz, Rindertalg und gehärtete Trane zu nennen. Aber nur das erstgenannte Fett wird in großem Maßstab als solches oder in Mischungen als Kunstspeisefett dem direkten Konsum zugeführt, während dies bei den beiden anderen zum überwiegenden Teile erst auf dem Umweg über die Margarineerzeugung geschieht.

Die Schmalzproduktion in den Vereinigten Staaten betrug im Jahre 1929 922 Million. *kg*, wovon 376 Million. *kg* ausgeführt wurden. Der dortige Verbrauch beträgt etwa 7 *kg* pro Kopf im Jahre.

Bei der Deckung des deutschen Speisefettbedarfs entfielen von rund 1 220 000 *t* im Jahre 1929 auf Butter 39,8%, Margarine 36,4%, Schmalz 17,2%, unvermischte pflanzliche Speisefette 2,9%, Kunstspeisefette 1,6% und Rindertalg 2,1%. Salatöle sind in dieser Zusammenstellung nicht berücksichtigt.

Die erste Margarinefabrik, die die im Jahre 1869 von MÈGE MOURIÉS erfundene Margarine in Deutschland erzeugte, entstand im Jahre 1874. 1885 arbeiteten 45 Fabriken, 1895 schon 73 Fabriken, und im Jahre 1913 wurden an 120 Stellen 262 000 *t* Margarine erzeugt. Von den Erzeugungsländern von Margarine in Europa steht Deutschland auch weiter an der Spitze. 1928 betrug die Erzeugung Deutschlands 487 000 *t*, wozu 90 024 *t* tierische Fette, davon 65 904 *t* gehärtete Trane, 328 674 *t* pflanzliche Fette und Öle, darunter 91 181 *t* pflanzliche Hartfette, 86 158 *t* Cocosfett, 35 822 *t* Palmkernöl, 44 186 *t* Sojaöl und 42 511 *t* Erdnußöl, ferner 804 000 *hl* Milch verwendet wurden. An zweiter Stelle stand England mit 203 000 *t*; die Niederlande produzierten 145 000, Dänemark 76 000, Schweden 51 000, Norwegen 43 000, Frankreich 30 000 *t*. In den Vereinigten Staaten wurden im Jahre 1928 140 000, im Jahre 1929 160 000 *t* erzeugt. Dem Verbrauche nach steht Dänemark bei weitem an der Spitze. Er stellte sich 1927 dort auf 20,7 *kg* je Kopf, in Norwegen auf 17, in Schweden auf 6,6, in England auf 7,8, in Holland und Deutschland auf 7,4 *kg* je Kopf. Wie sehr der Margarinekonsum im Steigen begriffen ist, sieht man daraus, daß er im Jahre 1913 in Dänemark 17, in Norwegen 12,5, in Deutschland 3,5 *kg* je Kopf betrug.

In südlichen Ländern wird den Speiseölen, in nördlichen der Butter, der Margarine, dem Schweinefett und anderen Fetten der Vorzug bei der Verwendung zum Braten und Backen gegeben, während Speiseöle daselbst fast nur als Salatöle benutzt werden.

Die **Gesetze** über den Verkehr mit Speiseölen sind nicht in allen Kulturstaaten gleich. Im allgemeinen bestimmen sie, daß Speiseöle, die unter dem Namen einer bestimmten Frucht oder eines bestimmten Samens (z. B. als Olivenöl, Nußöl, Sesamöl) in den Verkehr gebracht werden, ausschließlich aus dieser Frucht oder Samen hergestellt sein müssen. Besonders ist zu bemerken, daß in Italien aus Oliventrestern hergestellte Speiseöle unter der Bezeichnung Olii di sansa commestibili (Speiseöle aus Trestern) und mit einem Zusatz von 5% Sesamöl verkauft werden müssen. Die Margarinegesetze mancher Staaten beschränken den Milchzusatz und verlangen den Zusatz von Sesamöl[1]

[1] 10% Sesamöl in Deutschland, Österreich, Dänemark, Schweden, Schweiz, 5% und 2% Stärkemehl in Belgien.

in gewissen Mengen oder andere Zusätze, die Margarine als solche oder eine Zumischung von Margarine in Butter erkennen lassen. In manchen Staaten ist die Färbung überhaupt, in anderen die mit nichtpflanzlichen Farbstoffen verboten.

Literatur: Kaiserl. Gesundheitsamt, Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. H. 2: Speisefette und Speiseöle. Berlin 1912. – Das österreichische Lebensmittelbuch, Codex Alimentarius Austriacus, H. 11 u. 12: Speisefette, einschließlich Margarine und Margarineschmalz, Speiseöle. Wien 1927. – Schweizerisches Lebensmittelbuch. Herausgegeben vom Schweiz. Verein analyt. Chemiker. 3. Aufl., 3. Abschnitt: Speisefette und Öle. Bern. – K. H. BAUER, Chemische Technologie der Öle und Fette. Stuttgart 1929. – J. DAVIDSOHN u. H. STADLINGER, Hilfsbuch für das Gebiet der Fette und Fettprodukte. Leipzig 1930. – G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle. Bd. III. Berlin 1910. – AD. JOLLES, Chemie der Fette. 2. Aufl. Straßburg 1912. – J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Bd. I. 4. Aufl. Berlin 1913–1921, Bd. II. 5. Aufl. 1920, Bd. III. 4. Aufl. 1918–1923. – K. LÖFFL, Technologie der Fette und Öle. Braunschweig 1926. – L. UBBELOHDE, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. Bd. II. Leipzig 1920. – Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöff), Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie. Stuttgart 1930. – W. CLAYTON, Margarine. London 1920. – R. A. CLEMEN, By-products in the Packing Industry. Chicago 1927. – Deutsches Nahrungsmittelbuch. Herausgegeben vom Bunde Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -händler. Heidelberg 1922. – G. D. ELSDON, The chemistry and examination of edible oils and fats, their substitutes and adulterants. London 1926. – W. FAHRION, Die Fabrikation der Margarine, des Glycerins und Stearins. Berlin 1920. – H. H. FRANCK, Die Verwendung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung. Braunschweig 1921. – H. FRANZEN, Margarine (Chem. Technologie in Einzeldarstellungen). Leipzig 1925. – J. FRITSCH, Fabrication et raffinage des huiles et graisses d'origine animale. Paris 1927. – V. LANG, Die Fabrikation von Kunstbutter, Kunstspeisefetten und Pflanzenbutter. Wien 1923. – G. LEBBIN, Margarine. Leipzig 1926, Ergänzungsband 1927. – P. POLLATSCHEK, Die Fabrikation der Margarine. Stuttgart 1923. – Taschenbuch für die Margarineindustrie. Berlin 1925. – H. v. VOORNVELD, Die Margarine. Trier 1913. – S. auch Bd. V, 256.

Zeitschriften: Allgemeine Öl- und Fett-Zeitung. Berlin. – Bolletino degli Olii e dei Grassi. Mailand. – Bulletin of the Institute of Margarine Manufacturers. Washington. – Bulletin des Matières Grasses, Marseille. – *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze.* – Cotton Oil Press. Memphis (U. S. A.). – Deutsche Margarine-Zeitschrift, Köln-Lindenthal. – Margarine-Industrie, Halbmonatsschrift für die Gesamtinteressen der Margarinewirtschaft und verwandte Gebiete, Berlin. – Industria degli Olii Minerali e dei Grassi. Mailand. – Journal of Oil and Fat Industries. Savannah. – L'industria degli olii e dei grassi. Mailand. – Les Matières Grasses. Paris. – Masslobojno-Shirowoje, djelo. Moskau. – Olien, Vetten en Oliezaden. Amsterdam. – *Seifensieder-Ztg.*, Rundschau über die Harz-, Fett- u. Ölindustrie.

Alfred Eisenstein.

Spermin, Organpräparat (Bd. **VIII**, 209) aus den Hoden junger Stiere; gegen Arteriosklerose, Neurasthenie. *Dohrn.*

Spezialchromlederbraun G, GG, R und andere Marken (*Geigy*) sind Azofarbstoffe für Chromleder von sehr guter Echtheit.

Spezialviscosemarineblau P (*Ciba*) ist ein besonders gut gleich färbender Farbstoff für streifige Viscose, vgl. Riganfarbstoffe, Bd. **VIII**, 852. *Ristenpart.*

Spezifische Wärme einer Substanz ist die Zahl der Calorien, welche die Temperatur von 1 *g* der Substanz um 1^0 erhöhen. Die spezifische Wärme wächst mit der Temperatur, u. zw. für die verschiedenen Stoffe in verschiedenem Grade; bei sehr tiefen Temperaturen ist sie oft sehr klein. Bei Zimmertemperatur ist das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht für die meisten Elemente nahe gleich 6,4. Bei Gasen unterscheidet man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v von der spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_p; C_p ist um die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit größer. *K. Arndt.*

Spiegel s. Glas, Bd. **V**, 774.

Spinnöle s. Textilöle.

Spirituosen s. Trinkbranntwein.

Spiritus s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 651.

Spirituslacke s. Lacke, Bd. **VII**, 254.

Spirobismol (CHEMISCH-PHARMAZEUTISCHE A. G., Bad Homburg), Kombination von Kaliumnatriumbismutyltartrat und Chinin-Wismutjodid, suspendiert im Campheröl, wobei 1 cm^3 0,03 *g* Wismut, 0,025 *g* Jod und 0,015 *g* Chinin enthält: Anwendung bei Syphilis, intraglutäal. *Dohrn.*

Spirocid (*I. G.*), 4-Oxy-3-acetylaminophenylarsinsäure, Darstellung nach *D. R. P.* 487420 durch Reduktion der 4-Oxy-3-nitrophenylarsinsäure und nachfolgende Acetylierung (s. auch Bd. **I**, 604). Weißes Pulver, in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Lauge und Soda leicht löslich. Wirkt bei Syphilis nach peroraler Darreichung.

Spiroprotasin (TROPONWERKE, Köln-Müllheim) ist eine Kombination von Protasin (Milcheiweißpräparat), Natriumsalicylat und Novocain. Intramuskulär und intravenös bei rheumatischen Erkrankungen. Ampullen zu 5 cm^3.

Spirosal (*I. G.*), Monosalicylsäureester des Äthylenglykols. Nach *D. R. P.* 164128 und 173776 durch Erwärmen von Äthylenchlorhydrin und Natriumsalicylat auf 140–150° dargestellt. Flüssigkeit, ölig und farblos, die bei 169–170° siedet, löslich in organischen Lösungsmitteln. Externes Antirheumaticum für die lokale Behandlung. *Dohrn.*

Sprengstoffe s. Explosivstoffe, Bd. **IV**, 709.

Spritfarbstoffe (*I. G.*) lösen sich nicht in Wasser, sondern in Alkohol. Im Handel sind Spritblau T; -echtgrün G; -echtrot B; -grün IV; -rot G und -scharlach B, G. Spritschwarz (*Ciba*) sind spritlösliche Nigrosine. *Ristenpart.*

Spritzguß ist das Erzeugnis eines besonderen Gießverfahrens, das in erster Linie für niedrigschmelzende Legierungen (der Metalle *Sn*, *Pb*, *Zn*, *Al*), seltener auch für Kupferlegierungen, z. B. Messing, u. zw. für die Massenerzeugung kleiner Gußstücke, sich eingeführt hat. Das flüssige Metall wird dabei maschinell unter hohem Druck in Stahlformen eingespritzt bzw. eingepreßt, wobei das Innere der Form sehr genau gearbeitet ist und dem Fertigerzeugnis ohne Bearbeitungszugaben entspricht.

Die erhaltenen Gußstücke zeigen eine sehr saubere und glatte Oberfläche und alle Feinheiten der Form, so daß, abgesehen von einer Entfernung des Eingusses und des Grates, im allgemeinen eine Nachbearbeitung mit schneidenden Werkzeugen sich erübrigt. In diesem Punkt liegt der Hauptvorteil des Verfahrens, das sich außerdem auszeichnet durch sparsamen Materialverbrauch. Wie bereits erwähnt, kommt das Verfahren nur in Frage für die Massenfertigung gleicher Teile, insbesondere auch aus dem Grunde, weil die Kosten für die Dauerform aus Stahl verhältnismäßig hoch sind.

Die verwendeten Legierungen sind sehr verschieden, sie dürfen naturgemäß die eiserne Form und übrige Apparatur nicht zu stark angreifen, sie sollen ferner keine Metalle enthalten, die bei der Badtemperatur flüchtig sind und sich im flüssigen Zustand nicht einmischen. In nachstehender Tabelle sind einige Beispiele von Legierungen, die besonders brauchbar sind, angeführt.

Art der Legierung	*Pb*	*Sn*	*Sb*	*Cu*	*Zn*	*Al*	*Ni*
Bleilegierungen	90	–	10	–	–	–	–
"	80	10	10	–	–	–	–
"	56	25	15	4	–	–	–
Zinnlegierungen	33	50	13	4	–	–	–
"	23	60	13	4	–	–	–
"	8	75	13	4	–	–	–
Zinklegierungen	–	25	–	3	71,5	0,5	–
"	–	20	–	3	76,5	0,5	–
"	–	10	–	3	86,7	0,3	–
"	–	8	–	4	87,5	0,5	–
"	–	91	–	4	–	5	–
Aluminiumlegierungen	–	–	–	8	–	92	–
"	–	–	–	8	–	88,25	3,75

Für Messingspritzguß ist üblich eine Legierung aus 58% *Cu*, etwa 40% *Zn* und etwa 2% *Pb*.

Literatur: Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, herausgegeben von der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR METALLKUNDE 1927. – Der Spritzguß und seine Anwendung, herausgegeben vom A.W.F. Beuth-Verlag, Berlin 1927. – L. FROMMER, „Der Spritzguß", Berlin 1928. *E. H. Schulz.*

Spuman (LUITPOLD-WERK, München), Stäbchen, enthaltend 0,1% Bismutum subgallicum, 0,2% Thymol und 0,1% Hexamethylentetramin, neben Borsäure und essigsaurer Tonerde, in einer Grundlage, die Kohlensäure entwickelt. Anwendung bei Entzündungen im weiblichen Genitaltractus. Auch Kombinationen mit Tannin, Ichthyol, Protargol, Silbernitrat, Cocain, Zinksulfat, Sublimat. *Dohrn.*

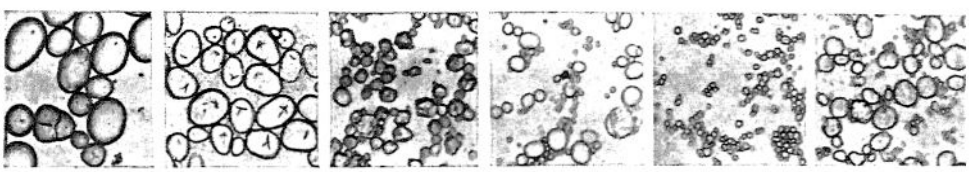
Stahl s. Eisen, Bd. IV, 158.

Stahlbronze ist manchmal die Bezeichnung für solche von Messing sich ableitenden Legierungen, die infolge eines Eisen- und Manganzusatzes besonders fest und zähe sind (s. Messing, Bd. VII, 492).

Stampflegierungen werden nach dem *D. R. P.* 280752 von GUERTLER gewonnen, indem man fein gepulverte Metallgemische — ev. im erwärmten Zustande — in Formen einstampft. Das Verfahren findet Anwendung z. B. bei *Fe* und *Pb*, die sich im flüssigen Zustande nicht mischen. *E. H. Schulz.*

Stanniol s. Zinn.

Stärke ist das wesentlichste Reservematerial der grünen Pflanzen. Demzufolge gehört sie zu den weitverbreitetsten organischen Stoffen überhaupt. Sie tritt als erstes sichtbares Produkt der Assimilation der Kohlensäure aus der Luft in den Chloroplasten der grünen Blätter in Erscheinung und wird durch diese Photosynthese die hauptsächlichste Quelle des gebundenen Kohlenstoffs auf der Erde. Über die Zwischenstufen ist nichts bekannt, doch wird im allgemeinen nach der BAEYERschen Theorie angenommen, daß die Kohlensäure durch Reduktion in Formaldehyd umgewandelt wird und sich dieser zur Stärke kondensiert. Die so in den Blättern eingelagerten Stärkekörner werden dann in die Reservedepots der Früchte, Knollen, Wurzeln u. s. w., weitertransportiert und hier wiederum in geschichteten Sphärokrystallen abgelagert, welche je nach der Art der Pflanze eine spezielle Größe und Schichtungsform besitzen. Abb. 277 gibt ein Bild einiger wichtiger Stärkearten.



a *b* *c* *d* *e* *f*

Abb. 277. Verschiedene Sorten von Stärke.
a Kartoffelstärke; *b* Marantastärke (Arrowroot); *c* Maisstärke; *d* Weizenstärke; *e* Reisstärke; *f* Gerstenstärke.

Die schon früher durch das Verhalten der Stärkekörner im Polarisationsmikroskop vermutete krystallinische Struktur ist heute durch die röntgenspektroskopische Untersuchung erwiesen. Die Anreicherung der Stärke kann sehr groß sein, wie aus nachstehender Zusammenstellung über einige ihrer praktisch wichtigsten Lagerstätten hervorgeht:

im Maiskorn	80–85% Stärke	im Hafer	50–60% Stärke
in der europäischen Kartoffel		in der Gerste	56–66% „
mit 25% Trockensubstanz	16–19% „	im Roggen	51–53% „
im Weizen	53–70% „		

Die Stärke hat die elementare Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$, wodurch sie als polymeres Kohlenhydrat charakterisiert ist. Sie gehört zu den hochmolekularen Naturstoffen und verdankt einen wesentlichen Teil der praktischen Verwendbarkeit ihren kolloidalen Eigenschaften, wie der Quellung und Gelbildung. Unter dem Stärkemolekül hat man sich eine lange Kette homogen zusammengesetzter Zuckerreste vorzustellen, welche in Gestalt parallel gelagerter gleichartiger Ketten entweder durch übermolekulare Kräfte verbunden oder untereinander gelegentlich auch durch hauptvalezmäßige Vernetzung verknüpft sind. Durch Einlagerung von Wasser zwischen diese Ketten vollzieht sich die Quellung, unter deren Einfluß die Stärke in ihrer kolloidalen Lösung in die hydratisierte Phase übergeht. So kommt ein Stärkekleister zustande, wenn Stärke in Wasser hoher Temperaturen eingetragen wird. Die Ver-

kleisterungstemperaturen verschiedener Stärkearten liegen etwa zwischen 60 und 70° (für Einzelheiten vgl. H. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide, S. 183). Die kleisterbildende Fähigkeit kommt dem einen der beiden Stärkebestandteile, der Hüllsubstanz oder dem Amylopektin, zu, während die Inhaltssubstanz oder Stärkeamylose in der gleichen Weise wie die tierische Stärke, das Glykogen, sich in Wasser zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit auflöst. Das Verhältnis der schwer voneinander zu trennenden beiden Stärkebestandteile wechselt bei verschiedenen Stärkearten; das Amylopektin herrscht vor und macht z. B. bei Kartoffel 83%, bei Reis 80%, bei Mais 76% und bei Weizen 63% aus. Nach den Untersuchungen von SAMEC verdankt das Amylopektin seine gelbildenden Eigenschaften der Beladung mit Elektrolyten, durch die es als Phosphorsäureester bei der Kartoffel z. B. mit einem P_2O_5-Gehalt von 0,175% gekennzeichnet wird. In der Tat gibt von der Phosphorsäure befreites Amylopektin keinen Kleister mehr, während Stärkeamylose diese Eigenschaft durch Phosphorylierung gewinnt.

Die bekannte Blaufärbung mit Jod, welche die Stärke für titrimetrische Zwecke so wichtig macht, verdankt sie der Amylose, die das Jod zuerst an sich zieht, während das von der Amylose befreite Amylopektin eine violette und das dephosphorylierte eine braunrote Jodfarbe wie Glykogen zeigt. Die Jodstärke kann wohl am besten als eine Adsorptionsverbindung gekennzeichnet werden, für deren Zustandekommen jedoch die Gegenwart von Jodionen Vorbedingung ist. Die Stärke spielt dem Jod gegenüber die Rolle eines Schutzkolloids, dessen Wirkung beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wieder eintritt. Durch gemilderte Säureeinwirkung läßt sich z. B. bei gewöhnlicher Temperatur die lösliche Stärke nach LINTNER gewinnen, die nur wenig verändert ist und ihre unveränderte Jodfärbung beibehält.

Durch die energischere Einwirkung von Säuren wird die Stärke quantitativ in Glucose umgewandelt, worauf ihre ausgedehnte Verwendung zur Gewinnung des Stärkezuckers (Bd. **IX**, 598) in großtechnischem Maßstabe beruht. Dieser Abbau, wie auch der durch Fermente, durchschreitet eine Reihe von Zwischenprodukten, die als Dextrine (Bd. **III**, 627) bezeichnet werden. Die Dextrine stellen in den allermeisten Fällen kolloidale Mischungen dar, die schwer voneinander zu trennen sind. Mit fortschreitendem Abbau nimmt die Intensität der Jodfärbung ab; man unterscheidet Amylodextrine noch mit Blaufärbung, Erythrodextrine mit rotbrauner Jodreaktion und Achroodextrine ohne Jodreaktion als Michungen verkürzter Glusoseketten von ungleichartiger Länge.

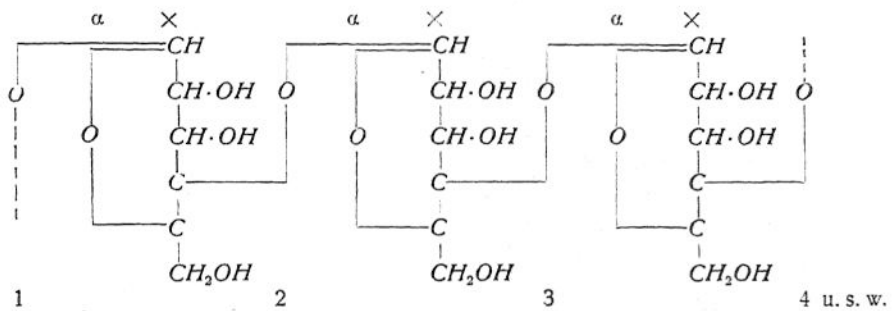
Die Stärke hat keine reduzierenden Eigenschaften und dementsprechend keine freie Aldehydgruppe. In einem Glucosebruchstück sind 3 freie Hydroxylgruppen vorhanden, die sich esterifizieren und ätherifizieren lassen, wodurch die Triacetyl- bzw. Trimethylstärke zustande kommt. Für die Konstitutionsaufklärung ist von Wichtigkeit, daß bei der Hydrolyse voll methylierter Stärke in so gut wie quantitativer Ausbeute 2,3,6-Trimethylglucose gewonnen werden kann, woraus hervorgeht, daß die Verknüpfung der einständigen glucosidischen Hydroxylgruppe eines Glucoserestes am vierten oder fünften Kohlenstoffatom des folgenden bewirkt sein muß. Da sich die Stärke durch Fermente quantitativ zu Maltose, der 4-Glucosidoglucose, verzuckern läßt, schiene die Theorie einer fortlaufenden Maltosekette als die annehmbarste, wenn hiergegen nicht einige noch zu erörternde Gründe sprechen würden.

Über die Wirkung von Amylasen auf Stärke s. Bd. **V**, 162 und besonders 167ff.

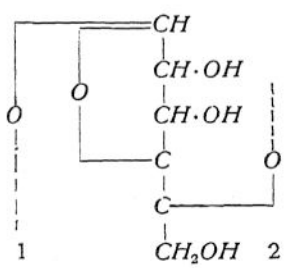
Setzt man zu einem Stärkekleister Amylase, so beobachtet man sehr bald eine Verflüssigung, die darauf zurückzuführen ist, daß ein Teilenzym der Amylolyse, die Amylophosphatase, das Amylopektin dephosphoryliert. Ob der weitere Stärkeabbau zuerst in einer Teilchenverkleinerung zum Ausdruck kommt oder ob diese an die Aufsprengung glucosidischer Bindungen unter Freilegung reduzierender Zucker gebunden ist und die erstere nur eine Folgeerscheinung der zweiten ist, kann heute noch nicht mit Sicherheit entschieden werden; fest steht nur, daß, nach der Jodreaktion zu urteilen, die Dextrinogenamylase relativ stark abbaut und schwach verzuckert, während die Saccharogenamylase schnell mit einer starken Verzuckerung einsetzt.

Diese Verzuckerung geht nun in den seltensten Fällen, wobei man sich nicht durch die Gegenwart einer Maltase, z. B. der Gerstenmaltase, täuschen lassen darf, bis zur 100%igen Maltosebildung. Fast immer hält die Verzuckerung bei den verschiedenen amylatischen Fermenten bei einem Grenzwert an, der häufig bei 75–80%iger Maltosebildung, bei der Verwendung weniger Maltaseeinheiten

auch wesentlich darunter liegen kann. Dieses Phänomen ist nicht auf eine Gleichgewichtsreaktion zurückzuführen, da der enzymatische Abbau durch den Zusatz neuer Stärke wieder in Gang kommt. Es muß also ein Restkörper zurückbleiben, dessen Verzuckerung von der Amylase nicht vollständig bewirkt werden kann, sondern nur von einem anderen verzuckernden Prinzip, welches mit einer spezifischen Einstellung auf das Grenzdextrin begabt ist. Dieses wurde nicht in einem neuen Ferment, sondern in der aktivierten Amylase aufgefunden, deren Aktivator zuerst in der mit Toluol verflüssigten Hefe entdeckt wurde. Das Hefeautolysat enthält den Aktivator in kochbeständiger Form, u. zw. offenbar in Gestalt eines Eiweißabbauproduktes. Denn es wurde festgestellt, daß dieses „Komplement der Amylasen" auch durch eine kombinierte Pepsin- und Trypsinverdauung aus Eiweißstoffen, wie Albumin und Casein, gewonnen werden kann. Das neueste Ergebnis dieser Forschungsrichtung ist, daß auch das Tripeptid Glutathion, u. zw. in der oxydierten Form, als Aktivator der Amylasen dienen kann. Als Grenzdextrin bleibt ein Körper zurück, welcher mit dem sog. Trihexosan identisch zu sein scheint, das PICTET durch Erhitzen von Stärke in Glycerin auf höhere Temperaturen gewonnen hat. Dieser Restkörper stellt einen Bestandteil des Amylopektins dar, weil nämlich die Stärkeamylose rascher als die Hüllsubstanz verzuckert wird. Nach SJÖBERG hinterläßt aber auch der Abbau der Amylose bei gewissen noch nicht näher charakterisierten Malzamylasen einen Rest, welcher in Gestalt des Dihexosans als ein Disaccharidanhydrid auftritt, das nun auch aus der Stärkeamylose durch Erhitzen mit Glycerin gewinnbar ist. Aus dieser Beobachtung, wie aus der weiteren, daß durch kalte *konz.* Salzsäure aus der Amylose ein reduzierendes Disaccharid und aus dem Amylopektin ein reduzierendes Trisaccharid gewinnbar ist, kann der Schluß gezogen werden, daß zwischen den beiden Stärkebestandteilen irgend welche konstitutionelle oder wenigstens konfigurative Unterschiede bestehen. Diese scheinen jedoch beim Acetylieren zu verschwinden, so daß hierbei Amylopektin in Amylose übergeht. Hier handelt es sich jedoch um eines der umstrittensten Gebiete des Problems, betreffend die Konstitution der Stärke. Die Beobachtung KARRERS, daß sich ein Teil der Stärke, nach seinem Befund in demselben Maßstabe wie direkt eingebrachte Maltose, in Acetobrommaltose umwandelt, die Feststellung HÖNIGS, daß Stärke bei der Oxydation mit Bromlauge Maltobionsäure liefert, und neuere vom Stärkeacetat ausgehende Überführungen in einen Maltobionsäureester durch HAWORTH sind so gedeutet worden, daß die Stärke eine gleichlaufende, in 4-Stellung — glucosidisch verbundene Glucosekette nachstehender Formulierung darstellt:



Demgegenüber muß jedoch betont werden, daß auf dieser Grundlage eine ganze Reihe von Ergebnissen der Stärkechemie nicht gedeutet werden kann (vgl. Polysaccharide, S. 364), am wenigsten die Feststellung KUHNS, daß ein spezifisches Ferment die Maltose aus der Stärke in abwärts und ein anderes in aufwärts mutierender Form in Freiheit setzt. Wir sind deshalb der Meinung, daß bei diesen Abbaureaktionen komplizierte Umlagerungen unter Resynthesen vor sich gehen, die am besten gedeutet werden können, wenn man im Stärkemolekül furoide Glucosereste mit butylenoxydischer Sauerstoffbrücke (vgl. die Formel links) annimmt, welche in statu nascendi infolge ihrer labilen Natur in die pyroide Maltose übergehen.



Hans Pringsheim.

Technische Darstellung. Die Stärke, die in allen Pflanzenteilen fast aller Pflanzen vorkommt, wird technisch nur aus Knollen oder Samen einiger weniger Pflanzen gewonnen. In Europa wird die Hauptmenge der Stärke aus der Kartoffelknolle, in den Tropen aus der Manioka- oder Tapiokawurzel gewonnen. Hier spielt auch das Mark der Sagopalme eine gewisse Rolle. Von den Samen dienen Mais, hauptsächlich in Amerika, sowie Weizen und Reis als die wichtigsten Stärkequellen. In älterer Zeit wurde die Stärke ausschließlich aus Körnerfrüchten, z. B. Weizen, wahrscheinlich durch Gärung, welche den Zellverband der Getreidekörner lockerte, und durch Auswaschen der bloßgelegten Stärkekörner im Handbetriebe gewonnen. In Europa, besonders aber in Deutschland, gibt es eine Stärkeindustrie erst seit der großen Ausbreitung des Kartoffelanbaues. Die maschinellen Einrichtungen und die

chemischen Voraussetzungen für die Gewinnung der Stärke aus verschiedenen Rohmaterialien sind recht verschieden, so daß die wichtigsten Stärkeherstellungsverfahren besonders beschrieben werden müssen.

I. Kartoffelstärke. Als Ausgangsmaterial dient die Kartoffel, über deren Vorkommen und Zusammensetzung schon das Wichtigste in Bd. **I**, 655 gesagt wurde. Bei der fabrikatorischen Gewinnung der Stärke hat man im allgemeinen folgende Vorgänge zu unterscheiden:

a) Lagern und Hereinbringen der Kartoffeln in die Fabrik.
b) Reinigung der Kartoffeln.
c) Zerkleinerung der Kartoffeln.
d) Auswaschen der Stärke.
e) Gewinnung der Rohstärke.
f) Reinigung der Rohstärke.
g) Trocknen der Rohstärke.
h) Aufarbeitung der Nachprodukte.

a) Die Kartoffeln werden zu den meisten Werken entweder mit Wagen, der Bahn oder im Kahn, soweit die Werke am Wasser liegen, angeliefert. Da es in den seltensten Fällen möglich ist, die ankommenden Kartoffeln sofort zu verarbeiten, haben die Stärkefabriken für eine zweckentsprechende Lagerung Sorge zu tragen. Zu diesem Zweck werden offene oder verdeckte Bunkeranlagen gebaut; zum Teil sind sie im Keller der Fabrik untergebracht, welche ein bequemes Abladen der ankommenden Kartoffeln gestatten. Die im allgemeinen ziemlich langgestreckten Bunker haben in dem nach der Mitte zu geneigten Boden eine verdeckte Schwemmrinne, die nach Bedarf geöffnet werden kann, und in die die Kartoffeln zum Teil selbst hineinfallen, zum Teil hineingeschaufelt werden. Um einen genügenden Transport der Kartoffeln zu veranlassen, legt man diese Schwemmrinne meistens mit einem Gefälle von etwa 7—10 *mm* auf 1 *m* an. Am oberen Ende der Rinne läßt man Wasser einfließen, welches die Kartoffeln zur Fabrik befördert und gleichzeitig zu einer gewissen Reinigung beiträgt. In der Sohle der Rinne sind in gewissen Abständen Vertiefungen angebracht, die als Steinfänger dienen.

b) Reinigung der Kartoffeln. Schon beim Abladen der Kartoffeln findet meistens eine gewisse Vorreinigung statt, indem man die Kartoffeln auf einen aus Rundeisen hergestellten Rost, die sog. Harfe, Fege oder Schurre, schaufelt, von wo sie in den Bunker rollen, während der lose anhaftende Schmutz hindurchfällt und mit dem entleerten Wagen wieder zurückgewogen wird. Die mit der Schwemme in der Fabrik ankommenden Kartoffeln werden mit Hilfe von Elevatoren, Hubrädern, Transportschnecken oder Transportbändern zur Wäsche befördert. In der Wäsche werden die Kartoffeln durch reichliche Wassergabe und mit Hilfe schräggestellter Rührarme sowohl tüchtig durcheinander und aneinander gerührt als auch nach dem anderen Ende der Wäsche transportiert. Die Wäsche soll die Kartoffeln möglichst vollständig von Sandteilchen oder von Steinen befreien. Aus diesem Grunde sind auch hier meistens nochmals Steinfänger eingebaut. Da das Wasser in kurzer Zeit trotz reichlichen Zu- und Abflusses sehr schmutzig wird — besonders ist dies bei den auf lehmigem Boden gewachsenen Kartoffeln zu bemerken —, wird die Wäsche meistens in mehrere Abteilungen geteilt, von denen jede besonderen Wasserzufluß hat. Besonders bewährt haben sich Wäschen, bei denen zwischen den einzelnen Abteilungen Trockenfelder eingebaut sind, damit das an den Kartoffeln anhaftende schmutzige Wasser abtropfen kann, ehe die Kartoffeln in die nächste reinere Abteilung gelangen. Die Reinigung der Kartoffeln ist von besonderer Wichtigkeit, da hierdurch die Sandfreiheit des Mehles hauptsächlich bedingt ist. Von der Wäsche gelangen die Kartoffeln zur

c) Zerkleinerung. In größeren Fabriken baut man zweckmäßig zwischen Wäsche und Zerkleinerung eine automatische Waage ein, die nicht nur die Kontrolle der Verarbeitung der Kartoffelmenge wesentlich erleichtert, sondern auch zur Ausbeuteberechnung von großer Bedeutung ist. Des ferneren begnügt man sich nicht

mehr mit einer einmaligen Zerkleinerung der Kartoffeln, sondern vermahlt den von der ersten Zerkleinerung kommenden und von der Stärke durch Auswaschen befreiten Brei noch ein- oder sogar zweimal, um die Stärke möglichst vollständig freizulegen. Zur ersten Zerkleinerung werden heute fast ausschließlich Sägeblattreiben (Abb. 278) benutzt.

Es sind dies Metalltrommeln, deren Umfang mit besonders konstruierten Sägeblättern besetzt ist. Die Kartoffeln werden durch einen Klotz gegen die sich mit 1000–1500 Umdrehungen in der Minute drehende Trommel gepreßt und in einen mehr oder weniger feinen Brei verwandelt.

Nach dem Auswaschen, das unter *d)* besonders beschrieben wird, wird der Brei nochmals einer Zerkleinerung unterworfen. Hierzu dienen entweder Reiben, ähnlich den bei der ersten Zerkleinerung benutzten, nur mit der Änderung, daß hier entweder feiner gezahnte Sägeblätter benutzt werden, die Reibe größere Reibfläche durch Einbauen mehrerer Reibklötze erhält und auch die Siebe in der Reibe anders gelocht sind als bei der ersten Reibe, sowie auch auf anderem Prinzip aufgebaute Maschinen, von denen die älteste, heute nur noch wenig in Gebrauch, der Mahlstein ist. Der Mahlstein erfordert eine sehr sorgfältige Behandlung und ständige Nachschärfung durch einen gelernten Müller; er ist daher im Betriebe ziemlich teuer und darum in den meisten Fällen aufgegeben worden, obgleich er für die spätere Verarbeitung das am besten geeignete Mahlgut und eine sehr gute Ausbeute gibt. Von der Nachzerkleinerung muß verlangt werden, daß hierbei möglichst viel Zellen geöffnet werden, daß aber die Fasern möglichst wenig zerkleinert werden, da sonst die große Feinfasermenge sich später schlecht auswaschen läßt, zum Teil durch die Siebe geht, sich mit der Stärke zusammen absetzt und die Reinigung der Stärke erschwert. Der Mahlgang gibt eine verhältnismäßig grobe Faser und liefert trotzdem ein Reibsel mit nur wenig gebundener Stärke. Neben diesen Maschinen sind heute noch die Kegelmühle (W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig), die Exzelsiormühle (FRIEDR. KRUPP-GRUSONWERK, Magdeburg) und die Martensia-Mühle (MARTENS, Frankfurt a. d. Oder), die aus 2 Carborundumscheiben bestehen, sehr viel in Gebrauch. Mit allen diesen Maschinen gelingt es unter Einhaltung besonderer Bedingungen und bei sorgfältigster Betriebskontrolle, ein genügend feines Reibsel zu erzielen, jedoch ist dieses häufig von einer zu großen Menge von Feinfaser begleitet, die sich beim späteren Waschprozeß sehr unangenehm bemerkbar macht, die Arbeit erschwert und zu Verlusten an Erstprodukt führt.

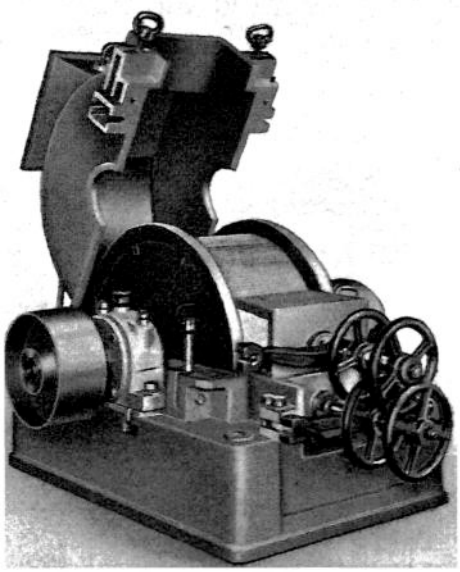


Abb. 278. Sägeblattreibe von JAHN & CO., Arnswalde.

Diese Feinfasermengen zu beseitigen, war bisher ein schweres Problem. Die Erfindung eines Feinfaserabscheiders durch SPROCKHOFF, der hoffentlich bald seinen Einzug in alle Stärkefabriken halten wird, bringt hier eine einfache und sehr gute Lösung. Die Faser wird in fortlaufender Bewegung infolge des leichteren *spez. Gew.* von der Stärkemilch geschieden. Der Apparat arbeitet im Prinzip ähnlich dem Keimseparator bei der Herstellung von Maisstärke.

d) Auswaschen der Stärke. Der von den Reiben kommende Brei oder das Reibsel besteht aus der Stärke, den Schalen, Zellwandbestandteilen sowie noch

ganzen Zellen mit Stärkeinhalt und dem zum Teil mit Wasser verdünnten Fruchtsaft. Im Fruchtsaft sind Eiweißstoffe, Salze, Schaum- und Farbstoffe enthalten. Die Stärke muß möglichst schnell aus dem zerkleinerten Brei ausgewaschen werden, da die Farbstoffe (Melanine) sich an der Luft sehr leicht bräunen und zu einer unerwünschten Färbung der Stärke beitragen. Zur Auswaschung wird erfahrungsgemäß etwa das 8fache des Gewichtes der verarbeiteten Kartoffelmenge an Wasser gebraucht, wobei sich eine Stärkemilch von etwa 1^0 *Bé* ergibt. Es ist erwünscht, hierbei mit möglichst geringen Wassermengen auszukommen, einmal, um Stärkeverluste durch eine zu große Wassermenge und die dadurch bewirkte starke Strömung zu verhindern, und andererseits, um die später bei der Rohstärkegewinnung beschriebenen Maschinen nicht zu stark zu belasten. Es muß aber immer so viel Wasser benutzt werden, daß eine vollständige oder nahezu vollständige Auswaschung des Reibsels möglich ist. Aus diesem Grunde wird in vielen Fabriken das Wasser zum Auswaschen mehrfach benutzt, wobei es im Gegenstrom zum Reibsel fließt. Es

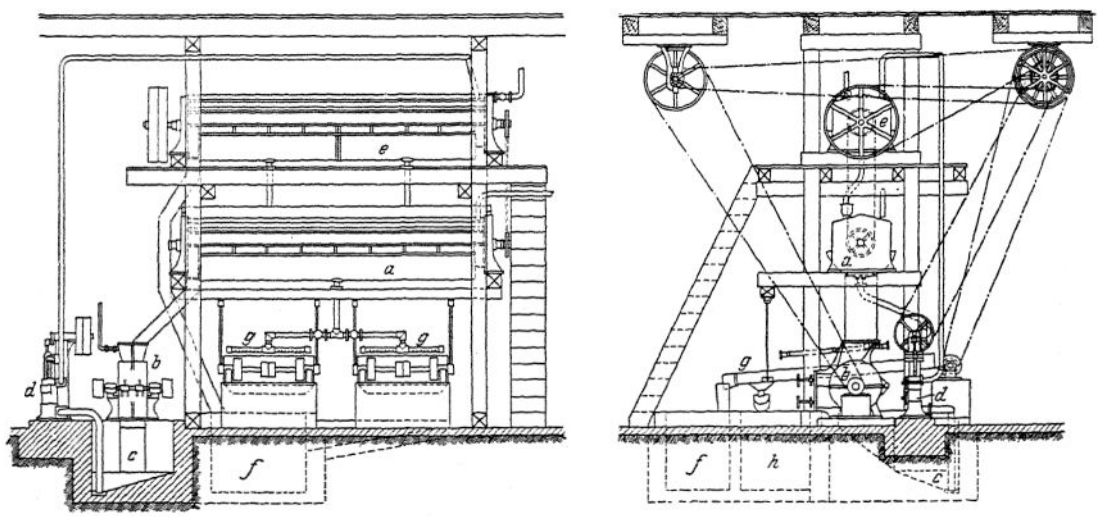


Abb. 279. Auswaschstation von W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig.

sind von den entsprechenden Maschinenfabriken eine ganze Reihe von Auswaschapparaten konstruiert worden, die im allgemeinen nach diesem Prinzip gebaut sind. Als Beispiel sei hier die Wirkungsweise der Auswaschstation (Abb. 279) von W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig, beschrieben.

Der von der ersten Reibe kommende Brei wird im unteren Auswaschapparat *a* mit einer dünnen Stärkemilch, welche aus dem oberen Apparat *e* kommt, ausgewaschen. Der nahezu vollständig ausgewaschene Brei gelangt zum Nachzerkleinerungsapparat *b* und wird sodann mit Hilfe einer Pumpe *d* nach dem oberen Auswaschapparat *e* gepumpt. Hier wird er mit frischem Wasser ausgewaschen. Das ausgewaschene Reibsel, auch Pülpe genannt, fällt in die Sammelgrube *f* und wird von dort mit einer Pumpe in eine außerhalb der Fabrik befindliche Pülpegrube befördert Die vom Apparat *a* ablaufende Stärkemilch gelangt über Schüttelsiebe *g*, wo sie noch von den feineren Fasern befreit wird. Von dort in die Sammelgrube *h*, um durch eine Pumpe den weiteren Stationen der Fabrik zugeführt zu werden.

Der Bürsten- und Auswaschapparat, Abb. 280 von JAHN & CO., Arnswalde, ist, abgesehen von kleinen Verschiedenheiten, prinzipiell nach demselben Schema gebaut.

In den Bürstenzylindersieben, System BING, wird das Reibsel von Brettern emporgehoben; ein scharfer Wasserstrahl trifft auf das auf harter Unterlage ruhende Reibsel und wäscht es aus; nachdem es auf den mit Siebblech bespannten Boden gefallen ist, wird es von Bürsten ausgedrückt. Auch hier wird die Stärkemilch über 2 Schüttelsiebe zur weiteren Reinigung geleitet.

Im Prinzip anders ist der ASTONsche Apparat (BRAAMS & CO., Burg bei Magdeburg), Abb. 281, der aus einem feststehenden Halbzylinderbürstensieb besteht, das von einem rotierenden Vollzylindersieb umgeben ist. Das Reibsel, welches durch Schnecken dem inneren Halbzylinder zugeführt wird wird dort durch Bürsten nach dem anderen Ende fortbewegt und mit einer scharfen Wasserbrause ausgewaschen. Die durch den aus gelochtem Blech bestehenden Siebboden abfließende Stärkemilch gelangt in den äußeren Raffinierzylinder, wird hier von den mitgerissenen Feinfaserteilen befreit und

sammelt sich in einer darunter befindlichen Mulde. Die Feinfaser wird am Ende des Raffinierzylinders aufgenommen und wieder in den Bürstenzylinder zurückbefördert, wo sie nochmals ausgewaschen wird und dann erst mit der ausgewaschenen Pülpe zur Pülpegrube gelangt.

Außer diesen beschriebenen Auswaschapparaten gibt es noch eine Reihe einfacherer Konstruktionen, bei denen die Auswaschapparate und die Raffiniersiebe gesondert aufgestellt werden. Besonders in älteren Fabriken findet man heute noch

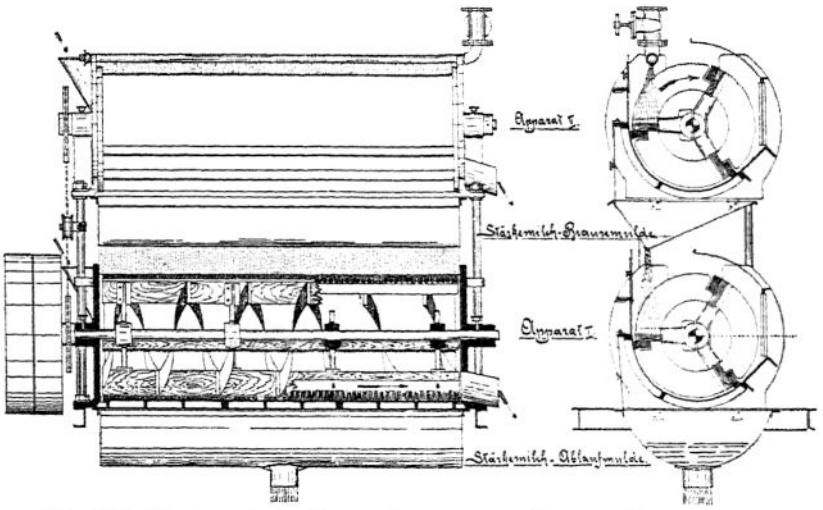


Abb. 280. Bürstenzylinder-Auswaschapparat von JAHN & Co., Arnswalde.

vielfach recht lange Auswaschzylinder, die sich trotz ihrer scheinbaren Umständlichkeit gerade bei der heute geforderten weiten Zerkleinerung des Reibsels recht gut bewähren. Die kurzen Apparate leiden häufig an dem Übelstand, daß, um genügende Leistung zu erzielen, die Bespannung des Siebbodens grob gewählt werden muß, wodurch eine starke Verunreinigung der Stärkemilch mit Feinfasern eintritt. Diese feinen Fasern belasten die Raffiniersiebe, so daß hier eine ungenügende Auswaschung der Feinfaser stattfindet oder bei ungenügend feiner Bespannung dieser Siebe

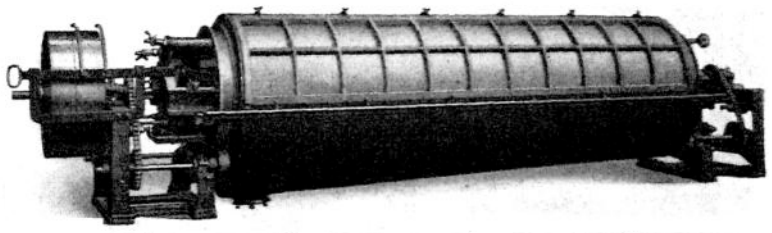


Abb. 281. ASTONscher Apparat von BRAAMS & Co., Burg bei Magdeburg.

die Feinfaser mit der Stärkemilch in den weiteren Fabrikationsprozeß gelangt und die spätere Reinigung erschwert. Darauf ist erst neuerdings wieder in der *Ztschr. Spiritusind.* **1930**, 119, von SPROCKHOFF hingewiesen worden.

e) Gewinnung der Rohstärke. Die von den Sieben kommende Stärkemilch von einer Grädigkeit von $1-1^1/_2{}^0$ *Bé*, entsprechend etwa 1,5–2,5 *kg* absolut trockener Stärke in 100 *l*, ist noch stark verunreinigt. Sie enthält neben der Stärke noch feine Faserteilchen, Eiweißstoffe, Farbstoffe, Schaumstoffe und auch die durch ungenügendes Waschen der Kartoffeln bedingten Sandteilchen. Die Stärkemilch färbt sich an der Luft bald dunkel. Die Eiweißstoffe haben das Bestreben, auszuflocken und mit der Stärke zu verkleben. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die Stärke von dem

Fruchtwasser so schnell wie möglich zu trennen. Um das Verfärben der Stärke möglichst aufzuhalten, setzt man als reduzierende Substanz der Rohstärkemilch eine Lösung von schwefliger Säure zu. Bei der Arbeit mit der weiter zu besprechenden Trennschleuder erfolgt dieser Zusatz erst hinter der Trennschleuder. Die Gewinnung der Rohstärke kann erfolgen 1. in Absatzbassins, 2. in Staufluten, 3. in Bottichen und 4. mit Hilfe von Trennschleudern.

1. Die nach dem holländischen System arbeitenden Fabriken leiten die Rohstärkemilch in eine große Anzahl hintereinandergeschalteter, nur etwa 30 *cm* tiefer Bassins. Diese sind so eingerichtet, daß sie einzeln abgeschaltet und entleert werden können. Um genügendes Absetzen zu erreichen, muß die Rohstärkemilch in den Bassins lange Zeit verbleiben. Es wird also hier die schnelle Trennung nicht erreicht, und es treten daher leicht Verfärbungen und Verunreinigungen der Stärke ein.

2. Bei der Arbeit mit Staufluten — es sind dies etwa 10—15 *m* lange und etwa 1 *m* breite und auch bis zu 1 *m* hohe Kanäle, die am anderen Ende durch schleusenartig eingesetzte Bretter mehr oder weniger hoch verschlossen werden können — setzt sich an der Einlaufstelle die gröbste und schwerste Stärke zuerst ab. Die leichte Stärke, die Faserteilchen und die Eiweißstoffe schwimmen weiter und fließen zum Teil fort, setzen sich jedoch auch zum Teil am unteren Ende der Rinne mitsamt der leichteren Stärke ab. Diese Fluten werden, sobald sie genügend gefüllt sind, entleert, doch liegt auch hier die Stärke, die sich ja mit 50% Wasser absetzt, ebenfalls sehr lange in Berührung mit dem Fruchtwasser.

3. In den Absatzbottichen verläuft das Absetzen prinzipiell genau wie in den Absatzbassins und den Fluten, nur daß hierbei kein Überlauf für das Fruchtwasser vorhanden ist und dadurch keine Scheidung der Faser stattfindet. Da die Rohstärkemilch sehr verdünnt ist und das Absetzen eine sehr lange Zeit erfordert, so ist eine sehr große Anzahl von Absatzbottichen erforderlich.

4. Prinzipiell ganz anders erfolgt die Arbeit mit Trennschleudern. Als die bekannteste ist die Trennschleuder der Firma JAHN & CO., Arnswalde, zu nennen.

Diese Schleuder arbeitet kontinuierlich; es läuft ihr die dünne Stärkemilch ständig zu. Sie besteht aus 2 verschieden schnell ineinander rotierenden Kegeln, deren innerer mit einer Transportschnecke belegt ist, welche die abgeschiedene Stärke zur Auswurföffnung befördert. Die Stärke verläßt die Schleuder mit etwa 55% Wasser, während das Fruchtwasser mit den darin gelösten Eiweißstoffen und auch einem Teil Feinfaser absolut oder fast absolut stärkefrei die Schleuder verläßt. Neuerdings ist in der *Ztschr. Spiritusind.* **1930**, 113 eine von der Firma I. A. MAFFEI AKT. GES., München, gebaute Trennschleuder „TER MEER" beschrieben (vgl. Zentrifugen). Diese Schleuder arbeitet nicht kontinuierlich, braucht jedoch im Vergleich mit der Trennschleuder von JAHN weniger Kraft. Nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen enthält das Abwasser noch etwas zuviel Stärke; jedoch ist zu hoffen, daß sich dieser Übelstand wird beseitigen lassen.

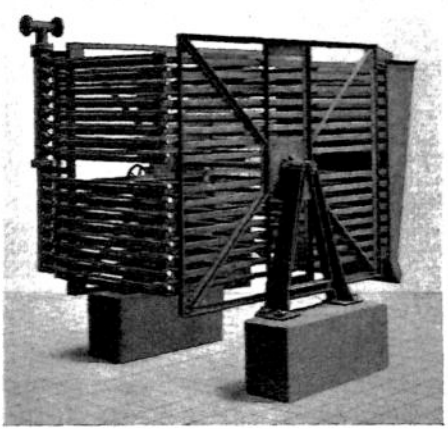


Abb. 282. Raffinator von W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig.

Der große Vorteil der Trennschleuder gegenüber den unter 1., 2. und 3. beschriebenen Absetzvorrichtungen besteht darin, daß eine fast augenblickliche Trennung der Stärke vom Fruchtwasser erfolgt. Es wird daher nicht nur die ungünstige Einwirkung des Fruchtwassers auf die Stärke auf ein Mindestmaß beschränkt, sondern es wird auch der ganze Arbeitsprozeß um viele Stunden beschleunigt. Im Zusammen-

hang mit diesen Apparaten sollen noch 2 neue Apparate besprochen werden, deren Wirkungsweise zwar schon stark in das nächste Kapitel der Reinigung der Rohstärke hinübergreift, die aber vielfach auch zur Abscheidung der Rohstärke mit vielem Erfolg benutzt werden. Der erste ist der Raffinator von W. H. UHLAND G. M. B. H. (Abb. 282). Es besteht aus einem System von Rinnen, die in einem Gestell vereinigt sind und genau wie die später zu besprechenden Reinigungsfluten wirken. Dieser Apparat arbeitet ununterbrochen; ihm wird die Stärkemilch zugeführt, die sich auf die Rinne verteilt und dort die Stärke absetzt, wobei das Fruchtwasser am andern Ende der Rinne fast stärkefrei abläuft. Sobald die Rinnen genügend gefüllt sind, wird der Apparat abgestellt und durch Kippen die abgeschiedene Stärke in eine Grube entleert, von wo aus sie zur weiteren Reinigung mit einer Pumpe fortbefördert wird.

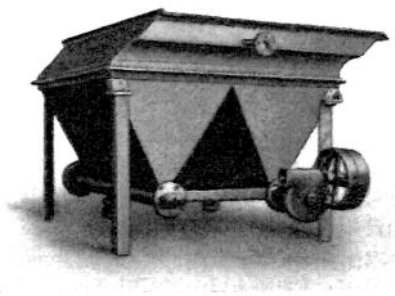


Abb. 283. Lamellator von JAHN & Co., Arnswalde.

Der zweite heißt Lamellator (Abb. 283), nach dem *D. R. P.* 495531 von SPROCKHOFF von JAHN & Co. erbaut. Er besteht aus einem nach unten verjüngten Gehäuse, in dessen oberer Hälfte eine große Anzahl von Glasplatten mit ganz geringen gegenseitigen Abständen schräg eingesetzt sind. Die Stärkemilch, die an einem Ende des Apparates einläuft, verliert in den engen Zwischenräumen der Glasplatten sehr bald ihre Geschwindigkeit, wobei sich die Stärke sehr leicht auf den Glasplatten absetzt, nach unten rutscht und am Boden des Apparates mit Hilfe von Schnecken zu den in der Mitte befindlichen Auslaufstutzen befördert wird. Die abgeschiedene Stärke verläßt den Apparat als Milch von 22—24° *Bé*. Das den Apparat am andern Ende verlassende Fruchtwasser enthält nur noch geringe Stärkemengen, welche entweder in Staufluten oder in Absetzbassins u. s. w. abgeschieden werden.

Mit Hilfe dieser beiden Apparate ist es möglich, die Fabrikation wesentlich zu verkürzen und die Stärke vor der langen Einwirkung des Fruchtwassers zu bewahren.

f) Reinigung der Rohstärke. Die Rohstärke, die noch mit Fasern und Sand verunreinigt ist, enthält mindestens 50% Wasser, in dem immerhin noch beträchtliche Anteile des Fruchtwassers enthalten sind. Auch hier kann man 3 verschiedene Arten der Reinigung unterscheiden:

1. Reinigung in Fluten, 2. Reinigung in Waschbottichen, 3. Reinigung in Apparaten.

1. Die Fluten, die aus einer großen Anzahl etwa 20 *cm* breiter und mindestens 10 *m* langer Rinnen bestehen und mit schwachem Gefälle im Boden verlegt sind, sind eine ganz hervorragende Einrichtung zur Reinigung der Stärke. Sie werden hauptsächlich in holländischen Fabriken benutzt. Die Rohstärke wird zu einer dünnen Milch auf 3—4° *Bé* aufgerührt und zweckmäßig auf einem Plansieb gesichtet; dabei scheidet sich noch eine beträchtliche Menge von Fasern ab. Die Stärkemilch tritt am oberen Ende der Fluten in einem dünnen Strahl ein. Infolge der nur geringen Flüssigkeitshöhe setzt sich die Stärke sehr schnell als feste Masse zu Boden, wobei am oberen Ende der Fluten sich zuerst die größeren und schwersten Stärkekörner und weiterhin die feineren ablagern. Die im Fruchtwasser befindlichen Stoffe, also die spezifisch leichteren Faserteilchen, werden von dem ständigen Wasserstrom an die Oberfläche der abgesetzten Stärke zum Ende der Rinnen transportiert. Das Wasser verläßt die Fluten fast absolut stärkefrei. Sind die Fluten genügend gefüllt, so wird der Zustrom der Stärkemilch abgestellt und die Fluten entweder mit der Hand mit Hilfe von Spaten oder mit Wasser, das am oberen Ende der

Fluten in scharfem Strahl zufließt, geräumt. Um eine genügende Reinigung zu erzielen, ist das Fluten mehrmals zu wiederholen. Die Abwasser werden in Außenbassins geleitet, wo sich die geringen, noch etwa darin befindlichen Stärkemengen absetzen. Ist die Stärke genügend gereinigt, so wird sie nach den Zentrifugenbottichen gepumpt, um dort weiter verarbeitet zu werden.

2. Die Reinigung in Bottichen ist eine Arbeitsweise, die hauptsächlich in deutschen Fabriken eingeführt ist. Die Rohstärke wird in den Bottichen zu einer Stärkemilch von etwa $8-10^0$ *Bé* aufgerührt. Man läßt dann den Inhalt der Bottiche etwa $8-10^h$ ruhig stehen. Dabei setzen sich zuerst die größten und bodennächsten Stärkekörner ab. Die oberste Schicht bilden kleine Stärkekörner, untermischt mit Fasern. Nach erfolgtem Absetzen wird das Wasser entweder durch in der Wand befindliche Löcher abgelassen oder abgehebert. Die an der Oberfläche der Stärke mit Fasern untermischte Schicht, der sog. Stärkeschlamm, wird durch Schlammluken entfernt und gelangt in besonderen Bassins zur weiteren Verarbeitung. Die Stärke wird wiederum mit Wasser verdünnt, tüchtig aufgequirlt und so der Waschprozeß 2—3mal wiederholt. Auch hier ist es zweckmäßig, zwischen den einzelnen Waschungen die Stärke durch Sichtungen von gröberen Teilchen zu befreien.

3. Reinigung in Apparaten. Neuerdings werden zur Reinigung auch vielfach die schon genannten Apparate, der Lamellator und der Raffinator, benutzt. Ihr Vorteil liegt darin, daß die Stärkefabrik recht gedrängt gebaut werden kann, da die eine große Fläche beanspruchenden Fluten oder Waschbottiche fortfallen. Da jedoch das Wasser in diesen Apparaten meistens nicht ganz stärkefrei abläuft, so ist für eine besondere Anlage zur Verarbeitung der hier anfallenden Stärkemengen Sorge zu tragen. Ganz neu ist eine Reinigungsanlage für Rohstärke von RAMESOHL & SCHMIDT, Oelde i. W., nach Angaben von SPROCKHOFF gebaut, die darin besteht, daß in eine besonders konstruierte Zentrifuge (Separator) die Stärkemilch und das Waschwasser gesondert eingeleitet werden. Die Stärkemilch wird dabei gezwungen, durch das Waschwasser hindurchzuwandern, und gibt an das Waschwasser sämtliche löslichen Bestandteile ab. Das Waschwasser und die Stärkemilch verlassen wiederum getrennt die Zentrifuge. Bei dieser Arbeitsweise ist die Aufstellung des Faserabscheiders und eine Sichtung zwischen den einzelnen Waschoperationen besonders zu empfehlen. Wird diese Waschung in mehreren hintereinander aufgestellten Zentrifugen mehrmals wiederholt, so ist die Stärke als vollständig rein zu betrachten. Auch hierbei wird erheblich an Platz gespart und der gesamte Fabrikationsprozeß, da ja auch die Waschung hier nur sehr kurze Zeit dauert, ganz wesentlich beschleunigt. Für Fabriken, welche nur Feuchtstärke herstellen, ist damit der Fabrikationsprozeß beendet. Die gewonnene Feuchtstärke kann entweder zu Glucose, Sago u. s. w. weiterverarbeitet bzw. an solche Fabriken geliefert werden. In den meisten Fällen jedoch wird die Stärke einer Trocknung unterworfen.

g) Trocknen der Rohstärke erfolgt, nachdem die gewonnene Feuchtstärke vorher zweckmäßig geschleudert ist. Während die Feuchtstärke sich mit 50% Wasser absetzt, gewinnt man beim Schleudern eine Stärke mit nur 39—40% Wasser. Außerdem tritt beim Schleudern noch eine gewisse Reinigungswirkung auf, indem sich die Stärkekörner als die schwereren Bestandteile zuerst an der mit Filtertuch bespannten Trommelwand anlegen, während die leichteren Bestandteile noch im Wasser suspendiert bleiben und sich zuletzt als feine Haut, die im allgemeinen abgeschabt wird, ansetzt. Zum Schleudern der Stärke werden normale Zentrifugen, die mit Filtertuch belegt sind, benutzt; doch werden neuerdings diese Zentrifugen von vielen Fabriken mit automatischen Zentrifugenräumern ausgestattet, die besonders zu einer Leistungssteigerung beitragen, da die Zentrifuge zur Entleerung nicht mehr angehalten zu werden braucht; jedoch läßt hierbei die Reinigungswirkung der Zentrifuge bedeutend nach. Die von den Zentrifugen gelieferte Stärke wird nunmehr dem Trockenapparat zugeführt. Zur Erzielung von Brockenstärke benutzt man

hauptsächlich Horden- und Kanaltrockner, wie sie im Bd. **III**, 629, unter Dextrin beschrieben sind. Wird dagegen Kartoffelmehl erzeugt, so haben sich auch besonders gut die Vakuumtrockenapparate, die gleichfalls unter Dextrin beschrieben sind, bewährt. Außer diesen Apparaten finden noch die Tücher- oder Bandtrockner, die von allen einschlägigen Firmen gebaut werden, eine sehr große Verbreitung (vgl. Oxalsäure). Zu erwähnen sind außerdem noch Trockenapparate, die aus einem großen Behälter bestehen, in denen die Stärke durch Schaufeln ständig bewegt wird. Durch diese Apparate wird ein warmer Luftstrom geblasen, der die Stärke trocknet. Solche Apparate nach dem System GEILS sind noch vielfach in Gebrauch. Die Trocknung erfolgt in allen diesen Apparaten auf ungefähr 21% Wassergehalt, da bei der späteren Sichtung noch etwa 1% Wasser von selbst austrocknet und somit handelsübliche Stärke von 20% Wasser erzeugt wird.

Die von der Trocknung kommende Stärke wird entweder als Brocken- oder Krümelstärke verkauft oder, falls Kartoffelmehl hergestellt werden soll, noch einer Sichtung in dem schon im Bd. **III**, 636, unter Dextrin beschriebenen Apparat unterworfen. Hierbei fällt etwas Grieß ab, der bei normaler Fabrikation 1% nicht übersteigen darf.

h) Aufarbeitung der Nachprodukte. Neben der beschriebenen Gewinnung der Stärke fällt in den einzelnen Fabriken eine mehr oder minder große Menge von Nachprodukten ab, die sich in 2 Gruppen einteilen lassen. In die Schlammstärke und in Stärkeschlamm. Die Schlammstärke besteht aus großen und kleinen Stärkekörnern, untermischt mit Fasern, und fällt hauptsächlich beim Abspritzen der Waschbottiche und beim Abschaben der Zentrifugen als Schabestärke ab. Bei den meisten bisher üblichen Fabrikationsmethoden wurde diese Stärke in Bassins gesammelt und erst nach geraumer Zeit aufgearbeitet. Während der langen Dauer des Aufbewahrens gingen die in der Stärke vorhandenen Verunreinigungen in Gärung über und griffen die Stärke an, so daß später bei der Aufarbeitung nur noch ein minderwertiges Fabrikat erzeugt werden konnte. Da die Menge dieser Stärke in manchen Fabriken 10—15% der Gesamtfabrikation beträgt, so ist diese Fabrikationsmethode nicht wirtschaftlich. Das daraus erhaltene Mehl ist meistens kleinkörniger, und daher entstand die Meinung, daß kleinkörnige Stärke minderwertig sei. Wie SPROCKHOFF bewiesen hat (*Ztschr. Spiritusind.* **1930**, 62), ist aber feinkörnige Stärke, wenn sie gut behandelt wird, nicht schlechter, sondern sogar besser als großkörnige. Es geht daher das Bestreben dahin, bei der Fabrikation von vornherein möglichst diese kleinkörnige Stärke zu gewinnen. Die Trennschleudern halten jetzt schon eine große Menge kleinkörniger Stärke, die früher in die Außenbassins ging, zurück; außerdem ist man bestrebt, die von den Waschbottichen kommende Stärke sofort wieder weiter zu reinigen (vgl. ebenda S. 78) und sie dem Erstprodukt zuzusetzen, was bei entsprechenden Fabrikationseinrichtungen durchaus möglich ist und keinesfalls zur Verschlechterung der Qualität beiträgt.

Der Stärkeschlamm sammelt sich in den Außenbassins und besteht aus den im Fruchtwasser und in den Waschwassern noch enthaltenen äußerst feinen Stärkekörnern, die sich, auch mit ganz feinen Fasern und Eiweißstoffen untermischt, absetzen. Die feuchte Schlammstärke enthält daher weniger als 50% Stärke und ist auch, da die Bassins meistens erst am Ende der Kampagne entleert werden, schwer zu reinigen und gibt nur ein minderwertiges Produkt. Jedoch ist dies nicht ganz so wichtig, da bei gut geleiteter Fabrikation nur etwa 5% der Gesamtausbeute von dieser Stärke entstehen dürften. Zur besseren Reinigung hat sich eine Behandlung der Stärke mit Chlor nach dem *D. R. P.* 441697 von BRATRING, das von W. H. UHLAND verwertet wird, sehr gut eingeführt. Es gelingt dadurch, eine verhältnismäßig reine, sich gut absetzende Stärke zu erzielen, da durch diese Behandlung die verklebenden Eiweißstoffe, sei es aus dem Fruchtwasser oder aus Bakterien und Schimmelpilzen bestehend, gelöst werden.

Abfälle der Kartoffelstärkefabrikation sind das Abwasser (Fruchtwasser und Waschwasser) und die Kartoffelpülpe. Wie schon oben gesagt, sind im Abwasser neben geringen Mengen von Stärke, deren Gehalt bei guter Fabrikation 100 g/m^3 nicht übersteigen soll, noch Eiweiß, Kaliumsalze und Phosphate aus der Kartoffelknolle sowie etwas Zucker, organische Säuren und Aminoverbindungen enthalten. Dieses Abwasser, das im allgemeinen je 10 t verarbeitete Kartoffeln etwa 80 m^3 beträgt, wird am besten zur Berieselung von Wiesen benutzt. Kann dies nicht geschehen und muß es in Flüsse abgeleitet werden, so ist vorher eine gründliche Reinigung unerläßlich (s. auch Abwasser Bd. **I**, 45). Die Versuche, die im Fruchtwasser der Kartoffel enthaltenen Eiweißstoffe zu gewinnen und technisch zu verwerten, sind bisher mißglückt.

Die Pülpe besteht aus der Korkrinde und der Cellulose und der noch in den unverletzten Zellen enthaltenen Stärke. Die Zusammensetzung (*Ztschr. Spiritusind.* **1914**, 3, 30): Wasser 88,30%, Fett 0,21%, Asche 0,56%, Protein 1,26%, Rohfaser 1,91%, stickstofffreie Extraktivstoffe 7,76%, ist nur ganz allgemein zu verstehen, da sie sich in der Hauptsache mit dem Stärkegehalt ändert. Pülpe aus einer guten Fabrikation soll in der Trockensubstanz nicht über 40% Stärke enthalten. Desgleichen sind die alten noch oft zu findenden Angaben über die Menge der anfallenden Pülpe nicht immer zutreffend, da der Pülpeanfall vom Stärkegehalt der Pülpe abhängig ist. Die Kartoffel enthält im Durchschnitt 1,5% Faser; diese Zahl ist nur ganz geringen Schwankungen unterworfen und kann daher stets allen Berechnungen zugrunde gelegt werden. Der Anfall von absolut trockener Pülpe auf 100 Zentner Kartoffeln beträgt demnach bei einem Gehalt der Pülpe an Gesamtstärke:

Gehalt der Pülpe an Gesamtstärke	70%	60%	50%	40%	30%
Auf 100 Zentner Kartoffeln Zentner Pülpe Trockensubstanz	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1

In vielen Fällen wird die Pülpe mit einem Wassergehalt von ungefähr 90% so, wie sie in der Fabrik anfällt, im landwirtschaftlichen Betriebe verfüttert. Ist dies nicht möglich, so wird sie gepreßt und hierauf getrocknet. Pülpepressen werden geliefert von den Firmen: JAHN & CO., Arnswalde, W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig, BÜTTNER, Uerdingen, BRAAMS & CO., Burg bei Magdeburg u. a. Diese Pülpepressen geben eine Preßpülpe mit etwa 25—30% Trockensubstanz. Das Preßwasser enthält manchmal noch recht beträchtliche Mengen von Stärke und wird in die Fabrikation zurückgenommen. Zur Trocknung dienen Trommeltrockner, die entweder mit Abgasen des Schornsteins oder mit zusätzlichen Koksfeuerungen beheizt werden.

Trockene Pülpe soll nicht mehr als 14% Wasser enthalten. Nach PAROW (*Ztschr. Spiritusind.* **1916**, 17, 173) hat sie etwa folgende Zusammensetzung:

Wasser 14,00%, Rohprotein 3,4%, Fett 0,1%, Rohfaser 8,8%, Salze 5,5% und stickstofffreie Extraktivstoffe 68,2%.

Auch hierzu muß bemerkt werden, daß diese Analyse heute, wo das Bestreben, die Stärke möglichst gut aus der Kartoffel zu gewinnen, nicht mehr ganz zutrifft, da Pülpe mit über 60% an Kohlenhydraten nur noch bei kleineren landwirtschaftlichen Betrieben anzutreffen ist. Entsprechend dem geringeren Gehalt an stickstofffreien Extraktivstoffen ändern sich auch die Zahlen für die anderen Bestandteile.

Das Betriebswasser soll den Anforderungen eines guten Trinkwassers entsprechen; aber noch mehr als bei diesem ist hier eine Abwesenheit von Eisen zu fordern: denn die im Wasser enthaltenen Eisensalze färben nicht nur die Stärke und die Pülpe, sondern sie vermindern auch die Ergiebigkeit des Kartoffelmehls. Die Härte des Wassers hat keinen allzu großen Einfluß bei der Fabrikation, jedoch ist auch hier ein Wasser mit geringer Carbonat- oder vorübergehender Härte für die Fabrikation vorteilhafter. Die Gipshärte ist auf die Fabrikation ohne Einfluß.

i) Ausbeute. Der wichtigste Punkt der ganzen Fabrikation ist die Ausbeutefrage, die in 2 Hauptfragen zu unterteilen ist; 1. in die Gesamtausbeute und 2. in die Ausbeute an Erstprodukt.

1. Die Gesamtausbeute ist abhängig von der Zerkleinerung des Reibsels und von seiner Auswaschung. Die heute gebräuchlichen Zerkleinerungsmaschinen gestatten, den Stärkegehalt der Pülpe leicht auf 40% und darunter zu bringen, während man sich früher mit einem Gehalt der Pülpe von 60–70% begnügte. Es sind daher die von SAARE im Jahre 1890 aufgestellten und auch noch in der neuen Auflage des PAROWschen Handbuches enthaltenen Ausbeutetabellen nicht mehr zutreffend. Im Jahre 1929 sind von SPROCKHOFF „neue Ausbeutetabellen" herausgegeben worden. Diesen Tabellen ist die absolute Trockensubstanz zugrunde gelegt worden, die als einzige Grundlage für eine exakte Berechnung anzusehen ist. Setzt man die erhaltene Menge absoluter Stärketrockensubstanz in Beziehung zu der eingebrachten Menge Stärketrockensubstanz, so erhält man die Ausbeute in Prozenten absoluter Trockensubstanz. SPROCKHOFF bezeichnet in seinen Arbeiten (*Ztschr. Spiritusind.* **1929**, Nr. 22 und 24) 89,5% Gesamtausbeute als „ausgezeichnete Arbeit", 87,5% als „gute Arbeit", 84,5% als „mittlere Arbeit" und 80% als „schlechte Arbeit". Bei dieser Berechnung ist bei „ausgezeichneter Arbeit" der Stärkegehalt der Pülpe mit etwa 30%, bei „guter Arbeit" mit 40%, bei „mittlerer Arbeit" mit 50% und bei „schlechter Arbeit" mit 60% zugrunde gelegt. Ein Auszug dieser Tabellen, den wir hier wiedergeben, entspricht dem heutigen Stande der Technik.

Anzeige der Kartoffelwaage (Stärkewert) %	100 Doppelzentner Kartoffeln geben Kilogramm Stärke								Zur Herstellung von 100 kg feuchter oder trockener Kartoffelstärke sind erforderlich Doppelzentner Kartoffeln							
	bei ausgezeichneter Arbeit		bei guter Arbeit		bei mittlerer Arbeit		bei schlechter Arbeit		bei ausgezeichneter Arbeit		bei guter Arbeit		bei mittlerer Arbeit		bei schlechter Arbeit	
	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O	feuchte Stärke mit 50% H_2O	trockene Stärke mit 20% H_2O
14	2506	1566	2450	1531	2366	1479	2240	1400	3,99	6,39	4,08	6,53	4,23	6,76	4,46	7,14
15	2685	1678	2625	1641	2535	1584	2400	1500	3,72	5,96	3,81	6,09	3,94	6,31	4,17	6,67
16	2864	1790	2800	1750	2704	1690	2560	1600	3,49	5,59	3,57	5,71	3,70	5,92	3,91	6,25
17	3043	1902	2975	1859	2873	1796	2720	1700	3,29	5,26	3,36	5,38	3,48	5,57	3,68	5,88
18	3222	2014	3150	1969	3042	1901	2880	1800	3,11	4,97	3,17	5,08	3,29	5,26	3,47	5,56
19	3401	2126	3325	2078	3211	2007	3040	1900	2,94	4,70	3,01	4,81	3,11	4,98	3,29	5,26
20	3580	2238	3500	2188	3380	2113	3200	2000	2,79	4,47	2,86	4,57	2,96	4,73	3,13	5,00
21	3759	2349	3675	2297	3549	2218	3360	2100	2,66	4,26	2,72	4,35	2,82	4,51	2,98	4,76
22	3938	2461	3850	2406	3718	2324	3520	2200	2,54	4,06	2,60	4,16	2,69	4,30	2,84	4,55

Um die in die Fabrik eingebrachte Stärketrockensubstanzmenge zu bestimmen, bedient man sich der Bd. **I**, 656, gegebenen Tabelle.

2. Die Ausbeute an Erstprodukt hängt von den Fabrikationseinrichtungen und von der Schnelligkeit der Fabrikation ab. Fabrikationseinrichtungen, die nur gestatten, das schwerere Stärkekorn zu gewinnen, und bei denen das leichte Stärkekorn mit dem Wasser fortfließt und sich erst in anderen Teilen der Fabrik, wo der Wasserstrom sehr langsam ist, absetzt, werden eine geringere Ausbeute an Erstprodukt geben, als die Anlagen, die es gestatten, auch das kleinere Stärkekorn gleich am Anfang der Fabrikation abzuscheiden. Zur ersten Gruppe gehören die Staufluten und die Absatzbottiche, zur zweiten Gruppe vor allen Dingen die Trennschleuder, durch deren Einführung in die Fabrikation nicht nur eine wesentlich verkürzte Arbeitszeit, sondern auch eine Erhöhung der Ausbeute an Erstprodukt eingetreten ist. Die Dauer der Fabrikation wirkt sich insofern ungünstig auf die Qualität und die Verminderung des Erstproduktes aus, als die Stärke durch das längere Verweilen im Fruchtwasser sich färbt, daher öfter gewaschen werden muß und dadurch einen größeren Anfall an zweitem Produkt liefert. Es geht daher das Bestreben dahin, die Fabrikation nicht nur so einzurichten, daß möglichst alle Stärke gleich bei der ersten Abscheidung erfaßt wird, sondern auch alle anderen Fabrikationsvorgänge, insbesondere das Waschen, möglichst kontinuierlich zu gestalten. Es sind daher der JAHNsche Lamellator, der UHLANDsche Raffinator und die SPROCKHOFFsche Waschzentrifuge zu begrüßen. Während man früher bei der Herstellung von Superiormehl mit einer Ausbeute von etwa 70–80% Superior, 10–20% Prima und 10–15% Sekunda und Tertia rechnete, arbeiten heute schon viele Fabriken mit einer Ausbeute bis zu 95% Superior. Es gelingt dies nur dadurch, daß die mit der Feinfaser abgeschiedene Stärke nach dem Auswaschen aus der Faser sofort wieder in den Fabrikationsgang zurückgenommen und dem Erstprodukt zugemischt wird. Dies ist angängig, da die Stärke noch nicht verdorben ist und die bisher üblich gewesenen abfallenden Sorten erst durch die schlechte Behandlung in der Fabrikation verdorben werden.

Verwendung. Die Kartoffelstärke dient zur Herstellung von Glucose, Sago, Dextrin. Direkt wird sie in der Textil- und Klebstoffindustrie und im Haushalt verwendet.

II. Weizenstärke. Die Körner sind meist einfach, linsenförmig oder kugelig; der Kern liegt im Zentrum, die Schichten verlaufen konzentrisch, beide indes selten sichtbar. Die Korngröße schwankt zwischen 0,002—0,04 *mm*. Zusammengesetzte Körner kommen nur im Sameneiweiß vor.

Das Rohmaterial bildet der Weizen, Triticum vulgare, Familie der Gramineae, der in allen Erdteilen kultiviert wird. Für die Fabrikation eignen sich nur Triticum vulgare, T. turgidum und T. spelta. Nach Art des Kornes unterscheidet man: 1. harten, glasigen Weizen mit dichtem, hornartigem Korn (wenig Stärke, viel Kleber); 2. weichen Weizen mit weichem, mattweißem Korn (viel Stärke, wenig Kleber); 3. halbharten Weizen (mittlerer Gehalt an Stärke und Kleber).

Das Korn enthält unter der Samenhülle den Mehlkörper und den Keim. Über seine Zusammensetzung s. Bd. **I**, 659. Der Gehalt an Reservestärke wird mit rund 65% angegeben; der Kleber (Gemisch von Proteinstoffen) schwankt zwischen 7 und 8% des Korngewichtes. Dieser Kleber, unlöslich im Wasser, erschwert die Abscheidung der Weizenstärke sehr.

Die Darstellung der Weizenstärke geschieht nach dem Gärverfahren (HALLEsches Verfahren) oder dem Verfahren ohne Gärung (süßes, ungarisches oder Elsässer Verfahren), zu dem heute noch das sog. Verfahren der Mehlverarbeitung kommt.

Ursprünglich wurde die Weizenstärke nur aus Körnern nach dem sog. sauren Verfahren, dem Gärverfahren, gewonnen. Der Weizen wird mehrere Tage lang eingequollen, u. zw. so lange, bis das Korn sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken läßt. Hierauf wird das Korn zerquetscht und nach Zugabe von Wasser das Ganze der Gärung überlassen. In etwa 2 Wochen hat die Masse eine unreine Gärung durchgemacht, und sie ist mit Schimmelpilzen überwuchert. Der wertvolle Kleber ist dabei zum größten Teil zerstört und in lösliche Verbindungen übergegangen. Die Stärke kann nunmehr leicht ausgewaschen und abgeschieden werden. Dieses unrationelle Verfahren hat nur noch geschichtliche Bedeutung und dürfte kaum noch angewendet werden; schon Ende der Sechzigerjahre wurde es durch das süße Verfahren ersetzt, bei dem der Kleber gewonnen werden kann, und dieses wieder ist in den letzten Jahrzehnten in vielen Fällen durch das Verfahren der Mehlverarbeitung ersetzt worden. Diese beiden Verfahren unterscheiden sich nur im Anfangsstadium voneinander.

Bei dem süßen Verfahren der Körnerverarbeitung wird der Weizen zunächst einige Tage mit Wasser eingequollen, was in Bottichen oder zementierten Gefäßen geschieht; die Quellung wird jedoch nur so weit getrieben, daß keine Gärung eintritt. Nach erfolgter Weichung werden die Körner auf Walzen gequetscht, wodurch die Schalen zerrissen werden und der Stärkekörper freigelegt wird. Hierauf wird die Masse in einem sog. Körnerextrakteur, welcher ähnlich wie eine Knetmaschine wirkt, behandelt. Dieser Apparat besteht in der Hauptsache aus einer horizontalen, mit scharfen Armen besetzten Welle, die sich innerhalb eines nahezu zylindrischen Gefäßes dreht, dessen Mantel aus gelochtem Kupfer- oder Messingblech gebildet ist. Die austretende Stärkemilch wird in einem äußeren, geschlossenen Blechmantel aufgefangen und abgeleitet. Die im Innern des Apparates zurückbleibenden Hülsen und der Kleber werden nach Öffnung einer Klappe durch die Bewegung des Rührwerkes fast automatisch ausgestoßen. Während der Arbeit des Extrakteurs wird ein kräftiger Wasserstrahl eingeleitet, der die Auswaschung der Stärke bewirkt, die beendet ist, sobald das Wasser klar abläuft. Die Stärkemilch muß nun noch weiter raffiniert werden. Die Arbeit unterscheidet sich nur in wenigen Punkten von der bei der Kartoffelstärke beschriebenen. Auch hier werden Raffiniersiebe mit feiner Seidenbespannung zur Abscheidung von Fasern benutzt. Zur Trennung des noch in der Stärkemilch vorhandenen Klebers werden entweder Absatzrinnen oder Zentrifugen benutzt. Die hierzu erforderlichen Zentrifugen haben im Gegensatz zu den Entwässerungszentrifugen eine ungelochte Trommel. Die reine Stärke setzt sich an der Trommelwandung an, während die Kleberstärke den inneren Ring bildet, der leicht abgenommen werden kann. Das Zentrifugensystem erfordert bedeutend weniger Raum als das Rinnensystem und ergibt durchschnittlich eine höhere Ausbeute an Primastärke.

Die weitere Behandlung der Primastärke, gleichviel auf welche Weise sie gewonnen wurde, ist dieselbe. Die zur mechanischen Entwässerung der Stärke vor der Trocknung liegenden Apparate richten sich nach der Form, in der das Erstprodukt gewonnen werden soll. Will man Strahlenstärke herstellen, so dienen hierzu besondere Entwässerungsapparate, von denen Abb. 284 ein System von W. H. UHLAND G. M. B. H. zeigt.

Dieser Nutschapparat besteht aus rechteckigen Formen, deren Innenraum der Größe der Stärkeblöcke entspricht; sie ruhen mittels eines eingeschliffenen Konus auf den Ablaufrohren, die mit der zur Erzeugung der Luftleere dienenden Luftpumpe in Verbindung stehen. Es werden also stets mehrere Blöcke gleichzeitig entwässert. Die Formen besitzen Mäntel aus präpariertem Gummi mit darübergesteckten Schutzhülsen und am Boden eine mit Filterstoff bezogene Siebplatte, welche wohl dem abgesaugten Wasser Durchgang läßt, die Stärkekörnchen jedoch zurückhält. Die Formen sind abnehmbar und können nach erfolgter Entwässerung auf den auf Rollen laufenden Ausstoßapparat aufgesetzt werden, wobei die Siebplatten mit den Stärkeblöcken ausgehoben werden.

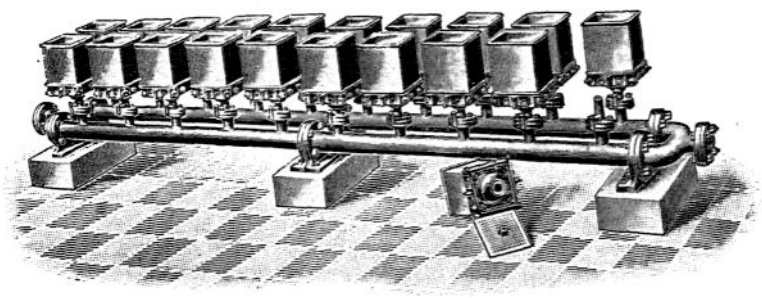


Abb. 284. Nutschapparat zur Gewinnung von Stärkeblöcken von W. H. UHLAND G. M. B H., Leipzig.

Die so erhaltenen Stärkeblöcke werden in besonderen Trockenkammern der Trocknung unterworfen. Um gute Strahlenstärke zu erhalten, wird die Trocknung in 2 Teile zerlegt, in eine Vortrocknung und eine Nachtrocknung. Zur Vortrocknung der Stärkeblöcke werden Zellentrockenanlagen, die geringen Raum einnehmen, sparsam im Wärmeverbrauch sind und wenig Handarbeit erfordern, verwendet. Die bei der Vortrocknung sich bildende gelbliche Kruste an der Oberfläche der Blöcke wird entweder von Hand oder mittels besonderer Schabemaschinen entfernt. Bei der Nachtrocknung zerfallen die Blöcke in Strahlen, welche nach dem Mittelpunkt des Blockes verlaufen.

Zur Erzeugung von Industriestärke oder Brockenstärke ist die Verwendung von gelochten Zentrifugen mit aushebbarem Einsatz vorteilhafter als die der Nutschapparate.

Das Verfahren der Mehlverarbeitung oder das MARTINsche Verfahren hat gegenüber der Verarbeitung von Weizenkörnern erhebliche Vorteile. Nicht nur ist die Fabrikation einfacher, sondern man erhält auch einen größeren Prozentsatz reiner Stärke unter Verminderung der Rückständemenge und vor allen Dingen eine verhältnismäßig hohe Ausbeute an reinem Kleber. Der Arbeitsgang ist praktisch derselbe wie bei der Körnerverarbeitung (Bd. **V**, 700); nur die Vorbereitung des Rohmaterials ist eine andere. Das Mehl muß in einer Knetmaschine zu Teig verarbeitet werden, der dann in einem besonderen Mehlextrakteur ausgewaschen wird, in dem der reine Kleber als plastische Masse zurückbleibt.

Nach den beiden letzten Verfahren wird der Kleber (s. auch Bd. **VI**, 567) als ein besonders wertvolles Nebenprodukt gewonnen. Die Trennung von den Hülsen und Keimen erfolgt in besonderen Kleberwaschmaschinen. Es sind dies Trommeln, welche in mit Wasser gefüllten Kästen rotieren. Der Mantel der Trommel ist durchlocht und innen mit scharfen Spitzen besetzt. Das Wasser dringt aus dem Kasten in das Innere und spült die spezifisch leichten Hülsen und Keime heraus. Die Kleberanteile ballen sich an den Spitzen zusammen und werden von ihnen wieder zerrissen. In den weitaus meisten Fällen wird der Kleber auf Schusterleim verarbeitet, muß also einen Gärungsprozeß durchmachen und wird dann in dünner

Schicht auf Bleche gestrichen. Zur Erleichterung dieser Arbeit und zur Erzielung einer gleichmäßig dünnen Schicht werden besondere Kleberaufstreichapparate benutzt. Der vom Mehlverfahren abfallende, sehr reine Kleber kann auch noch zweckmäßig als Süßkleber getrocknet und als Pflanzeneiweiß in den Handel gebracht werden. Die Trocknung, die entweder in Trockenkammern oder wie z. B. nach UHLAND in Zellentrockenapparaten ausgeführt wird, ergibt einen Kleber in Form von Blättchen. Werden dagegen zur Trocknung die sehr wirtschaftlich arbeitenden Vakuumtrockenapparate benutzt, so erhält man ein pulverförmiges Produkt. Diese Art der Trocknung wird hauptsächlich zur Herstellung von Pflanzeneiweiß benutzt. Auch Walzentrockner lassen sich hierzu verwenden.

Die Ausbeute beträgt nach dem alten Gärverfahren etwa 55—60% Primastärke und 5% Sekundastärke; nach den anderen Verfahren werden etwa 50% Prima-, 10% Sekundastärke und außerdem noch 5—6% Kleber gewonnen.

Nach KEIL (*D. R. P.* 102 465; BÄUMERT, *Ztschr. angew. Chem.* **1900**, 805) kann man die Stärke aus dem Weizenmehl (25 *kg*) mit Wasser (25 *l*) auswaschen, dem 0,2% Kalk zugesetzt ist, unter Verwendung von Zentrifugen, wobei die Primastärke sich an der Wand der Zentrifuge abscheidet, die Kleberstärke und der Kleber die innere Schicht bildet. KLOPFER (*D. R. P.* 187 590) setzt dem Weizenmehl beim Einteigen etwa 1% Natriumchlorid zu, wodurch das Kleberzellgewebe nicht gelöst wird. Beim Zentrifugieren läßt sich sehr gute Primastärke abschleudern und aus der Kleberstärke durch Auswaschen weißer Kleber gewinnen.

Nebenprodukte der Weizenstärkefabrikation. Bei der Verschiedenheit der einzelnen Verfahren werden diese Erzeugnisse mannigfaltig sein; sie sind reich an Nährstoffen und sind als Weizentreber und Weizenschlempe bekannte Futtermittel.

Abwasser. Das Abwasser der Weizenstärkefabrikation ist wesentlich mehr mit Eiweißstoffen und die Fäulnis begünstigenden Produkten beladen als das Abwasser der Kartoffelstärkefabrikation, und seine Beseitigung und Unschädlichmachung erfordert bedeutend mehr Mühe und Aufmerksamkeit.

Verwendung. Die im Handel befindliche Weizenstärke hat meistens die Form von Brocken, Strahlen und Stengeln oder von Pulver (Weizenpuder). Die Stärke ist mattweiß und hat längst nicht den Glanz der Kartoffelstärke. Sie dient wie Kartoffelstärke zum Teil als Nahrungsmittel, vor der sie aber keinerlei Vorteile besitzt. Hauptsächlich wird sie in der Wäscherei und im Haushalt zum Stärken von Geweben benutzt. Hier ist sie gegenüber der Kartoffelstärke im Vorteil, da das kleine Stärkekorn bequem in die Poren des Gewebes eindringen kann, wo es bei der späteren Behandlung verkleistert. Im Gemisch mit Borax ist die Weizenstärke unter dem Namen Glanzstärke bekannt. Der Boraxzusatz hat den Vorteil, die Stärke leichter löslich zu machen und so das Eindringen in die Faser zu erleichtern.

III. Maisstärke. Die Maisstärkekörner sind entweder einfach (polyedrisch oder rundlich) oder zusammengesetzt. Letztere kommen nur im Mehlkörper vor. Charakteristisch ist der große rundliche Kern, der im trockenen Korn durch einen lufterfüllten Hohlraum ersetzt wird, von dem aus einzelne Risse radial verlaufen. Zuverlässige Angaben über die Korngröße mit Bezeichnung der Varietät existieren nicht; als Mittel kann gelten 0,015—0,02 *mm*.

Der Mais (Zea Mais Linné), Familie der Gramineae, wird sowohl in Amerika als auch in Europa (Ungarn, Rumänien, Südrußland) in verschiedenen Sorten angebaut. Die wichtigsten sind der amerikanische Mais (Pferdezahn) und der ungarische, mehr rötlich gefärbte.

Der Stärkegehalt des Maiskornes schwankt zwischen 56 und 70%. Alle Maissorten können zur Stärkefabrikation verwendet werden; doch gibt man der weißen den Vorzug. Besonders geeignet sind Körner mit dünner Schale, kleinem Keim und großem Mehlkörper.

Die Gewinnung der Stärke aus Mais wurde früher ziemlich primitiv betrieben, während heute sehr rationell nach dem amerikanischen Verfahren gearbeitet wird.

Nach den noch heute erforderlichen Operationen des Putzens und Säuberns des Maiskornes, das in besonders konstruierten Putzmühlen mit eingebauten Magnetapparaten zur Abscheidung von Eisenteilen erfolgt, wurde der im Wasser gequollene Mais fein vermahlen und die Stärke durch

Sichten, Fluten, Waschen in Bottichen mit oder ohne Zusatz von Alkali oder schwefliger Säure gewonnen. Bei dieser Art der Fabrikation wurde nicht nur eine unreine und stark eiweißhaltige Stärke erhalten, deren Ausbeute zu wünschen übrig ließ, sondern es gingen auch wichtige Nebenprodukte verloren. So wurde z. B. auch der Keim, der das wertvolle Öl enthält, mit zermahlen und gelangte mit den Schalen und Kleberstoffen in das Futter.

Heute arbeitet man fast überall nach einem wohl zuerst in Amerika, dem in der Maisverarbeitung führenden Lande, angewandten Verfahren, das bei den amerikanischen Firmen bis zur höchsten Vollendung ausgearbeitet ist und eine restlose Ausnutzung des Maiskornes gestattet (vgl. *D. R. P.* 503 108, CORN PRODUCTS REFINING COMPANY, New York). Nach diesem Verfahren wird der Mais erst einer Reinigung unterworfen und gelangt sodann in große Weichbottiche, wo er mit warmem Wasser von etwa 40—50°, dem 0,25% Schwefeldioxyd zugesetzt ist, geweicht wird. Hier verbleibt er so lange, bis das Schildchen des Keimes sich zu lösen beginnt. Das gequollene, noch warme Korn wird besonders konstruierten, nach Art der Exzelsiormühlen gebauten Quetschmühlen zugeführt. Diese Mühlen sollen jedes einzelne Korn etwas zerquetschen und den Keim ablösen. Der grobstückige Brei gelangt in Keimseparatoren; dies sind mehrere *m* lange muldenförmige Behälter, in denen sich eine Stärkemilch von etwa 8—10° *Bé* befindet. Die spezifisch leichten ölhaltigen Keime schwimmen oben und werden durch eine besondere Rinne abgeleitet. Sie gehen über verschiedene Siebe, wo sie von der anhaftenden Stärkemilch befreit werden, werden sodann getrocknet und zuletzt in besonders konstruierten, sog. ANDERSON-Ölpressen (Bd. V, 203) gepreßt, um das Öl zu gewinnen. Von dem im Mais zu etwa 3—4% enthaltenen Öl werden etwa 90% gewonnen. Die ausgepreßten Keime dienen als Futtermittel und werden entweder als Ölkuchen für sich verkauft oder den anderen Rückständen beigemischt.

Am Boden des Keimseparators sammelt sich ein dicker Brei von Schalen und zerkleinerten Maiskörnern, die kontinuierlich abgezogen werden. Die Masse macht noch eine 1—2malige Zerkleinerung durch, wobei zur feinsten Zerkleinerung Mahlsteine benutzt werden. Der von der Zerkleinerung kommende Brei geht über verschiedene Siebe, wo sich Schalenanteile und Fasern sowie noch gröbere Teile des hornigen Glutens abscheiden. Die Stärkemilch wird nunmehr geflutet. Diese Fluten, Tafeln oder Tische, wie sie in Amerika genannt werden, haben eine Länge von 30—50 *m* und eine Breite von 0,5—1 *m*. Das Gefälle beträgt auf 1 *m* etwa 4—6 *mm*. Auf diesen Fluten wird die Hauptreinigung der Maisstärke erzielt. Bei ihnen liegt der Schwerpunkt der ganzen Maisstärkefabrikation, und dieser Arbeit muß daher die größte Sorgfalt zugewandt werden. In amerikanischen Fabriken werden daher diese Tische besonders sorgfältig hergestellt und ihr Gefälle durch besondere Stellschrauben öfters nachreguliert. Jede Unterbrechung und Stoppung in der Fabrikation muß an dieser Stelle vermieden werden. Die Rohstärkemilch muß stets die gleiche Konzentration von etwa 3—4° *Bé* haben. Der Zufluß muß so reguliert werden, daß die Stärke sich gleichmäßig absetzt und das Maiseiweiß, das Gluten, fortgeführt wird. Vor allen Dingen muß darauf geachtet werden, daß sich in der schon einmal abgesetzten Stärke keine Rinnen bilden, in denen die Stärkemilch mit großer Geschwindigkeit fortfließt. Zu diesem Zweck überwacht ein Arbeiter die Fluten und gleicht mit einem Spatel die Oberfläche der Stärke in den Fluten aus.

Das von den Fluten ablaufende Wasser enthält fast alles Eiweiß und außerdem noch geringe Mengen von Stärke. Sind die Fluten genügend gefüllt, so wird das an den unteren Enden der Fluten liegende Gemisch von viel Eiweiß und wenig Stärke in besondere Behälter abgespritzt, und die Fluten werden mit Hilfe eines scharfen Wasserstrahles geräumt. Das Wasser wird dabei immer wieder benutzt, es geht also im Kreislauf so lange, bis sich eine Stärkemilch von genügender Konzentration gebildet hat. Zur Erzeugung besonders reiner Stärke wird diese zweimal geflutet. Die vom Ende der Fluten abgespritzte, stark mit Eiweiß verunreinigte Stärke wird stets nochmals geflutet.

Die von den Fluten kommende Stärkemilch kann ähnlich der Kartoffelstärke in Bottichen gewaschen werden. Sie wird jedoch meistens auf kontinuierlich arbeitenden Saugfiltern (Bd. VI, 339, Abb. 116) entwässert und durch Aufspritzen von reinem Wasser mit Hilfe von Brausen mehrmals gewaschen. Die vom Filter abfallende Stärke wird meistens noch einmal in reinem, am besten Kondenswasser aufgeschwemmt und ein zweitesmal mit Hilfe eines Saugfilters entwässert und gewaschen.

Die so erhaltene feuchte Maisstärke ist nunmehr für alle späteren Verwendungszwecke genügend gereinigt. Sie enthält etwa 0,4—0,8% Protein und nur noch einen ganz geringen Fettgehalt. Sie kann sofort zur Herstellung von Stärkezucker dienen. Soll die Stärke weiter befördert werden, so wird sie, wie dies in amerikanischen Fabriken üblich ist, in hohe, aus Drahtgeflecht bestehende Horden gefüllt und in Trockenkanälen getrocknet. Man erhält dann die sog. Krümelstärke; jedoch sind auch hier die bei Kartoffelstärke beschriebenen Trockenapparate verwendbar. Zur Herstellung von Maispuderstärke wird genau, wie unter Kartoffelstärke beschrieben, gesichtet.

Zur Herstellung von Brockenstärke wird die Stärkemilch besonderen Zentrifugen mit herausnehmbarem Einsatz zugeleitet. Der erhaltene Stärkering wird zerbrochen, auf Horden verteilt und in Trockenkanälen getrocknet.

Die bei der Maisstärkefabrikation entstehenden Abfallprodukte — es sind dies die auf den Sieben verbleibenden Schalen und das von den Fluten ablaufende Gluten —, werden jedes für sich weiterverarbeitet. Diese Abfälle kommen in Filterpressen, um dort entwässert zu werden, und gelangen sodann getrennt oder bei kleinerer Produktion auch gemischt zur Trocknung. Diese erfolgt in Trommeltrocknern, welche mit Abgasen der Schornsteine geheizt werden. Diese Abfälle, welche etwa 30% der eingebrachten Maismenge betragen, liefern ein sehr wertvolles Futtermittel, welches einen hohen Eiweiß- und auch Fettgehalt hat. Sie enthalten etwa 36% Eiweiß, 20% Fett und 40% stickstofffreie Extraktivstoffe. Auch das zum Einweichen des Maises benutzte Wasser, das eine beträchtliche Menge von löslichen, aber wertvollen Bestandteilen, bis zu 7%, enthält, wird eingedampft und dem Futter zugemischt. Charakteristisch für die amerikanische Arbeitsweise ist es, daß das Wasser im Gegenstrom zur Stärke fließt und so einen Anreicherungsprozeß durchmacht. Dadurch ist auch der Wasserverbrauch einer nach dem amerikanischen System arbeitenden Maisstärkefabrik verhältnismäßig gering.

Verwendung. Maisstärke dient zur Herstellung von Stärkezucker, zur Herstellung von Appreturen und Schlichten der Textilindustrie und als Maizena und Mondamin für Nahrungsmittel.

IV. Reisstärke. Die Stammpflanze von Reis ist gleichfalls eine Graminee, Oryza sativa. Sie wird in allen wärmeren Ländern kultiviert. Ausgangsmittel für die Gewinnung von Stärke ist Bruchreis.

Das Stärkekorn des Reises erscheint unter dem Mikroskop 5—6seitig, auch wohl 3- oder 4eckig; es besitzt statt des Kernes eine rundliche, oft sternförmige Höhlung. Eine Schichtung ist erst nach Behandlung mit Chromsäure erkennbar. Korngröße 0,003—0,007 *mm*.

Reis (nicht enthülst) hat etwa folgende Zusammensetzung: Wasser 12,58%, Stickstoffsubstanz 6,30%, Fett 2,42%, stickstofffreie Extraktivstoffe 74,10%, Rohfaser 3,42%, Asche 1,17% (J. KOENIG).

Darstellung. Zur Erzeugung der Reisstärke wird in den meisten Fällen Bruchreis benutzt. Zweckmäßig läßt sich eine Reisstärkefabrik mit einer Reisschälerei verbinden. Die Stärkekörner sind im Reis durch Kleber verkittet. Es ist daher erforderlich, den Reis vorher gründlich einzuweichen. Nach dem System UHLAND geschieht dies in besonderen Weichbottichen oder Mazerateuren, die so eingerichtet sind, daß die Quellflüssigkeit stets im Umlauf gehalten wird, wodurch sie gleichmäßig die ganze Masse durchdringt und die Lösefähigkeit der Weichflüssigkeit voll ausgenutzt wird. Unterstützt wird der Lösungsprozeß durch eine Druckluftrührung, welche gegenüber einer mechanischen Rührung den Vorteil hat, die Reiskörner weniger zu beschädigen und daher geringere Verluste an Stärke

herbeizuführen. Der Quellflüssigkeit wird gewöhnlich 0,3—0,5 % Natronlauge zugesetzt. Nach dem Quellen wird der Reis auf Mahlgängen zermahlen. Um bessere Ausbeuten zu erzielen und um ein Mahlgut von unfühlbarer Feinheit zu erhalten, werden meistens 2 Mahlgänge hintereinandergeschaltet. Das Mahlgut geht nunmehr, um das in Lösung gegangene Protein zu entfernen, entweder durch Zentrifugen, oder es wird in Quirlbottichen einer Dekantation unterworfen. In vielen Fällen werden beide Verfahren vereinigt. Die Zentrifuge hat den Vorteil einer schnelleren Arbeit; jedoch ist bei der Dekantation die Entfernung feinster Celluloseteilchen leichter möglich. Die im abgeschiedenen Wasser in Lösung befindlichen Eiweißstoffe werden durch Säure gefällt, in Filterpressen abgeschieden und getrocknet; sie geben, mit den anderen Rückständen vermischt, ein wertvolles Futter. Die Stärke wird in Wasser aufgeschwemmt, mehrmals gesichtet und sodann entweder in Zentrifugen entwässert oder, wenn Strahlenstärke erzeugt werden soll, was meistens der Fall ist, in besonderen Entwässerungsapparaten, von denen Abb. 285 den Verbund-Entwässerungsapparat von UHLAND zeigt. Die Apparate arbeiten gleichzeitig mit Saug- und Druckluft; sie geben ganz regelmäßige Blöcke und sind so eingerichtet, daß stets eine größere Anzahl Blöcke gleichzeitig entwässert und ausgelöst werden. Die Stärke wird sodann in besonderen Trockenkammern bei etwa 50—60° vorgetrocknet, u. zw. bis zu einem Wassergehalt von etwa 30 %. Bei dieser Vortrocknung scheidet sich auf der Oberfläche der Blöcke eine gelbliche Masse, in der Hauptsache aus Eiweiß und Farbstoffen bestehend, ab. Diese Schicht wird in kleineren Betrieben entweder von Hand oder in größeren mit Hilfe besonderer Schabemaschinen, wie solche z. B. W. H. UHLAND, Leipzig, baut, entfernt. Die Blöcke werden sodann in Papier eingeschlagen und bei niederer Temperatur langsam fertig getrocknet, wobei die Strahlenbildung auftritt. Soll anstatt Strahlenstärke Brockenstärke hergestellt werden, so werden die vorgetrockneten Blöcke in Stücke zerbrochen und in Trockenkammern nachgetrocknet. Neuerdings kommen noch besondere Stärketabletten in den Handel. Die Stärketabletten werden durch Pressung von trockenem Stärkemehl hergestellt, wozu automatisch arbeitende, selbsttätig dosierende und mit Ausstoßvorrichtung versehene Pressen benutzt werden. Die Tabletten werden häufig mit eingepreßter Firma und Schutzmarke versehen. Die Ausbeute an Primastärke beträgt je nach dem Stärke- und Proteingehalt des bearbeiteten Reises zwischen 65 und 75 % — an Sekundaware werden etwa 5 % gewonnen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Handelsware beträgt etwa 12—15 %.

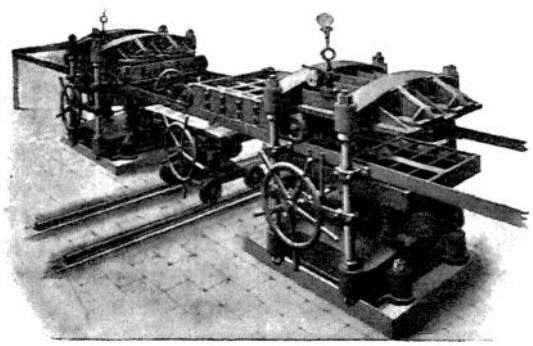


Abb. 285. Verbund-Entwässerungsapparat von W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig.

Verwendung. Außer der Verwendung zum Stärken von Wäsche, wozu die Reisstärke infolge ihres von allen technisch verwendeten Stärkearten kleinsten Kornes besonders geeignet ist, findet sie noch starke Anwendung wegen ihrer guten Kleistereigenschaften, die aber nicht besser sind als die der Kartoffelstärke, in der Appretur (Bd. **I**, 552).

V. Arrowroot. Das Rohmaterial liefern die Wurzeln von Marantaceen, M. arundinacea und indica (Ost- und Westindien). Heute werden die Pflanzen in vielen tropischen Ländern kultiviert. Aber auch von vielen anderen Pflanzen kommt Stärke in den Handel unter der gleichen oder ähnlichen Bezeichnung, so z. B. von Arum maculatum, Manihot utilissima, Curcuma angustifolia, Tacca aceanica. Alle diese liefern sehr stärkereiche Wurzeln.

	I	II	III	IV	V	VI
	in Prozenten					
Wasser	62,96	—	67,65	—	14,41	—
Stickstoffhaltige Substanz	1,56	4,21	1,17	3,62	0,79	0,92
Fett	0,20	0,70	0,40	1,24	0,15	0,18
Stärke	27,07	73,08	28,63	88,50	81,03	94,67
Zucker	4,10	11,07	—	—	—	—
Rohfaser	2,82	7,61	1,50	4,63	0,87	1,02
Asche	1,23	3,33	0,65	2,01	1,63	1,90

Handelsmarken. Ostindisches Arrowroot stammt von Curcuma rubescens, C. angustifolia und C. leucorrhiza, auch von Dolichos bulbosus. Brasilianisches Arrowroot (Maniok, Manihot, Cassavastärke, Tapioka) stammt von Manihot utilissima (Iatropha Manihot) und M. palmata. Die Manihot enthält in allen Teilen einen blausäurehaltigen Milchsaft.

Bananen- oder Pisangstärke stammt von Musa paradisica aus Britisch-Guyana. Afrikanisches bzw. australisches Arrowroot liefern Canna indica und C. edulis (Familie Marantaceae bzw. Cannaceae). Tahiti-Arrowroot, sog. Taccastärke, stammt von Tacca pinnatifolia. Alle diese Stärkearten sind mikroskopisch leicht vom eigentlichen Arrowroot zu unterscheiden.

Als hauptsächlichste tropische Nutzpflanze zur Herstellung von Stärke dient die Maniokawurzel. Es ist dies eine lange, möhrenförmige Wurzel, die mit einer zähen, ziemlich dicken Schale umgeben ist. Meistens wird die Stärke an Ort und Stelle aus den frischen Wurzeln gewonnen. Die Wurzeln werden ähnlich wie bei der Kartoffelstärkefabrikation in besonderen Waschmaschinen gewaschen; jedoch müssen diese, da die Wurzeln eine außerordentliche Länge erreichen, etwas anders als Kartoffelwaschmaschinen konstruiert sein. Die Kartoffel gelangt mit der Schale zur Verreibung; diese Wurzeln dagegen werden vorher zweckmäßig in besonders konstruierten Wurzelschälmaschinen geschält. Der Stärkegehalt der Wurzeln ist im allgemeinen, wie schon aus obigen Analysendaten zu ersehen ist, höher als der der Kartoffeln. Das Zellgewebe ist bedeutend härter als das der Kartoffeln und erfordert eine noch größere Sorgfalt bei der Zerkleinerung, wenn man gute Ausbeuten erhalten will. Sonst unterscheidet sich die Fabrikation nicht wesentlich von der der Kartoffelstärke. Zur Reinigung werden meistens Fluten benutzt, die aber infolge der kleinen Korngröße der Stärke eine große Länge besitzen müssen. Neuerdings hat UHLAND mit Erfolg an Stelle der Fluten den Raffinator benutzt und dadurch eine wesentliche Raumersparnis erzielt.

Nach Europa kommt meistens das fertige Tapiokamehl, häufig auch sog. Wurzelmehl; es sind dies geschälte, vermahlene und getrocknete Wurzeln, und recht selten geschälte oder ungeschälte getrocknete Wurzeln. Die Verarbeitung der trockenen Wurzeln und des Wurzelmehls geht infolge der Koagulation der Eiweißstoffe nicht mehr ganz so glatt vonstatten, wie die der frischen Wurzel, jedoch läßt sich nach gründlicher Einweichung noch ein verhältnismäßig gutes Mehl herstellen. Diese Herstellung wurde vielfach zur Sagoerzeugung vorgenommen, hat jedoch eine besondere wirtschaftliche Bedeutung nicht erlangt.

VI. Kastanienstärke. Ausgangsmaterial ist die Frucht der Roßkastanie, Aesculus hippocastanus (Cupuliferen). Die Versuche, aus der Kastanie Stärke herzustellen, sind alt und werden anscheinend schon im Jahre 1797 erwähnt. GROSS & REMINGTON (*D. R. P.* 114283 vom Jahre 1899) wollen die Stärke aus den zerkleinerten und mit schwefligsäurehaltigem Wasser angeteigten Kastanien gewinnen. Von einer technischen Verwertung hat man aber bis jetzt nichts gehört, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß es genügend anderes stärkehaltiges Rohmaterial gibt, aus dem die Stärke leicht gewonnen werden kann.

VII. Sago. Das, was man heute unter dem Namen Sago versteht, ist kein Naturprodukt, sondern ein Fertigfabrikat. Es hat seinen Namen von der Sagopalme, Sagus Rumphii, S. farinifera, Metroxylon Sagu, erhalten. Diese Palme enthält in ihrem Stamm oftmals bis zu 100 *kg* Stärke.

Die Gewinnung der Sagostärke erfolgt nach dem Fällen des Baumes. Der Stamm wird in Stücke von etwa 2 *m* Länge zersägt und dann gespalten. Das Mark wird herausgehauen und die Stärke meistens auf recht primitive Weise durch Auswaschen gewonnen. Die Palmenstärke oder das Sagomehl wird, um es haltbar zu machen, auf besondere Weise getrocknet. Die feuchte Stärke wird durch ein grobmaschiges Sieb gepreßt und die erhaltenen Körner in eisernen Pfannen über offenem Feuer scharf getrocknet. Dabei verkleistert ein Teil der Körner. Der im Handel befindliche sog. echte Sago ist aber meistens nicht aus der Stärke der Sagopalme, sondern aus Maniokastärke hergestellt. Charakteristisch für Sago ist, daß die Sagokörner schon im kalten Wasser, noch leichter aber im heißen Wasser aufquellen. Sago besteht daher zum Teil aus der noch später zu besprechenden Quellstärke.

Der größte Teil des im Handel befindlichen Sagos wird jedoch aus Kartoffelstärke hergestellt. Leider darf dieses ausgezeichnete und bedeutend reinere einheimische Produkt nicht einfach mit Sago bezeichnet werden, sondern muß die Bezeichnung Kartoffelsago führen, wodurch bei einem Teil der Käuferschaft der Anschein eines Surrogates erweckt wird. Die Herstellung der Kartoffelstärke erfolgt bedeutend sauberer als die Herstellung der Stärken in tropischen Gebieten. Es ist daher auch der Kartoffelsago gegenüber den ausländischen Fabrikaten durch eine besondere Reinheit ausgezeichnet. Auch die Fabrikation des Sagos selbst erfolgt in Deutschland in modern eingerichteten Fabriken auf durchaus maschinellem Wege. Die Stärke wird mit Wasser angefeuchtet, und die entstandenen Flocken werden mit Hilfe besonderer Siebtrommeln, die mit Bürsten ausgerüstet sind, durch Siebe von bestimmter Maschenweite getrieben. Die erhaltenen Körner werden in Sagorollmaschinen so lange gerollt, bis sich kleine Kügelchen bilden. Diese Kügelchen geben, wenn sie in diesem Stadium getrocknet werden, die Kartoffel-Graupen (Kälberzähne) des Handels zum Unterschied von den Getreide-Graupen (Bd. **V**, 709). Zur Erzeugung von Sago kommen diese feuchten Kügelchen, die zur Erzielung einer gleichmäßigen Körnung meistens nochmals über Siebe von bestimmter Maschenweite gehen, in besondere Dämpftrommeln oder Öfen. Durch die Einwirkung von Wärme und Dampf verkleistert die Oberfläche der einzelnen Kügelchen. Die Kügelchen werden nunmehr getrocknet, was in modern eingerichteten Fabriken kontinuierlich geschieht. Während der ganzen Fabrikation kommt der so erzeugte Sago nicht mit der Hand in Berührung. Die Fabrikation ist hygienisch durchaus einwandfrei, was man von der Fabrikation in den Tropen nicht immer sagen kann.

Verwendung der Kartoffelstärke und der anderen Stärkearten. Feuchte Stärke (grüne Stärke!) dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Stärkezucker und Sirup. In der Hauptsache werden Kartoffel- und Maisstärke für diesen Zweck verwendet. Über die Herstellung von Malzzucker (Maltose) aus Stärke (s.Bd. **VII**, 464). Die größte Anwendung findet die Stärke für technische Zwecke, u. zw. in der Appretur zur Herstellung von Kaltleim, löslicher Stärke, Quellstärke, Dextrin (s. Bd. **III**, 627). Ein verhältnismäßig geringer Teil findet in der Küche und in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung. In Europa, insbesondere in Deutschland, ist die wichtigste Stärke die Kartoffelstärke; an zweiter Stelle steht die Maisstärke, und ihr erst folgen in der mengenmäßigen Verarbeitung die anderen Stärken. Die Kartoffelstärke ist nicht nur als einheimisches Produkt von Wichtigkeit, sondern sie übertrifft infolge ihrer guten Eigenschaften alle anderen Stärken bei weitem. Da die Verunreinigungen in der Kartoffel fast alle löslich sind, so ist die Kartoffelstärke die reinste aller technischen Stärken. Ihre Ergiebigkeit wird von keiner anderen Stärke erreicht, und aus diesem Grunde ist die Kartoffelstärke als Verdickungsmittel im Zeugdruck und als Appreturmittel unübertroffen. Andererseits ist gerade diese hohe Ergiebigkeit bei der Verwendung in der Küche, z. B. für Puddings, unerwünscht, wozu noch ein der Kartoffelstärke anhaftender spezifischer Geruch kommt.

Die Beseitigung dieses Geruches wird erstrebt nach dem *D. R. P.* 95765/1895 (SIEMENS & HALSKE A. G., Berlin) durch Behandlung der Stärkemilch mit verdünntem Chlor. Nach dem *D. R. P.* 70012 [1892] derselben Firma soll neben der Geruchlosmachung auch eine Bleichung durch die Behandlung mit Chlor und Ozon eintreten. Nach dem *D. R. P.* 88447 [1895] derselben Firma gemeinsam mit WITT soll die Herstellung einer Reinstärke durch Oxydation mit Permanganat und verdünnter Salzsäure möglich sein. Die Patente haben aber kein technisches Interesse gefunden, da die sonstigen Eigenschaften der Kartoffelstärke es noch nicht ermöglichten, sie im Haushalt zu verwenden.

Erst der allerletzten Zeit ist es vorbehalten geblieben, eine Speisestärke mit ganz vorzüglichen Eigenschaften herzustellen, worauf näher bei der besonderen Stärke eingegangen werden soll.

Besondere Stärke und Stärkeabwandlungsprodukte. Da die natürlich vorkommenden Stärken für viele, besonders technische Zwecke noch nicht die erwünschten Eigenschaften haben, so hat sich die Industrie bemüht, durch mehr oder weniger scharfe Eingriffe, die aber im allgemeinen den Charakter des Produktes als Stärke wahren, die Stärke für den entsprechenden Zweck brauchbar zu machen. Wir haben hier zwischen 3 Hauptgruppen zu unterscheiden: *a)* lösliche Stärke, *b)* Quellstärke und *c)* Speisestärke.

a) Lösliche Stärke. Lösliche Stärke ist makroskopisch und mikroskopisch von unveränderter Stärke nicht zu unterscheiden. Sie ist dadurch charakterisiert, daß sie beim Aufkochen mit Wasser keinen Kleister, sondern eine scheinbar echte Lösung (Pseudolösung) gibt. Im *D. A. 6* ist der Begriff „Lösliche Stärke" wie folgt definiert:

„Ein Gemisch von Stärkeabbauprodukten, im allgemeinen erhalten durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Oxydationsmitteln auf natürliche Stärke und dadurch gekennzeichnet, daß es löslich ist in heißem Wasser, FEHLINGsche Lösung nicht reduziert und mit Jod eine Blaufärbung gibt. Weißes oder schwach gelbliches Pulver, das sich in siedendem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löst, die beim Erkalten keine Gallerte bildet. Bereitet man eine Lösung von 1 Tl. lösliche Stärke in 99 Tl. Wasser und mischt 5 cm^3 davon mit 100 cm^3 Wasser, so muß diese Mischung durch 1 Tropfen $^n/_{10}$-Jodlösung deutlich blau gefärbt werden. Erhitzt man ferner 5 cm^3 der Stärkelösung (1 + 99) mit 5 cm^3 alkalischer Kupfertartratlösung bis zum einmaligen Aufkochen, so darf nicht sofort eine gelbliche oder rötliche Ausscheidung erfolgen (reduzierende Stoffe)."

Die zur technischen Verwendung kommenden löslichen Stärken werden je nach dem Verwendungszweck als dünn-, mittel- oder dickkochend verlangt. Am besten werden die löslichen Stärken charakterisiert durch ihre Löslichkeit in kaltem Wasser, die nach der schon für weiße Dextrine (Bd. **III**, 641) angegebenen Methode bestimmt wird. Zur Herstellung von löslicher Stärke wird fast ausschließlich Kartoffelstärke benutzt. Es sind im Laufe der Zeit die verschiedensten Methoden und Reagenzien zur Herstellung der löslichen Stärke herangezogen worden. Heute ist fast allgemein die Herstellung durch Ansäuerung mit verdünnten Mineralsäuren und nachträgliches schwaches Erwärmen üblich. Zweckmäßig werden dazu Apparate benutzt, die auch zur Trocknung der angesäuerten Stärke in der Dextrinfabrikation dienen; denn die zum Rösten des Dextrins vorbereitete Stärke ist weiter nichts als lösliche Stärke (vgl. Bd. **III**, 628), nur wird bei der Erzeugung von löslicher Stärke besonders auf den richtigen Grad des Abbaues gesehen. Durch die schwache Erwärmung des angesäuerten Mehles tritt ein schwacher Abbau des Stärkemoleküls, vor allen Dingen eine mehr oder weniger starke Abspaltung des mit der Stärke veresterten Phosphorsäurerestes ein. SAMEC hat bewiesen, daß für die Kleisterbildung das in der Stärke enthaltene Amylopektin verantwortlich ist. Amylopektin ist im Gegensatz zu der nicht kleisterbildenden Amylose stets phosphorsäurehaltig. SAMEC ist es gelungen, aus der Amylose durch Veresterung mit Phosphorsäure synthetisches Amylopektin von hoher Kleisterfähigkeit zu erzeugen (SAMEC, Kolloidchemie der Stärke, S. 24).

Von den Verfahren zur Herstellung von löslicher Stärke seien in chronologischer Folge die wichtigsten hier aufgeführt: SIEMENS & HALSKE stellten nach dem *D. R. P.* 103399 [1896] lösliche Stärke durch Einwirkung von Salpetersäure und freiem Chlor auf Stärkemilch her. Nach dem *Zus. P. D. R. P.* 103400 [1896] wird die Stärke durch weitere Chlorbehandlung noch geruchlos gemacht. BELLMAS erzeugt lösliche Stärke nach dem *D. R. P.* 110957 [1897] durch Behandlung der feuchten Stärke mit 1–3% Säure bei 50–55°. FOLL setzt nach dem *D. R. P.* 119265 [1898] feste organische

Säuren der trockenen Stärke zu und erwärmt auf 80°. SOCIÉTÉ ANONYME (TRUST CHIMIQUE), Lyon, macht die Stärke nach *D. R. P.* 134 301 [1900] löslich durch die Behandlung mit Persulfat, BREDT & Co. nach *D. R. P.* 156 148 [1903] durch die Behandlung mit Permanganat. KINDSCHER läßt nach *D. R. P.* 168 980 [1902] Chlorgas auf Stärke einwirken. STOLLE & KOPKE behandelt die Stärke nach *D. R. P.* 199 753 [1906] mit Perborat. BAYER & Co. endlich bringen in ihrem Patent *D. R. P.* 200 145 [1907] die wichtigste Herstellungsart durch Einwirkung von geringen Mengen von Säure bei niedrigen Temperaturen. Die CHEMISCHE FABRIK PYRGOS erhält lösliche Stärke nach dem *D. R. P.* 438 119 [1924] durch Vermischen der Stärke mit Arylsulfonchloramiden.

b) Quellstärke. Wird bei der Herstellung der löslichen Stärke die wichtigste Eigenschaft der ursprünglichen Stärke, die der Quellbarkeit, zerstört, so wird bei der Quellstärke gerade diese Eigenschaft besonders verlangt; nur wird von der Quellstärke die Quellbarkeit schon im kalten Wasser verlangt. Bei der Erzeugung der Quellstärke haben daher alle Reaktionen und Chemikalien, welche abbauend auf die Stärke wirken könnten, auszuscheiden. Es wird vielmehr nur eine Verkleisterung der Stärke angestrebt, die Stärke sodann getrocknet. Da die so erhaltene Stärke schon verkleistert ist, so braucht sie nur mit kaltem Wasser angerührt zu werden, um einen sonst nur durch Erhitzen der Stärke erhältlichen Kleister zu liefern. Die Quellstärke ist seit alters her bekannt, auch wenn sie keine industrielle Verwendung gefunden hatte, denn die zum Siegeln und Verschließen der Briefe von unseren Vorfahren benutzten Oblaten waren weiter nichts als Quellstärke. Interessant für die technische Entwicklung ist es, daß die von alters her durch die Herstellung von Oblaten schon gegebene Methode durch Erhitzen der nassen Stärke auf heißen Platten erst als eines der späteren Patente, u. zw. von KANTOROWICZ, *D. R. P.* 250 405 [1911], erscheint. Durch Zusatz verschiedener Chemikalien, vor allen Dingen aber solcher, die in der Kälte schon verkleisternd auf die Stärke wirken, wird eine Erleichterung der Verkleisterung angestrebt und eine für den erwünschten Verwendungszweck mehr oder weniger abgeänderte Eigenschaft erzielt.

Es seien auch hier wiederum die wichtigsten Verfahren mitgeteilt: 1895 erhielt KANTOROWICZ das *D. R. P.* 88468 zur Erzeugung von Quellstärke durch Behandlung mit Magnesiumsulfat. Dieselbe Firma hat noch eine Reihe weiterer Quellstärkepatente erhalten, von denen die wichtigsten hier angeführt seien. *D. R. P.* 157 896 und *Zus. P. D. R. P.* 158 861 [1903] durch Behandlung der Stärke in alkoholischer Lösung mit Alkali, *D. R. P.* 166 259 [1903] durch Behandlung der Stärke in Gegenwart eines Alkalisalzes mit Alkali. *D. R. P.* 224 663 [1909] beschreibt Verfahren zur Herstellung von Quellstärke durch gleichzeitiges Verkleistern und Trocknen der angesäuerten oder alkalisch gemachten Stärke auf heißen Walzen oder Platten. Die *D. R. P.* 227 430 [1909], 229 603 [1909], 250 405 [1911] behandeln alle dasselbe Verfahren, zum Teil mit Zusatz von Chemikalien oder sonstigen kleinen Abweichungen, wobei das letzte, als das einfachste, die Herstellung durch Verkleisterung und Trocknung ohne jeglichen Zusatz auf Zylindern oder Platten behandelt. Von den anderen Patentschriften seien hier noch folgende erwähnt: Dr. SUPF erzeugt Quellstärke durch Behandlung der Stärke mit Rhodansalzen, *D. R. P.* 221 797 [1908]. MAHLER & Dr. SUPF verkleistern nach dem *D. R. P.* 342 610 [1916] die Stärke in Gegenwart von Seife. Dieselbe Firma erhält Quellstärke nach dem *D. R. P.* 351 370 [1919] durch Behandeln der Stärke mit Alkali bei tiefen Temperaturen unter 0°. Im *D. R. P.* 371 409 [1918] wird dieser Firma ein Verfahren geschützt, nach welchem die Stärke in Gegenwart von stärkefällenden Stoffen mit Alkali verkleistert wird. RUNGE erhält Quellstärke durch Einwirkung der Hydroxyde der Erdalkalien auf Stärke nach *D. R. P.* 381 516 [1922]. STEIN (Prag) gibt nach *D. R. P.* 390 478 [1919] der getrockneten verkleisterten Stärke neutrale Salze zu. SCHEIDEMANTEL erhält Quellstärke durch Vernebeln eines dünnen Kleisters nach dem *D. R. P.* 401 361 [1922]. NIETZE setzt nach dem *D. R. P.* 407 789 [1920] während der Verkleisterung und Trocknung Fermente, z. B. Diastase, zu. MAHLER & Dr. SUPF erhitzen die trockene Stärke nach dem *D. R. P.* 409 958 [1923] und lassen in die heiße Stärke die kalten Lösungen der verkleisternden Chemikalien zutropfen und trocknen sodann die erhaltenen Kügelchen. Nach *D. R. P.* 432 961 [1924] von PFEIFFER und Dr. SCHWANDNER werden die Chemikalien vernebelt und wirken auf die trockene Stärke ein. Auf diese Weise wird ein Produkt erzielt, das nicht getrocknet zu werden braucht. MAHLER & Dr. SUPF, *D. R. P.* 508 160 [1921], erzeugen Quellstärke durch Vermahlen von Stärke mit trockenem Alkali, wobei sich die Quellstärke erst beim Eintragen ins Wasser bildet. HENKEL & Co. erhalten nach dem *D. R. P.* 478 538 [1925] Quellstärke durch Vermahlen von Stärke mit Alkali in Gegenwart von Alkohol.

c) Speisestärke. Die hohe Ergiebigkeit der Kartoffelstärke, die sich darin auswirkt, daß die Stärke einen sehr elastischen und zähen und dabei fadenziehenden Kleister gibt, ist für die Verwendung im Haushalt, besonders zur Herstellung von Puddings, unerwünscht. Die Hausfrau benutzt lieber eine Stärke, welche einen kurzen, brüchigen und mit dem Löffel sich leicht abstechenden Kleister liefert. Nach den neueren Erkenntnissen über das Wesen der Ergiebigkeit der Stärke war kein weiter

Schritt mehr zu tun, um diese Ergiebigkeit so weit zu beseitigen, daß die Stärke die gewünschten Eigenschaften erhält. Speisestärke ist schon im Handel zu haben. Ein Herstellungsverfahren, das auch den Geruch der Kartoffelstärke beseitigt, ist in einer Patentanmeldung der Forschungsanstalt für Stärkefabrikation niedergelegt. Feuchte Kartoffelstärke wird bei etwa 40° mit Cl_2 und sodann mit SO_2 behandelt und zuletzt gut gewaschen und getrocknet.

Analytisches. Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffel erfolgt handelsüblich nach dem *spez. Gew.* mit Hilfe der Waagen von REIMANN und PAROW, worauf schon bei der Besprechung der Fabrikation der Kartoffelstärke hingewiesen wurde. Die Bestimmung der Stärke auf chemischem Wege in einem fast reinen und hauptsächlich nur aus Stärke bestehenden Material ist nach den für Glucose üblichen Methoden, wie sie unter Dextrin Bd. **III**, 640 beschrieben sind, möglich. Auch die Verzuckerung der Stärke, Vergärung des Zuckers und Bestimmung des Alkohols ist möglich. Die Bestimmung des Stärkegehaltes geschieht auf chemischem Wege am besten so, daß man die Kartoffeln möglichst fein zerreibt, von dem Brei eine bestimmte Menge abwägt, die Stärke auswäscht und sammelt und in der verbleibenden Pülpe eine Stärkebestimmung nach der weiter unten angegebenen Methode macht. Die bisher üblichen Methoden zeigen zwar bei der Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln, die, auf Trockensubstanz berechnet, etwa 80% Stärke enthält, keine allzu großen Fehler, jedoch versagen diese Methoden bei der Bestimmung der Stärke in der Pülpe. Zu erwähnen sind die Methode von MAERCKER-DELBRÜCK (PAROW, Handb. der Stärke-Fabr.), welche mit Diastase arbeitet, und die Methode nach LINTNER (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **14**, 205; *Ztschr. ges. Brauw.* **30**, 109), der die Stärke durch Verzuckerung mit Salzsäure in Glucose überführt und letztere bestimmt, sowie die von EWERS (Ztschr off. Ch. **11**, 907), welcher mit verdünnter Salzsäure arbeitet und die erhaltene Lösung polarisiert. Von den Kartoffeln wird meistens auch noch der Schmutzgehalt dadurch bestimmt, daß man ein gewogenes Quantum Kartoffeln wäscht, bürstet und trocknet und zurückwägt. Für die Kontrolle der Fabrikation ist es wichtig, die auftretenden Verluste im Abwasser und in der Pülpe zu kennen. Das Abwasser soll im Kubikmeter nicht mehr als 100–120 *g* Stärke enthalten. Der Stärkegehalt wird nach SPROCKHOFF (*Ztschr. Spiritusind.* **1929**, 124) mit Hilfe der von SPROCKHOFF eingeführten Überlaufzentrifuge bestimmt.

Die Bestimmung der auswaschbaren Stärke in der Pülpe erfolgt am zweckmäßigsten so, daß man von der Pülpe eine Trockensubstanzbestimmung macht und sodann von derselben Pülpe 100 *g* in einem von SPROCKHOFF zusammengestellten Apparat auswäscht (Beschreibung des Apparates *Ztschr. Spiritusind.* **1929**, 124). Das Waschwasser gibt man in die genannte Zentrifuge. Die auswaschbare Stärke wird in Prozenten der Pülpetrockensubstanz angegeben. Gut zerkleinerte Pülpe von höchstens 40% gebundener Stärke darf etwa 3–5% auswaschbare Stärke enthalten, schlecht zerkleinerte Pülpe von etwa 60% gebundener Stärke höchstens 2–3%. Die Untersuchung der gebundenen Stärke in der Pülpe erfolgt in Deutschland jetzt nach einer vom Verfasser ausgearbeiteten Methode, da es sich gezeigt hat, daß die anderen Methoden ungenaue Resultate gaben. Die Methode (*Ztschr. angew. Chem.* **1924**, 206) beruht darauf, daß die Pülpe mit Seesand so lange zerrieben wird, bis alle Zellen zerrissen sind; nunmehr läßt man Diastase einwirken und kann in der Lösung eventuell nach Inversion den Zuckergehalt nach den üblichen Methoden bestimmen oder mit Hilfe des Interferometers auf optischem Wege messen (*Ztschr. Spiritusind.* **1929**, 215–238).

Die Untersuchung der Stärke erstreckt sich auf folgende Punkte: Wasserbestimmung erfolgt nach einer vereinbarten Methode derart, daß etwa 5–10 *g* Stärke erst 1 h auf 50° erwärmt werden (um eine Verkleisterung zu vermeiden) und dann 3 h auf 120°. Die Bestimmung des Säuregrades erfolgt, indem man 25 *g* Stärke mit etwa 100 cm^3 neutralisiertem (Phenolphthalein!) destilliertem Wasser aufrührt, etwa 20 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung zusetzt und mit $^n/_{10}$-*NaOH* titriert. Die schwache Rosafärbung soll unter Rühren 1′ bestehen bleiben. Der erhaltene Wert wird für 100 *g* Mehl und *n*-Natronlauge umgerechnet. Diese Säurebestimmung ist noch allgemein handelsüblich, sagt jedoch über den wirklichen Säuregrad des Mehles wenig aus; daher wird heute vielfach die Bestimmung der p_H des Mehles herangezogen. Mit genügender Genauigkeit erfolgt die Messung nach der Tüpfelmethode. Man gibt in eine Vertiefung der Tüpfelplatte eine kleine Messerspitze Mehl, einen Tropfen destillierten Wassers und einen Tropfen des entsprechenden Indicators und kann sodann mit Hilfe der üblichen Tabellen die p_H-Zahl ablesen. Die Bestimmung der Stippen erfolgt, indem man auf die auf einer Glasplatte ausgebreitete Stärke eine zweite blasenfreie Glasplatte (z. B. abgewaschene photographische Platte), auf der man mit dem Diamanten ein Quadrat von 5 *cm* Seitenlänge eingeritzt hat, auflegt. Man zählt die in dem Quadrat mit bloßem Auge feststellbaren Stippen, mischt das Mehl gut durch, zählt wieder und wiederholt diese Zählung mehrere Male. Die Stippenzahl wird auf 1 dm^2 Fläche berechnet. Die Bestimmung der Ergiebigkeit erfolgt in Deutschland nach einer vom Verfasser ausgearbeiteten Methode (*Chem.-Ztg.* **1927**, 1001). Unter Ergiebigkeit muß man bei der Stärke, als einem hydrophilen Kolloid, die Fähigkeit der Wasserbindung annehmen. Diejenige Stärke ist am ergiebigsten, von der die geringste Menge die größte Menge Wasser zu binden vermag, oder, anders ausgedrückt, deren Kleister bei gleicher Menge Substanz die größte Zähflüssigkeit zeigt. Es ist daher zur Messung der Ergiebigkeit die Messung der Viscosität erforderlich. Nähere Angaben: Appretur-Ztg. **1930**, 115, *Ztschr. f. Spiritusind.* **1930**, 14, 56. 1,5 *g* Stärke wird mit 248,5 *g* H_2O unter ständigem Rühren verkleistert und noch 2,5′ im Sieden erhalten. Man kühlt auf 20° ab, füllt das verdampfte Wasser auf und bestimmt in einem beliebigen Viscosimeter die Zähigkeit, die mit der von Normalmehl verglichen wird.

Die Stärke soll außerdem frei von Chlor sein. Stärke darf beim Befeuchten mit verdünnter Jodkaliumlösung sich nicht bläuen oder braun färben.

Nach den Normen soll Kartoffelstärke folgende Eigenschaften haben:

	Hochfein:	Superior:	Prima:
Glanz	hochglänzend	glänzend	glänzend
Farbe und Aussehen	rein weiß, auch in der Durchsicht	rein weiß, auch in der Durchsicht	weiß
Stippen auf 1 dm^2	nicht über 30	50	150
Säureverbrauch für 100 g Mehl cm^3 n-Natronlauge (Phenolphthalein)	nicht über 0,75	1,0	1,5

Der Wassergehalt soll handelsüblich bei trockenem Mehl 20%, bei feuchter Stärke 50% betragen. Über die Ergiebigkeit bestehen keine Vorschriften, da die Ergiebigkeit in den einzelnen Jahren infolge von Witterungs- und Bodeneinflüssen schwankt. Die einzelnen Stärkearten erkennt man am besten mikroskopisch. Die analytischen Daten zur Unterscheidung der Stärkearten nach der Zusammensetzung sind nicht ausgeprägt genug. Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung einzelner Handelsstärken, bezogen auf wasserfreie Substanz, wieder:

	Stärke	Eiweiß	Fett, Faser u. s. w.	Asche
Kartoffelstärke (MAERCKER)	98,98%	0,28%	0,34%	0,40%
Weizenstärke (MAERCKER)	97,65%	0,38%	1,69%	0,28%
Maisstärke (SAARE)	98,85%	0,65%	0,20%	0,30%
Reisstärke (TOTH)	97,30%	1,58%	0,50%	0,62%

Wirtschaftliches. Als Hauptproduktionsländer für Stärke kommen in Betracht: Amerika, Belgien, Deutschland, England, Holland, Österreich, Ungarn, Rußland, Italien; Amerika und Deutschland stehen mit einer Gesamtproduktion von etwa je 30 000 t Maisstärke bzw. Kartoffel-, Weizen- und Maisstärke unter den stärkeerzeugenden Ländern an erster Stelle. Nach amtlichen Erhebungen wurden in dem Berichtsjahre 1910/11 570 t feuchte, 1737 t trockene und 36 t Schlammstärke erzeugt.

1914/15 . . . . . 67 920 t	1919/20 . . . . . 31 838 t	1925/26 . . . . . 97 500 t
1915/16 . . . . . 99 263 „	1921/22 . . . . . 29 000 „	1926/27 . . . . . 35 000 „
1916/17 . . . . . 33 366 „	1922/23 . . . . . 92 500 „	1927/28 . . . . . 10 400 „
1917/18 . . . . . 76 131 „	1923/24 . . . . . 25 000 „	1928/29 . . . . . 12 000 „
1918/19 . . . . . 45 345 „	1924/25 . . . . . 80 000 „	1929/30 . . . . . 10 000 „

Der Außenhandel mit Kartoffelstärke betrug in den letzten Jahren:

Einfuhr	1927	26 085 t	1928	3329 t	1929	1496 t
Ausfuhr	1927	1 679 „	1928	2584 „	1929	2886 „

Die Preise betrugen 1910: RM. 20,80, 1911: RM. 24,10, 1912: RM. 30,10.

1925	RM. 36,00	(27,75–38,50)	1928	RM. 42,00	(33,00–46,50)
1926	„ 32,20	(26,00–42,00)	1929	„ 33,90	(31,00–35,50)
1927	„ 47,00	(38,00–50,50)	1930 etwa	„ 25,00	(23,25–33,00)

Die Zahlen sind dem Kalender für die landwirtschaftlichen Gewerbe, die Preise den Marktberichten der DEUTSCHEN STÄRKE-VERKAUFSGENOSSENSCHAFT entnommen.

Ein- und Ausfuhr von Mais-, Weizen- und anderen Stärken in t:

	1913	1927	1928	1929	1930
Einfuhr	1591	998	947	1176	673
Ausfuhr	1571	4259	2642	286	280

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, ist in den letzten Jahren im Vergleich zur Vorkriegszeit die Ausfuhr von Maisstärke bedeutend gestiegen, was auf die Errichtung der Maizena-Fabrik in Barby a. d. E. zurückzuführen ist.

Ein- und Ausfuhr von Reisstärke in t:

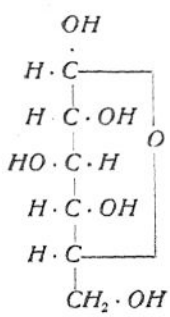
	1913	1927	1928	1929	1930
Einfuhr	329	748	771	491	569
Ausfuhr	4522	2698	2771	2612	3143

Ein- und Ausfuhr von Arrowroot, Sago und Sagomehl, Manioka, Sagoersatzstoffen, Tapioka in t:

	1913	1927	1928	1929	1930
Einfuhr	4665	7054	5691	4188	3593
Ausfuhr	271	139	92	150	129

Literatur: *Ztschr. Spiritusind.*, Berlin, bringt fortlaufend Arbeiten aus dem Gebiete der Stärkefabrikation. – SAARE, Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1897. – PAROW, Lehrbuch der Stärkefabrikation. Berlin 1928. – REHWALD, Die Stärkefabrikation. Wien-Leipzig 1911. – J. SCHMIDT, Stärkefabrikation. Leipzig 1909. – R. P. WALTON, A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York 1928. Enthält eine vorzügliche Zusammenstellung aller Arbeiten und sonstiger Veröffentlichungen über Dextrin und Stärke. – EYNON AND LANE, Starch, Its Chemistry, Technologie and Uses. Cambridge 1928. – SAMEC, Kolloidchemie der Stärke. Dresden und Leipzig 1927. – H. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide. 3. Aufl. mit der neuesten Literatur. Berlin 1931. *O. Wolff.*

Stärkezucker (Traubenzucker, Kartoffelzucker, Glucose) entsteht bei der Hydrolyse der Stärke mit Säuren. Der wesentliche Bestandteil dieses technischen Produktes ist d-Glucose (Dextrose). Neben der Glucose kommen im Stärkezuckersirup noch Dextrine und Maltose vor. Im festen Stärkezucker sind Dextrine nur in geringer Menge vorhanden, dagegen tritt hier ein Kondensationsprodukt (Reversionsprodukt) der Glucose von bitterem Geschmack auf. Dieser Zucker wurde lange Zeit mit der von EMIL FISCHER dargestellten Isomaltose für identisch gehalten. In Wirklichkeit kommt im technischen Stärkezucker Isomaltose nicht vor. Wahrscheinlich ist, daß dieser bitter schmeckende Stoff, wenigstens zum Teil, aus Gentiobiose besteht. Der Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ (Formel nebenstehend) schmilzt bei 146° und krystallisiert in feinen Nadeln wasserfrei aus Alkohol und konzentrierten wässerigen Lösungen bei einer Temperatur von etwa 30—35°, bei gewöhnlicher Temperatur in Täfelchen mit 1 *Mol.* H_2O. Reiner Traubenzucker hat nur etwa $^2/_3$ der Süßkraft des Rohrzuckers, wird aber leichter als dieser verdaut.



In der Natur kommt die Glucose, zusammen mit der d-Fructose, in süßen Früchten, im Holz, der Wurzel und der Rinde vieler Laubbäume, im Blatt und in der Rebe des Weines, in Ähren der Getreidearten, im Zuckerrohr u. s. w. vor. Frischer Most enthält 18—30% Glucose. Im normalen Harn ist Glucose nur in ganz geringer Menge bis höchstens 0,01%, im diabetischen bis zu 10% enthalten. Die Glucose entsteht in der Pflanze als erstes nachweisbares Assimilationsprodukt aus Kohlensäure und Wasser, andererseits wird sie in den Pflanzen aus den als Reserven abgelagerten Kohlenhydraten durch Fermente wieder rückgebildet. So enthalten kaltgewordene Kartoffeln, bei denen die Atmung hinter der Fermenttätigkeit zurückgeblieben ist, oft mehrere Prozent Glucose. Auch Cellulose gibt bei der Hydrolyse als Endprodukt Traubenzucker (Bd. **III**, 150).

Rohrzucker besteht aus einer Verbindung gleicher Teile d-Glucose und d-Fructose. Aus Rohrzucker läßt sich die Glucose bequem rein darstellen.

Nach der Vorschrift von SOXHLET (*Journ. prakt. Chem.* [2] **21**, 244) trägt man in ein 45° warmes Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure (12 *l* Alkohol von 90% und 480 cm^3 Salzsäure) 4 *kg* gepulverten Rohrzucker unter Umrühren ein, läßt nach 2^h erkalten, gibt einige Kryställchen Glucose hinzu und läßt einige Tage krystallisieren. Die Glucose wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, und etwa in der Hälfte ihres Gewichtes an heißem Wasser gelöst, mit der doppelten Menge Alkohol versetzt und unter Zugabe eines Glucosekrystalles zur Krystallisation gebracht.

Identifiziert wird der Traubenzucker durch das bei 210° schmelzende Phenylglucosazon (E. FISCHER, *B.* **17**, 580).

Darstellung. Die technische Herstellung des Stärkezuckers erfolgt ausschließlich durch Hydrolyse der Stärke mittels Säuren.

Schon 1781 wollen FOURCROY und PARMENTIER die Bildung eines süßschmeckenden Stoffes bei der Einwirkung von Säure auf Stärke beobachtet haben, jedoch haben sie selbst über diesen Versuch nichts weiteres berichtet und ihm anscheinend keinen großen Wert beigelegt. Als Erfinder des Stärkezuckers muß vielmehr KONSTANTIN KIRCHHOFF gelten. Im Jahre 1811 unternahm KIRCHHOFF Versuche, um aus Stärke einen Ersatz für Gummi arabicum, also Dextrin, herzustellen. Dabei ging die Hydrolyse zu weit, und es entstand der für die damalige Zeit der Kontinentalsperre so wichtige Traubenzucker, was von KIRCHHOFF auch sofort erkannt wurde. Er selbst hat in einem Bericht vom 5. Februar 1812 an die Petersburger Akademie eine genaue Beschreibung seiner Arbeitsweise gegeben. Im wesentlichen ist diese Arbeitsweise auch heute noch dieselbe geblieben, wenn auch der technische Apparat verbessert wurde. Die Beschreibung von KIRCHHOFF war so genau, daß seine Arbeitsweise überall nachgeprüft und ausgeführt werden konnte. Schon im Jahre 1812 wurde in Tiefurt b. Weimar durch Dekret des Herzogs KARL AUGUST eine Stärkezuckerfabrik gegegründet, deren Direktor der Jenaer Professor der Chemie JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER war. Mit dem Fall NAPOLEONS und der Kontinentalsperre war diese Fabrik nicht mehr existenzfähig und ging ein. Erst bedeutend später, Ende der Zwanziger- und Anfang der Dreißigerjahre des vorigen Jahrhunderts entstand in Neuwied im Rheinland eine von FRIEDRICH WAHL gegründete Stärkezuckerfabrik. Der Stärkezucker, der damals viel zur Weinzuckerung, besonders in sonnenarmen Jahren, benutzt wurde. war unter dem bezeichnenden Namen „Neuwieder Sonne" bekannt. WAHL gründete an anderen Orten noch mehrere Fabriken, von denen die eine in Küstrin noch z. Z. als NORDDEUTSCHE KARTOFFELMEHLFABRIK, Küstrin, besteht. Auch an anderen Stellen wurden Stärkezuckerfabriken errichtet, von denen heute noch eine ganze Reihe existiert.

Nach den Angaben von KIRCHHOFF trägt man in 400 Tl. heißen Wassers, die mit 1 Tl. Schwefelsäure versetzt sind, 100 Tl. Stärke ein und erhält die Masse im Sieden. Die Verzuckerung erforderte damals 36 h; es wurde sodann mit Kreide neutralisiert, Holzkohlepulver zur Entfärbung zugegeben, durch Beutel filtriert und die dünne Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. KIRCHHOFF erhielt von 100 Tl. Stärke 90 Tl. festen Zucker oder 120 Tl. Sirup. Lange Zeit arbeitete man noch in offenen Gefäßen und ging erst nach und nach zur Verzuckerung der Stärke in zunächst hölzernen, dann kupfernen, geschlossenen Apparaten über. Besonders mit letzteren konnte die Arbeitszeit wesentlich abgekürzt werden, da ein bedeutend höherer Druck in den Konvertoren angewandt werden konnte. Auch die Eindampfung geschah früher in offenen Pfannen, und erst die Einführung der Vakuumapparate zum Verdampfen der Säfte gestattete es, ein bedeutend reineres und weißeres Produkt herzustellen und auch rationeller zu fabrizieren. Die von KIRCHHOFF zur Verzuckerung benutzte Schwefelsäure ist in Amerika gänzlich und in Deutschland zum größten Teil durch Salzsäure ersetzt, da die Salzsäure die stärkste hydrolytische Wirkung hat, wie ROLFE und DEFREN (*Journ. Amer. chem. Soc.* **1896**, 859) nachgewiesen haben. Setzt man die hydrolytische Kraft der Salzsäure gleich 100, so hat Schwefelsäure nur 50,35, Oxalsäure 20,42, schweflige Säure 4,82 und Essigsäure 0,8% der Wirkung. ROLFE und DEFREN stellten außerdem fest, daß die hydrolytische Wirkung sowohl mit der Säurekonzentration als auch mit dem Dampfdruck steigt. Es ist daher zweckmäßig, bei der Fabrikation lieber eine etwas geringere Säuremenge, dafür aber einen höheren Druck anzuwenden. Die amerikanischen Fabriken arbeiten im allgemeinen mit einem ziemlich hohen Druck und erreichen dadurch eine sehr schnelle Konvertorarbeit.

Als Rohmaterial zur Herstellung von Stärkezucker dient in Deutschland und den angrenzenden Ländern fast ausschließlich Kartoffelstärke, in Amerika dagegen Maisstärke. Die Stärke soll schon möglichst rein zur Verarbeitung in die Sirupfabrik gelangen. Ist die Stärkezuckerfabrik mit einer Stärkefabrik verbunden, so wird zweckmäßig die feuchte Stärke, nachdem sie gründlich von allen Verunreinigungen, vor allen Dingen Fruchtwasser, Eiweißstoffen und Faserteilen befreit ist, herübergepumpt. Ist dagegen die Stärkezuckerfabrik auf den Bezug des Rohmaterials angewiesen, so erfolgt zweckmäßig eine nochmalige gründliche Reinigung. Feuchte Stärke wird nach den bei der Stärkefabrikation beschriebenen Methoden gereinigt, nicht ganz erstklassige trockene Ware wird zweckmäßig eingeweicht und gewisse Zeit feucht gelagert, damit sich die Verunreinigungen, die durch getrocknetes Eiweiß mit den Stärkekörnern verklebt sind, lösen können, und dann die Ware wie feuchte Stärke gereinigt.

Die an dieser Stelle aufgewendete Arbeit und die Kosten machen sich bei der späteren Knochenkohlefiltration und durch die Erzielung eines besseren Produktes bezahlt. Ein reines Rohmaterial ist Vorbedingung für die Fabrikation eines guten Stärkezuckers. Beim technischen Stärkezucker haben wir 3 ganz verschiedene Sorten zu unterscheiden:

1. Stärkezuckersirup, kurz Sirup genannt; 2. festen Stärkezucker und 3. krystallisierten Stärkezucker, oder technisch reine Glucose.

1. Sirup. Zur Herstellung von Sirup wird die Stärke zu einer Milch von etwa 20—22° *Bé* angerührt und in besonderen Quirlbottichen, die sich über dem Konvertor befinden, abgemessen und mit Salzsäure unter Druck im Konvertor erhitzt.

Der Konvertor besteht aus einem kupfernen zylindrischen Gefäß mit gewölbtem Boden und Deckel von etwa 12 *mm* bis 15 *mm* Wandstärke. Der Apparat muß einen Druck bis 3 *Atm.* aushalten. Er wird meistens in der Größe von 10 000—15 000 *l* Inhalt gebaut. Auf dem Deckel befindet sich ein Manometer, ein Hahn zum Einlassen der Stärkemilch, ein Sicherheitsventil, ein Abblasehahn und ein Mannloch. Der Dampf wird durch eine Schlange, die mit Löchern versehen ist, damit der eintretende Dampf eine starke Rührung des Inhalts bewirkt, eingelassen. Das Dampfventil befindet sich in der Nähe des oberen Deckels des Konvertors, damit der bedienende Mann alle Ventile und

Hähne bequem erreichen kann. Am Boden des Gefäßes befindet sich der Ablaßhahn. Außerdem ist an dem Apparat noch ein Probehahn angebracht, der es gestattet, etwa aus der Mitte eine Probe zur Kontrolle der Verzuckerung zu entnehmen. Abb. 286 zeigt einen Konvertor von W. H. UHLAND, G. M. B. H., Leipzig.

Zu Beginn der Arbeit wird in den Apparat so viel Wasser eingelassen, bis die Dampfschlange damit bedeckt ist. Man gibt sodann die Salzsäure zu, von der auf 10 *t* Stärke etwa 25 *kg* (20 *Bé* = 32 %) genommen werden. Zweckmäßig ist es, nicht alle Salzsäure in das Wasser zu geben, sondern etwa nur die Hälfte und den Rest der Säure der Stärkemilch zuzumischen. Man bringt das Wasser zum Sieden und läßt langsam die Stärkemilch einlaufen. Der Zulauf muß so geregelt werden, daß die Masse im Konvertor ständig im Sieden bleibt, was am gleichmäßigen Austritt des Dampfes aus dem am Deckel befindlichen Abblasehahn beobachtet werden kann. Ist die ganze Masse eingebracht und der Konvertor bis etwa zu $^3/_4$ seines Inhaltes gefüllt, so wird der Apparat vollständig geschlossen, und man läßt den Druck bis auf etwa 1—3 *Atm.* steigen. Ist der Druck erreicht, so öffnet man den Abblasehahn nur etwas, wodurch einmal die Masse leichter in genügender Wallung verbleibt und zweitens die in der Kartoffelstärke enthaltenen ätherischen Öle, die einen Geruch nach Gurken haben, entweichen können. Nach kurzer Einwirkungsdauer wird aus dem Probehahn eine kleine Probe entnommen und mit Hilfe der Jodreaktion der Abbau bzw. der Glucosegehalt des Saftes empirisch bestimmt. Durch Kontrolle des Glucosegehaltes im Laboratorium kann man feststellen, welche Farbe der Saft mit Jodlösung bei einem gewünschten Glucosegehalt haben soll. Ist der gewünschte Verzuckerungsgrad erreicht, so wird der Dampf abgestellt und der Inhalt des Konvertors durch den Entleerungshahn in hölzerne Bottiche, die meistens neben dem Konvertor aufgestellt sind, durch den noch im Konvertor befindlichen Druck herübergedrückt. Die Neutralisation erfolgt in Bottichen, die zweckmäßig aus Holz und mit einem Rührwerk versehen sind. Sie sollen so eingerichtet sein, daß einer, manchmal auch zwei, den Inhalt des Konvertors aufnehmen können und dabei noch ein genügender Steigraum für den sich bei der Neutralisation entwickelnden Schaum bleibt. Wurde der Sirup mit Salzsäure hergestellt, so wird mit calcinierter Soda, die im Wasser aufgelöst ist, neutralisiert. Hierbei ist es wichtig, zur Auflösung der Soda nicht zu wenig Wasser zu nehmen, da eine *konz.* Sodalösung beim Zutropfen in den heißen Sirupdünnsaft Anlaß zur Gelbfärbung geben kann. Wurde der Sirup mit Schwefelsäure hergestellt, so wird mit kohlensaurem Kalk, am besten reiner eisenfreier Schlämmkreide oder feingemahlenem Marmormehl, abgestumpft. Bei der Neutralisation ist ferner auf das genaue Einhalten eines optimalen Säuregrades zu achten. Der Säuregrad muß so gewählt werden, daß die in den Stärken vorhandenen Eiweißstoffe ausgeflockt werden. Es muß also der isoelektrische Punkt der Eiweißstoffe getroffen werden. Die Abscheidung der Eiweißstoffe an dieser Stelle ist von besonderer Wichtigkeit, da die Eiweißstoffe befähigt sind, nicht unbeträchtliche Mengen von Gips in Lösung zu halten, der sich erst später wieder beim fertigen Sirup als Trübung unangenehm bemerkbar macht. Ist die Neutralisation beendet, so wird der Saft von den mechanischen Verunreinigungen durch Filtration in Filterpressen befreit. Zweckmäßig ist es, die Filterpressen eine Etage tiefer als die Neutralisationsbottiche aufzustellen und die Filtration durch eigenen Druck des Saftes vor sich gehen zu lassen. Das vorhandene Gefälle von 2—3 *m* reicht bei weitem aus, um den Dünnsaft zu filtrieren. Nicht zu empfehlen ist es, den Saft in die Pressen mit Hilfe von Pumpen oder Montejus zu drücken, da hierdurch die Filtration (infolge des Verstopfens der Poren in den Tüchern durch hineingedrückten Schlamm) viel schwerer von statten geht und das

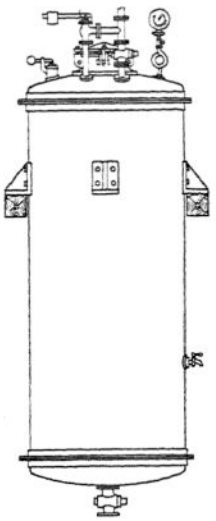


Abb. 286. Stärkekonvertor von W. H. UHLAND, G.M.B.H., Leipzig.

Platzen von Tüchern und Trüblaufen der Pressen zu befürchten ist. Der von den Pressen ablaufende Saft soll höchstens hellgelb gefärbt und absolut blank sein. Er wird mit Hilfe von Pumpen in hochgelegene Behälter befördert, von wo er den Knochenkohlefiltern zuläuft. Die Knochenkohlefilter, die ähnlich wie die Spiritusfilter (Bd. **I**, 727, Abb. 232) gebaut sind, bestehen aus 8–10 *m* hohen zylindrischen Behältern von etwa 60–80 *cm* Durchmesser. In amerikanischen Fabriken sind diese Filter in noch bedeutend größeren Ausmaßen in Benutzung. Je nach der Größe der Fabrik sind 10–20 dieser Filter in einer Reihe angeordnet. Am Boden der Filter befindet sich ein Rohr, das außerhalb des Filters bis zu seiner Höhe wieder aufsteigt. Am oberen Ende sind alle Filter mit einer Batterie von Röhren und Hähnen untereinander verbunden, die es gestatten, die Filter entweder mit Wasser, Dünnsaft, Dicksaft, Dampf u. s. w. zu beschicken und sie einzeln oder hintereinander geschaltet zu benutzen. Die Filter werden mit einer nicht zu groben, am zweckmäßigsten linsengroßen Knochenkohle durch die oben befindlichen Deckel beschickt. Die Knochenkohle muß vor der Benutzung gründlich präpariert werden. Über die Zusammensetzung der Knochenkohle s. Bd. **VI**, 625.

Nach dem Gebrauch und häufigerer Regenerierung in der Sirupfabrik ergeben sich für die Zusammensetzung der Knochenkohle, auf wasserfreie Kohle bezogen, folgende Zahlen:

Kohlenstoff 5,9–12,0%, $Ca[Mg]_3(PO_4)_2$ 58,0–84,0%, $CaCO_3$ 4,5–3,0%, $CaSO_4$ 0,2–0,1%, Sand 0,8–0,9%, KJELDAHL-Stickstoff, Eisenoxyd Spuren.

Die zur Verwendung kommende Kohle soll frei von Eisen (meistens Schwefeleisen), von Gips und von übergroßen Mengen kohlensaurem Kalk sein. Bei der Regeneration wird der Gips zu Schwefelcalcium reduziert, welches ungünstig auf die Säfte einwirkt. Die gebrauchte Knochenkohle wird in den Filtern so lange mit Wasser abgesüßt, bis die Konzentration des Wassers nur noch etwa $^1/_2{}^0$ *Be* anzeigt, sodann wird das Wasser durch den am unteren Ende des Filters befindlichen Hahn abgelassen und die Kohle durch das gleichfalls am unteren Ende befindliche Mannloch entfernt. Die Knochenkohle gelangt in Bottiche, wo sie mit Wasser aufgekocht wird, das Wasser wird abgelassen, neues Wasser und Salzsäure zugegeben und die Kohle nochmals mit Dampf aufgekocht. Das saure Wasser wird gleichfalls abgelassen und die Kohle in besonderen Waschmaschinen gewaschen. Ein gründliches Auswaschen der letzten Säurereste aus der Kohle ist unbedingt erforderlich, da beim späteren Glühen die Säure das unlösliche Tricalciumphosphat in lösliches Mono- und Dicalciumphosphat überführen kann, welche sich leicht im Saft lösen und zu einer späteren Trübung des Sirups Anlaß geben können. Sie wird sodann in eiserne, verschließbare Gefäße gefüllt und dort mit Hilfe von Dampf das überschüssige Wasser ausgeblasen. Von diesen Gefäßen fällt die Kohle zweckmäßig auf eine schräge Darre, die mit Abgasen des Glühofens geheizt ist, trocknet hier vor und rutscht langsam bis zu den Öffnungen der Glührohre, die sich am unteren Ende der Darre befinden. Die Glührohre befinden sich in einem Ofen und werden in der Mitte ihrer Länge durch eine besondere Feuerung bis zur Kirschrotglut, etwa 400–450°, geheizt. Das untere Ende der Glührohre ist durch einen beweglichen Schieber verschlossen, ragt etwa bis zu 1 *m* Länge aus dem Ofen heraus und dient als Kühlzone. Der Verschluß am unteren Ende der Rohre wird mit Hilfe einer durch Riemen oder Wasser (Wassersäulenmaschine) angetriebenen Maschine periodisch geöffnet, so daß jedesmal eine kleine Menge Kohle in einen darunter befindlichen Behälter fallen kann, wobei oben frische ungeglühte Kohle nachrutscht (vgl. Bd. **VI**, 624, Abb. 215).

Der von den Knochenkohlefiltern durch das kommunizierende Rohr ablaufende Dünnsaft wird in einer Rinne gesammelt, von wo er in besondere Behälter läuft. Aus diesen Behältern wird er in die Verdampfapparate eingezogen. Zum Eindampfen des Saftes werden heute ausschließlich Vakuumapparate benutzt, wie sie in der Zuckerindustrie üblich sind und in Bd. **I**, 23ff. beschrieben sind. Um Dampf zu sparen, sind zur Eindampfung des Dünnsaftes zweistufige Verdampfer zu empfehlen. Nach Erfahrungen des Verfassers haben sich hier besonders die Verdampfer mit außenliegendem Umlaufkörper nach BLOCK, Bd. **I**, 23, Abb. 41, bewährt. Der Dünnsaft wird in diesen Apparaten bei der Arbeit mit Salzsäure meistens auf 28° *Bé*, bei der Arbeit mit Schwefelsäure auf 33–35° *Bé* eingedickt. Hierbei scheiden sich noch einige Verunreinigungen, vor allen Dingen aber Salze, wie Tricalciumphosphat und Gips, aus. Der von der Verdampfstation kommende Saft wird daher zweckmäßig nochmals in Filterpressen filtriert. Auch hier ist die Filtration unter eigenem Druck zu empfehlen. Infolge der größeren Zähigkeit des vorgedickten, jetzt Dicksaft genannten Saftes ist es erforderlich, das Gefälle vom Sammelgefäß bis zur Presse auf etwa 5–9 *m* zu halten. Auch ist es zweckmäßig, in die Falleitung einen Schnellstromvorwärmer, der mit Abdampf geheizt wird, einzuschalten, damit der Saft

an den Pressen auf einer Temperatur von etwa 80—85° gehalten werden kann. Der auf den Filterpressen filtrierte Dicksaft wird nun zum zweitenmal über Knochenkohle gegeben. Im allgemeinen arbeitet man in Sirupfabriken so, daß der Dicksaft über frisch regenerierte Knochenkohle geht und der Dünnsaft auf die schon für Dicksaft gebrauchten Filter gegeben wird. Der Dicksaft soll von der Knochenkohle absolut wasserhell und blank ablaufen. Er wird in besonderen Kästen gesammelt, von wo er in den Fertigverdampfer, der genau so konstruiert ist wie der Vorverdampfer, aber nur als Einkörperapparat ausgeübt ist, eingezogen wird. Hier wird er bis zur gewünschten Konzentration, deren Kontrolle mit Hilfe von Spindeln oder noch besser mit Hilfe des Betriebsrefraktometers von ZEISS, wie es in der Zuckerindustrie üblich ist, ausgeübt wird. Um Gärungen der Säfte während des Betriebes zu vermeiden, ist es zweckmäßig, kontinuierlich zu arbeiten und die Temperatur der Säfte möglichst hoch zu halten. Daher ist für eine genügende Isolierung der Behälter, Rohrleitungen und Knochenkohlenfilter zu sorgen. Trotzdem setzt man den Säften meistens noch eine geringe Menge einer dünnen Lösung von schwefliger Säure zu; denn die in Sirupfabriken gefürchtete Buttersäuregärung erfolgt auch noch bei höheren Temperaturen. Auch dem fertigen Sirup wird im Fertigvakuum meistens noch eine geringe Menge schwefliger Säure zugesetzt, um ein Nachgilben der Ware beim längeren Lagern zu verhindern. Um ein Klebrigwerden der mit dem Sirup hergestellten Zuckerwaren und ein Gelbwerden des Sirups bei Erhitzen zu vermeiden, ist der Säuregrad des fertigen Sirups genau zu kontrollieren.

Außer der beschriebenen Arbeit mit Knochenkohle wird neuerdings häufig die Arbeit mit Aktivkohlen angewendet. Es sind dies in der Hauptsache Carboraffin, Norit und Eponit. Die Arbeit mit diesen Kohlen ist wesentlich einfacher als mit Knochenkohle; auch kann die Fabrikation schneller vor sich gehen. Während von der Knochenkohle etwa 30—60%, meistens aber 50—60% vom Gewicht des Fertigfabrikats gebraucht werden und der Verbrauch an Knochenkohle etwa 0,5 bis 1,0% vom Fertigfabrikat beträgt, so wird bei Anwendung dieser Aktivkohlen nur 0,3—1,0% vom Gewicht des Fertigfabrikats benutzt und verbraucht. Eine Regeneration dieser Kohlen ist in der Sirupfabrikation nicht angebracht. Diese Kohlen werden entweder den Säften im Vakuumapparat oder in besonderen Bottichen zugemischt und, nachdem sie ihre entfärbende Wirkung ausgeübt haben, in Filterpressen entfernt, oder man arbeitet mit diesen Kohlen im Schichtenverfahren, indem man sie auf Beutel, z. B. in den SCHEIBLER-Filtern, wie sie in der Zuckerindustrie üblich sind, niederschlägt und genau wie bei der Knochenkohlefiltration erst den Dicksaft und dann den Dünnsaft durch diese Filter filtriert. TÄGENER hat in der *Ztschr. Spiritusind.* **1930**, 155, die Arbeitsweise mit Aktivkohlen genau beschrieben. Bei der Arbeit mit Aktivkohlen ist aber auf die Reinheit des Rohmaterials noch größeres Gewicht zu legen als bei der Arbeit mit Knochenkohle, da die große Oberfläche der Knochenkohle adsorbierend auf manche Verunreinigungen der Säfte wirkt. Außerdem ist eine genaue chemische Kontrolle, besonders bezüglich des Säuregrades der Säfte, unbedingt erforderlich. Die meisten bis jetzt bestehenden Sirupfabriken haben die Arbeit mit Knochenkohle infolge der größeren Sicherheit, die diese Arbeit bietet, noch nicht aufgegeben und haben die aktiven Kohlen höchstens als Unterstützung ihrer Knochenkohlestation herangezogen. Es ist jedoch anzunehmen, daß mit der weiteren gründlichen Beschäftigung mit den Aktivkohlen diese immer mehr Eingang in die Sirupindustrie finden dürften.

2. Stärkezucker wird prinzipiell genau so erzeugt wie Sirup. Der einzige Unterschied besteht darin, daß der Saft längere Zeit im Konvertor bleibt. Während man bei Sirup den Glucosegehalt der fertigen Ware auf etwa 32—40% einstellt, beträgt er bei Stärkezucker 65—70%. Es ist daher bei der Probenahme am Konvertor die Jodprobe nicht mehr brauchbar; sie wird durch die Alkoholprobe er-

setzt. Man gibt in ein Reagensglas etwas Alkohol von 96° und läßt einige Tropfen des zu prüfenden Dünnsaftes einfallen. Sobald der einfallende Tropfen keine Trübung mehr erzeugt, ist die Verzuckerung beendet. Der weitere Verlauf erfolgt bis zur endgültigen Eindickung genau, wie unter Sirup beschrieben. Der fertig eingedickte Zucker wird in Kästen abgelassen und ihm dort eine geringe Menge fein geraspelten erstarrten Zuckers zur Anregung der Krystallisation beigemischt. Hierbei wird die Zuckermasse entweder von Hand mit Hilfe von Krücken oder mit Hilfe eines mechanischen Rührwerkes so lange gerührt, bis die ganze Masse milchig getrübt und verhältnismäßig schwerflüssig geworden ist. Handelsüblich werden 2 Sorten von Stärkezucker unterschieden: Kistenzucker und Raspelzucker. Soll Kistenzucker geliefert werden, so wird die Masse in Kisten von 25 oder 50 *kg* Inhalt gefüllt und gleich auf der Waage abgewogen. Die Kisten werden beiseite gestellt und sind nach etwa 24 h, nachdem der Inhalt erstarrt ist und sie mit einem Deckel verschlossen und mit Bandeisen benagelt sind, versandfertig. Soll Raspelzucker erzeugt werden, so wird die Masse in hölzerne oder noch besser aus verzinktem Eisen bestehende Formen gefüllt, wo sie in Gestalt von großen Broten im Gewicht von etwa 50 *kg* erstarren. Nach 24 h können die Formen durch Umwenden und Aufstoßen entleert werden. Die Blöcke werden in einem luftigen Raum übereinander gestapelt, wo sie noch weiter an Härte gewinnen und noch etwas austrocknen. Sind die Blöcke genügend hart, so werden sie mit Hilfe besonderer Raspelmaschinen, die den in der Zellstoffindustrie üblichen ähnlich sind, in kleine Stücke zerschnitten. Der Zucker wird in Säcke zu je 100 *kg* abgefüllt.

3. Krystallisierter Stärkezucker. Dieser Zucker, der fast reiner Traubenzucker mit ganz minimalen Verunreinigungen ist und in der Trockensubstanz über 99% Glucose enthält, wird bisher nur in amerikanischen Fabriken und in Deutschland von der Maizena-Ges., Barby a. d. E., hergestellt. Zur Erzeugung dieses Zuckers wird die Stärkemilch nur bis zur Konzentration von etwa 10° *Bé* eingerührt. Durch diese geringere Konzentration wird eine höhere Verzuckerung der Stärke erreicht. Die weitere Behandlung ist genau, wie vorher beschrieben, nur daß der fertig eingedickte Zucker großen Behältern kontinuierlich zufließt, in denen eine große Menge der Krystallmasse durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten wird. Wichtig ist hierbei das Einhalten einer bestimmten Temperatur, um stets Krystalle nur einer Art und Größe zu erhalten. Den großen Krystallisierpfannen wird die Krystallmasse entnommen und läuft in eine Zentrifuge, wo die Mutterlauge abgeschleudert und die Krystalle mit Hilfe eines feinen Wassernebels gedeckt werden. Die Krystallkuchen werden aus der Zentrifuge entleert und in besonderen Trockenkanälen getrocknet. Auf die Arbeitsweise dieser Fabrikation, besonders auf die Krystallisation, beziehen sich folgende Patente der Corn Products Refining Company, New York, *D. R. P.* 468751, 499789, 502316, 513570.

Verwendung. Stärkezuckersirup wird in der Hauptsache in der Zuckerwarenindustrie verwendet. Er dient zur Herstellung von Bonbons, von Fondants und Cremefüllungen. Außerdem findet er Verwendung in der Marmeladenindustrie, wo er insofern eine wichtige Rolle spielt, als er infolge seines Dextringehaltes das Auskrystallisieren des Zuckers verhindert, sie streichfähiger und glatter macht; außerdem setzt die geringe Süßigkeit des Sirups den meist unangenehm süßen Geschmack der Marmeladen etwas herab. Ferner wird er zugesetzt bei der Herstellung von Likören, um ihnen die gewünschte Vollmundigkeit zu verleihen. Der Stärkezucker findet gleichfalls Verwendung in der Zuckerwarenindustrie, bei der Erzeugung von Pergamentpapier, von Kunstseide, bei Appreturen von Stoffen, zum Glasieren von Kaffee, zur Herstellung von Tinte und zur Erzeugung von Couleur. Der krystallisierte Traubenzucker findet infolge seiner Reinheit Verwendung bei der Weinverbesserung und als Nahrungsmittel, infolge seiner leichten Resorbierbarkeit als Kräftigungsmittel für Kranke und als Kälberzucker zur Aufzucht der Kälber.

Handelsformen. Sirup wird in 3 Grädigkeiten gehandelt, u. zw. als 46er, 45er und 43er. 46er-Sirup soll das *spez. Gew.* von 1,4540 = 46° neue *Bé*, 45er-Sirup soll das *spez. Gew.* von 1,4400 = 45° neue *Bé* und 43er-Sirup das *spez. Gew.* von 1,4100 = 43,0° neue *Bé* haben. Der Sirup soll wasserhell und absolut blank sein. Der 46er- und 45er-Sirup wird im Handel meistens als Bonbonsirup, der 43er als Capillärsirup bezeichnet. Außer diesen farblosen Sirupen wird noch halbweißer, etwa von hellstrohgelber Farbe, und gelber Sirup unterschieden.

Analytisches. 1. Bestimmung der Eindickung oder der Konsistenz. Zur Bestimmung der Eindickung kann der unverdünnte Sirup benutzt werden. Man füllt ihn vorsichtig ohne Luftblasen in ein weithalsiges Pyknometer, z. B. einen an der Marke abgesprengten Kolben von 50 cm^3 Inhalt, dessen Volumen man genau kennt, stellt das gefüllte Pyknometer in ein Wasserbad von 17,5°, wo es zum Temperaturausgleich etwa 2–3^h verbleibt, und bestimmt durch Wägung das *spez. Gew.* des Sirups. Einfacher verfährt man, wenn man 50 *g* Sirup in genau 50 *g* Wasser auflöst, die Lösung in ein Capillarpyknometer bringt, bei 17,5° temperiert und das *spez. Gew.* bestimmt. Man liest nun in einer Tabelle, z. B. wie sie für Zuckertrockensubstanz angegeben wird, die diesem *spez. Gew.* entsprechende Trockensubstanz ab, verdoppelt die erhaltene Trockensubstanzzahl und liest in derselben Tabelle bei der verdoppelten Zahl das *spez. Gew.* ab. Auch ist es möglich, mit Hilfe des Zucker- oder auch des Eintauchrefraktometers das *spez. Gew.* zu bestimmen.

2. Bestimmung des Glucosegehaltes. Eine exakte Methode zur Bestimmung des wahren Glucosegehaltes neben den im Sirup- und Stärkezucker noch enthaltenen anderen reduzierenden Stoffen ist nicht bekannt. Es ist üblich, die Menge der reduzierenden Substanz als Glucose anzugeben. Diese wird entweder nach der Reduktionsmethode, wie sie unter Dextrin, Bd. **III**, 640, beschrieben ist, vorgenommen oder, wie es in Sirupfabriken heute schon vielfach üblich ist, polarimetrisch festgestellt. Über eine optische Bestimmungsmethode, sowohl der Eindickung (mit Hilfe des Interferometers) als auch des Glucosegehaltes mit Hilfe des Polarisationsapparates, welche auf der spezifischen Drehung beruht, vgl. O. WOLFF, *Chem.-Ztg.* **1922**, 1101.

3. Bestimmung der Säure. Sirup und Zucker enthalten keine freien Säuren mehr, sondern nur noch einbasische bzw. zweibasische sauer reagierende Salze, in der Hauptsache Phosphate (aus der Stärke), deren vollständige Neutralisation ohne Gefährdung der Eigenschaften des Sirups nicht möglich ist. Die Feststellung dieser Titrationsacidität erfolgt auf Grund der Vereinbarung der Glucosevereinigung auf folgende Weise: 25 *g* Sirup oder Zucker werden in 50 cm^3 Wasser gelöst, einige Tropfen Methylrotlösung zugesetzt und mit $n/_{10}$-Natronlauge bis zur Gelbfärbung titriert. Es wird der Verbrauch von *n*-Natronlauge, berechnet auf 100 *g* Sirup oder Zucker, angegeben.

4. Bestimmung des Gehaltes an schwefliger Säure. 25 *g* Sirup oder Zucker werden in 50 cm^3 Wasser gelöst, 10 cm^3 *n*-Natronlauge (zur Zerstörung der Aldehydverbindung) und 15 cm^3 *n*-Schwefelsäure zugegeben und mit $n/_{50}$-Jodlösung titriert (Indicator: Stärkelösung). 1 cm^3 $n/_{50}$-Jod = 0,0030 *g* SO_2. Der Gehalt wird in Prozenten oder als Milligramm in 100 *g* Substanz angegeben.

5. Bestimmung des Aschegehaltes. 5–10 *g* der Substanz werden in einem Porzellan- oder Platintiegel verascht und die Asche gewogen.

6. Die Zuckerbäckerprobe. In einem kupfernen Tiegel mit Griff von etwa 10–15 *cm* Durchmesser, dessen Boden mit einem Pilzbrenner gleichmäßig beheizt ist, und der zum Schutze der Wände in einem Ausschnitt einer Asbestplatte steht, wird ein Quantum Sirup, das den Tiegel etwa bis zu einem Viertel bis einem Drittel füllt, unter Umrühren mit Hilfe des Thermometers in möglichst kurzer Zeit auf 145° erhitzt. Guter Bonbonsirup soll sich hierbei gar nicht oder höchstens schwach gelblich färben. Zu dieser Probe, die etwas roh ist und der späteren Verwendungsart des Sirups nicht entspricht, da er ja immer in Gegenwart von Zucker und im Vakuum erhitzt wird, ist zu bemerken, daß Sirupe mit hohem Glucosegehalt diese Probe leichter aushalten als Sirupe mit niedrigerem Glucosegehalt, obgleich die letzteren für die Bonbonfabrikation wertvoller sind. Ein Sirup mit niedrigem Glucosegehalt wird schon nach kurzer Zeit äußerst zähflüssig, bleibt an den Wandungen des Tiegels hängen, läßt sich nicht mehr gleichmäßig rühren, brennt teilweise an und erweckt den Anschein, als ob er die Zuckerbäckerprobe nicht aushielte. Es wird nötig sein, an Stelle dieser veralteten Untersuchungsmethode etwas anderes zu setzen.

7. Untersuchung der Rohstoffe für die Fabrikation. Die zur Fabrikation benutzten Säuren sollen arsen- und die Salzsäure auch schwefelsäurefrei sein. Ein geringer Gehalt an Eisen, wie er in technisch reinen Säuren vorkommt, ist hier unschädlich. Der zur Neutralisation benutzte Kalk (Kreide) muß möglichst rein und darf vor allen Dingen nicht tonhaltig sein. Die Knochenkohle wird auf genügende Regeneration durch Aufkochen mit konzentrierter Natronlage geprüft. Die Natronlauge darf sich nicht braun, sondern nur höchstens ganz schwach gelblich färben.

Couleur und Caramel (Saccharum tostum, gebrannter Zucker, Zuckerfarbe, Assamar) wird in der Hauptsache aus Stärkezucker hergestellt; nur die zum Färben von Weinbrand und Weinerzeugnissen benutzte Couleur muß laut Weingesetz aus Rübenzucker bereitet werden. Caramel wird erzeugt, indem zu dem in einem kupfernen Kessel geschmolzenen Stärkezucker Alkalisalze, meistens Soda, manchmal auch kohlensaures Ammoniak, zugesetzt wird. Die Masse wird unter ständigem Umrühren bis auf etwa 180° erhitzt. Es muß bei dieser Arbeit sehr aufgepaßt werden, damit keine Kohle entsteht. Bei dieser Arbeit hängt sehr viel von der Erfahrung ab. Hat die Masse eine genügende Farbkraft erreicht, so wird der Kessel aus der Feuerung herausgehoben und der Inhalt zum Abkühlen auf Bleche gegossen, wo er erstarrt. Nach dem Erstarren wird er in Brocken zerschlagen und in einer Kugel-

mühle bis zur gewünschten Feinheit gemahlen. Die Masse ist sehr hygroskopisch und kommt in dichtschließenden Blechtrommeln zum Versand.

Couleur ist eine Auflösung von Caramel. Es werden verschiedene Sorten Couleur unterschieden: Biercouleur und Rumcouleur. Biercouleur wird etwas anders als die Rumcouleur hergestellt, da sie einen höheren Dextringehalt haben darf. Zur Erzeugung von Biercouleur wird die geschmolzene Zuckermasse nicht so hoch erhitzt wie bei der Erzeugung von Rumcouleur und Caramel; auch wird hier an Stelle der Soda meistens kohlensaures Ammoniak oder eine wässerige ammoniakalische Lösung benutzt. Hat die Masse genügend Färbekraft erreicht, so wird sie im Brennkessel noch heiß mit so viel Wasser versetzt, daß eine Lösung von der gewünschten Konsistenz entsteht.

Rumcouleur wird genau erzeugt, wie unter Caramel beschrieben; nur wird hier die Masse sofort im Kessel mit der gewünschten Menge Wasser versetzt. Die Farbkraft der Couleur wird mit der Farbe einer verdünnten Jodlösung gemessen. Zu diesem Zweck werden 0,5 *g* Couleur zum Liter aufgelöst und die Farbe dieser Lösung mit $^n/_{100}$-Jodlösung, die entsprechend verdünnt wird, verglichen. Die Farbkraft wird in Kubikzentimetern $^n/_{10}$-Jodlösung, die 100 *g* Couleurtrockensubstanz entsprechen, ausgedrückt.

Bei Biercouleur sollen 100 *g* Couleurtrockensubstanz 5300 cm^3, bei Rumcouleur 5000 cm^3 und bei Caramel 6600 cm^3 $^n/_{10}$-Jodlösung entsprechen. Die Eignung der Biercouleur wird geprüft, indem man ein helles Bier mit der zu prüfenden Couleur bis etwa zur Farbe des dunklen Münchner Export-Bieres färbt und in gut verschlossener Flasche, am besten im Eisschrank, aufhebt. Das Bier darf nach mehreren Tagen keine Ausflockung oder Trübung zeigen. Die Rumcouleur, die zur Färbung höherprozentiger Spirituosen dienen soll, wird meistens so hergestellt, daß sie 75 %igen Alkohol auch in der Kälte nicht trübt. Die Prüfung wird daher mit Alkohol verschiedener Konzentration bei der gewünschten Temperatur vorgenommen.

Verwendung. Biercouleur dient zur Färbung obergäriger Biere, Rumcouleur zur Färbung von Rum und sonstigen Spirituosen. Außerdem wird Couleur noch zur Färbung von Kautabak und auch von Lebensmitteln benutzt. Caramel dient wegen seines ausgezeichneten Aromas und Geschmackes als wichtiges Zusatzmittel zu besseren Kaffeersatzstoffen.

Wirtschaftliches. Die Erzeugung von Stärkezucker, Sirup und Couleur hat bisher immer noch nicht die Erzeugung der Vorkriegszeit erreicht. Es seien daher hier die Zahlen der letzten Jahre im Vergleich zum Jahre 1910/11 angegeben.

Erzeugung in den Jahren	Stärkezucker *dz*	Sirup *dz*	Couleur *dz*	Erzeugung in den Jahren	Stärkezucker *dz*	Sirup *dz*	Couleur *dz*
1910/11	99 521	563 968	43 877	1926/27	88 288	457 640	23 908
1923/24	27 371	224 820	9 737	1927/28	28 867	470 229	25 676
1924/25	51 378	469 647	19 067	1928/29	68 295	482 366	29 577
1925/26	61 120	433 030	19 940	1929/30	49 180	406 703	30 833

Dazu wurden verarbeitet in *dz*:

	Im eigenen Betriebe erzeugte Kartoffelstärke	Angekaufte Kartoffelstärke	Maisstärke	Andere zuckerhaltige Stoffe
1923/24	60 073	286 887	41 587	
1924/25	170 972	260 165	244 891	1 150
1925/26	214 430	245 100	199 470	1 610
1926/27	75 749	96 236	436 576	24 702
1927/28	81 026	64 532	458 767	1 177
1928/29	141 611	248 463	270 395	3 928
1929/30	138 742	270 123	173 678	4 400

Für Stärkezucker und Sirup wurden in den einzelnen Jahren folgende Preise bezahlt; es sind die Durchschnittszahlen angegeben, in Klammern stehen die in den einzelnen Jahren erzielten höchsten und niedrigsten Preise je *dz*:

	Sirup		Zucker	
1910/11	RM. 25,00		RM. 24,75	
1925	„ 39,00	(35,50–44,50)	„ 37,50	(32,00–39,57)
1926	„ 40,20	(35,25–45,50)	„ 40,00	(35,00–45,25)
1927	„ 47,00	(45,50–49,00)	„ 46,30	(45,25–48,75)
1928	„ 46,60	(43,50–48,10)	„ 46,50	(43,25–47,85)
1929	„ 44,70	(43,50–45,00)	„ 44,50	(43,25–44,75)
1930	„ 41,30	(44,80)	„ 41,05	(44,55)

Im Jahre 1930 unterlagen die Produkte nur geringen Schwankungen. Es wurden daher von der Glucosevereinigung die beiden obengenannten Zahlen eingesetzt.

Ein Bild des Außenhandels in den letzten Jahren im Vergleich zum Vorkriegsjahre 1913 ergibt folgende Zahlen:

	Stärkezucker und Sirup in Doppelzentnern		Couleur			Stärkezucker und Sirup in Doppelzentnern		Couleur	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1913	5 276	18 843	59	20 420	1927	5 919	2 158	12	5 105
1925	877	44 270	21	6 685	1928	8 026	3 343	200	5 481
1926	2 393	17 478	3	8 041	1929	6 652	2 305	5	6 599

Die Zahlen sind dem Kalender für die landwirtschaftlichen Gewerbe (Berlin), die Preise den Marktberichten der DEUTSCHEN STÄRKE-VERKAUFSGENOSSENSCHAFT G. M. B. H., Berlin, entnommen.

In den Vereinigten Staaten wurden erzeugt in Kurztonnen (*Chem.-Ztg.* **1931**, 149):

	Sirup	Maiszucker		Sirup	Maiszucker
1920	618 047	42 767	1929	555 576	447 498
1925	530 087	267 614	1930	?	450 000
1927	532 411	448 369			

Literatur: W. BERSCH, Die Fabrikation von Stärkezucker. Wien-Leipzig 1901. – H. WICHELHAUS, Der Stärkezucker. Leipzig 1913. – E. PREUSS, Die Fabrikation des Stärkezuckers, des Stärkezuckersirups und der Zuckercouleur. Leipzig 1925. – ROB. P. WALTON, A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York 1928. *O. Wolff.*

Staubbindemittel sind Präparate, welche die Entwicklung des Staubes auf Straßen und auf Fußböden wirksamer zu hemmen vermögen, als dies durch Wasserbesprengung möglich ist.

Für die Bekämpfung des Straßenstaubes wurden früher magnesiumchloridhaltige Endlaugen der Kaliindustrie (Bd. **VI**, 356) benutzt, die unter der Bezeichnung Abfallauge I, Ephygrit, Antistaubit, Sprengelit, Rustomit ($CaCl_2 + MgCl_2$) als Straßensprengmittel Verwendung fanden. Die Salze werden aber durch Regen leicht abgewaschen und finden daher für diesen Zweck kaum mehr Verwendung. Heute werden ausschließlich präparierte Steinkohlenteere (s. Bd. **IX**, 692), Erdölrückstände bzw. Asphalt benutzt. Diese Produkte werden entweder heiß aufgetragen oder in Form von Kaltasphalt (Bd. **VI**, 382).

Über Fußbodenöle s. Schmiermittel, Bd. **IX**, 171. Erwähnt sei, daß das Stauben von Zementfußböden durch Behandeln mit Wasserglaslösung hintangehalten wird (Perfax, HENKEL & CIE, Düsseldorf, s. Bd. **IX**, 523). Die pulverförmigen Kehrmittel, wie Bronil (Reesil, Perolin, Frottil), bestehen aus Mineralöl, das von Aufsaugemitteln, meist Sägemehl, Kieselgur u. s. w., aufgesaugt ist. Nach *D. R. P.* 158 244 wird Holzmehl mit Magnesiumchloridlauge, gequollenen Pflanzenschleimen oder Stärke und einem Füllmaterial, wie Ton, Kreide, vermischt. *F. Ullmann.*

Staubentfernung s. Entstaubungsanlagen, Bd. **IV**, 434.

Staubexplosion ist die Explosion (Bd. **IV**, 709) von Staub, wie er in manchen Industrien und Gewerben in Räumen auftritt, in denen Rohstoffe, Halb- und Ganzfabrikate zerkleinert werden, also überall dort, wo Materialien zerkleinert, gerieben, poliert, gestampft, gemahlen u. s. w. werden. Auch die Trocknung landwirtschaftlicher und anderer Produkte ist vielfach mit Bildung von Staub verbunden. Nicht nur der in der Luft schwebende, sondern auch der allenthalben in Arbeitsräumen angesetzte Staub ist gefährlich. Am bekanntesten und häufigsten waren

oder sind die Kohlenstaubexplosionen in Bergwerken (s. Bd. **IX**, 608, 638) und Brikettfabriken (Bd. **II**, 585), die Mehlstaubexplosionen in Mühlen, die Zuckerstaubexplosionen in Zuckerraffinerien (bei Erzeugung des Zuckermehles, s. Zucker); seltener, aber nicht weniger gefährlich, sind die Explosionen von Aluminiumstaub bei der Herstellung von Bronzefarben (Bd. **II**, 699), von Ruß in Rußfabriken (z. B. häufig früher im badischen Schwarzwald) u. s. w. Explosibel ist auch je nach Umständen der Staub von Getreide, Malz, Zellstoff, Seifenpulver, Trockenmilch u. s. w., kurz, fast jeder brennbare Staub. Staubexplosionen sind also große Gefahrenmomente für viele Industrien. Die Technik des Zerkleinerns, der Staubbeseitigung und die gesamte Müllerei ist aber derart hoch entwickelt, daß im allgemeinen Staubexplosionen viel seltener vorkommen als in frühern Dezennien. Auch die Erkenntnis vom Wesen dieses Vorganges, obwohl noch nicht ganz geklärt, hat dazu beigetragen, erfolgreich Vorbeugungsmaßnahmen treffen zu können. Staubexplosionen sind nicht minder gefährlich im Verlauf und Wirkung als Gas- oder Pulverexplosionen.

Geschichtliches. Die erste als solche erkannte Staubexplosion war eine Mehlstaubexplosion in Italien (1785). Kohlenstaubexplosionen studierten und deuteten richtig als erste M. FARADAY und LYELL (1845). Veranlassung hierzu boten Explosionen in den Haswell-Kohlenbergwerken im Jahre 1844, die die Bildung einer königlichen Studienkommission zur Folge hatten. Große Mehlstaubexplosionen in Deutschland (Stettin 1885), in Ungarn und schon früher in englischen und amerikanischen Mühlen (1872 in den Tradestonmühlen bei Glasgow, 1878 in Minneapolis, Minnesota, 1881 in Macclesfield, Cheshire, 1882 Rochdale u. a.) veranlaßten in Deutschland R. WEBER (1878), deren Ursachen zu erforschen. Jedoch erst die Erfindung des „Zyklon" genannten Staubbeseitigers von HENRY SIMON (1886) machte den häufigen Mehlstaubexplosionen fast ein Ende (s. S. 609). Auch Zuckerstaubexplosionen waren seit langem bekannt, aber erst die große Explosion in der Zuckerraffinerie Frankenthal (1916) und ihre Wiederholung ein Jahr später veranlaßten WEINMANN und insbesondere P. BEYERSDORFER (mit G. JAECKEL), die Ursachen von Zuckerstaubexplosionen zu erforschen (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1922**, 475, 785; **1923**, 117, 136; **1924**, 628). Obwohl ihre Versuchsanordnung und ihre dadurch bedingten Ergebnisse von B. BLOCK (ebenda **1924**, 27) und V. SANDTNER (Ztschr. čsl. Zuckerind. **7**, 33, 41 [1925]) vielfach bemängelt wurden, so enthält sie doch vielerlei und neue Erkenntnisse. Ausführlicher hat dann BEYERSDORFER unser heutiges Wissen über diesen Gegenstand in einem Buche „Staubexplosionen" (Dresden und Leipzig 1925), als erster in deutscher Sprache, niedergelegt.

Häufigkeit von Staubexplosionen. Statistisch sind alle Unfälle dieser Art nur schwer zu erfassen. Bei Kohlenstaubexplosionen in Bergwerken handelt es sich vielfach um kombinierte Staub-Schlagwetterkatastrophen. Aber die durch Kohlenstaub drohende Gefahr ist so dringend, daß in allen bedeutenden Revieren Versuchsstollen und Laboratorien zu ihrem Studium und ihrer Beseitigung errichtet worden sind (s. Steinkohle, Bd. **IX**, 635). Im Zeitraume von 1904 bis 1923 wurden in den preußischen Gruben 54 reine Kohlenstaubexplosionen gezählt. Braunkohlenstaub explodierte im Jahre 1923 in 18 Brikettfabriken. Mehlstaubexplosionen kommen heute, wenigstens in zeitgemäß eingerichteten Mühlen, kaum noch vor. Häufiger sind noch Zuckerstaubexplosionen. Nach BEYERSDORFER haben sich im Deutschen Reiche von 1893 bis 1921 8 große, 9 mittlere und etwa 50 kleine Zuckerstaubexplosionen ereignet. Die Statistik des „Assekuranz-Vereines der Zuckerindustrie" (Prag) führt für den Zeitraum von 1903 bis 1924 20 Zuckerstaubexplosionen an (davon 5 Fälle in der gleichen Zuckerfabrik). Von allen Fällen war nur 1 katastrophal, 1 sehr groß, die restlichen nur mit geringen Schadenssummen. Infolge der jetzt vorgeschriebenen Sicherheitsmaßnahmen (s. S. 611) haben sich im Zeitraume von 1925 bis 1931 nur 1 große und 3 unbedeutende Zuckerstaubexplosionen ereignet (Privatmitteilung). Nach einer amerikanischen Statistik sollen in den Vereinigten Staaten und Canada von 1870 bis 1922 220 Staubexplosionen gezählt worden sein. Davon entfallen ungefähr 100 auf Mehlmühlen, Getreidespeicher, Futter- und Getreidemühlen, 25 auf Zuckerfabriken, Brauereien und Mälzereien, 19 auf Stärke- und ähnliche Fabriken, 27 auf holzverarbeitende Werke u. s. w. Über Staubexplosionen in der Landwirtschaft s. S. 609. Seltener oder nur einmal finden sich Explosionen von Staub von Aluminium, von Celluloid, Kork, Baumwollsamen, Dünger, Milchpulver, Seifenpulver, Shoddy, Gummi u. s. w.

Die Staubarten. Über Definition von Staub s. Bd. **IV**, 434. Alle brennbaren und auch manche unbrennbaren Staubarten können gefährlich sein. Im allgemeinen sind sie umso gefährlicher, je feiner sie sind. R. V. WHEELER untersuchte 66 Staubarten (*Journ. chem. Soc. London* **103**, 1715, und Ztschr. V. Dtsch. Zuckerind. **1917**, 622) und teilte sie je nach ihrer leichteren oder schwereren Entzündbarkeit in 3 Gefahrenklassen. Zu den gefährlichsten Stäuben (1. Klasse) gehören unter anderen: Zucker, Stärke, Reismehl, Kork, Holzmehl, Malz, Getreide. Am wenigsten gefährlich sind: Stäube von Holz- und Knochenkohle, Ruß, Baumwollsamen (3. Klasse). Dazwischen reihen sich an die Stäube von Leder,

Ölkuchen, Shoddy, Hornmehl u. a. Auch bestimmte WHEELER ihre Entzündungstemperaturen, ist sich aber der beschränkten Verallgemeinerung seiner Zahlen bewußt. In Wirklichkeit kommen noch andere Umstände in Betracht, die die Gefährlichkeit der Stäube bestimmen, wie Feinheitsgrad, herrschende Temperatur der Umgebung, Gehalt der Luft an ev. brennbaren Gasen (ENGLER, *Chemische Ind.* **8**, 171 [1885]), die Staubdichte (s. d.) u. a. Beispielsweise seien die von WHEELER ermittelten Entzündungstemperaturen angeführt: von Dextrinstaub 540°, Kork 620°, Holzmehl 610°, Malzschrot 600°, Zucker 540°, Zuckerkehricht 630°, Stärke 630°, Mehl 650°, Holzkohle 760° u. s. w. Diese Werte sind aber nur orientierend; sie sind nur schwierig festzustellen. So werden je nach Autor und Versuchsanordnung für Zucker Werte von 465° bis 410° angegeben (s. Zucker). Neben der Entzündbarkeit eines Staubes spielt auch die Menge, in der er im Luftgemisch vorhanden ist (Staubdichte), eine wesentliche Rolle. Als untere Explosionsgrenze stellte z. B. WEBER fest für Stäube in 1000 cm^3 Luftgemisch: bei Weizenmehl 23 *mg*, Erbsen 35 *mg*, Malz 20 *mg*, Stärke 21 *mg*, Holzmehl 25 *mg*. Doch bietet die Feststellung dieser Größen noch größere experimentelle Schwierigkeiten als die der Entzündungstemperaturen. Die verschiedenen Angaben, z. B. für Zuckerstaub, s. Zucker.

Ursachen der Staubexplosionen. Diese Explosionen sind im wesentlichen kolloidchemische bzw. kolloidphysikalische Erscheinungen, die aber noch nicht restlos erkannt sind. Man kann fast nie von der Ursache einer Staubexplosion sprechen — jede einzelne hat ihre Ursachen bzw. ihre Impulse —, aber letzten Endes gehen alle Staubexplosionen auf die Eigenschaften der Kolloide zurück, da der Staub und besonders die allerfeinsten schwebenden Teilchen zu den Kolloiden (Aerosolen) gehören (Bd. **VI**, 708). Es sind besonders die Erscheinungen an ihrer Oberfläche (Adsorption, Bd. **I**, 179; **VI**, 617, 623, 718) und nach neueren Erkenntnissen ihre elektrischen Eigenschaften (auf diesen beruht auch die elektrische Entstaubung oder Reinigung von Gasen [Elektrofilter, Bd. **IV**, 388]), die bei Vorhandensein von Luft (Sauerstoff) und eines Impulses eine Explosion hervorrufen können. Über die allerdings nicht allgemein anerkannte (s. u.) elektrische Theorie BEYERSDORFERS, die er unabhängig von amerikanischen Forschern (PRICE und BROWN) aufstellte, s. ausführlich in seinem Buch „Staubexplosionen". Auch die „Riemenelektrizität" hat schon manche Staubexplosionen hervorgerufen. Gegen sie schützt gut Einschmieren der Riemen mit einem Gemisch von Wasser und Glycerin.

Bei Vorhandensein der sonstigen Bedingungen kann eine Staubexplosion hervorgerufen werden durch Wärme (heißgelaufenes Lager, heiß gewordene Walzen, Funkenbildung durch Fremdkörper, Flammen, Licht, Kurzschluß, Selbstzündung oder Autoxydation durch statische Elektrizität, d. i. Eigenelektrizität des Staubes [BEYERSDORFER spricht vom „Staubgewitter"]) und durch die schon genannte Riemenelektrizität. Es können auch mehrere Ursachen zusammenwirken. Auch reine Staubexplosionen dürften schließlich Gasexplosionen sein. Der Verlauf und die Wirkung mancher Staubexplosionen wird von den einzelnen Autoren vielfach geschildert (s. Literatur).

Die einzelnen Staubexplosionen. Kohlenstaubexplosion. Der Kohlenstaub adsorbiert leicht den Sauerstoff aus der Luft und wird durch Selbstoxydation leicht entzündlich. Dabei dürfte auch der Eisenoxydgehalt der Kohle insofern mitwirken, als eine eisenoxydhaltige Kohle schon bei niedrigeren Temperaturen mit flüssiger Luft u. s. w. explodieren kann, eine davon freie Kohle aber nicht (L. WÖHLER, *Ztschr. angew. Chem.* **31**, 192 [1918]). Man muß bei der Erzeugung von Schwärze (Bd. **VI**, 629), aktiven Kohlen (Bd. **VI**, 620) oder Holzkohle (Bd. **VI**, 175) die verkohlten Endprodukte vor Entnahme unter Luftabschluß sehr gut auskühlen lassen, weil sie — in nicht einmal zu heißem Zustande — sich an der Luft leicht entzünden können. Ähnliches kennt die Zuckerindustrie als „Selbstverzehrung" der Knochenkohle auf der Darre (unsichtbare Verluste an Kohlenstoff). Bekannt ist die Selbstzündung von

lagernden Kesselkohlen, bei welcher auch die Anwesenheit von Sulfiden ein Rolle spielen dürfte. Auch verkohlte organische Substanzen an Dampfleitungen, in der Nähe von Öfen, haben als „pyrophore Kohle" schon manche Staubexplosion hervorgerufen. Kohlenstaub entsteht auch bei der Fabrikation von Briketts; besonders Braunkohlenstaub (über dessen Abscheidung s. Bd. **II**, 585ff.) gab schon häufig Veranlassung zu Kohlenstaubexplosionen. Auch die Vermahlung von Kohlen für die Kohlenstaubfeuerungen (Bd. **V**, 313) ist eine Gefahrenquelle für diesen Betrieb, bei entsprechender Vorsicht aber zu meistern. Ruhender Kohlenstaub darf nicht aufgewirbelt werden (HELBIG, Die Gefahren des Brennstaubes. *Chem. Apparatur* **1923**, 38). Ursache und Vorbeugung für Kohlenstaubexplosionen in Bergwerken s. Bd. **IX**, 638.

Mehlstaubexplosionen. Wie schon erwähnt, ermöglichten erst die technischen Verbesserungen H. SIMONS (um 1886) ein fast vollkommen gefahrloses Vermahlen des Getreides. Er führte den eisernen Walzenstuhl statt der Mahlsteine und den „Zyklon" genannten Entstaubungsapparat statt der bestehenden Staubkammern, die vielfach wie eine Pulverkammer wirkten, ein. Neben der gefahrloseren Vermahlung erzielte er dabei nicht nur ein reineres Mehl, sondern erhielt auch aus dem gesammelten Staube ein nutzbringendes, als Viehfutter zu verwendendes Nebenprodukt. An jeder Arbeitsmaschine saugt ein starker Luftstrom den Staub ab und führt ihn dem Zyklon zu.

Ein Zyklon ist ein im oberen Teile zylindrisches, nach unten trichterförmig auslaufendes Metallgefäß, welches durch einen Deckel verschlossen wird, durch den ein Rohrstutzen geht. Die mit Staub erfüllte Luft wird unterhalb des Deckels in tangentialer Richtung in den Apparat eingeführt. Infolge der kreisenden Bewegung wird der Staub durch die Zentrifugalkraft an den Gefäßumfang gedrückt, gegen die Kegelspitze geleitet und von dort aus entleert, während die staubfreie Luft durch das Deckelrohr entweicht (vgl. Bd. **V**, 314, Staubabscheider *e* in Abb. 165).

Der Zyklon bedeutete damals eine solche Verbesserung der Müllerei, daß die Versicherungsgesellschaften die Prämien für derartige Betriebe ermäßigten. Als Ursachen für Mehlstaubexplosionen wurden meist ermittelt: offenes Licht, Steine oder eiserne Fremdkörper in den Mahlvorrichtungen (Funkenbildung), Heißlaufen von Walzen oder Lagern. Vorbeugende Maßnahmen s. S. 611.

Getreidestaubexplosionen. Solche sind beobachtet worden in Becherwerken, u. zw. dann, wenn bei der oberen Ausleerung Verstopfung vorkam. Das Becherwerk klemmt und geht so schwer, daß der Antriebsriemen auf der Scheibe gleitet, durch die Reibung sich immer mehr erwärmt, schließlich sich entzündet und zerreißt. Das fallende brennende oder kohlende Riemenende rührt den Staub auf und entzündet ihn. Eine zerstörende Explosion ist die Folge.

Bei der Reinigung von Getreide (Bd. **V**, 702) und von Darrmalz (Bd. **II**, 338) entsteht in den Putzmaschinen, also auch in den Arbeitsräumen Staub uneinheitlicher Zusammensetzung, der schon zu vielen Staubexplosionen Veranlassung gab. Die an den eben angeführten Stellen wiedergegebenen Abbildungen von Getreidereinigungsapparaten (Aspirateure) oder einer Malzputz- und Entkeimungsmaschine zeigen deutlich die Entstaubungsvorrichtung (Exhaustor). Hier kann ferner angeführt werden die Explosion in einer Stärkefabrik, die vom Dextrinsichter ihren Ausgang nahm, und die in einer Reibmühle für Haferschalen. Für diese Fälle sowie für die vielen Explosionen in Dreschmaschinen in Amerika, was mit den dortigen klimatischen Verhältnissen zusammenhängen soll, können elektrische Ursachen angenommen werden, da mit der Erdung der Apparate die Explosionen aufhörten (Eigenelektrizität und Riemenelektrizität). Damit soll aber nicht gesagt sein, daß nicht auch thermische Ursachen (s. d.) gefährlich werden können. Dies macht BLOCK mit der Mitteilung wahrscheinlich, daß er in Fischmehl-Mahlanlagen (Bd. **IV**, 64) stets eine kleine Explosion wahrnehmen konnte, wenn Angelhaken, die in den gedämpften und zu Brei zermalmten Fischleibern oft zurückblieben, in die Schlagkreuzmühle gelangten (Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. **1924**, 37). Diese wanderte

aber nicht durch den Siebrost weiter bis zur Staubkammer, weil sich jedenfalls schon in der Mühle die entzündeten Gase an den Eisenmassen zu schnell abkühlten. Von viel größerer Bedeutung sind leider die Zuckerstaubexplosionen in den Zuckerraffinerien. Bei der Raffination des Zuckers gibt es an mehreren Stellen Gelegenheit zur Bildung von Zuckerstaub. Die gefährlichste aber ist die Zuckermüllerei, d. i. die Erzeugung von Zuckermehl in seinen üblichen Handelssorten (s. d.). Dabei handelt es sich nicht nur um den Staub, der sich in den Arbeitsräumen schwebend erhält, sondern auch — und in erster Linie — um den, der in den einzelnen Zerkleinerungsapparaten, wie Vorbrechern, Mühlen, Sortiersieben, anfällt. Daß Zucker zu den gefährlichsten Stäuben gehört, wurde schon oben gezeigt (s. Entzündungstemperaturen). Die unteren und oberen Explosionsgrenzen wurden experimentell oder rechnerisch ermittelt (s. Zucker). Nach BEYERSDORFERS Theorie ist Ursache für jede Zuckerstaubexplosion, wenigstens in erster Linie, die elektrische Ladung des Zuckerstaubes. Dieser lädt sich nämlich an der Luft und an den Maschinenteilen durch Reibung elektrisch auf (Beispiele für solche Reibungselektrizität siehe FREUNDLICH, Capillarchemie 1923, 387). Es ist also die elektrische Zündung von kaltem Zuckerstaub die Ursache für seine Explosion. Dieser Auffassung widersprechen B. BLOCK (Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. **1924**, 37) und V. SANDTNER (Čsl. Zuckerind. 7, 33, 41 [1925]) und führen alle Staubexplosionen vorwiegend auf thermische Ursachen zurück; gegen die elektrischen Ursachen hülfe Erdung der Werksvorrichtungen. Ursachen s. Zucker, Vorbeugungsmaßnahmen s. S. 611.

Andere Explosionen brennbarer Stäube. ENGLER ermittelte, daß Ruß und Holzkohlenpulver erst bei Anwesenheit brennbarer Gase (Leuchtgas, Methan) ein explosibles Luftgemisch geben. Kork, der in fein gepulvertem Zustande für die Erzeugung von Linoleum gebraucht wird, bildet ein explosibles Luftgemisch, das in seiner Gefährlichkeit Dynamit nicht nachstehen soll. In Baumwollfabriken ist der Baumwollstaub gefährlich; auch Explosionen in einer Baumwollsamenölkuchenmühle wurden bekannt. Die Fabrikation von Preußischblau hat beim Vermahlen des trockenen Farbkuchens (Bd. **III**, 494) zwischen eisernen Walzen (Funkenbildung) ihr Gefahrenmoment. Von Bedeutung ist die Mitteilung über eine Explosion in einer Trockenmilchfabrik (W. A. NOEL, *Chem. metallurg. Engin.* **31**, 6 [1924]), wo die Milch nach dem Zerstäubungstrockenverfahren (Bd. **VII**, 567) getrocknet wurde. S. F. PECKHAM berichtet von einer am wenigsten erwarteten Explosion von Seifenstaub (August 1914). In diesem Falle wurde eine Mischung von kohlensaurem Natrium und Seife hergestellt und bei offenem Licht vermahlen. Experimentell wurde festgestellt, daß die einzelnen Bestandteile oder Fertigprodukte unter gewöhnlichen Umständen nicht explosibel sind, umsomehr aber der feine, trockene Seifenstaub (*Journ. Soc. chem. Ind.* **26**, 1907).

Explosionen anorganischer Stäube. Merkwürdig ist die oft genug vorkommende Explosion des Staubes von Aluminiumbronze, weil dieses Material nicht brennbar ist. Bei der Herstellung dieses Pulvers (Bd. **II**, 699) treten beim Feinstampfen, beim Steigen oder beim Polieren unter Umständen heftige und gefährliche Explosionen auf. STOCKMEIER (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 2, 49 [1899]; *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1665 [1906]) ermittelte die Entzündungstemperatur von käuflichem, gröberem Aluminiumbronzepulver zu 480—490° und von Aluminiumschliff zu 230°. Als untere Explosionsgrenze für Aluminiumstaub berechnete BEYERSDORFER aus Versuchen von BAUER (*Ztschr. angew. Chem.* **1917**, 239) etwa 400 g/m^3. Entweder handelt es sich bei solchen Explosionen um Zündung des Aluminiumstaubes durch Funken oder um elektrische Zündung, oder es entsteht bei Vorhandensein von Feuchtigkeit am Aluminium Wasserstoff, der als solcher oder als Knallgas (mit der Luft der Arbeitsmaschinen) aus thermischen oder elektrischen Gründen sich zündet und die Explosion des Staubes bewirkt. Auch die Riemenelektrizität soll sich geltend machen können (RICHTER, *Chem. Ztschr.* **1906**, 324; **1908**, 136).

Ähnliches gilt von der auch schon beobachteten Magnesiumstaubexplosion.

Nach PRICE gibt es folgende Anlässe für Staubexplosionen: 1. Rauchen und Verwenden von Zündhölzern in den Anlagen; 2. Gebrauch offener Flammen und Lichter, wie Fackeln, Gaslampen, Laternen, Kerzen u. s. w.; 3. Kleinfeuer, verursacht durch allgemeine Entzündungsquellen, welche mit einer Staubwolke in der Anlage in Berührung kommen können; 4. elektrische Ursachen, wie Funken von Motoren, Zündern, Schaltern, Kurzschluß; 5. durch Fremdkörper geschlagene Funken, welche durch die Mahlmaschinen gehen; 6. statische (ruhende) elektrische Entladung; 7. Verstopfung und Reibung in Becherwerken.

Noch andere Möglichkeiten als Ursachen ergeben sich aus den unten angeführten Vorbeugungsmitteln.

Vorbeugungsmaßnahmen. Kennt man die Ursachen der Staubexplosionen — wenn auch nicht immer die Ursache einer bestimmten Explosion —, so kann man leicht die Mittel angeben, ihnen möglichst vorzubeugen.

Im allgemeinen gibt es 3 Arten von Vorbeugungsmitteln, die Staubexplosion hintanzuhalten oder, wenn sie doch ausgebrochen, die Schäden an Menschen und Material auf das geringste Maß zu beschränken. Zu den letzteren ist zu zählen Anlage der Arbeitsräume für die Zerkleinerung oder für die Vermahlung u. dgl. in einem freistehenden Gebäude, das mit den anderen Fabrikationsräumen nicht in räumlichem Zusammenhange steht. Leichte, aber feuersichere Wände, große Fenster nach außen — gegen die Fabrik fensterlos —, eiserne nach außen sich öffnende Türen, ein leichtes Dach, glatte Wände und Fußböden, möglichst ohne geschlossene Stockwerke u. a. werden von Neuanlagen gefordert werden müssen.

Man halte in diesen Räumen keine unnötig großen Vorräte und halte die Räume rein von angesetztem, ruhendem Staub an vorhandenen Ecken, Vorsprüngen u. s. w. Auch eine Sprinkleranlage (Bd. **V**, 282), d. h. eine selbsttätige Beregnung bei Temperaturerhöhung, also durch Feuer, hat sich schon manches Mal bewährt.

Als direkte Vorbeugungsmaßnahmen gegen Staubexplosionen dienen: *a)* die modernen, hochwertigen Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen, die schon die Entstehung von Staub möglichst verhindern; denn das ist in erster Linie anzustreben. Jedes Material braucht seine, ihm angepaßte Zerkleinerungsvorrichtung. So wird man z. B. heute Zucker nicht mehr auf einer Getreidemühleneinrichtung vermahlen. *b)* alle jene Maßnahmen, die dazu dienen, den trotzdem angefallenen Staub zu beseitigen und ihn nicht nur an eine andere Stelle niederzulegen. Dazu gehören Ventilatoren oder Exhaustoren in Verbindung mit Staubfiltern oder die Niederschlagung des Staubes durch Lösungsmittel (Zucker durch Wasser) oder neuestens auch die Entstaubung mittels Elektrofilter (Bd. **IV**, 388) oder, meist in Bergwerken, durch das automatische Vermischen mit „neutralisierenden Mitteln“ (Gesteinsstaub), um den gefährlichen Staub weniger schädlich zu machen. SANDTNER führt Maßnahmen zur Verhinderung oder zur Milderung der Wirkung von Zuckerstaubexplosionen an (Ztschr. čsl. Zuckerind. **7**, 33 [1925]). Bei der physikalisch und chemisch nahen Verwandtschaft aller Staubexplosionen sind seine Vorschläge ziemlich verallgemeinbar und für fast alle hier angeführten Explosionsarten anwendbar:

I. Die Bildung von Zuckerstaub auf ein Minimum zu beschränken, 1. dadurch, daß man entsprechende maschinelle Einrichtungen benutzt (s. Zucker), und 2. dadurch, daß man entsprechende (nasse) Entstaubungsanlagen einbaut.

II. Das Vorkommen von Zuckerstaubexplosionen verhindert man oder schränkt man ein durch folgende Maßnahmen: 1. Gegen thermische Ursachen: eiserne Gegenstände (Schrauben, Muttern, Bolzen, Nägel oder Werkzeuge u. a.) müssen durch kräftige Magnete vor den Zerkleinerungsmaschinen abgefangen werden; verläßliche Lagerschmierung, ev. Lagerkühlung, vollkommen dichte Lager, gute Ventilation und Kühlung der Mahlstation, Rauchverbot, kein offenes Licht u. dgl. 2. Gegen elektrische Ursachen: Erdung aller Metallteile, gut gekapselte Motoren, elektrische

Leitungen für Kraft und Licht in Isolationsröhren verlegen, Treibriemen mit Wasser-Glycerin-Gemisch schmieren (s. S. 608), Sicherungen und Schalter außerhalb der Mahlstation anbringen.

III. Vorkehrungen, die die bei Ausbruch einer Staubexplosion auftretenden Wirkungen (Feuer, Schäden) vermindern sollen. Sie decken sich im wesentlichen mit den baulichen Maßnahmen von S. 611. Hierzu kämen noch passende Feuerlöschmaßnahmen (Hydranten, Feuerlöschapparate; Bd. **V**, 278) und ein richtig funktionierender Überwachungsdienst. B. BLOCK machte den Vorschlag, die Mahlvorrichtungen unter Luftleere laufen zu lassen (Verminderung des vorhandenen Sauerstoffs) nach dem Muster der Vakuumkolloidmühlen. Auch die Anwendung von Schutzgasen, Kohlensäure, Rauchgasen u. s. w. dürfte in Frage kommen. Über die auch zur Entstaubung dienenden Exhaustoren (Ventilatoren) s. Bd. **IV**, 704, über Staubfilter s. Bd. **VII**, 697, und über Elektrofilter s. Bd. **IV**, 388.

Literatur: NASKE, Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen. 3. Aufl. Leipzig 1931. – P. BEYERSDORFER und W. H. GECK, Die gefahrlose neuzeitliche Zuckermüllerei. Worms 1923. – P. BEYERSDORFER, Staubexplosionen. Dresden 1925. – H. STEINBRECHER, Wesen, Ursachen und Verhütung von Kohlenstaubexplosionen und Kohlenstaubbränden. Halle 1931. – D. J. PRICE und H. H. BROWN, Dust Explosions. Herausgegeben von der Nat. Fire Protection Assoc. Boston, Mass. – W. E. GIBBS, The Dust Hazard in Industry. London 1925. – Zur Frage der Staubexplosionen. 3. Abhandlung von W. SMITH (1906), S. F. PECKHAM (1907) und R. V. WHEELER (1914), übersetzt aus dem Englischen in Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **67**, 622 ff. [1917]. *O. Wohryzek.*

Stearinsäure (von στέαρ, Talg), Octadekansäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO_2H$, krystallisiert in Blättchen vom *Schmelzp.* 71–71,5°. Kp_{100} 291°; Kp_{15} 232°; $Kp_{0,25}$ 158 bis 160°; D_4^{20} 0,9408. Stearinsäure löst sich in 40 Tl. kaltem und bei 50° in 1 Tl. Alkohol (*D* 0,794). Bei 0° sind in 100 cm^3 95,7volumprozentigem Alkohol 0,1246 *g* gelöst. 1 Tl. Benzol nimmt bei 23° 0,22 Tl., 1 Tl. Schwefelkohlenstoff 0,3 Tl. auf. Die Löslichkeit in Benzin beträgt bei 0° 0,4%.

Vorkommen. Stearinsäure findet sich als Cetylester im Walrat, an Glycerinphosphorsäure und Cholin gebunden in den Lecithinen. Technisch wichtig ist aber nur ihr Vorkommen als Glycerid in tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen (Bd. **V**, 181).

Darstellung. Stearinsäure kann durch elektrolytische Reduktion von Ölsäure (Bd. **V**, 170) oder durch Hydrierung bei Gegenwart von Nickel als Katalysator (P. SABATIER und A. MAILHE, *Ann. Chim.* [8] **16**, 73 [1909]; LEPRINCE und SIVEKE, *D. R. P.* 141 029; E. ERDMANN und F. BEDFORD, *B.* **42**, 1326 [1909]; E. ERDMANN, *D. R. P.* 211 669), aber auch mit kolloidalem Palladium (C. PAAL und K. ROTH, *B.* **41**, 2283 [1908]; s. Fette gehärtete, Bd. **V**, 270) erhalten werden. Ferner durch Verseifung von gehärtetem Olein (Bd. **V**, 274), das im wesentlichen aus Stearinsäureglycerid (Tristearin) besteht.

Zur Herstellung reiner Stearinsäure im kleinen geht man zweckmäßig vom Hammeltalg aus. Man verseift ihn mit einer Lösung von $^1/_3$–$^1/_4$ Tl. Ätzkali, zerlegt die Seife durch Kochen mit Salzsäure und krystallisiert die abgeschiedene Fettsäure mehrmals aus Alkohol um (W. HEINTZ, *Journ. prakt. Chem.* **66**, 22 [1855]; L. PEBAL, *A.* **91**, 138 [1854]). Noch geeigneter ist Sheabutter als Ausgangsmaterial, da sie neben Stearinsäure nur Ölsäure als Glycerid enthält (C. HELL und J. SADOMSKI, *B.* **24**, 2388 [1891]). Aus dem technischen „Stearin" (Bd. **V**, 270), das ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure darstellt, gewinnt man reine Stearinsäure dadurch, daß man die heiße alkoholische Lösung von 4 Tl. mit einer ebensolchen Lösung von 1 Tl. Magnesiumacetat fällt. Es wird fast nur Magnesiumstearat niedergeschlagen, das man durch Kochen mit Salzsäure zerlegt, um schließlich die erhaltene Stearinsäure durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter zu reinigen (HEINTZ).

Reine Stearinsäure ist kein Handelsprodukt, da sie als Kerzenmaterial weniger geeignet als ihr Gemisch mit Palmitinsäure ist. Die im Handel befindlichen Stearate werden aus Stearin (Bd. **V**, 270) gewonnen.

Über Stearinpech s. Bd. **V**, 269; Bd. **VIII**, 307.

Stearinsaure Salze, Stearate. Die nachstehend beschriebenen technisch wichtigen Salze werden nicht aus reiner Stearinsäure, sondern aus Stearin gewonnen und sind daher Gemische von Salzen der Stearin- und Palmitinsäure (Bd. **VIII**, 258).

Aluminiumstearat. Das gefällte Produkt wird aus Natriumstearat und Aluminiumsulfat hergestellt; es ist neutral und enthält etwa 3,8% Al. Das geschmolzene Aluminiumstearat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in geschmolzenem Stearin hergestellt, ist schwach sauer und enthält etwa 2,7% Al. Es quillt in Benzol, Terpentinöl, Leinöl auf (E. MARKOWICZ, *Farben-Ztg.* **36**, 2050 ff.) und findet hauptsächlich Verwendung als Mattierungsmittel für Öl- und Nitrolacke. Es dient ferner zur Verdickung von Schmierölen zwecks Steigerung der Viscosität bei höheren Temperaturen, als Zusatz zu streichfertigen Farben zur Verhinderung des Absetzens; infolge seiner wasserabstoßenden Eigenschaften als Zusatz zu Imprägnierungsmitteln, zu Zement, zu isolierenden Wandtrocknern, als Porenfüller für Holz und poröses Mauerwerk; infolge seiner Quellfähigkeit zur Verhinderung des Durchschlagens von Tapetenfarben und zur Herstellung nur wenig einsickernder Spargrundfarben und Sparfirnisse (DR. F. WILHELMI A. G., Taucha, Bez. Leipzig).

Bleistearat, $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Amorphes, weißes Pulver, unlöslich in Wasser, von dem es nicht benetzt wird, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Äther, leicht in heißem Terpentinöl. *Schmelzp.* etwa 125°. Entsteht durch Fällung einer heißen alkoholischen Alkalistearatlösung mit Bleiacetat oder -nitrat. Es dient zum Härten von Stearin, das in der Industrie der Kerzen benutzt wird.

Calciumstearat, $Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Ähnelt in Eigenschaften und Bildung dem Bariumsalz. Es wird als Gleitmittel bei der Fabrikation von Farbstiften verwendet (*Farben-Ztg.* **32**, 2944), als Zusatz zu kosmetischem Puder sowie als Verteilungsmittel bei Präparaten zur Schädlingsbekämpfung (*A. P.* 1 608 390; *Seifensieder-Ztg.* **1931**, 104).

Kaliumstearat. Weiße, sich fettig anfühlende Blättchen. Eine Mischung mit 10 Tl. Wasser ist bei etwa 100° klar, in der Kälte schleimig. Noch konzentriertere Lösungen erstarren zu einer dicken Gallerte. Löst sich in 10 Tl. 93%igem Alkohol bei 66°. Diese Flüssigkeit trübt sich bei 55° und gelatiniert bei 38°. In der Kälte lösen 100 Tl. Alkohol nur 0,43 Tl. Salz. Die wässerige Lösung wird durch freie Alkalien, Kochsalz u. s. w. ausgesalzen.

Das saure Salz, $KC_{18}H_{35}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$, bildet glänzende Schuppen, die bei 100° noch nicht schmelzen und in Wasser unlöslich sind. 100 Tl. Alkohol lösen beim Kochen 27 Tl., in der Kälte 0,36 Tl.

Kupferstearat. Hellblaues, voluminöses, amorphes Pulver, das beim Erhitzen zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt. Entsteht durch Fällung alkoholischer Alkalistearatlösung mit Kupferacetat und dient als Zusatz zu Schiffsbodenfarben.

Magnesiumstearat, $Mg(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Weiße Blättchen, trocken ein leichtes, feines Pulver, das beim Erhitzen schmilzt, bevor es sich zersetzt, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heißem ziemlich reichlich. Entsteht durch Fällung von Stearaten mit Magnesiumsalzen. Findet bei der Herstellung von Puder (Bd. **VI**, 779) Verwendung.

Manganstearat dient in großen Mengen als Trockenmittel für die Herstellung von Linoleum (Bd. **VII**, 357) und Leder bzw. Wachstuch (Bd. **VII**, 274).

Natriumstearat, $NaC_{18}H_{35}O_2$. Luftbeständige Blättchen (KRAFFT, *B.* **32**, 1598 [1899]). Löst sich in etwa 10 Tl. kochendem Wasser klar auf; die Flüssigkeit gelatiniert bei etwa 60°. Die Lösung in 20 Tl. kochendem Wasser ist filtrierbar. 500 Tl. kalter und 10 Tl. kochender Alkohol lösen 1 Tl. Salz. Die *konz.* Lösung erstarrt zunächst gallertartig, scheidet aber allmählich krystallinisches Salz ab. Bestandteil der harten Seifen, dient auch als Emulgierungsmittel.

Das saure Salz, $NaC_{18}H_{35}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$, durch Verdünnen der *konz.* Lösung des neutralen Salzes mit 2000–3000 Tl. Wasser erhalten, bildet Blättchen.

Zinkstearat dient in der Kautschukindustrie als Zusatz zu Gummimischungen zwecks Aktivierung des Beschleunigers. Ferner als Pudermittel für Kautschukplatten, um ihr Zusammenkleben zu verhindern, da es erst beim Vulkanisieren verschwindet, im Gegensatz zu Talkum und ähnlichen Pudermaterialien. Außerhalb Deutschlands auch in der Kosmetik verwandt (Bd. **VI**, 779).

F. Ullmann (G. Cohn).

Steine, künstliche, s. Kunststeine, Bd. **VII**, 83.

Steingut, Steinzeug s. Tonwaren.

Steinholz, Kunstholz, Xylolith, Doloment, Durament, Germanith, Sermanith, Linol, Linolith, Linotol, Mineralith, Torgament, ist ein Baustoff, der aus einem innigen, anfänglich weichen, formbaren, später erhärtenden Gemenge aus gemahlener kaustischer Magnesia (gebranntem Magnesit), Magnesiumchloridlauge und organischen und anorganischen Füllstoffen entsteht.

Nach DIN 272 soll betragen:

	Nach 3 Tagen	Nach 7 Tagen	Nach 28 Tagen
Zugfestigkeit kg/cm^2	–	20	30
Biegefestigkeit kg/cm^2	–	30	60
Härte kg/mm^2	1	2	3
Raumbeständigkeit in Prozenten, Höchstmaß	–	–	Quellen 0,15 Schwinden 0,25

Die Herstellungsmöglichkeit des Steinholzes beruht auf der Tatsache, daß Magnesiumoxyd, also gebrannte Magnesia, wenn man sie mit *konz.* Salzlösungen bestimmter Art, beispielsweise Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat, anmacht, unter gleichzeitiger Einbindung sehr erheblicher Mengen von Zuschlägen zu erhärten vermag. Als solche Zuschläge können nicht bloß Sand oder Kies, sondern vor allen Dingen auch Holz, Leder, Pflanzenfasern u. dgl. genommen werden. Die Magnesia erhärtet mit diesen organischen Substanzen zusammen — im Gegensatz zu Zement, welcher organische Substanzen schlecht einzubinden vermag — zu recht erheblicher Festigkeit, und das so entstandene Erzeugnis hat, wenn Holz u. dgl. als Zuschlag verwendet worden ist, holzähnliche Eigenschaften, die mit denen des Steines gepaart sind. Über den Erhärtungsvorgang selbst ist noch verhältnismäßig wenig bekannt. Ursprünglich hat SOREL, der Erfinder des Steinholzes, angenommen, daß eine Magnesiumoxychloridbildung allein die Erhärtung herbeiführt. Bei Berechnung der Zusammensetzung eines guten Steinholzes oder SOREL-Zementes zeigt sich aber, daß verhältnismäßig geringe Mengen von Magnesiumchlorid genügen, um die Erhärtung herbeizuführen. Es kann also nur ein kleiner Teil des Magnesiumoxydes in Magnesiumoxychlorid übergeführt werden. Auf Grund dieser Berechnung und entsprechender Versuche kam deshalb GRÜN (Baumarkt **1925**, 1009) zu der Überzeugung, daß die Erhärtung des Magnesites bei Zusatz von Magnesiumchlorid u. dgl. in der Hauptsache ein Quellvorgang ist, der mit der Bildung von Magnesiumhydroxyd verbunden ist (vgl. auch Bd. **VII**, 443).

Steinholz wird verwendet zur Herstellung von Fußböden, Platten, von Bremsklötzen für Eisenbahnwagen, Mühl- und Schleifsteinen u. dgl.

Rohstoffe. Hierfür kommen in Frage gebrannte Magnesia, Magnesiumchlorid und Füllmittel.

Magnesiumoxyd, Gewinnung s. Bd. **VII**, 431. Für die Steinholzfabrikation findet nur die kaustisch gebrannte Magnesia in Form von gebranntem Magnesit Verwendung.

Die Mahlung muß erst kurz vor der Verwendung erfolgen, weil der gebrannte Magnesit, gemahlen, nur eine beschränkte Lagerfähigkeit hat; er zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an und verliert hierbei an Abbindevermögen. Zweckmäßig ist es also, den gebrannten Magnesit, falls Lagerung nötig ist, möglichst in geschlossenem Raum zugfrei zu lagern und ihn recht bald der Verwendung zuzuführen. Abgelagerte Magnesite binden nur noch träge ab; sie sind zu erkennen an dem sehr hohen Glühverlust. Auch Euböa-Magnesite haben teilweise recht erhebliche Glühverluste, die aber in diesem Fall von geringerer Bedeutung sind.

Die Prüfung von gebranntem Magnesit hat sich nicht nur zu erstrecken auf chemische Zusammensetzung und den physikalischen Aufbau, sondern vor allen Dingen auch auf die technischen Eigenschaften, wie Erhärtungsvermögen und besonders Schwind- bzw. Treibneigung; denn seine unangenehmste Eigenschaft ist die Neigung zum Schwinden oder Treiben, da diese in ihrer Auswirkung zu Rissigwerden der Fußböden oder Werksteine oder zum Verziehen oder Sprengen der Mühlsteine u. dgl. führt[1].

Die chemische Zusammensetzung der gebrannten Magnesite darf in folgenden Grenzen schwanken:

Kieselsäure (SiO_2)	bis 15%	Kohlensäure	bis 6%
Erden ($R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$) . .	„ 8%	Wasser bei Abgang ab Versandstation	„ 3%
Gesamtkalk (CaO)	„ 4,5%	Wasser bei Verarbeitung auf der Baustelle	„ 5%
Magnesia (MgO)	mindestens 76%		

Gewicht. Das Litergewicht des gebrannten Magnesits soll höchstens betragen: eingelaufen 850 *g*, eingerüttelt 1300 *g*.

Feinheit. Der Siebrückstand des gebrannten Magnesits soll höchstens betragen auf dem 900er-Maschensieb 3%, 2500er-Maschensieb 15%, 4900er-Maschensieb 25%.

[1] Entwurf der Magnesit-Normen s. Baumarkt **1929**, 1778.

Die Bindezeit soll betragen: Anfang nach 40′, Ende nach spätestens 9h. Die Abbindezeit wird mit der Vicatnadel festgestellt an gebranntem Magnesit, der ohne Füllstoffe mit 20gradiger Lauge zur Normalkonsistenz (Konsistenzmesser) angerührt wird bei 15–20° Zimmertemperatur und 60% Feuchtigkeit[1].

Die Schwindung des Magnesits soll höchstens 0,25% der Länge, die Dehnung höchstens 0,15% der Länge betragen. Die Raumänderung wird gemessen an BAUSCHINGER-Prismen, die mit Normensägespänen hergestellt sind. Die Normensägespäne sind Fichtenholzspäne folgender Teilchengröße: 0–1 *mm* 50%, 1–1,5 *mm* 10%, 1,5–2 *mm* 40%. Abweichungen sind bis zu ± 4% zulässig. Die Prismen werden hergestellt durch Trockenmengung von gebranntem Magnesit und Spänen 2 : 1 und Anmachen mit Chlormagnesiumlösung von 20° *Bé* bis zu erdfeuchter Konsistenz und Eindrücken der Masse in Messingformen. Die nach 12h Luftlagerung entformten und mit Plättchen versehenen Körper werden nach 24h zum ersten Male gemessen. Die Messung wird nach 3, 7 und 28 Tagen wiederholt.

Die Lagerung der Körper findet statt in einem zugfreien Raum, Luftfeuchtigkeit 60% ± 5%, Temperatur 15–20°.

Als Festigkeitsbestimmungen gelten die folgenden:

I. BRINELL-Härte nach 24h mindestens 0,1023, nach 48h mindestens 0,2437.

II. Zugfestigkeit nach 3 Tagen 15 *kg/cm²*, nach 7 Tagen 20 *kg/cm²*, nach 28 Tagen 30 *kg/cm²*.

Zu I. Steinholzfußboden soll möglichst bald nach dem Verlegen begehbar sein. Für diese Begehbarkeit gibt die BRINELL-Probe einen Maßstab. Die BRINELL-Härte wird gemessen an Probekörpern von dem Ausmaß 90 × 55 × 30 *mm*, die aus gebranntem Magnesit und Normenholzmehl (DIN 1171) im Gewichtsverhältnis 1 : 3 unter Zugabe von Chlormagnesiumlauge von 20° *Bé* bis zur erdfeuchten Konsistenz hergestellt sind. Die Eindruckhärte wird bestimmt mittels einer Stahlkugel von 10 *mm* Durchmesser. Die Bestimmung wird mit folgenden Belastungen durchgeführt: Nach 24h mit 13 *kg* Belastungsdauer 2′, nach 48h mit 20 *kg* Belastungsdauer 2′.

Zu II. Die Zugfestigkeit spielt für die Dauerhaftigkeit des Magnesitmörtels eine wichtige Rolle; sie wird bestimmt an 8er-Körpern auf dem Normenzerreißapparat. Die Herstellung der Körper geschieht, wie folgt: gebrannter Magnesit und Sägespäne werden im Gewichtsverhältnis 3 : 1 mit Chlormagnesiumlauge von 20° *Bé* zu einer erdfeuchten Masse angemacht. Die Masse wird mit 10 Schlägen mit dem Normenhammerapparat in die 8er-Formen eingeschlagen und die Körper in der gleichen Weise gelagert wie die BAUSCHINGER-Prismen.

Magnesiumchlorid s. Bd. **VII**, 426. Die Magnesiumchloridlauge, die als Abfallauge in der Kaliindustrie entfällt, enthält oft erhebliche Mengen fremder Bestandteile, z. B. Sulfat. Das Sulfat hat häufig eine schwache Erhärtungsfähigkeit im Gefolge; auch werden zu manchen Zeiten Treibneigungen auf zu hohen Sulfatgehalt zurückgeführt. Der SO_3-Gehalt einer Lauge von 32° *Bé* soll höchstens 20 *g/l* betragen. Der Alkaligehalt scheint im allgemeinen unschädlich zu sein; wenn er allerdings eine gewisse Grenze übersteigt, über 2 *g/l*, kann ein Ausblühen des Steinholzes die Folge sein[2].

Füllstoffe. Die Aufgabe der Füllstoffe ist, den Steinholz- bzw. SOREL-Zementprodukten ihre ausschlaggebenden Eigenschaften zu verleihen und gleichzeitig die Treib- und Schwindneigung, die jedem Magnesit in gewissem Grade anhaftet, auszugleichen, wie ja auch z. B. der Kies im Beton nicht bloß zur Verbilligung und Verfestigung beitragen, sondern auch die Schwindneigung des Zements, der allein nicht verarbeitet werden kann, ausgleichen muß. Entsprechend der gestellten Aufgabe sind zu wählen entweder organische oder anorganische Füllstoffe und schließlich Farben zur Erzielung des gewünschten Tones. Als organische Füllstoffe kommen zunächst gewöhnliches Sägemehl und Holzmehl in Betracht, welches entweder als Abfallprodukt aus den Sägewerken entfällt oder zu diesem speziellen Zweck auf Holzmühlen hergestellt wird. Für Sonderprodukte, wie beispielsweise den Heraklith, eine stark wärmehaltende, verhältnismäßig feuersichere Platte, wird Holzschliff verwendet, der dann unter ganz geringem Druck zu stark porenhaltigen Dielen verpreßt wird, nachdem er vorher mit Magnesiumsulfat angefeuchtet und mit gebranntem Magnesit gemischt ist. Auch gehacktes Stroh, Kork, Baumrinde, Wolle, Haare, Gespinstfasern, Torf u. dgl. wurden schon für die Magnesitmagerung herangezogen, häufig zusammen mit Holz- oder Sägemehl; besonders gute Erfolge wurden beispielsweise bei Platten mit Lederabfällen erzielt.

Als anorganische Zuschlagstoffe kommen neben Sandmehl Steinmehle verschiedener Art, ferner Ziegelmehl in Betracht, weiter, um die Wärmeleitfähigkeit

[1] Konsistenzmessung und Normalkonsistenz s. R. GRÜN: Der Zement. Springer, Berlin 1929.

[2] Normenentwurf s. Baumarkt **1931**, 1016.

herabzusetzen, Kieselgur. Von besonderer Wichtigkeit ist der Asbest, entweder als Faser oder Mikroasbest, und das Talkum. Von allen derartigen Zuschlagstoffen muß selbstverständlich verlangt werden, daß sie frei von löslichen Salzen sind, weil beispielsweise bei kalihaltiger Kieselgur leicht Ausblühungen entstehen können.

Die Farben, meist Erdfarben, müssen naturgemäß lichtecht und säurebeständig sein; sie dürfen keinen Kalk oder Gips enthalten und beim Kochen mit Magnesiumchloridlauge nicht verändert werden.

Herstellung. Bei der Herstellung wird die Magnesia, welche den Normen entsprechen muß (vgl. S. 614), am besten maschinell mit den Zuschlagstoffen und ev. Farben gemischt. Das Gemisch wird gleichzeitig oder kurz nachher mit Magnesiumchloridlauge angefeuchtet, wobei auf Reinheit der Lauge und möglichste Freiheit von Sulfat und von Alkalien zu achten ist, und nach dem sofortigen Verbringen an Ort und Stelle mit entsprechenden Schlägeln möglichst erdfeucht verarbeitet bzw. zu Werkstücken gepreßt. Eine zu starke Konzentration der Magnesiumchloridlauge ist streng zu vermeiden. Im allgemeinen wird bei Fußböden eine 20grädige Lauge herangezogen, während man bei Mühlsteinen oder Platten u. dgl. auch zu höheren Laugenkonzentrationen gehen kann. Bisweilen wird dem Gemisch auch Bitumen in Form von Kaltasphalt (Bd. **VI**, 384) beigemengt. Die Widerstandsfähigkeit des Steinholzes gegen Wasser wird dadurch erhöht und sein Ölbedarf herabgesetzt, also seine spätere Unterhaltung verbilligt.

Von größter Wichtigkeit ist bei der Herstellung von Fußböden die Behandlung und vor allen Dingen die Beschaffenheit der Unterlage. Soll Steinholz auf Holzfußböden aufgebracht werden, so ist es notwendig, mit verzinkten Nägeln zunächst die unbedingt notwendige Haftungsmöglichkeit herbeizuführen, die Nägel sind so weit in das Holz einzuschlagen, daß die möglichst breiten Köpfe noch 1 *cm* herausstehen. Bei Betonunterlage muß darauf gesehen werden, daß der Beton möglichst dicht, fest, rauh und sauber ist. Der Beton selbst muß hergestellt sein aus gutem reinen Kies unter Beifügung entsprechend großer Mengen von Normenzement, also Portlandzement, Eisenportlandzement oder Hochofenzement. Kalkhaltige Unterlagen sind zu vermeiden, ebenso poröser Beton, da dieser gegebenenfalls durch allzugroße Mengen eingedrungener Magnesiumchloridlauge zerstört werden kann bzw. die Eiseneinlagen des armierten Betons angegriffen werden. Zweckmäßig ist es, falls auf Klinker Steinholz aufgebracht werden soll, zunächst eine Schicht von Beton auf die Klinker aufzubringen. In gleicher Weise wird verfahren, wenn Steinholz z. B. auf Eisen aufgebracht werden soll, z. B. bei Schiffsböden, bei welchen das Steinholz infolge seiner Fugenlosigkeit und seiner Raumbeständigkeit (im Gegensatz zu dem quellenden Holz) sehr beliebt ist. Aber auch hier muß naturgemäß der Beton vollkommen dicht hergestellt werden, also genügender Zementzusatz bei plastischer Verarbeitung die Grundlage für die Herstellung sein.

Die Vorschriften für die Herstellung des Steinholzes schwanken in verhältnismäßig weiten Grenzen. Werden 2 Schichten verwendet, so wird naturgemäß die untere Schicht etwas magerer hergestellt, nicht nur um Magnesia zu sparen, sondern auch um eine möglichst hohe Schallsicherheit und Wärmesicherheit herbeizuführen. Die Oberschicht, welche meist gefärbt wird, ist naturgemäß dünner, hat dafür aber einen höheren Bindemittelgehalt. Einige Vorschriften für die Steinholzherstellung seien nach MÜLLER im nachfolgenden wiedergegeben, wobei allerdings ausdrücklich darauf verwiesen sei, daß auch viele andere Zusammensetzungen von guter Wirkung sein können.

Grobschichten.

a) Für normale Verhältnisse: Magnesia 6 $l = 4{,}5$ *kg*, nasse Sägespäne 15 $l = 2{,}5$ *kg* Trockengewicht, Chlormagnesiumlauge von 25° *Bé* 4 $l = 1{,}5$ *kg* $MgCl_2$;

b) für feuchte Räume bei guter Schalldämpfung: Magnesia 6 $l = 4{,}5$ *kg*, Sägespäne 12 $l = 2{,}2$ *kg* Trockengewicht, Carbolineum $1^1/_2$ $l = 1{,}35$ *kg*, Chlormagnesiumlauge von 15° *Bé* 5 $l = 1{,}25$ *kg* $MgCl_2$;

c) für feuchte Räume ohne Rücksicht auf Schalldämpfung: Magnesia 6 *l* = 4,5 *kg*, Schlackengrus 12 *l* = 8,0 *kg*, Chlormagnesiumlauge 15° *Bé* 7 *l* = 1,75 *kg* $MgCl_2$;

d) für trockene, luftige Räume: Magnesia 4,5 *l* = 3,4 *kg*, Füllstoffe 13—14 *l*, Chlormagnesiumlauge von 18° *Bé* 7 *l* = 2 *kg* $MgCl_2$.

Feinschichten.

a) Warmer elastischer Belag (in 18—20 h hart).

Magnesia	7 *l* = 5,25 *kg*	Farbe	$^2/_3$—2 *l* = 0,50—1,50 *kg*
Holzmehl	6 „ = 0,85 „	Imprägnieröl	1 „ = 0,75 „
Korkgries	5 „ = 1 „	Chlormagnesium-	
Kieselgur	2—3 „ = 0,16 „	lösung von 20 *Bé*	$5^1/_2$ „ = 1,75 „ $MgCl_2$

b) Warmer fester Belag (in 15—24 h hart).

Magnesia	6 *l* = 4,50 *kg*	Talkum	1 *l* = 0,75 *kg*
Holzmehl	12 „ = 1,70 „	Imprägnieröl	2 „ = 1,75 „
Farbe	$^2/_3$—2 „ = 0,50—1,50 „	Chlormagnesiumlösung von 20° *Bé*	6 „ = 2,00 „ $MgCl_2$

c) Halbwarmer mittelharter Belag (in 15—24 h hart).

Magnesia	6 *l* = 4,50 *kg*	Farbe	$^2/_3$—2 *l* = 0,50—1,50 *kg*
Holzmehl	6 „ = 0,85 „	Imprägnieröl	1 „ = 0,90 „
Asbestfaser	6 „ = 2,40 „	Chlormagnesiumlösung	
Kieselgur	1 „ = 0,25 „	von 20° *Bé*	$5^1/_2$ „ = 1,75 „ $MgCl_2$

d) Halbwarmer fester Belag (in 20—36 h hart).

Magnesia	6 *l* = 4,50 *kg*	Farbe	$^2/_3$—2 *l* = 0,50—1,50 *kg*
Asbestfaser	12 „ = 4,80 „	Chlormagnesiumlösung	
Kieselgur	1 „ = 0,25 „	von 20° *Bé*	5—6 „ = 2 „ $MgCl_2$

e) Kalter steinartiger Belag (in 18—36 h hart).

Magnesia	6 *l* = 4,50 *kg*	Chlormagnesiumlösung von	
Steinmehl	10 „ = 12 „	20° *Be*	4—6 *l* = 2 *kg* $MgCl_2$
Asbestfasern	2 „ = 0,30 „		

Allgemein ist zu beherzigen, daß genügende Mengen an Magnesiumoxyd benutzt werden sollen, daß aber an Magnesiumchloridlauge gespart werden muß, um einen raumbeständigen Boden, welcher nicht hygroskopisch ist, zu erzielen. Zu hohe Zusätze von Magnesiumchloridlauge machen allerdings das Steinholz leichter verarbeitbar, können aber im weiteren Verfolg zu Hygroskopität und zur Ablösung der Unterlage führen.

Für die Heranziehung der Zuschlagstoffe sind maßgebend die Anforderungen, welche an den Fußboden zu stellen sind; für wärmehaltende Böden wird mehr Holz, für schwere Fußböden in Fabriken mehr Steinmehl, für Unterböden, die besonders schallsicher sein sollen, mehr Korkmehl zu verwenden sein. Schmierböden sind unzweckmäßig, gestampfte Böden sind vorzuziehen. Bei der Herstellung eines einfachen Bodens sind folgende Maßnahmen zu treffen:

1. Der Unterboden muß eingehend geprüft werden; er muß fest, hart und dicht sein. Vorbehandlung mit Fluaten bei Beton ist zu vermeiden; dagegen ist ein Magnesiaanstrich von Vorteil. Gründliches Säubern des Unterbodens vor Aufbringung des Steinholzes ist notwendig. Zu glatter Fußboden muß sehr gut aufgerauht werden.

2. Freie Eisenteile sind gut zu isolieren, durch Anstrich von Asphaltlack oder Ummantelung mit Jutestreifen, welche mit Bitumen imprägniert sind, ebenso Rohrleitungen oder elektrische Leitungen.

3. Die Mischung muß sehr sorgfältig durchgeführt werden, am besten maschinell in der Fabrik, nur im Notfall auf dem Bauplatz. Dem gebrannten Magnesit wird zweckmäßigerweise zunächst die Farbe, dann erst die Zuschläge zugesetzt. Zuletzt erfolgt das Zufügen der Lauge, die vorher auf 18—20° *Bé* zu verdünnen ist. Bei geschmolzenem Magnesiumchlorid geben 100 *kg* Magnesiumchlorid mit 114 *l* Wasser 150 *l* Lauge von 18° *Bé* und 100 *kg* Magnesiumchlorid mit 97 *l* Wasser 133 *l* Lauge von 20° *Bé*.

Falls ein Magnesitbrei auf den Untergrund aufgebracht wird, muß das Steinholz verlegt werden, solange der Brei noch naß ist, sonst läßt man den Magnesitbrei lieber weg.

Das Einbringen der Mischung geschieht zwischen Setzplatten; jeder Abschnitt soll 20—40 m^2 groß sein. Zweckmäßig ist das Einfügen von Trennfugen, da bei zu großen Flächen unbedingt Risse entstehen. Die zwischen die Setzplatten eingebrachte erdfeuchte Rohmasse wird mit der Richtlatte abgestrichen, 2mal längs und quer gestampft und schließlich einige Zeit nach dem Stampfen, wenn der Fußboden angezogen hat, geglättet. Feinere Ausführungen können noch gewaschen werden mit recht verdünnter Lauge, nicht über 15° *Bé* stark. Der Fußboden wird am besten einige Zeit mit Sägespänen bestreut; vorzeitiges Betreten ist zu verhindern. Wenn eine Holzunterlage da ist, die ja arbeitet, sind zweischichtige Böden besonders zu empfehlen. Für die Unterschicht wird verdünntere Lauge genommen (20° *Bé*), für die Oberschicht bis 23° *Bé*.

Der Widerstand des Steinholzes gegen Abnutzung ist recht erheblich, besonders dann, wenn es nicht allzu mager angemacht wird. Um den Widerstand gegen Abnutzung weiter zu erhöhen, ist es zweckmäßig, bei der Herstellung des Steinholzes möglichst trocken, also nicht mit einem Laugenüberschuß zu arbeiten; gegebenenfalls können auch geringe Mengen von Sandmehl oder anderen harten Bestandteilen, wie Korund, beigefügt werden, wobei allerdings darauf zu achten ist, daß derartige Zumischungen in verhältnismäßig kleinen Grenzen bleiben müssen, da sonst die vorzüglichen Eigenschaften, wie Wärme- und Schallschutz, herabgesetzt werden. Zweckmäßiger ist es, die Widerstandsfähigkeit des Steinholzes gegen Abnutzung durch zeitweiliges Ölen oder Bohnern zu erhöhen.

Der Wärme- und Schallschutz hängt natürlich in erster Linie ab von den Zuschlagstoffen. Als besonders zweckmäßig haben sich Beimengungen von Lederabfällen u. dgl. neben dem Holzmehl erwiesen; falls die Fußböden besonders stark schall- und wärmeschützend sein sollen, ist es weiter vorteilhaft, Kork als Zusatz zu verwenden. Dann allerdings geht die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung stark zurück, so daß derartige Fußböden im allgemeinen nur als Unterlage für Linoleum u. dgl. dienen können.

Die Feuersicherheit des Steinholzes ist sehr erheblich. Zu entflammen vermag das Steinholz trotz seines erheblichen Holzgehaltes überhaupt nicht, da durch die Imprägnierung des Holzes oder Korkes u. dgl. mit der *konz.* Lauge die Entflammbarkeit vollkommen aufgehoben wird. Auch bei hohen Temperaturen vermag Steinholz höchstens zu verkohlen; es kann also in weitem Maße als feuersicherer Fußboden- oder Wandbelag gewertet werden.

Das Gewicht des Steinholzes ist im allgemeinen etwas größer als dasjenige von Holz. Falls schweres Steinholz gewünscht wird, z. B. für Fabrikfußböden, ist ein Sandzusatz zur Erhöhung des Gewichts zweckmäßig.

Von größter Wichtigkeit ist die Behandlung des Steinholzes, welche meist vollkommen vernachlässigt wird. Die Folge von schlechter oder völlig mangelnder Behandlung ist Sprödewerden des Steinholzes, unter Umständen Treiben und Loslösung von der Unterlage sowie Rissigwerden. Ein zweckmäßig behandeltes Steinholz hat eine unvergleichlich längere Lebensdauer als ein gar nicht behandeltes Steinholz. Zur Behandlung werden herangezogen die üblichen Bohnerwachse oder gewöhnliches Leinöl und leinölhaltige Substanzen. Mineralöle für die Behandlung sind unzweckmäßig. Steinholz, welches sich in stark begangenen Räumen befindet, muß alle Monate mindestens 1mal geölt werden. Die Lebensdauer eines gut behandelten Steinholzes ist nahezu unbegrenzt.

Der erheblichste Nachteil des Steinholzes ist, daß es gegen Wasser nicht vollkommen beständig ist. Es kann deshalb für Außenkonstruktionen nur in beschränktem Umfange verwendet werden. In Amerika ist man allerdings schon seit Jahren dazu übergegangen, ganze Häuser mit Steinholzplatten zu verkleiden. Ein zweckmäßiges Ölen, wie es im vorhergehenden Abschnitt beschrieben ist, kann aber die Wasserempfindlichkeit des Steinholzes so stark herabmindern, daß es sogar

für verhältnismäßig feuchte Räume benutzt werden kann. Für normale Wohn-, Büroräume u. dgl. ist die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, also gegen Putz- oder Tropfwasser, aber so groß, daß irgend welche Bedenken bezüglich der Verwendbarkeit in Innenräumen nicht bestehen.

Literatur: DR. DONATH, Die Füllmittel der Steinholzindustrie unter besonderer Berücksichtigung des Asbestes und seine Bedeutung als Beimischung für Steinholz. Baumarkt **1911**, S. 36. – R. FASSE, Die Steinholzfußböden. Selbstverlag. Hannover. – Derselbe, Das Steinholz. Verlag Baumarkt, 1921. – Derselbe, Bauuntergrund für Steinholz. Selbstverlag. Hannover 1924. – GRÜN, Über Steinholz. Baumarkt **1925**, S. 1009. – Derselbe, Magnesit und Lauge als Rohstoffe für die Steinholzherstellung. Baumarkt **1929**, Nr. 18–20. – Derselbe, Zusammensetzung und Prüfung von Steinholz. Baumarkt **1926**, Nr. 47. – Derselbe, Über die Einwirkung von Verunreinigungen der Magnesiumchloridlauge auf die Festigkeiten und die Schwindneigung des Steinholzes. Baumarkt **1930**, Nr. 8 und 10. – K. MÜLLER, Steinholz. Verlag K. Müller, Gommern. – Derselbe, Abhandlung über Steinholz. Verlag Baumarkt 1923.

R. Grün.

Steinkohle ist das wichtigste der brennbaren Mineralien (Kaustobiolithe). Ihr Aussehen ist grauschwarz bis tiefschwarz, glänzend oder matt, ihr Gefüge meist dicht und kompakt, ihr Bruch verschieden, muschlig oder schiefrig, meist splitterartig und mehr oder weniger glänzend. Härte 1,5–2,5; *spez. Gew.* 1,2–1,7. Mit freiem Auge läßt sich keinerlei organische Struktur erkennen. Die Steinkohle kommt hauptsächlich in der Steinkohlenformation (Carbon) vor; diese carbonischen Kohlen haben die größte wirtschaftliche Bedeutung. Auch ältere Formationen (Praecambrium, Silur, Devon) haben kohlige Einlagerungen, die allerdings von wesentlich geringerer Bedeutung sind. Auch in jüngeren geologischen Zeitaltern (Dyas, Trias, Jura, Kreide) finden sich noch namhafte Steinkohlenflöze; sogar im Tertiär sind steinkohlenähnliche Bildungen nicht selten.

Zwischen den Steinkohlenablagerungen der nördlichen und denen der südlichen Halbkugel bestehen tiefgehende Unterschiede. Während jene in überwiegendem Maße dem Carbon angehören, von dem teils die obere Abteilung, das produktive Carbon, teils die untere flözführend ist, gehören diese einer besonderen Schichtenfolge, der sog. Gondwanaformation (im geologischen Alter zwischen Obercarbon und Jura) an, bei der nur die untere Abteilung flözführend ist.

Die Steinkohlenflora des Carbons wird in überwiegendem Maße aus Kryptogamen gebildet: Calamarien oder Schachtelhalme (Calamites, Asterophyllum, Annularia), Pteridophyten oder Farnkräuter (Neuropteris, Odontopteris, Pecopteris, Alethopteris, Lonchopteris, Callipteris), Sigillarien und Lepidodendron. Tierreste, die sehr selten gefunden werden, stammen hauptsächlich von Insekten sowie von geschwänzten Amphibien (Stegocephalen). In den zwischen den Kohlenschichten gelagerten Schiefertonen finden sich neben Süßwassermuscheln auch marine Fossilien, wie Muscheln, Brachiopoden, Fische, Crustaceen und Cephalopoden. Als Begleitmineralien der Steinkohle kommen vor: Schwefelkies, teils in feinen Lamellen auf Spaltflächen, teils in kleineren oder größeren Konkretionen, Kalkspat, Spateisenstein, Phosphorite in Knollen und Kohleneisensteine (Eisencarbonate), ferner Gips, Glaubersalz, Eisenvitriol, Alaun, Chlornatrium, Markasit und Brauneisenstein; schließlich auch Sphärosiderit- und Dolomitkonkretionen, die von besonderem Interesse sind.

Entstehung. Die Eigenart der Steinkohle hat im Vergleich zu den anderen Gesteinen der Erdrinde frühzeitig zu Erklärungen ihrer Natur und Entstehung angeregt. AGRICOLA (1544) hielt die Steinkohle für verdichtetes Erdöl. VALERIUS CORDUS († 1544) und BALTHASAR KLEIN (1592) mutmaßten einen pflanzlichen Ursprung der Steinkohle. Später wurde von einzelnen Gelehrten sogar die anorganische Natur fossiler Brennstoffe behauptet. Der Abt v. BEROLDINGEN in Hildesheim hat vor 150 Jahren bereits darauf hingewiesen, daß die Steinkohle durch Pflanzenwuchs in Mooren gebildet worden sei. Die Entstehung der fossilen Brennstoffe aus Pflanzen steht seither umsomehr fest, als durch mikroskopische Untersuchungen der Kohlen von H. F. LINK 1838 ihre pflanzliche Struktur erwiesen worden ist. Auch GÖPPERT (1848) und GÜMBEL (1883) haben durch ihre Forschungen den Beweis dafür erbracht, daß die Steinkohlen ihren Ursprung in einer zugrunde gegangenen Flora haben. Ist man sich aber über diese Grundfrage einig, so ist die Frage, auf welche Weise die ungeheuren Pflanzenansammlungen, die das Urmaterial für große Kohlenlager gebildet haben, zustande gekommen sind, noch nicht endgültig geklärt. Während eine Richtung der Geologie die große Anhäufung von Pflanzen durch Zusammenschwemmung erklärt, z. B. GRAND'EURY und FAYOL, so ist

die andere Richtung der Ansicht, daß „den meisten und ausgedehntesten Flözen ihr Material durch eine Vegetation in situ geliefert worden sei“ (C. F. NAUMANN, Geognosie). GÜMBEL hat für diese beiden Ansichten die Begriffe der Allochthonie bzw. Autochthonie eingeführt. Nach neuesten Forschungen scheinen beide Bildungsarten nachweisbar zu sein; beide sind durch besondere Merkmale gekennzeichnet. Die Autochthonie herrscht jedoch vor. Während in autochthonen Lagerstätten im Liegenden fast stets Stigmarien auftreten (unterirdische Organe von Bäumen, deren Wurzelenden das Gestein nach allen Richtungen durchsetzen), so fehlen diese Stigmarien bei allochthonem Kohlenvorkommen oder kommen nur ganz vereinzelt und stets ohne Wurzelenden vor. Für Autochthonie spricht ferner das Vorkommen aufrechtstehender Baumstämme, die große Ausdehnung und gleichmäßige Beschaffenheit der Flöze sowie die Reinheit der Kohle, während das Gegenteil dieser Erscheinungen auf Allochthonie schließen läßt. Die nach dem heutigen Stand der Wissenschaft als gesichert geltende Ansicht ist folgende: Die Beschaffenheit der carbonischen Pflanzenwelt hat nach H. POTONIÉ in ihrer Gesamtheit das Gepräge einer tropischen Moorflora. Lagunen und Sümpfe boten im feuchtwarmen Klima der Carbonzeit besonders günstige Bedingungen zur Entwicklung einer außerordentlich üppigen Sumpfvegetation und damit auch zur Bildung ausgedehnter und mächtiger Kohlenlager. Die Steinkohlensümpfe, auch die der Braunkohle, stellen nach H. POTONIÉ fossile Flachmoore dar, die an die Waldmoore Sumatras und anderer Tropengegenden erinnern. Die häufige Lage dieser Sümpfe in Küstennähe brachte es mit sich, daß zeitweilige Meereseinbrüche das flache Waldmoor mit marinen Sedimenten und Resten von Meertieren bedeckten (KAYSER).

Die Umwandlung der Pflanzen in die heute vorliegenden fossilen Brennstoffe beruht auf Zersetzungsprozessen, die, je nachdem, ob sie an der Luft, unter ungenügendem Luftzutritt oder unter Luftabschluß verlaufen, verschiedene Produkte liefern. Bei reichlichem Luftzutritt tritt eine langsame, flammenlose Verbrennung ein, die Verwesung genannt wird. Es entstehen Kohlendioxyd, Wasser u. s. w., ohne daß feste organische Rückstände bleiben; nur gewisse, schwer angreifbare Stoffe, wie Harze, Wachse u. dgl., leisten dieser Oxydation Widerstand (Liptobiolithe). Unter Vermoderung versteht man eine Zersetzung unter weniger reichlichem Zutritt von Luftsauerstoff, so daß als Endprodukt ein an Kohlenstoff verarmter, fester Rückstand hinterbleibt. Bei der Vertorfung findet die Zersetzung zunächst unter Zutritt von Luft, dann aber bei vollständigem Luftabschluß statt, der in der Regel durch Wasser gebildet wird. Bei Zersetzung unter völligem Luftabschluß spricht man von Fäulnis. Die beiden Prozesse der Vermoderung und Vertorfung, bei denen Produkte von angereichertem Kohlenstoffgehalt entstehen, sind von GÜMBEL Inkohlung genannt worden. Sie werden durch Mikroorganismen (Amylobacter) eingeleitet und setzen sich dann von selbst fort. LIESKE (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 624 [1928]) hat einwandfrei lebende Bakterien in Steinkohlenlagern bis zu 750 *m* Teufe nachgewiesen. Der Inkohlung unterliegt vor allem die Landflora, wobei Humus entsteht, während aus den echten Wasserorganismen durch den Faulprozeß das Sapropel (Faulschlamm) gebildet wird. Infolge des höheren Protein- und Fettgehaltes der Wasserorganismen wird durch die Fäulnis nicht eine Inkohlung eingeleitet, sondern die Bituminierung; es entstehen wasserstoffreichere Produkte als die aus dem Humus entstandenen Kohlen. Je weiter der Inkohlungsprozeß fortschreitet, desto mehr wächst die Kohlenstoffkonzentration der festen Zersetzungsprodukte. Da nun nach Tabelle I der Kohlenstoffgehalt von Holz über Torf, Braunkohle, Steinkohle bis zum Anthrazit nahezu konstant zunimmt, so liegt die Ansicht nahe, daß die kohlenstoffreicheren Brennstoffe aus den kohlenstoffärmeren durch allmähliche Umwandlung entstanden sind.

Tabelle I.

	C	*H*	*O*
Holz	50	6	44
Torf	55	6	39
	60	5	35
Lignit	65	5	30
	70	5	25
	72	5	23
Braunkohle	74	5	21
	76	5	19
	78	5	17
Steinkohle: Flammkohle	80	5	15
	82	5	13
Gaskohle	84	5	11
	86	5	9
Kokskohle	88	5	7
	90	5	5
Magerkohle	92	4	4
	94	3	3
Anthrazit	96	2	2
	98	1	1

Einer der Hauptvertreter dieser Umwandlungstheorie ist H. POTONIÉ, der behauptet, daß Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit nur Stadien eines Zersetzungsvorganges an einem im Prinzip gleichartig zusammengesetzten Urmaterial sind, und daß die Steinkohle ihre besondere physikalische Eigentümlichkeit nur durch hohes Alter gewonnen habe. Dieser Zersetzungsvorgang braucht zur Umwandlung der Pflanzen sehr lange Zeiträume; die damit verbundenen chemischen Vorgänge sind auch bei den Kohlen noch nicht zum Abschluß gelangt, wie die fortdauernde Entstehung von Wasser, Kohlensäure und Methan in den Kohlenlagerstätten beweist. Auch CREDNER ist der gleichen Ansicht. KUKUK und PETRASCHECK haben neuerdings außer der Zeitdauer auch die Einflüsse von Gebirgsdruck und Temperatur auf die „Reifung“ der Steinkohle untersucht (KUKUK und REDLICH).

DONATH vertritt den Standpunkt, daß Braunkohle und Steinkohle durchaus voneinander verschieden sind, und daß Braunkohle weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen kann. Die chemische Zusammensetzung des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war wesentlich anders als die des Ausgangsstoffes, dem die Steinkohle entstammt. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen läßt, daß das Urmaterial der Steinkohle in der Hauptsache bis auf nur gelegentliche Einschlüsse ligninhaltiger, also holzbildender Pflanzen ligninfrei war, dagegen stets gewisse, relativ größere Mengen von Proteinstoffen, wahrscheinlich tierischen

Ursprungs, enthielt. Bei der Bildung der Steinkohle hat aus verschiedenen, noch nicht näher festgestellten Ursachen in den meisten Fällen eine mehr oder minder weitgehende Erwärmung und Druckdestillation mitgewirkt, von deren Produkten sich in der Steinkohle ein großer Teil in polymerisiertem, kondensiertem oder anders chemisch umgeformtem Zustande neben den anderen Kohlungsprodukten vorfindet. DONATH (*Brennstoff-Chem.* **3**, 231 [1922]; **5**, 136 [1924]) sah eine Verschiedenheit des Urmaterials der Braunkohle gegenüber dem der Steinkohle in der Tatsache, daß in der Braunkohle leicht Abbauprodukte des Lignins nachzuweisen sind, die jedoch bei der Steinkohle fehlen. Nach seiner Ansicht, die übrigens auch von dem Geologen WALTHER, Halle a. d. S. (Allgemeine Paläonthologie, Berlin 1919–1927) vertreten wurde, wurde die Steinkohle aus Wassergewächsen, die ausschließlich aus Cellulose bestanden, gebildet, während bei den Braunkohlen das Lignin an der Kohlenbildung beteiligt war. Diese DONATHsche Anschauung muß vom geologischen Standpunkt aus abgelehnt werden, da es ja Braunkohlen gibt, die im Carbon aus Steinkohlenpflanzen entstanden sind, und umgekehrt aus Braunkohlenpflanzen jüngerer Formationen echte Steinkohlen hervorgegangen sind.

In der Kohle sind vielfach flüssige, erdölartige Produkte in nicht unerheblicher Menge gefunden worden, die mit größter Wahrscheinlichkeit nur durch Druckdestillation entstanden sein können. DONATH nimmt nun an, daß diese Druckdestillation je nach dem Ausgangsmaterial und den geologischen Verhältnissen bis zu einem verschieden hohen Grade erfolgt ist, wobei die am Entweichen gehinderten, flüssigen Produkte allmählich durch Polymerisation und Kondensation in immer dickflüssigere und schließlich in feste Substanzen übergingen, so daß die Steinkohle schließlich als inniges Gemisch eines festen Verkohlungsrückstandes mit den anfangs flüssig gewesenen und dann fest gewordenen Destillationsprodukten von verschiedener Beschaffenheit resultiert. Diese Ansicht deckt sich mit der von BURGESS und WHEELER (*Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 61) sowie von A. PICTET (*Chem. Ztrlbl.* **1919**, III, 222), nach der Steinkohle aus 2 Hauptsubstanzen besteht, von denen die eine vom Humin-Anteil der Cellulose herrührt, die bei der Entgasung hauptsächlich Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff ergibt, während die andere, Harz-Anteil, aus Harz, Terpenen und Gummiarten entstanden ist und bei der Entgasung höhere Kohlenwasserstoffe ergibt, die sich bei hoher Entgasungstemperatur weiter zersetzen. Nur der Harzanteil ist löslich und unzersetzt flüchtig; er liefert den Vakuumteer bzw. daraus die Kohlenwasserstoffe des gewöhnlichen Teers und des Leuchtgases. Kohlenoxyd, Ammoniak, Phenole und Koks sind Zersetzungsprodukte des beständigeren Humin-Anteils.

Bei der Erforschung der Kohlenentstehung hat es nicht an Versuchen gefehlt, künstliche Kohle im Laboratorium herzustellen. Hier sind besonders die von F. BERGIUS ausgeführten Arbeiten von größtem Interesse. BERGIUS führte die Versuche unter Bedingungen durch, bei denen der Inkohlungsprozeß analog den natürlichen Verhältnissen in Gegenwart von großen Mengen flüssigen Wassers unter Anwendung hohen Druckes bei niedrigen Temperaturen vor sich gehen sollte. Er bediente sich hierbei eines Autoklaven, in dem er Torf und Cellulose bei Gegenwart von viel Wasser auf nur etwa 300° erhitzte. Infolge seiner großen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität verhinderte das Wasser eine Überhitzung des Versuchsmaterials, so daß keine Destillation oder Verkokung eintreten konnte. BERGIUS erhielt bei diesem Versuch eine pulverige, schwarze Kohle, die analytisch etwa den natürlichen Fettkohlen entsprach und deren Wasserstoffgehalt bis unter 4,5% herunterging. Durch Anwendung sehr hoher Drucke und unter Erhitzung auf 340° wurde diese pulverige Kohlenmasse in harte Stücke mit teils ebenen, teils muscheligen, glänzenden Bruchflächen übergeführt, die natürlichen Schmiedekohlen glichen. Nach anderen Versuchen desselben Forschers trat bei einer solchen künstlichen Fettkohle, wenn sie einer Pressung von etwa 5000 *Atm.* bei über 200° ausgesetzt wurde, eine neue Zerfallsreaktion ein, bei der unter Methanentwicklung Magerkohle mit etwa 90% Kohlenstoff entstand. BERGIUS führt die Kohlenbildung demnach auf die beiden folgenden Reaktionen zurück: 1. die freiwillig verlaufende, in ihrer Vollständigkeit von der Reaktionszeit abhängende Zerfallsreaktion der Cellulose und 2. die erzwungene, nur unter sehr hoher Pressung auftretende Umsetzungsreaktion der Fettkohle in Anthrazit unter Methanentwicklung. BERGIUS (*Naturwiss.* **1928**, 1) nimmt an, daß die Kohle im wesentlichen aus Cellulose entstanden ist. Der Inkohlungsprozeß geht schon bei niedriger Temperatur, allerdings sehr langsam, vonstatten. Biologische Vorgänge haben keinen wesentlichen Anteil an der Kohlenbildung, vielmehr spielen dabei vor allem physikalisch-chemische Prozesse eine große Rolle.

Bis in die neueste Zeit glaubte man, daß Huminsäuren, Torf und Kohlen im wesentlichen aus Cellulose entstanden seien. So hält CHARDET (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **1914**, 214) die Cellulose für das Ausgangsmaterial der Steinkohle, und ebenso erblickt KLEVER (*Brennstoff-Chem.* **2**, 213, 298 [1921]) in der Cellulose die hauptsächlichste Muttersubstanz der Huminsäuren und damit auch der Kohlen.

Erst nach neueren Anschauungen von FRANZ FISCHER und SCHRADER (*Brennstoff-Chem.* **2**, 229 [1921]; **3**, 65 [1922]) soll das Lignin, das in den ursprünglichen Pflanzenteilen bereits vorhanden war, die eigentliche Muttersubstanz der Kohlen bilden. Die Cellulose soll im Laufe der Zeit unter Bildung gasförmiger Produkte und aliphatischer Säuren durch Bakterientätigkeit fast vollständig zersetzt worden sein. Nach FISCHER soll das Lignin die Struktur eines mit Acetyl- und Methoxylgruppen versehenen Benzolringes besitzen und zunächst unter Verlust der Acetylgruppen in methoxylhaltige Huminsäure übergegangen sein. Im weiteren Verlauf der Kohlebildung werden dann die Methoxylgruppen abgespalten, wodurch ein phenolartiger Körper entsteht, der mit der natürlichen Huminsäure identisch ist. Aus dieser sollen dann durch eine Art von Kondensation alkaliunlösliche Huminstoffe entstehen, die schließlich unter Verlust von Wasser, Kohlensäure und Methan die eigentliche Humuskohle ergeben. Aus den Wachsen und Harzen der Pflanze hat sich nebenher das sog. Bitumen, das an Wasserstoff reicher als Kohle ist, gebildet, und das dann ebenfalls in Kohle übergeht. In einer Reihe von Versuchen haben FISCHER und SCHRADER nachgewiesen, daß sich bei der Druckoxydation, d. h. bei der Behandlung mit hochkomprimierter Luft in Gegenwart von Wasser unter Erhitzung,

sowohl der Stein- als auch der Braunkohle immer benzolartige Stoffe ergeben, jedoch niemals solche mit einer Struktur des Furanringes. Da nun bei der Druckoxydation von Lignin oder von natürlichen Huminsäuren als Reaktionsprodukte Benzolcarbonsäuren, also rein aromatische Abbauprodukte, erhalten werden, während im Gegensatz hierzu bei der Druckoxydation der Cellulose und der künstlichen Huminsäuren Furanverbindungen entstehen, schließt FISCHER die Abstammung der Kohle vom Lignin. Neben FISCHER und SCHRADER vertreten auch noch HÖNIG (*Monatsh. Chem.* **40**, 341 [1919]) und FUCHS (*B.* **54**, 48 [1921]) die aromatische Struktur des Lignins; nach ihnen sind im Lignin sicherlich Phenolkerne und wahrscheinlich auch Carbonylsauerstoff enthalten. Hauptsächlich die weitgehende Oxydierbarkeit sowie das Verhalten des Lignins bei der trockenen Destillation, wobei ein phenolreicher Teer erhalten wird, deuten auf seine Phenolnatur hin. Auch ERDMANN (*Ztschr. angew. Chem.* **34**, 309 [1921]), der bei der Destillation von Lignin 8mal soviel Phenole erhielt wie bei der Verwendung von Cellulose, glaubt, daß die Huminsäure aus Ligninbestandteilen herstammt.

Eine weitere Stütze für die Benzolstruktur und die Lignintheorie bilden die Arbeiten von KLING und FLORENTIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **182**, 389, 526 [1926]). Beide Forscher fanden, daß die Kohlen bei der Hydrierung fast ohne Ausnahme Moleküle mit Benzolstruktur liefern. Sie halten es daraufhin für erwiesen, daß die Moleküle, aus denen die Steinkohlen zusammengesetzt sind, cyclische Struktur besitzen, und sehen hierin einen wichtigen Beweis für die Richtigkeit der obigen Theorie.

Obwohl diese FISCHERsche Ansicht experimentell belegt wurde, hat sie doch vielfachen Widerspruch gefunden. So konnte MARCUSSON (*Ztschr. angew. Chem.* **36**, 42 [1923]; **39**, 48 [1926]; *B.* **58**, 5 [1925]) im Gegensatz zu FISCHER zeigen, daß bei der Vermoderung von Holz keine Anreicherung des Lignins stattfindet, und daß die Cellulose durch Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit in Oxycellulosen umgesetzt wird, die dem Cellulosenachweis entgehen. Aus diesen Oxycellulosen werden dann in verdünnten Alkalien lösliche Humal- und Huminsäuren gebildet. Huminsäuren müssen nach MARCUSSON also nicht unbedingt als Derivate des Lignins angesprochen werden, sondern können ebenso aus Cellulosen entstanden sein. Während FISCHER dem Lignin eine Benzolstruktur zuschreibt, legt MARCUSSON, ebenfalls auf exakte chemische Untersuchungen gestützt, dem Lignin den Furankörper zugrunde. Nach MARCUSSON haben Lignin und Cellulose zur Kohlenbildung beigetragen. Während des Vermoderungsprozesses geht die Cellulose durch Hydrolyse und Oxydation in Oxycellulose über; außerdem entstehen Pektinstoffe. Die Glucuronsäurekomponente der Oxycellulose wandelt sich sehr leicht, schon beim Eindampfen mit Wasser, in Huminsäuren um, aus denen weiterhin die Kohle entsteht. Noch im nächsten Umwandlungsprodukt des Holzes, im Torf, findet sich Oxycellulose in erheblichen Mengen. Das Vorhandensein der Methoxylgruppe in der Braunkohle und ihr Fehlen in der Steinkohle erklärt er dadurch, daß bei der Inkohlung eine allmähliche Entmethylierung erfolgt, daher auch das Auftreten von Methan in Grubenwettern. Das Backen der Steinkohle hat nach seiner Ansicht seinen Grund in dem Gehalt an Carboiden, bei deren Anwesenheit auch Braunkohle bläht und bäckt. Aus der Verschiedenheit der Produkte der trockenen Destillation auf eine Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien von Braun- und Steinkohle zu schließen, hält er für unrichtig, da die Verkokung beider Kohlenarten bei niederer Temperatur mineralölartige Destillate ergibt. Diese Argumente sprechen nach MARCUSSONS Anschauung für die Richtigkeit der Umwandlungstheorie (vgl. auch E. DONATH und A. LISSNER, Kohle und Erdöl. Stuttgart 1920; ferner STADNIKOFF, Die Entstehung von Kohle und Erdöl. Stuttgart 1930).

Was den Zusammenhang der Steinkohle mit dem Erdöl anlangt, so ist nachgewiesen, daß sich gewisse Kohlenwasserstoffe sowohl im Erdöl als auch in der Steinkohle vorfinden. Aus diesen gemeinsamen Bestandteilen läßt sich zwar schließen, daß diese Kohlenwasserstoffe unter ähnlichen Bedingungen aus gleichen Substanzen entstanden sind; es wäre jedoch gewagt, aus diesen Beobachtungen Schlüsse auf einen genetischen Zusammenhang zwischen Steinkohle und Erdöl zu ziehen. A. PICTET (*Ann. Chim.* [9] **10**, 249 [1918]) hat in seinen „Untersuchungen über die Steinkohle" darauf hingewiesen, daß ein Teil des Erdöls aus der Steinkohle durch eine Art von langsamem Destillationsprozeß hervorgegangen sein kann, während WHEELER (*Chem. Ztrlbl.* **1916**, II, 1089) der Ansicht ist, daß Erdöl aus cellulosefreien Stoffen entstanden sein muß. Vgl. auch die neueren Arbeiten von E. TERRES und W. STEEK (*Gas- und Wasserfach* **73**, 1 [1930]), sowie von E. BERL, A. SCHMIDT und H. KOCH (*Ztschr. angew. Chem.* **43**, 1018 [1930]; **44**, 329 [1931]).

Zusammensetzung, Wasser- und Aschengehalt. Wenn man von Zusammensetzung der Steinkohle oder der Kohlen schlechthin spricht, so kann damit ihre prozentische Zusammensetzung oder auch ihre chemische Konstitution gemeint sein. Während wir über die erstere für sämtliche bekannten Kohlenarten vollständig unterrichtet sind, so steht die Ermittlung der letzteren erst in ihren Anfangserfolgen. Die Bestandteile der Kohle sind teils organischer, teils anorganischer Natur. Im organischen Teil sind alle die Elemente vertreten, die auch die lebende Pflanze und das lebende Tier aufbauen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Der Kohlenstoff stellt mengenmäßig den wichtigsten Bestandteil dar. Keines dieser Elemente kommt im elementaren Zustande in der Kohle vor, sondern stets in meist komplizierten Verbindungen. Dies ist besonders hinsichtlich des Kohlenstoffes zu erwähnen, weil die schwarze Farbe der Steinkohle zu der Annahme verführt, daß sie von freiem Kohlenstoff herrührt. Versuche von MUCK, GUIGNET, FRÉMY und besonders von FRISWELL haben überzeugend nach-

gewiesen, daß elementarer Kohlenstoff in der Kohle nicht enthalten ist. Die Zusammensetzung einer Reihe von europäischen und überseeischen Kohlen ist bereits Bd. **II**, 653, wiedergegeben. Aus der Elementarzusammensetzung der Steinkohlen auf ihre Eigenschaften zu schließen, hat sich als unmöglich erwiesen. Sowohl in ihrem Äußeren als auch in ihrem Verhalten bei der Verbrennung, beim Erhitzen unter Luftabschluß u. dgl. können sich Kohlen von gleicher oder nahezu gleicher Elementarzusammensetzung ganz verschieden verhalten. Mitunter zeigen verschieden zusammengesetzte Kohlen bei den genannten Vorgängen oft ein ganz ähnliches Verhalten. Über die Zusammensetzung der Reinkohle, d. h. asche- und wasserfreier Kohle, s. Bd. **II**, 634, 653ff.

Der Wasserstoffgehalt der Steinkohlen ist, wiewohl der Menge nach bedeutend geringer als Kohlenstoff, ein kennzeichnender Bestandteil. Der Wasserstoffgehalt der Mattkohle ist größer als der der Glanzkohle.

Durch hohen Sauerstoffgehalt wird der Heizwert einer Kohle erniedrigt. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto mehr saure Bestandteile im gewinnbaren Teer, desto mehr Kohlensäure auch in den Entgasungsgasen. Wenn man Wasserstoff und Sauerstoff auf die gleiche Menge Kohlenstoff bezieht, so zeigt sich eine mit dem Alter der Kohle fortschreitende Abnahme der beiden Bestandteile (vgl. Tabelle I). Ein Begriff, der besonders für die wärmetechnische Verwertung der Steinkohle von Bedeutung ist, ist der des disponiblen Wasserstoffs, d. h. desjenigen, der nicht als an Sauerstoff gebunden gedacht werden kann, also die Differenz: Gesamtwasserstoff $-\frac{\text{Sauerstoff}}{8}$. Daß der gebundene Wasserstoff in der Kohle bereits als Wasser vorliegt, ist nicht bewiesen.

Der Stickstoffgehalt der Steinkohle ist je nach dem Kohlenbezirk und dem Alter außerordentlich verschieden und liegt nach SIMMERSBACH-SCHNEIDER (Grundl. d. Kokschem. 1930, 205ff.) zwischen 0,4 und 2,5%. Deutsche Kohlen haben mit 1—2% einen niedrigeren Stickstoffgehalt als englische und japanische Kohlen mit 2,8—5,6%. Stickstoff stammt aus den eiweißartigen Begleitstoffen der Cellulose, teils aus tierischen Resten, die nachweislich an der Steinkohlenbildung beteiligt waren (CHRISTIE). Nach STRACHE (*Brennstoff-Chem.* **4**, 244 [1923]) kann der Ursprung des Stickstoffgehaltes der Humuskohlen in Anlehnung an die POTONIÉsche sowie FISCHER- und SCHRADERsche Theorie der Kohlenentstehung nur darin gefunden werden, daß der zunächst von den kolloidalen Huminsäuren — reine Huminsäuren sind stickstoffrei — adsorbierte Stickstoff durch Stickstoff assimilierende Bakterien in Eiweißstoffe übergeführt wird. Bei der Destillation bildet der Stickstoff Ammoniak. Über die Bindung des Stickstoffs in der Kohle hat TERRES (*Journ. f. Gasbel.* **59**, 519ff. [1916]) interessante Versuche angestellt. Um zu sehen, welche Stickstoffverbindungen bei der trockenen Destillation Ammoniak ergaben, hat er eine Reihe solcher destilliert und gefunden, daß nur Amino- und substituierte Aminogruppen dies vermögen. Deshalb schließt er daraus, daß die stickstoffhaltige Substanz der Kohle Eiweißcharakter haben muß.

Schwefel ist in der Steinkohle in anorganischer und organischer Bindung vorhanden. Über den anorganischen Schwefel wird bei Besprechung des Aschengehaltes berichtet. Die meisten Steinkohlen besitzen 1—2% Gesamtschwefel, die schwefelreichsten 5—6%, in Ausnahmefällen bis 10%. Ursprung und Art des organisch gebundenen Schwefels ist noch völlig ungeklärt (HINRICHSEN und TACZAK, Chem. d. Kohle 1916, 131). Es ist wahrscheinlich, daß organischer Schwefel aus pflanzlichen Eiweißverbindungen stammt und vielleicht als Cystin vorhanden ist (STRACHE-LANT, Kohlenchemie 1924, 249). SIMMERSBACH (*Stahl u. Eisen* **50**, 2078 [1924]) stellte fest, daß in deutschen Steinkohlen der organische Schwefel den anorganischen überwiegt. Organischer Schwefel wird als Differenz: Gesamt-Schwefel — (Sulfid-Schwefel + Sulfat-Schwefel) ermittelt.

Wassergehalt. Die sog. Grubenfeuchtigkeit oder grobe Feuchtigkeit, d. i. die von der Kohlengewinnungsstätte herrührende fühlbare Nässe, entweicht beim Trocknen an der Luft. Dabei bleibt ein mit dem Alter der Kohle abnehmender Wasseranteil in der Kohle zurück, das sog. hygroskopische Wasser, das mit der Kolloidnatur der Kohle im Zusammenhang steht. Das beim Erwärmen entweichende hygroskopische Wasser wird beim Erkalten der Kohle aus der Luftfeuchtigkeit von der Kohle wieder aufgenommen. Während ältere Steinkohlen einen Wassergehalt von 1—4% aufweisen, steigt er bei jüngeren Kohlen bis 12, ja 15%. Gasflammkohlen besitzen etwa 4, Gaskohlen 3, Kokskohlen 2, Magerkohlen 1, Anthrazit $^1/_2$% Wasser (ausgenommen der Anthrazit vom Piesberg bei Osnabrück mit 5,5% sowie schottische Kohlen mit 15% hygroskopischem Wasser [Bd. **II**, 632, 653]).

Aschengehalt. Die mineralischen (Aschen-) Bestandteile der Steinkohle haben ihren Ursprung in dem verbliebenen Rest der Mineralbestandteile des Urmaterials, dem mineralischen Detritus, der mit der kohlebildenden Pflanzensubstanz gleichzeitig zum Absatz gelangt ist, in den durch chemische Umsetzungen entstandenen Mineralien und in späteren Infiltrationen, die die Steinkohle nach ihrem Absatz und später erfahren hat. Infolge der unter Wasser erfolgten Bildung der Steinkohle sind die hauptsächlichsten Mineralbestandteile der lebenden Pflanzen, die Alkalien, ausgelaugt worden und kommen daher nur in ganz geringen Mengen und meist in Form von Silicaten in dem vorwiegend aus Tonsilicaten bestehenden Detritus vor. Die Asche besteht in der Hauptsache aus Silicaten, Sulfaten, Phosphaten und Sulfiden von Alkalien, Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen. Daneben finden sich zeitweilig in Kohlenaschen auch geringe Mengen von Jod, Brom, Arsen, Barium, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Zink, Titansäure. Die Verschiedenheit der Aschenzusammensetzung und -menge erklärt sich durch die langen und weit auseinanderliegenden Zeiträume der Absätze. Der Aschengehalt, der für die Steinkohle (Bd. **II**, 653ff.) keine charakteristische Bedeutung hat, liegt im Mittel zwischen 6 und 7%; er ist mit 1% gering, mit 15% sehr hoch. Die obenerwähnten Infiltrationen bestehen zumeist aus Kalk- und Bitterspat, Eisencarbonat und Schwefel-

Tabelle II.

Bestandteile	Aschen der Durchschnittskohle von je 4 übereinanderliegenden Flözen zweier westfälischen Zechen								Inde-revier bei Aachen	Nieder-schlesien	Zwickauer Revier (Sachsen)		Kohlen von Dowlais (Südwales)					Anthrazit (Amerika)
Kieselsäure . .	27,365	10,639	6,676	4,656	46,790	38,150	39,140	32,170	1,700	31,300	60,230	45,130	15,480	39,640	37,610	35,730	24,180	43,680
Tonerde . . .	22,552	15,224	14,127	7,651	30,240	34,090	19,530	17,870	2,210	8,310	31,360	22,470	5,280	39,200	38,180	41,110	20,820	39,640
Eisenoxyd . . .	46,900	51,366	74,880	55,422	21,340	15,120	21,540	17,420	60,790	54,470	6,360	25,830	74,020	11,840	14,780	11,150	26,000	8,229
Kalk	2,686	12,298	3,121	21,372	1,700	12,310	10,680	17,830	19,229	3,440	1,080	2,800	2,260	1,810	2,530	2,750	9,380	5,760
Magnesia . . .	0	6,702	0	9,823	Spur	1,210	3,500	6,970	5,030	1,600	0,350	0,520	0,260	2,570	2,710	2,650	9,740	3,000
Kali	0,300	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	0,350	0,070	0,110	0,600	0,530	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·
Natron	0,237	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	0,080	0,290	—	—	·|·	·|·	·|·	·|·
SO_3	Spur	2,103	Spur	0,820	·|·	·|·	2,570	5,740	10,710	0,520	0,240	2,370	2,170	Spur	0,290	4,450	8,370	0
P_2O_5	0,541	0,390	0,534	0,464	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	·|·	3,010	2,000	0,990	0,210	0
	100,583	98,722	99,258	100,208	100,070	100,880	96,930	98,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	98,080	98,100	98,830	99,080	100,000

·|· = nicht bestimmt.

kies. In der durch Verbrennung der Steinkohle entstehenden Asche erhält man weder qualitativ noch quantitativ die in der Kohle vorhandenen Mineralbestandteile, da sie durch die Einäscherung teils verflüchtigt, teils zersetzt werden. So wird der Schwefelkies als Sulfat, der Kalkspat als Calciumoxyd, wohl auch als Silicat in der Asche erscheinen (Tabelle II). Der anorganische Schwefel ist in der Steinkohle teils in der eben genannten Form als Schwefelkies, teils als Calciumsulfat vorhanden. Der Schwefelkies ist durch reduzierende Wirkung der Kohle aus schwefelsauren Eisenwässern entstanden. Als schädlicher oder verbrennlicher Schwefel wird in der Technik der beim Verbrennen der Kohle als Schwefeldioxyd entweichende bezeichnet, also vor allem der Pyritschwefel und der organische Schwefel.

Die Schmelzbarkeit der Steinkohlenasche hängt nach PROST in der Hauptsache von ihrem Gehalt an Tonerde (Al_2O_3) ab (Taschenbuch f. Gaswerke, Kokereien 1930, 24), die mit 2050° am schwersten schmelzbar ist; dann folgt Kieselsäure (SiO_2) mit 1685°. Mischungen aus beiden erweichen zwischen 1350 und 1550°; die in der Steinkohlenasche enthaltenen Basen (Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O) müssen als Flußmittel angesehen werden, die den *Schmelzp.* noch weiter erniedrigen. Die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und *Schmelzp.* der Asche sind von THEUNE und DONATH formelmäßig zum Ausdruck gebracht worden, doch sind die Schmelzvorgänge nach BUNTE (Erweichungs-, Schmelz-, Fließpunkt) weit komplizierter und von bisher noch nicht bekannten Umständen, vielleicht von Katalysatoren, abhängig.

Extraktion der Steinkohle mit Lösungsmitteln. Die Elementarzusammensetzung der Steinkohle hat früher dazu verleitet, Summenformeln oder gar Strukturformeln für die Kohle aufzustellen. Solche Formeln lassen sich jedoch auf Gemische nicht anwenden, weswegen der Nachweis für die Kohle als chemisches Individuum vergeblich bleiben mußte. Auch die aus dem Teer der Gaswerke und Kokereien sowie aus Urteer isolierten chemischen Verbindungen können keine Anhaltspunkte für die in der Kohle präexistierenden Verbindungen geben, da sie nur als Ergebnisse von pyrogenen Zersetzungen und Polymerisationen anzusehen sind. Dagegen gibt die Behandlung der Kohle mit Lösungsmitteln, die in der Hauptsache bei relativ niedrigen Temperaturen auf rein physikalischem Wege Bausteine der Kohlensubstanz zu isolieren vermögen, wertvolle Aufschlüsse.

Im Gegensatz zur Montanwachsgewinnung aus bitumischen Braunkohlen (s. Bd. **II**, 616) durch Extraktion hat die gleiche Behandlung von Steinkohlen bis jetzt noch keine technische Bedeutung erlangt. Vorliegende Extraktionsergebnisse sind wissenschaftlich interessant, erweitern die Kenntnis über die Aufbaustoffe der Kohlensubstanz und liefern außerdem wertvolle Hinweise für die Kokerei-Praxis. PICTET, RAMSEYER und KAISER (*B.* **44**, 2480 [1911]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **163**, 358 [1916]) erhielten mit siedendem Benzol nur Bruchteile eines Prozentes an Extrakt, aus dem eine ganze Reihe von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Tetrahydrofluoren, Hexahydrofluoren, Melen, Dihydrotoluol, Dihydro-m-xylol sowie Naphthene, isoliert wurden. Die gleichen Verbindungen haben die Forscher auch bei der Destillation der Kohle im Vakuum erhalten (Bd. **VII**, 317).

FISCHER und GLUUD extrahierten mit Benzol im Autoklaven unter Druck bei erhöhten Temperaturen und erhielten größere Ausbeuten (Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle **1**, 54 [1917]). Dieselben Forscher verwendeten auch flüssiges Schwefeldioxyd und erzielten 0,5% Extrakt (ebenda **1**, 64 [1917]). Unter Verwendung von Phenol als Lösungsmittel erhielten PARR und HADLEY (Fuel in Science and Practice **4**, 31, 49, 111 [1925]) bei 110° 22–39% Extrakt, bezogen auf Reinkohle, und stellten fest, daß die Kohle durch Entzug der Extraktstoffe ihre Backfähigkeit verliert, die rückläufig durch Zusatz des gelösten Anteiles wieder eintritt. Das hohe Lösungsvermögen von Pyridin für gewisse Kohlebestandteile ist schon frühzeitig erkannt worden. BEDSON (J. Gaslighting **101**, 627 [1908]) entzog der Steinkohle 20–30% lösliche Stoffe, ebenso WAHL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **154**, 1094 [1912]). Die augenscheinliche Parallelität zwischen dem Gehalt der Kohle an flüchtigen Bestandteilen und ihrer Löslichkeit in Pyridin ist jedoch umstritten. JONES und WHEELER (*Journ. Soc. chem. Ind.* **109**, 707 ff. [1916]) fanden, daß sich die Steinkohle durch Pyridin und Chloroform in celluloseartige und in harzartige Anteile zerlegen läßt, von denen die ersteren bei trockener Destillation Phenole ergeben, während aus letzteren Körper erhalten werden, in denen Alkyl-, Naphthen- und ungesättigte hydroaromatische Radikale zu größeren Komplexen vereinigt sind, und die bei trockener Destillation Paraffine, Olefine und Naphthene liefern. WAHL (*Bull. Soc. chim. France* [4] **21**, 76 [1917]) und VIGNON (*Compt. rend. Acad. Sciences* **158**, 1421 [1914]) verwendeten Chinolin als Lösungsmittel, VIGNON außerdem noch Anilin. FRITZ HOFMANN und DAMM (*Brennstoff-Chem.* **3**, 73, 81 [1922]; **4**, 65, [1923]) arbeiteten mit Pyridin in der Kälte und in der Wärme und stellten in den Extraktstoffen feste Paraffine, feste und flüssige Stickstoffbasen, ungesättigte Carbonsäuren sowie 4 verschiedene Phenole fest, die in der Kohle vorgebildet enthalten sein sollen. In neuerer Zeit wurden Arbeiten über Pyridin-Extraktion von PIETTRE, PEARSON, COCKRAM und WHEELER sowie von MEYER unter Nachbehandlung des erhaltenen Extraktes mit auswählenden Lösungsmitteln fortgesetzt. (Zusammenstellung dieser Ergebnisse vgl. STRACHE-LANT, Kohlenchemie 1924, 194.) FRANZ FISCHER hält eine chemische Einwirkung des Pyridins auf die Kohle für möglich und bevorzugt daher die Druckextraktion mit Benzol (FISCHER, BROCHE, STRAUCH, *Brennstoff-Chem.*

5, 299 [1924]; 6, 33 [1925]). Es gelang, durch stufenweise Druckextraktion der Bitumenanteile bei 285° eine blähende Kohle allmählich in eine backende und schließlich in eine nichtbackende Kohle umzuwandeln sowie die ursprüngliche Eigenschaft der Ausgangskohle durch Zusatz der extrahierten Stoffe wieder herzustellen. Bei der weiteren Behandlung der Benzolextrakte mit Petroläther wurde ein fester, brauner Körper, das Festbitumen, und ein dickes Öl, das Ölbitumen, in unterschiedlichen Mengen aus verschiedenen Kohlen erhalten. Es wurde die wichtige Feststellung gemacht, daß das Ölbitumen der Träger des Backvermögens einer Kohle ist, wohingegen durch das Festbitumen das Blähen der Kohle bei der Verkokung verursacht wird. Die in der Kokereipraxis zwecks Verbesserung der Koksbeschaffenheit seit langem gehandhabte Mischung verschiedener Kohlensorten auf rein empirischer Grundlage findet so eine wissenschaftliche Erklärung, ebenso die Frage der unterschiedlichen Blähfähigkeit; denn es wurde weiter gefunden, daß sich das braune Festbitumen mancher Kohlen bereits bei 176°, bei anderen erst bei 360° und darüber zersetzt. Entsprechende Untersuchungen mit englischen Kohlen wurden von BONE, PEARSON und QUARENDON (*Proceed. Roy. Soc. London* **105**, *A*, 608 [1924]) sowie von MOTT (*Journ. Soc. chem. Ind.* **45**, 737 [1926]) und mit amerikanischen Kohlen von DAVIS und REYNOLDS (*Ind. engin. Chem.* **18**, 838 [1926]) ausgeführt, die zum Teil abweichende Ergebnisse erhielten. In Tetralin-Druckextrakten wurde bei Ausbeuten von 20% durch BERL und SCHILDWÄCHTER (*Brennstoff-Chem.* **9**, 105, 121 [1928]) eine Reihe von Paraffinkohlenwasserstoffen als primär vorhanden nachgewiesen.

Besondere Eigenschaften. Eine merkwürdige, bei allen Kohlen, besonders aber bei der Steinkohle vorkommende Eigentümlichkeit ist die Neigung zur Verwitterung und zur Selbstentzündung. Früher wurde die Selbstentzündung hauptsächlich auf den in der Steinkohle vorkommenden Schwefelkies zurückgeführt, der bei seiner Oxydation Wärme erzeugt und dadurch die Kohle auf Entzündungstemperatur erwärmt. Neuere Forschungen haben ergeben, daß Verwitterung und Selbstentzündung die Folgen desselben Prozesses, der Sauerstoffaufnahme, sind, und daß zwischen ihnen nur Gradunterschiede bestehen. Durch die Aufnahme von Sauerstoff werden Kohlenstoff und Wasserstoff der Kohlensubstanz teilweise zu Kohlendioxyd bzw. zu Wasser oxydiert. Außerdem tritt der Sauerstoff als solcher in die Zusammensetzung der Kohle ein. Bei frischgeförderten Kohlen beginnt die Sauerstoffaufnahme bei gewöhnlicher Temperatur. In der Mehrzahl der Fälle verläuft der Oxydationsprozeß so langsam, daß sich selbst nach geraumer Zeit eintretende Veränderungen technisch wie analytisch nicht mit Sicherheit nachweisen lassen. Auch Gewichtsverluste treten nicht ein; es läßt sich im Gegenteil bisweilen sogar eine geringe Gewichtszunahme feststellen. Wenn zu der Oxydation beschleunigende Umstände hinzukommen, wie z. B. äußere Wärmezufuhr durch Sonnenbestrahlung, Dampfrohre, Heizungsanlagen od. dgl. oder die Oxydationswärme des Pyrits oder auch, wie von manchen Forschern behauptet wird, Bakterientätigkeit, so kann die Temperatur so rasch ansteigen, daß Entzündung der Kohle eintritt. Die Intensität des Oxydationsvorganges ist in hohem Maße von der chemischen Zusammensetzung der Kohle abhängig. Es sind in der Kohle ungesättigte, bromaddierende Verbindungen nachgewiesen worden, die wahrscheinlich auch Luftsauerstoff begierig aufnehmen. FERD. FISCHER sieht deshalb den Bromverbrauch einer Kohle unmittelbar als Maß für ihre Neigung zur Selbstentzündung an. Auch die Jodzahl nach HÜBL läßt Schlüsse auf die Entzündlichkeit einer Kohle zu. DENNSTEDT und BÜNZ (*Ztschr. angew. Chem.* **21**, 1825 [1908]) wollen die Fähigkeit einer Kohle zur Selbstentzündung durch Beschleunigung dieser Reaktion ermitteln und lassen deshalb reinen Sauerstoff bei 135° und 150° auf die trockene und feingepulverte Kohlenprobe einwirken. Die Geschwindigkeit der beobachteten Temperatursteigerung bzw. das Ausbleiben jedweder Temperaturerhöhung gibt ein Maß für die Neigung der Kohle zur Selbstentzündung. Die Versuche beider Forscher haben ergeben, daß die entzündlichen Kohlen im allgemeinen einen niedrigen Wasserstoffgehalt und hohen Sauerstoffgehalt aufweisen. Ferner war der Wassergehalt der Kohlen im lufttrockenen Zustande umso höher, je leichter sie sich entzündeten. Diese Beobachtung ist deshalb bemerkenswert, weil sich aus früheren Versuchen ein die Verwitterung direkt begünstigender Einfluß der Feuchtigkeit nicht nachweisen ließ. Nur bei an sich schwer absorbierenden oder kiesreichen Kohlen wird die Oxydation durch Feuchtigkeit gefördert. Durch weitgehende Verwitterung

erleidet die Kohle eine Abnahme des Heizwertes und der Koksausbeute. Auch die Backfähigkeit wird ungünstig beeinflußt, was durch die absolute und relative Abnahme des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs und durch die absolute Zunahme des Sauerstoffs genügend erklärt wird. Über die Mittel zur Verhinderung der Verschlechterung und Selbstentzündung der Kohle gibt es ein umfangreiches Fachschriftentum (GLUUD, Bd. I, 57). Unbedingt sicher ist die Lagerung unter Wasser, doch wird die Kohle hierbei derart durchfeuchtet, daß die dadurch eintretende Wertverminderung der durch Verwitterung verursachten die Waage hält. Auch vollständiger Luftabschluß der Kohle wird empfohlen, läßt sich aber nur schwer durchführen. HUDLER (*Glückauf* **1915**, 869) schlägt vor, das Kohlenlager zu teeren. Ein anderes Mittel besteht in einer ausgiebigen Ventilation, die die entstehende Wärme rasch abführt. Es muß die Temperatur in Kohlenstapeln dauernd — vorteilhaft mit elektrischen Fernthermometern — beobachtet werden. Wenn Stahlflaschen mit verdichtetem oder flüssigem Kohlendioxyd verwendet werden, die Ventile aus WOODschem oder anderem leicht schmelzbaren Metall besitzen und in die Stapel eingebaut werden, so wird ein Brand durch ausströmendes Kohlendioxyd im Keime erstickt.

Wichtig ist, daß die Kohlenstapel eine gewisse Höhe nicht überschreiten, z. B. 2,5 *m* nach Vorschrift der deutschen Versicherungsgesellschaften.

Thermische Eigenschaften. Die spezifische Wärme von Gaskohle von 50° beträgt nach LUNGE-BERL 0,204 *Kcal.*, nach STRACHE-LANT 0,31 *Kcal.* Die Wärmeleitfähigkeit für Steinkohle wird mit 0,00063 angegeben (STRACHE-LANT).

Der obere Heizwert oder die Verbrennungswärme für verschiedene Steinkohlen beträgt nach MOHR:

Herkunft	Wasser	Asche	Reinkohle	Heizwert
	in Prozenten			*Kcal.*
Schottland	8,50	9,39	82,11	6265
England	4,00	9,50	86,50	6955
Oberschlesien . . .	5,03	8,58	86,39	6672
Niederschlesien . .	2,40	9,16	88,44	7093
Ruhr	1,68	7,38	90,94	7597

Über weitere Heizwertangaben vgl. Bd. **II**, 634, 653ff.

Die Einteilung der Steinkohlen erfolgt nach der Beschaffenheit des Urmaterials, nach dem Aussehen und nach dem chemischen Verhalten. Im Hinblick auf das Urmaterial werden Humuskohlen, Faulschlammkohlen (Sapropelite) und Mischtypen unterschieden. Nach dem Aussehen unterscheidet man ganz allgemein Glanzkohle, Mattkohle und Faser- oder Rußkohle, Begriffe, die sich mit den von MARIE C. STOPES (*Proc. Roy. Soc. London* **90**, 470 [1919]; *Glückauf* **59**, 873 [1923]) vorgeschlagenen und unter anderen von R. POTONIÉ international in die Kohlenpetrographie eingeführten Namen decken: Clarit (Glanzkohle, als besondere Abart mit muscheligem Bruch Vitrit genannt), Durit (Mattkohle) und Fusit (Faser- oder Rußkohle) (vgl. HOCK, Kokereiwesen 1930, 77ff.; über die neueren Methoden der Kohlenpetrographie vgl. GOTHAN-FRANKE).

Allgemeine Eigenschaften. 1. Glanzkohle: Lebhafter Glasglanz, tiefschwarze Farbe, leichte Spaltbarkeit, spröde, nicht abfärbend.

2. Mattkohle: Wenig glänzend, grauschwarz bis bräunlichgrau, ohne Spaltbarkeit, sehr fest, holzartiger Klang beim Anschlagen, unebener muscheliger Bruch, nicht abfärbend.

3. Faser- oder Rußkohle: Sammet- bis seidenglänzend, grauschwarz, weich, stark abfärbend, holzkohlenartig.

Chemische Unterschiede zwischen Mattkohle und Glanzkohle: Mattkohle hat gegenüber Glanzkohle meist niedrigeren Kohlenstoffgehalt, höheren Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt, höheren Gehalt an disponiblem Wasserstoff (vgl. S. 623), erheblich niedrigere Koks-, aber außerordentlich große Teerausbeuten, meist höheren Aschengehalt und geringere Back- und Blähfähigkeit (Sinterkohle).

Glanzkohle und Mattkohle kommen nicht immer in scharf getrennten und gut unterscheidbaren Lagerstätten vor, sondern bauen meist gemeinsam in mehr oder weniger dünnen, wechselnden Lagen (Streifenkohle) das Flöz auf (WINTER, *Glückauf* **55**, 45 [1919]; Fuel 134 [1924]). Als dritter Schichtbildner findet sich auf den Schicht- und Ablösungsflächen der Glanzkohle die Faser- oder Rußkohle. Zu den Mattkohlen gehören die Cannel- oder Kennelkohle (candle = Kerze, weil sie, angesteckt, infolge ihres Bitumenreichtums mit leuchtender Flamme brennen) und die Bogheadkohle. Beiden Kohlenarten nahe steht der Brandschiefer, eine stark mit Ton, Eisen und Kalk durchsetzte Faulschlammkohle.

Einteilung nach dem chemischen Verhalten: Eine Einteilung der Steinkohle nach dem Kohlenstoffgehalt, nach dem Gehalt an disponiblem Wasserstoff oder nach beiden Gesichtspunkten (OTTE, Hanomag-Nachrichten, Hann. **6**, 47 [1919]; **7**, 24 [1920]) hat sich nicht eingeführt. Demgegenüber hat sich die Einteilung der Steinkohle nach ihrem Verhalten beim Erhitzen unter Luftabschluß (Koksprobe) allgemein eingebürgert. Die erhaltene Koksmenge (Koksausbeute), die Koksform sowie die Flammenerscheinungen sind beim Verkoken einzelner Kohlensorten derart kennzeichnend, daß damit eine rationelle Einteilung möglich ist (über die sog. Bochumer Probe, Bd. **II**, 645, sowie andere Proben vgl. GLUUD, Bd. I, 26 [1927]). MUCK unterscheidet nach dem Koksaussehen (Bd. **II**, 634) folgende westfälische Kohlentypen:

Kohlengattung.	Koksaussehen.
1. Sandkohle	Pulverig, wie das angewandte Kohlenpulver aussehend.
2. Gesinterte Sandkohle	Etwas gesintert, d. h. zum Teil noch pulverig.
3. Sinterkohle	Gesintert, aber nicht aufgebläht, einem nicht aufgegangenen Kuchen gleichend.
4. Backende Sinterkohle	Gesintert und etwas aufgebläht, einem wohlgeratenen Brotlaib gleichend.
5. Backkohle	Vollkommen geschmolzen und stark aufgebläht, einer Kartoffel ähnlich gestaltet.

Außer dem Aussehen des Kokses berücksichtigt GRUNER noch die Flammbarkeit der Steinkohle (langflammige Sandkohlen, langflammige Backkohlen, eigentliche Backkohlen, kurzflammige Back- oder Fettkohlen, anthrazitische Kohlen).

KEPPELER (Die Brennstoffe und ihre Verwendung, München 1922, S. 26) berücksichtigt in seiner Einteilung außer Koksmenge, Koksbeschaffenheit sowie Flammenerscheinungen beim Verkoken auch die Elementarzusammensetzung der Reinkohle, den Gehalt an disponiblem Wasserstoff und die Vorkommen der betreffenden Kohlen (GLUUD, Bd. I, S. 29). In ähnlicher Weise teilt neuerdings AUFHÄUSER die Kohlen nach folgender Zahlentafel ein:

Kohlenart	Flüchtige Bestandteile, auf Reinkohle bezogen, in Prozenten	Beschaffenheit des Kokses und der flüchtigen Bestandteile	Hauptvorkommen in Deutschland
Trockene oder Sinterkohle	40–45	Koks gesintert, Gas matt, langflammig	Schlesien und Sachsen
Jüngste Gasflammkohle (Übergangsformen)	35–40	Koks schwach backend, Gas fett, langflammig	Sachsen, Saar, Schlesien, Rheinland, Westfalen
Gasflammkohle	32–35	Koks schwach backend, Gas fett, langflammig	Schlesien, Rheinland, Westfalen
Gaskohle (Schmiedekohle)	26–32	Koks backend, Gas fett, flammig	Niederschlesien, Rheinland, Westfalen
Fett- oder Kokskohle	18–26	Koks dicht, backend, Gas fett, kurzflammig	Rheinland, Westfalen, vereinzelt Niederschlesien
Eßkohle (Übergangsform)	15–18	Koks backend, Gas halbfett, kurzflammig	Rheinland, Westfalen
Magere, halbbitumische Kohle	10–15	Koks nicht backend, Gas mager, kurzflammig	Rheinland, Westfalen, Niedersachsen
Anthrazit, nicht bitumisch	5–10	Koks zerfallend, kurze, nichtleuchtende Flamme	Rheinland, Westfalen, Sachsen

Die nordamerikanische Landesuntersuchung unterscheidet 6 Gruppen von Kohle: 1. Anthrazit, 2. Magerkohle (Semianthrazit), eine durch Gebirgsdruck weniger stark umgewandelte Kohle, 3. Halbfettkohle (Semi-bituminous), 4. Fettkohle (bituminous), die die überwiegende Menge der nordamerikanischen Kohlen bildet, 5. mindere Steinkohle (Sub-bituminous), die aber nach unserer Auffassung bereits als Braunkohle bezeichnet werden müßte, 6. Lignite.

Im Ruhrgebiet haben besondere tektonische Verhältnisse die Kohle verändert. Die oberen Schichten sind bitumenreicher als die unteren. In der Reihenfolge von oben nach unten unterscheidet man Gasflammkohle, Gaskohle, Fettkohle (Kokskohle und Eßkohle), Magerkohle, Anthrazit. Bei allen diesen Kohlenarten handelt es sich durchgängig um ausgesprochene Glanzkohlen.

Entsprechend ihren Eigenschaften finden die einzelnen Kohlengattungen besondere Verwendung (Bd. **II**, 635). Gasflammkohlen sind trockene, mit langer Flamme und Rauchentwicklung verbrennende Kohlen für industrielle Anlagen und Lokomotiven. Gaskohlen sind fette, mit langer Flamme verbrennende Kohlen, die sich besonders zur Kesselfeuerung eignen. Sie geben bei trockener Destillation ein leuchtkräftiges Gas und bilden daher den Rohstoff für die Leuchtgasgewinnung. Als Zusatzkohlen hierzu wurden früher die an flüchtigen Bestandteilen reichen Kennel- und Boghead-Kohlen benutzt. Die fetten Kohlen, oder auch Kokskohlen genannt, sind der eigentliche Rohstoff für die westfälische Kokereiindustrie. Sie schmelzen im Feuer, backen zusammen und werden daher auch als Schmiede- oder Eßkohlen (d. s. halbfette Kohlen) verwendet.

Magerkohle verbrennt mit kurzer Flamme und dient vorteilhaft als Hausbrandkohle. Anthrazit wird in Füllöfen und in Generatoren verwendet; in Amerika auch als Ersatz für Koks in Hochöfen.

Über die chemischen Unterscheidungsmerkmale für Steinkohlen und Braunkohlen berichtet DONATH ausführlich (Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen. Halle a. d. S. 1924). Die wichtigsten physikalischen und chemischen Unterschiede seien nachstehend aufgeführt:

1. Braunkohle (Bd. **II**, 633) besitzt einen höheren Gehalt an hygroskopischem Wasser als Steinkohle.

2. Beim Erhitzen im bedeckten Tiegel ergibt Steinkohle einen mehr oder weniger zusammenhängenden, unter Umständen blasigen oder aufgeblähten Rückstand.

3. In kochender Kalilauge geht Braunkohle in Lösung, aus der sich mittels Salz- oder Schwefelsäure Huminsäuren ausfällen lassen.

4. Bei trockener Destillation ergeben Steinkohlen ammoniakalische, Braunkohlen neutrale oder sauer reagierende, wässerige Destillate.

5. Braunkohlen geben bei Extraktion mit siedendem Benzol gelbe bis braune, Steinkohlen stark fluorescierende Lösungen.

6. Verdünnte Salpetersäure 1:10 wirkt auf Braunkohle bei Wasserbadtemperatur kräftig ein.

7. Durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird Braunkohle mehr oder weniger vollständig gelöst, Steinkohle ergibt einen schwarzen verbrennlichen Rückstand.

8. In der Alkalischmelze wird Braunkohle bei 200° fast vollständig abgebaut und in wasserlösliche Produkte übergeführt, aus denen beim Ansäuern Huminsubstanzen ausgefällt werden. Steinkohlen werden nicht so tiefgehend bei gleicher Behandlung angegriffen.

9. Bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure erzeugt Braunkohle starke Erwärmung, der abfiltrierte Rückstand ist fast vollständig in Kalilauge sowie in Aceton löslich; bei Steinkohle ist der entsprechende Rückstand nur unvollkommen löslich.

Diese Unterscheidungsmerkmale sind nicht scharf und eindeutig, doch gelingt es in den meisten Fällen, Steinkohle auch von weitgehend veränderten Braunkohlen zu unterscheiden. Eine weitgehend gegliederte Einteilung der Steinkohlen nach ihrem chemischen Alter findet sich bei STADNIKOFF (Entstehung von Kohle und Erdöl, 1930, S. 205) sowie W. FUCHS, Die Chemie der Kohle, Berlin 1931.

Gewinnung. Die Steinkohle wird im Gegensatz zur Braunkohle gewöhnlich im Tiefbau gewonnen, dessen Kennzeichen die künstliche Hebung der Wasser bis zur Tagesoberfläche ist. Tagbaue gehören zu den Seltenheiten, z. B. in Dombrowa (Polen), Decazeville (Frankreich) und in Pennsylvanien. Wenn durch Bohrungen Steinkohle festgestellt und die Mächtigkeit des Flözes oder der Flöze ermittelt ist, so wird, falls die Tiefe des Vorkommens eine rationelle Gewinnung gestattet, ein Schacht abgeteuft. Der Schachtquerschnitt (Schachtscheibe) kann rechteckig,

elliptisch, durch 4 flache Bogen begrenzt oder kreisförmig sein. Kreisförmige Schachtscheiben (lichter Durchmesser 4—6 *m*) werden neuerdings fast allgemein wegen ihrer billigen und raschen Herstellung und auch deshalb bevorzugt, weil sich der Gebirgsdruck über den ganzen Umfang gleichmäßig verteilt. Die einzelnen Abteilungen eines Schachtquerschnittes für verschiedene Verwendungszwecke (Förderung der Kohle, Fahrung der Belegschaft, Wasserhaltung, Bewetterung, Führung von Kabeln und Druckluftleitungen) nennt man Trumme oder Trümmer (Abb. 287). Die Wahl des Abteufverfahrens hängt von der Art des Gebirges sowie von den Wasserzuflüssen ab. In trockenem, festem Gebirge wird man im gewöhnlichen Abteufverfahren durch unmittelbare Handarbeit, unterstützt durch Sprengarbeit, die Schachtsohle allmählich vertiefen, zusitzende Wasser niederhalten und erforderlichenfalls die Wandungen des Schachtes (Schachtstoß) auskleiden. Das Abteufen von Hand ist billig und geht rasch vor sich, solange keine größeren Wasserschwierigkeiten oder Schwimmsande auftreten. In diesem Falle kommen andere Abteufverfahren in Anwendung: das Senkschachtverfahren im „toten Wasser", das Schachtbohrverfahren, das Gefrier- und Zementierverfahren. Beim Senkschachtverfahren läßt man eine geschlossene Schachtwandung als Ganzes in das Gebirge vordringen, während sie oben — meist über Tage — andauernd durch Mauerung, Betonierung oder durch aufgesetzte Eisengußringe (Tübbings) höher gebaut und verlängert wird. Die allmählich niedergehende Schachtwand (Senkkörper) schneidet sich mit ihrem untersten Ring (Senk- oder Schneidschuh) in dem Maße allmählich ins Gebirge ein, wie die Schachtsohle durch Handarbeit (bei geringem Wasserzufluß) oder durch Bagger oder Sackbohrer (bei größerem Wasserzufluß oder im Grundwasser = totes Wasser) vertieft wird. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt ein weiches und mildes Gebirge voraus und wird jetzt nur noch zur Durchteufung der obersten Gebirgsschichten bis zu 50 *m* Teufe angewendet.

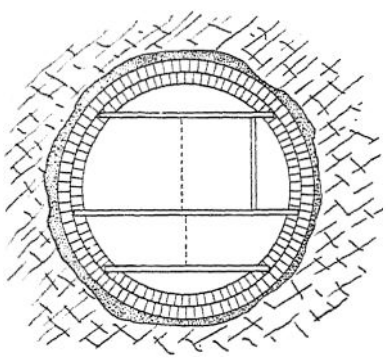


Abb. 287. Querschnitt eines runden Schachtes.

Unter den verschiedenen Schachtbohrverfahren sei das nach KIND und CHAUDRON erwähnt: Der volle Schachtquerschnitt wird mit Bohrern abgebohrt, wobei die Schachtstöße im stehenden Gebirge unausgekleidet bleiben. Wenn man durch das tote Wasser hindurchgelangt und wieder auf trockene Schichten gestoßen ist, wird das Bohren beendet und in den so geschaffenen Schachtraum eine wasserdichte Schachtauskleidung aus verschraubten Eisenringen eingelassen. Der ringförmige Raum zwischen dem Gebirge und dieser „Cuvelage" wird mit Beton ausgefüllt. Nach dieser Wasserabsperrung und nach Sümpfung des Schachtes kann von Hand weiter abgeteuft werden. Dieses Verfahren ist bei geringen Leistungen kostspielig, weswegen man meist das erfolgreichere und billigere Gefrier- und Zementierverfahren anwendet.

Bei dem Gefrierverfahren von POETSCH wird das Gebirge in der Umgebung des durch Grundwasser und durch Wasserzuflüsse hindurch abzuteufenden Schachtes bis auf wasserundurchlässige Schichten mittels Kältewirkung zunächst zum Gefrieren gebracht und dann in dem Frostkörper ganz trocken und wasserdicht weiter abgeteuft und ausgebaut (Abb. 288). Zu diesem Zweck werden am Umfang der Schachtscheibe angeordnete Gefrierröhren (Abb. 289) nach den Verfahren der Tiefbohrtechnik durch wasserführende Schichten eingesackt, am Boden verschlossen und in sie Laugenrohre eingeführt, in denen Chlormagnesiumlösung von etwa -25^0 als Kälteträger zirkuliert. Um jedes Bohrloch entsteht ein Frostzylinder, der mit den benachbarten beim Anwachsen der Gefrierschicht zu einem großen, geschlossenen, 2—4 *m*

dicken Frostkörper zusammengefriert. Innerhalb dieses Körpers, der den Schacht gegen Wassereinbrüche schützt, kann unter fortdauernder weiterer Kältezufuhr in üblicher Weise von Hand abgeteuft werden, bis das trockene Gebirge erreicht ist. Nach entsprechendem, wasserdichtem Betonausbau kann die Kältezufuhr beendet und das Gefrierrohrsystem entfernt werden. Dieses Verfahren ist für jede Art von wasserführendem Gebirge erfolgreich zu verwenden, wenngleich es mit erheblichen Kosten verknüpft ist. Es sind Teufen von 600 *m* bereits erreicht worden.

Das Zementier- oder Versteinungsverfahren hat sich in den letzten Jahren für feste und wasserreiche Gebirge — mit Ausnahme von tonigem, schlammigem Gebirge sowie von Schwimmsand — mit bestem Erfolg eingeführt. Vor dem Abteufen des Schachtes erfolgt eine künstliche Durchtränkung des Gebirges mit Zementtrübe von gestoßenen Bohrlöchern aus. Lockeres, wasserführendes Gebirge wird auf diese Weise künstlich versteint und wasserundurchlässig gemacht. In dem versteinten Kern kann dann der Schacht trocken niedergebracht werden. Die Verfahrenseinrichtungen sind einfach und leicht zu beschaffen.

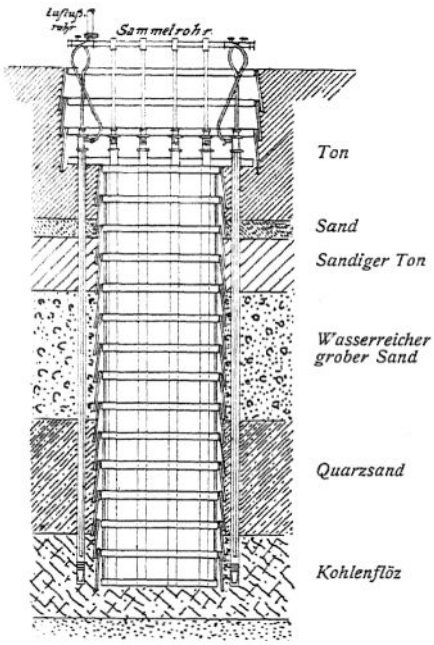


Abb. 288.
Gefrierverfahren nach POETSCH.

Hat der Schacht die vorgesehene Teufe erreicht und ist er durch den Schachtausbau mittels Mauerung, Betonierung u. dgl. gesichert worden, so wird er für den vorgesehenen Zweck (Förderung der Kohle, Fahrung der Belegschaft, Wasserhaltung, Bewetterung) eingerichtet. Durch senkrechte Trennwände werden die einzelnen Trumme gebildet. An waagerecht verlagerten Hölzern (Einstrichen) in Abständen von 2 *m* werden die Führungen (Spurlatten) für die Förderkörbe angebracht.

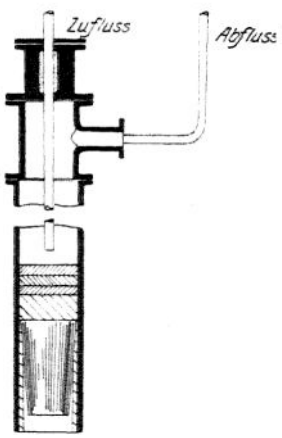


Abb. 289.
Gefrierrohr nach POETSCH.

Die Schachtmündung an der Oberfläche heißt die Hängebank. Dort, wo unter Tage Strecken in den Schacht münden, ist für die verschiedenen Arbeiten ein erweiterter Raum, das Füllort, geschaffen. Der tiefste Teil des Schachtes, wo sich Grubenwasser ansammelt, um von Pumpen gehoben zu werden, wird Schachtsumpf genannt.

Je tiefer und teurer ein Schacht, desto größer muß das für ihn bestimmte Schachtbaufeld sein. Nach dem Allg. Preuss. Berggesetz von 1865 war das Höchstmaß für ein Mutungsfeld 2,1 Millionen m^2; bei heutigen Schachtteufen von 700—800 *m* kann z. B. im Ruhrgebiet ein mittleres Schachtbaufeld mit 3—4 Millionen m^2 angenommen werden (HEISE). Nachteile zu großer Schachtbaufelder sind unter anderm übermäßig lange Förder- und Wetterwege unter Tage, kostspielige Streckenunterhaltung, schwierige Bewegung und Verteilung der notwendigen Wettermengen.

Zur planmäßigen Vorbereitung des Abbaues wird der ganze Gebirgskörper stockwerkartig in Sohlen zerlegt, die in der Reihenfolge von oben nach unten abgebaut werden. Bei flacher, regelmäßiger Flözlagerung (England, Nordamerika) wird das abzubauende Flöz während der Vorrichtung unter Kohlengewinnung als Sohle benutzt; alle Förder-, Fahr- und Wetterwege werden im Flöz selbst hergestellt.

Während des Abbaues in einem der Flöze wird der Schacht bis zum nächsten abbauwürdigen Flöz weiter abgeteuft. Ist die Schichtlagerung der Steinkohle nicht „söhlig", sondern geneigt oder gefaltet, wie in Deutschland, so werden die Sohlen im Gestein angelegt und die für Förderung, Fahrung und Wetterführung erforderlichen Strecken im Gestein als Gesteinsstrecken aufgefahren. Die Höhenabstände der einzelnen Sohlen (im Ruhrgebiet 80—100 *m*) werden durch die erschlossene Kohlenmenge und durch den Kostenaufwand für das Streckennetz bestimmt. Vom Schacht aus führen quer durch die Schichtablagerung hindurch Hauptstrecken (Hauptquerschläge). Von ihnen aus werden im Streichen, d. h. in der Richtung der Schichtlagerung, Grund- oder Sohlenstrecken (im Flöz selbst) und Richtstrecken (meist im Gestein) aufgefahren.

Vor Beginn des Abbaues muß die Wetterabführung geregelt werden durch Verbindung einer Sohle mit der nächst höheren durch blinde, d. h. nicht bis zu Tage gehende Schächte (Aufbrüche und Gesenke) oder durch Verbindungen der Sohlen untereinander durch Aufhauen (Strecken in der Kohle selbst); es muß für den Abzug verbrauchter Luft gesorgt werden, wobei diese Luftwege gleichzeitig zur Förderung von Kohle und Versatzgut sowie zur Fahrung benutzt werden.

Der Abbau soll eine möglichst vollständige und dabei wirtschaftliche Gewinnung der Kohle gewährleisten; er kann ohne und mit Bergeversatz erfolgen. Zur ersteren Art gehören der historische Schachbrettbau und der veraltete Pfeilerbruchbau (Oberschlesien), wie er noch im Braunkohlentiefbau gehandhabt wird. Beim Schachbrettbau ließ man abwechselnd einzelne Teile der Lagerstätte als Unterstützung für das Hangende anstehen. Beim Pfeilerbruchbau kohlte man, von der Feldesgrenze anfangend und allmählich rückwärts bauend, abschnittweise kubische Räume aus, deren Hangendes man während der Kohlengewinnung mit Holzstempeln abstützte. Nach der Auskohlung und nach Entfernung der Holzstempel („ausrauben") ließ man das Hangende zu Bruche gehen. Die ausgebauten Hohlräume werden als „alter Mann" bezeichnet. Die Kohlenverluste bei dieser Abbauart sind erheblich, ebenso die verursachten Bergschäden im obertägigen Gelände durch Senkungen, Riß- und Pingenbildung. Diese Mängel werden durch neuzeitliche Abbauarten mit Bergeversatz (Ruhrbezirk, Niederschlesien, neuerdings auch in Oberschlesien) vermieden. Das Versatzgut stammt entweder aus ausgehaltenen Gesteinsbrocken am Kohlengewinnungspunkte selbst (eigene Berge) und reicht bei dünnen Flözen zum Versatz aus, oder es muß bei mächtigeren Flözen aus vorgetriebenen Gesteinsstrecken, aus Klaube- und Waschbergen, von Halden über Tage oder aus Sand- und Kiesgruben herbeigeschafft und in die Grube gefördert werden (fremde Berge). Sand und Kies werden häufig durch Wasserspülung (Spülversatz) in besonderen Rohrleitungen bis zur Versatzstelle herangebracht. Während sich der Versatz ablagert, fließt das Wasser größtenteils nach Klärsümpfen ab, von wo es zu erneuter Verwendung durch besondere Pumpen wieder gehoben wird. Zum Verspülen eignet sich am besten Sand, weil er sich am innigsten mit Wasser mengt und am schnellsten wieder absetzt. Die Anwendung des Spülversatzes gestattet einen viel weiter gehenden Abbau der Kohle und macht sich auch hierdurch schon bezahlt. Außerdem ist die Wetter- und Brandgefahr im „alten Mann" dadurch nahezu beseitigt. Von den verschiedenen Möglichkeiten der Anwendung des Abbaues mit Bergeversatz sollen 3 besonders kennzeichnende Beispiele erläutert werden: der Stoßbau, der Strebbau, der Rutschenbau (nach HEISE).

Beim Stoßbau wird die Kohle, von einer auf dem Liegenden des Flözes vorgetriebenen Strecke beginnend, einzeln in 2—3 *m* hohen Streifen (Stößen) abgebaut. Das gewonnene Gut wird nach einer Richtung hin abgefördert und über Bremsberge (s. S. 634) der Förderstrecke zugeführt, während von der anderen Seite durch ein Rolloch eingeführter Bergeversatz in demselben Maße eingebaut wird, wie der Kohlenabbau fortschreitet. Die Kohle aus einem höher gelegenen Stoß wird auf dem Bergeversatz des darunterliegenden ausgebauten Stoßes abgefördert. Beim Stoßbau ist die Zahl der anzulegenden Arbeitspunkte gering. Diesen Nachteil vermeidet

der Strebbau. Von einem in der Mitte des Abbaufeldes gelegenen Bremsberg wird der Abbau in voller Höhe, nach den Baufeldgrenzen hin allseitig fortschreitend, in Angriff genommen. Im nachrückenden Bergeversatz werden Förderstrecken ausgespart, durch die die gewonnene Kohle rückwärts zum Bremsberg abgefördert wird. Noch leistungsfähiger als diese Abbauform ist

der Schüttelrutschenbau, besonders dann, wenn er mit maschinellem Schrämbetrieb (s. u.) verbunden ist. Der abzubauende Kohlenstoß wird in einer Erstreckung von 60—80 *m* auf 1,3 *m* Tiefe unterschrämt und der unterhöhlte Kohlenstoß verhauen. Die Kohle wird durch eine Schüttelrutsche nach der Förderstrecke gebracht und in Förderwagen verladen. Ruht die Kohlengewinnung und Förderung, so dient die Schüttelrutsche zur Heranschaffung des Versatzgutes, das in dem Maße eingebaut wird, wie der Kohlenstoß abnimmt (etwa 1,3 *m* Tag).

Bodensenkungen und Bergschäden lassen sich auch bei gutem und sorgfältig eingebrachtem Bergeversatz nicht vermeiden, weil jede Art des Versatzgutes je nach Beschaffenheit und Körnung zusammengepreßt wird, grobstückiges mehr als feinkörniges. Stückiger Bergeversatz wird auf 40—60% der ursprünglichen Flözmächtigkeit, Sand-Spülversatz nur bis auf etwa 10% zusammengepreßt.

Sind sämtliche Vorarbeiten, die man als Aus- und Vorrichtung bezeichnet, beendet und die Grubenbaue fertiggestellt, so kann mit der eigentlichen Kohlengewinnung begonnen werden. Während noch bis vor wenigen Jahren vorwiegend die Handarbeit mit der Hacke (Keilhaue) sowie die Sprengarbeit (Schießen) der Hereingewinnung der Kohle dienten, wird jetzt der Abbauhammer in überwiegendem Maße bevorzugt, eine handliche, mit Preßluft angetriebene Maschine, die bei sehr großer Schlagzahl des Kolbens ein Spitzeisen in den Kohlenstoß treibt, worauf die vor dem Eisen sitzende Kohle vom Hauer mit dem Hammer abgedrückt wird. Bei zähharter Kohle, die sich mit dem Abbauhammer allein nur schwierig gewinnen läßt, müssen Schrämmaschinen mithelfen, die je nach ihrer Bauart, z. B. durch Drehen einer langen, mit zahlreichen Stahlzähnen versehenen Schrämstange, einen Schlitz am Liegenden des Flözes hineinfräsen oder -stoßen, so daß die darüber lagernde Kohle von dem auflastenden Gebirgsdruck befreit und ihre Hereingewinnung erleichtert wird. Der Fortschritt der Mechanisierung bei der Gewinnung der Steinkohlen im Ruhrrevier ist aus folgenden Zahlen ersichtlich; es wurden gefördert in Prozenten

	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930
Maschinell . .	20	41,5	65,6	80,5	86,4	91,2	93,8
Von Hand . .	80	58,5	34,4	19,5	13,6	8,8	6,2

1929 sind bereits 87% der Förderung des Ruhrbezirkes mit Abbauhämmern allein gewonnen worden; im selben Jahre sind unter Mitwirkung von Schrämmaschinen rund 6% hereingewonnen worden, maschinell also insgesamt 93%, während der Rest auf Hand- und Schießarbeit entfiel (Ruhrkohle und Technik, 1930, 2. Aufl., 21). Diese maschinellen Hilfsmittel (unter anderm auch Schaufellader, System DEMAG), deren Vervollkommnung und Verbreitung sich noch in der Entwicklung befindet, gewährleisten eine Erhöhung des Stückkohlenanfalles, größere Förderleistung, Ersparnis an Sprengstoffen sowie an Ausbau- und Grubenunterhaltungskosten. Auch die Bohrlöcher für Sprengarbeit werden nicht mehr von Hand, sondern durch Bohrhämmer oder durch Drehbohrmaschinen mittels Preßluft oder elektrischer Kraft hergestellt.

Für den Grubenausbau ist das Holz der wichtigste Baustoff. Der Holzausbau läßt sich überall leicht beschaffen, ist in beliebigen Abmessungen seiner Einzelteile herstellbar, kann bequem ausgewechselt werden, „warnt" durch Knistern bei gefährlichen Gebirgsbewegungen, ist aber leider nicht widerstandsfähig gegen Gebirgsdruck und Fäulnis. Die Verwendung des Holzes erfolgt (nach HEISE) im einfachen Stempelausbau (neuerdings auch eiserne Grubenstempel), in der Geviertzimmerung, im Türstockausbau (hölzerne Stempel mit aufgelegten hölzernen oder eisernen Kappen) oder in Schalholzzimmerung. Im Ruhrgebiet wird 1/30 Festmeter/*t* Kohlenförderung verbraucht. Eiserner Grubenausbau findet sich

meist nur in neuzeitlichen Gruben, z. B. als nachgiebiger Eisenrundbau mit eingeklemmten Holzteilen, System SCHWARZ, oder als leichter, mit Halbhölzern verzogener Eisenbau, System SCHWARZ. Ausmauerung und Betonierung werden bei solchen Strecken verwandt, die unter Wassereinwirkungen zu leiden haben und lange Zeit stehen bleiben sollen.

Durch die Fördereinrichtungen werden die gewonnenen Kohlen zutage gebracht und gleichzeitig auch von Tage her die erforderlichen Betriebs-, Bau- und Versatzstoffe an ihre Verwendungsstelle geschafft. Im Steinkohlenbergbau kommen große Fördermengen und meist auch lange Förderwege in Frage, so daß die Kohlengewinnungskosten durch die Ausgaben für Förderung stark belastet werden.

In der Abbauförderung werden die gewonnenen Massen vom Abbaustoß bis zur nächsten Förderstrecke bewegt. Nur bei flachgelagerten Flözen sind besondere Einrichtungen nötig, wenn das gewonnene Gut infolge der Schwerkraft nicht von selbst der nächsten Förderstrecke zurutscht. Bei geringem Fallwinkel (15—20°) wird das Niederrutschen der Kohle durch festliegende, glatte Blechrutschen gewährleistet. Bei noch flacherem Einfallen werden Schüttelrutschen verwandt, die durch Motorenkraft hin und her bewegt werden.

Streckenförderung. Die Förderung der gefüllten Wagen (Hunde) bis zur Hauptförderstrecke erfolgt bei mehr als 3° Bahnneigung abwärts durch bremsende, aufwärts durch haspelnde Förderung. Die Hunde werden hierbei an einem Seil befestigt, das auf eine Seiltrommel aufgewickelt ist. Bei Abwärtsförderung wird zur Mäßigung der Geschwindigkeit mit der Welle der Trommel eine Bremsvorrichtung verbunden, bei Aufwärtsförderung greift an der Welle Maschinenkraft (Preßlufthaspel) an. Diese geneigten oder auch senkrechten Förderwege heißen Brems- bzw. Haspelberge. Bei größeren in Strecken zu fördernden Mengen wird die Menschenkraft durch Pferdekraft oder in neuzeitlichen Gruben durch maschinellen Betrieb ersetzt. Auf geraden Strecken wird Ketten- oder Seilförderung verwandt. Ein Seil ohne Ende ist über zwei horizontal verlagerte Scheiben gelegt, von denen die eine durch eine stationäre Maschine angetrieben wird. Die Hunde werden einzeln mittels Seilgabeln angehängt; die vollen bewegen sich auf dem einen Trumm dem Schacht zu, die leeren auf dem anderen zurück. Auch der Lokomotivenbetrieb ist seit langem in den Gruben eingeführt unter Verwendung von elektrischen Lokomotiven mit oberer Stromzuführung oder mit Akkumulatoren, Preßluftlokomotiven oder Lokomotiven mit Explosionsmotoren.

Schachtförderung. Die Förderung in den Hauptschächten geschieht durch Seile, an denen die Schachtfördergestelle hängen. Die beiden Seiltrommeln (für das hoch- und das niedergehende Seil), auf denen die Seile so aufgewickelt sind, daß sich das eine auf-, das andere abwickelt, sitzen auf einer Welle, die vielfach durch eine Dampfmaschine, neuerdings durch elektrische Kraft angetrieben wird. Förderanlagen zeigen überall die charakteristische Form: über dem Schacht ein hoher Seilscheibenbock, nach der Fördermaschine hin eine mächtige Strebe, beide in kräftiger Eisenkonstruktion. Als Förderseile werden Stahlseile verwendet, die entweder runden oder flachen Querschnitt haben. Ihre Bruchbelastung muß das Zehnfache der normalen Betriebsbelastung betragen. Die Fördergestelle werden mit einer oder mit mehreren Etagen gebaut und dienen außer zur Kohlen- und Materialförderung auch zur Mannschaftsfahrung. Sie sind mit einer Fangvorrichtung versehen, so daß sich das Fördergestell bei Seilbruch oder bei sonstiger Trennung des Seiles allmählich an den Spurlatten fängt. Bei größeren Schachtbetrieben liegen die üblichen Fördergeschwindigkeiten zwischen 10 und 20 *m*/Sekunde. Bei 400 bis 500 *m* Schachtteufe macht eine Fördermaschine 400—500 Aufzüge und hebt damit je nach der Wagenzahl 1200—2000 *t* Kohle/Schicht.

Die Wasserhaltung spielt im Steinkohlenbergbau eine große Rolle; denn es muß im allgemeinen viel mehr Wasser als Kohle gefördert werden. Die Wasser-

menge hängt von der Art des Deckgebirges ab. Ist dieses wassertragend, so sitzen die Tagewasser der Grube nicht zu (bei Mergelüberlagerung verhält sich z. B. im Ruhrgebiet die Wasser- zur Kohlenförderung = 1,5:1), andernfalls werden unterirdische Zuflüsse durch Tagewasser noch vermehrt, wenn wassertragende Schichten fehlen (an anderen Stellen im Ruhrgebiet, wo dies der Fall ist, ist das Verhältnis 8:1; bei sehr ungünstigen Wasserverhältnissen kann es auf 15:1, ja sogar auf 20:1 ansteigen). Nach HEISE kann man dieses für die Wirtschaftlichkeit einer Grube oft entscheidende Verhältnis annehmen mit 2,4:1 im Ruhrbezirk, 4,9:1 in Oberschlesien, 2,8:1 in Niederschlesien. In der Grube wird das Streckennetz mit einem Gefälle von 1:500 bis 1:2000 nach dem Wasserhaltungsschacht angelegt, in dessen Nähe sich die ansammelnden Wasser klären, bis sie durch Kolben- und Kreiselpumpen zutage gefördert werden. Die Aufstellung der Wasserhaltungsmaschinen einschließlich Antrieb erfolgte früher aus Sicherheitsgründen über Tage; jetzt ist man grundsätzlich zur unterirdischen Wasserhaltung übergegangen.

Die auf einer Steinkohlengrube benötigte Kraft wird im eigenen Betriebe in großen Dampfkessel- und Kraftanlagen meist aus minderwertigen Brennstoffen (unreine Kohle, sog. Mittelprodukt, oder Schlamm aus der Kohlenwäsche, Koksgrus aus der Kokerei) erzeugt, deren Versand sich durch hohe Frachtbelastungen nicht lohnt. Eine Steinkohlengrube mit einer Förderung von 1 Million *t*/Jahr verfügt über eine Dampfkesselanlage von etwa 6000—10 000 m^2 Heizfläche (Leistungsfähigkeit 16 000—20 000 *PS*). Die früheren Flammrohrkessel sind heute meist durch Steilrohrkessel mit Wanderrosten und Unterwindfeuerung ersetzt. Der Dampfverbrauch gliedert sich etwa, wie folgt: 40% für Drucklufterzeugung, 30—40% für elektrische Kraft, 10% für die Schachtfördermaschinen, 10—20% für Wetter- und andere Maschinen.

Die ***Grubenbewetterung*** (Wetterführung) soll die Grube mit Frischluft für Menschen und Pferde versorgen, auftretende gefährliche Gase (Schlagwetter) bis zur Unschädlichkeit verdünnen und fortspülen und in tiefen, warmen Gruben die Temperatur herunterkühlen. Die Mindestluftmenge in Steinkohlengruben beträgt 2 m^3/Minute/Mann der am stärksten belegten Schicht, bei höheren Grubentemperaturen 6—10 m^3 und mehr. Bei planmäßiger Luftversorgung durchfließt das Bergwerk ein ununterbrochener Wetterstrom, der mindestens eine einziehende und eine ausziehende Tagesöffnung besitzen muß. Alle belegten Betriebe sowie die einzelnen Arbeitspunkte unter Tage müssen von einem genügend starken Teilstrom dauernd versorgt werden, was durch Einbau von Einrichtungen verschiedener Art erreicht wird (Wetterscheider, Wettertüren, Wetterlutten, Wetterdüsen). Der Wetterstrom wird durch große Kreiselventilatoren erzeugt, die 6000—10 000 m^3, bei schwierig zu bewetternden Gruben bis 20 000 m^3 Luft/Minute ansaugen. Die hierfür erforderliche Arbeitsleistung beträgt einige hundert *PS*, in Ausnahmefällen bis 1500 *PS*.

Der Bergmann unterscheidet matte (sauerstoffarme), böse (mit schädlichen Gasen vermischte), brandige (kohlenoxydhaltige), faulige (schwefelwasserstoff- und kohlensäurehaltige) und schlagende (methanhaltige) Wetter. Die Schlagwettergefahr ist nicht für alle Steinkohlenbezirke gleich groß; das oberschlesische Revier ist zum größten Teil schlagwetterfrei. Schlagwetter sind explosible Gemische von Grubengas (Methan, CH_4) mit Luft. Vergiftungsmöglichkeiten durch Methan sind praktisch ausgeschlossen. Es soll Grubenluft nicht mehr als 1% Methan enthalten (FLURY, S. 465). Mit 10—20% Stickstoff gemischt, entströmt es oft der Kohle aus Hohlräumen und Klüften in erheblichen Mengen und sammelt sich wegen seines geringen *spez. Gew.* von $D_0 = 0{,}5339$ (Litergewicht = 0,66 *g*) hauptsächlich unter der Firste und in ansteigenden Bauen an. Die Entzündung von Luft-Methan-Gemischen kann durch die Flammen der Sicherheitslampen, durch Sprengschuß, durch Kurzschlußfunken, durch Bruch von elektrischen Lampen u. dgl. erfolgen. Ist bei diesen Explosionen, wie meist der Fall, noch Kohlenstaub

vorhanden, so können sich ausgedehnte und folgenschwere Grubenexplosionen entwickeln. Aufgabe des Sicherheitsdienstes ist es, durch planmäßige Grubenbewetterung solche gefährlichen Gasansammlungen zu verhüten und alle Zündursachen zu vermeiden (Verwendung von elektrischem statt mit offener Flamme brennendem Geleucht, Anwendung von Sicherheitssprengstoffen). Als Bekämpfungsmittel gegen weitere Ausbreitung von Explosionswellen dienen künstlich erzeugte Schleier von Gesteinsstaub, die die fortschreitende Flamme abkühlen und so die Explosion selbst zum Stillstand bringen (Staubsperren).

Nach ihrem Verhalten gegenüber dem Grubenlicht (DAVYsche Sicherheitslampe s. Bd. **II**, 181, 190) teilt man die Schlagwetter (nach WINTER) in 3 Gruppen ein: Schlagwetter mit 0—5, 5—14 und mit mehr als 14% Methan. Schlagwetter mit 0—5% Methan explodieren nicht. Das in ihnen enthaltene Grubengas verbrennt in der Grubenlampe an der Flamme, die dadurch verlängert wird. Mattblaue Lichtmäntel (Aureolen) über der kleingeschraubten Flamme zeigen die Gegenwart von Grubengas an. Schlagwetter mit 5—14% Methan sind explosibel. Die Stärke der Explosion nimmt von 5—9,2% Methangehalt zu, durchschreitet ein Maximum und nimmt von 9,2—14% wieder ab. In der Grubenlampe brennen Wetter dieser Art im Korbe, die Benzinflamme erlischt. Schlagwetter mit 14% und darüber explodieren nicht, brennen aber beim Entzünden an der Luft. In diesen hochprozentigen Wettern erlischt die Bergmannslampe. Die zur Entzündung der Schlagwetter nötige Temperatur beträgt 730—790°. Nach WINTER vollzieht sich die Explosion von Schlagwettern unter Berücksichtigung des Luftstickstoffs nach folgender Gleichung:

$$CH_4 + 2\,O_2 + 7{,}5\,N_2 = CO_2 + 7{,}5\,N_2 + 2\,H_2O$$
$$10{,}5 \text{ Raumteile} \quad = \quad 10{,}5 \text{ Raumteile.}$$

Hierbei wird das durch die Verbrennung erzeugte Wasser als Wasserdampf angenommen und die mit der Explosion verbundene Wärmeentwicklung vernachlässigt. Durch die Flammentemperaturen, die je nach der Zusammensetzung der Schlagwetter 1500—2000° betragen, werden die Gase während der Explosion auf das 6—8fache ihres Volumens ausgedehnt. Unmittelbar darnach kühlen sich die Nachschwaden wieder auf Grubentemperatur ab; Wasserdampf wird zu flüssigem Wasser kondensiert, so daß sich die ursprünglichen 10,5 Raumteile auf 8,5 Raumteile zusammenziehen. Diese Raumverminderung hat den Rückschlag zur Folge. Die Nachschwaden sind in allen Fällen reich an Stickstoff und an Kohlensäure; solche von Schlagwettern mit über 9,2% Methan enthalten außerdem noch Kohlenoxyd, dessen Menge mit ansteigendem Methangehalt zunimmt. Methan reduziert bei höheren Temperaturen Kohlensäure zu Kohlenoxyd. Da bei Schlagwetterexplosionen stets Kohlenstaub aufgewirbelt und glühend gemacht wird, so muß außerdem stets mit der Anwesenheit von Kohlenoxyd gerechnet werden. Daher sind die Nachschwaden einer jeden Schlagwetterexplosion nicht nur unatembar, sondern auch mehr oder weniger giftig.

Der Nachweis von Schlagwettern, auch in geringen Mengen, erfolgt mit der auf 2—3 *mm* verkleinerten Flamme der Benzin-Sicherheitslampe. Die Aureole ist schon bei einem Methangehalt von 1% zu erkennen, doch ist sie wegen der geringen Wärme des Flämmchens nur sehr klein und wächst erst bei höheren Prozentgehalten, bei 2% auf 7 *mm*, bei 4% bereits auf 60 *mm*. Wird nach einem Vorschlag von PIELER Spiritus statt Benzin als Brennstoff verwendet, so kann man schon $^1/_4$% Methan an der größeren und daher leichter erkennbaren Aureole nachweisen. Schließlich ist noch die Schlagwetterpfeife von HABER und LEISER zu erwähnen, deren Prinzip darauf beruht, daß beim Anblasen einer gedeckten Lippenpfeife mit verschiedenen Gasarten (Grubenluft und atmosphärische Luft) der Ton verschieden ist. Dieser Anzeiger sowie auch andere Erkennungsmittel für Schlagwetter haben sich in der Praxis neben dem Lampennachweis nicht eingeführt. Das wirksamste Mittel zur Verhütung von Schlagwetterexplosionen ist die Ver-

dünnung böser Wetter mit Frischluft, also eine sorgfältige Wetterführung. Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von Schlagwetterexplosionen und barometrischen Verhältnissen sind von W. KÖHLER untersucht worden. Auch auf Bläser (plötzliche Gasausbrüche in Gruben, z. B. beim Anfahren von Sprungklüften) wirkt der Luftdruck ein, wie BROOCKMANN nachgewiesen hat. Die Verwendung von Schlagwettern zur Energieerzeugung wird unter anderem in den *D. R. P.* 230489 und 250704 vorgeschlagen.

Neben Methan treten in Steinkohlengruben hauptsächlich noch Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff auf.

Kohlensäure (CO_2) entwickelt sich außer beim Atmungsvorgang der Belegschaft und der Pferde aus den Verbrennungsgasen der Grubenlampen, Sprengschüsse, Grubenbrände, aus Fäulnis- und Oxydationsprozessen der Kohle, bei Schlagwetter- und Staubexplosionen, bei plötzlichen Ausbrüchen (z. B. Neurode 1930), ferner durch Säureeinwirkung (z. B. von Schwefelsäure aus Oxydation von Schwefelkies) auf Carbonate. Infolge ihres hohen *spez. Gew.* von 1,524 (Litergewicht 1,83 *g*) strömt CO_2 nach tiefer gelegenen Stellen ab und sammelt sich da an. Bei Mangel an Sauerstoff wirkt CO_2 als Stickgas. Die Grenzwerte betragen nach LEHMANN-HESS für den Menschen (Flury, S. 220):

	mg/l	Teile in 1 Million (cm^3/m^3) etwa
6 h ohne wesentliche Symptome ertragen	10	5550
bei mehrstündiger Einwirkung geringste wirksame Menge	20–30	11 000–16 700
½–1 h ohne sofortige oder spätere Folgen ertragen . .	60–70	33 500–39 000
in ½–1 h lebensgefährlich	60–80	33 500–44 500
in ½–1 h sofort oder später tödlich	90–120	50 000–67 000

Nachweis von Kohlensäure: Brennende Kerzen, Öl- oder Benzinlampen erlöschen bei 10% CO_2-Gehalt, Acetylenlampen erst bei 30–36%. Bei 2% nimmt die brennende Flamme einen rötlichen Schein an. Da kleine Tiere (Mäuse, Ratten) weniger empfindlich als Menschen sind, so ist der Nachweis durch Versuchstiere unsicher.

Kohlenoxyd (*CO*) entsteht hauptsächlich bei Grubenbränden durch unvollkommene Verbrennung, durch Einwirkung von CO_2 auf glühende Kohle und findet sich in Nachschwaden von Schlagwetterexplosionen und Sprengschüssen. Infolge seines *spez. Gew.* von 0,967 (Litergewicht 1,16 *g*), das dem der Luft nahe kommt, mischt es sich leicht mit der Grubenluft und ist, da die Lichter in ihm brennen, nicht leicht zu erkennen. Die Giftigkeit für den Menschen ist, wie folgt (FLURY S. 209):

	Vol.-%	Teile in 1 Million (cm^3/m^3)	*mg/l* etwa
in ½ bis 1 h erträglich . . .	0,1	1000	1,1
in ½ bis 1 h gefährlich . .	0,2	2000	2,3
in 5 bis 10′ tödlich	0,5	5000	5,7

Bei längerem Verweilen in der Grube bringen auch viel geringere Konzentrationen gefährliche Wirkungen hervor (über sog. chronische *CO*-Vergiftungen und ihre Wirkungen vgl. FLURY, S. 209).

Zur Erkennung des *CO* in größerer Konzentration dient Palladiumchlorür, das am besten als Reagenspapier angewendet wird (s. auch Bd. **VI**, 588). *CO* wird auch durch die Blutprobe erkannt; wenn einige Tropfen Blut, mit Wasser verdünnt, in einem Glase mit *CO*-haltiger Luft geschüttelt werden, so zeigt die entstehende Rosafärbung im Vergleich mit verdünntem normalem Blut die Anwesenheit von *CO* an. Bei Vergiftungsfällen gilt der spektralanalytische Nachweis als Kohlenoxyd-Hämoglobin als sicher und exakt. Die Anwesenheit von *CO* wird auch biologisch durch Einbringen kleiner Tiere in die zu untersuchende Luft nachgewiesen (Grenze der Empfindlichkeit für Mäuse 0,03–0,05, für Kanarienvögel 0,06–0,1% *CO*).

Bei Gasvergiftungen in Bergwerken spielt auch der Mangel an Sauerstoff eine große Rolle (Sauerstoffverbraucher = CO_2-Erzeuger s. o.). Für *CO* liegen genaue Untersuchungen über die Abhängigkeit seiner Wirkung von der Sauerstoffverarmung vor (FLURY, S. 465). In Bergwerken sind kombinierte Vergiftungen, vor allem durch CO_2 und *CO*, häufig. Diese Kombinationen sind noch nicht systematisch untersucht worden. Eine Wirkungssteigerung und damit schnellerer Eintritt des Todes wird dadurch erklärt, daß CO_2 eine Atmungsbeschleunigung hervorruft.

DECKERT (*Arch. Hygiene* **102**, 254 [1929]) hat für das Giftigkeitsverhältnis folgenden zahlenmäßigen Ausdruck gefunden; wenn G den Giftigkeitskoeffizienten eines CO_2-CO-Luftgemisches darstellt, so ist $G = \frac{\%CO_2 \cdot \%CO}{\%O_2} \cdot 500$. Der zulässige Quotient soll nicht über 1 liegen.

Schwefelwasserstoff (H_2S) kommt in versoffenen Bauen vor, auch gelöst in Grubenwässern, riecht nach faulen Eiern, ist nicht nur giftig, sondern auch explosionsgefährlich; Wahrnehmbarkeitsgrenze durch den Geruch: 0,001 pro Mille, d. h. 1 cm^3 in 1 m^3 Luft. Nachweis durch Bräunung von feuchtem Bleiacetatpapier. *Spez. Gew.* 1,1912 (Litergewicht 1,41 *g*).

Wirkung von H_2S auf den Menschen nach LEHMANN-HESS (FLURY, S. 138):

	mg/l etwa	Teile in 1 Million (cm^3/m^3)
6 h ohne wesentliche Symptome ertragen . . .	0,12 – 0,18	85 – 130
bei mehrstündiger Einwirkung bereits wirksam	0,10 – 0,15	70 – 110
½ – 1 h ertragen ohne sofortige oder spätere Folgen	0,24 – 0,36	170 – 260
in ½ – 1 h lebensgefährlich	0,5 – 0,7	360 – 500
in ½ – 1 h sofort oder später tödlich	0,6 – 0,84	420 – 600
sofort tödlich	1,2 – 2,8	850 – 2000

Eine weitere Verschärfung der Schlagwettergefahr bildet der Kohlenstaub. Durch den bei einer Schlagwetterentzündung entstehenden Explosionsstoß wird der überall unter Tage vorhandene Kohlenstaub aufgewirbelt und durch die hohe Temperatur der Flamme entzündet, so daß fast jede Schlagwetterexplosion in der Regel auch von einer Kohlenstaubexplosion begleitet ist. Hierzu ist jedoch keineswegs immer eine Entzündung durch explodierende Schlagwetter notwendig; denn trockener Kohlenstaub kann auch durch genügend starke Hitze entzündet werden, wie z. B. durch nichtwerfende Schüsse (Lochpfeifer). Die durch Kohlenstaub drohende Gefahr ist so dringend, daß in allen bedeutenden Revieren Versuchsstollen und Laboratorien zu ihrem Studium und ihrer Beseitigung errichtet worden sind.

Die Entzündlichkeit des Kohlenstaubes hängt ab von seiner Feinheit, von seinem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, wahrscheinlich auch vom Gehalt an Sauerstoff und von der Trockenheit der Grubenluft. Demzufolge erhöht ein lebhafter Wetterzug die Gefahr, weil er den Kohlenstaub abtrocknet, während er gleichzeitig aber auch zur Verdünnung der Schlagwetter notwendig ist. Um Kohlenstaub unschädlich zu machen, müssen die Strecken ausgiebig künstlich mit Hilfe von Brausen und Druckzerstäubern bewässert werden. Neuere Vorrichtungen (KRUSKOPF, SCHÜRMANN) wollen den Explosionsstoß selbst zur Auslösung von in die Berieselungsleitung eingebauten Ventilen oder zum Kippen von bereitstehenden Wassergefäßen ausnutzen. Auch die Beimischung von nichtbrennbarem Mineralstaub zum Kohlenstaub soll seine Explosionsfähigkeit herabmindern.

Aufbereitung. Die aus dem Schacht kommende Kohle, die sog. Förderkohle, ist ein Gemisch aller Korngrößen vom Feinstaub bis zu groben Stücken; außerdem enthält sie mehr oder weniger Gesteinsbeimengungen (Berge), die ihr mechanisch beigemischt oder mit ihr in feiner Verteilung verwachsen sind. Die Industrie verlangt zur wirtschaftlichen Ausnutzung ihrer Feuerungseinrichtungen gleichmäßige Korngrößen möglichst ohne mineralische, den Aschengehalt erhöhende Bestandteile. Die Korngrößentrennung (Klassierung) und Reinigung der Förderkohle wird in der Aufbereitungsanlage vollzogen, wobei fast durchgängig die Reinigung von den Bergemitteln erst nach der Klassierung vorgenommen wird. Die Klassierung erfolgt in der Separation auf trockenem Wege, die Reinigung mit Ausnahme der gröbsten Stücke durch Waschverfahren. Die in England und in Nordamerika eingeführte Trocken- oder Luftaufbereitung wird in Deutschland noch wenig gehandhabt. Die Steinkohlenaufbereitung, bei der die schonende Behandlung der Kohle, die Verhütung von Kohlenverlusten sowie die Kostenfrage eine große Rolle spielten, wird wie folgt durchgeführt: Die aus dem Schacht kommenden, vollen Förderwagen werden durch automatisch arbeitende Kreiselwipper über mechanisch bewegten Rosten mit 80 *mm* Maschenweite entleert. Die Roste (z. B. SELTNER-Roste) bestehen aus einem festen und einem beweglichen Rahmen mit eingesetzten Maschenstäben. Das von den Rosten ausgetragene Gut fällt auf Lese- oder Verladebänder, auf denen von Hand die Bergemittel ausgeklaubt werden. Die Stückkohle wird von den Bändern weiter und meist unmittelbar und mittels mechanischer Ver-

ladeeinrichtungen in die Eisenbahnwagen gebracht. Das durch den Rost hindurchgegangene Gut, Kohle unter 80 *mm* Korngröße, fällt in einen Vorratsbehälter und wird von da durch ein Becherwerk nach der Wäsche gehoben, wo es zunächst durch Schwingsiebe in Grobkohle (> 10 *mm*) und Feinkohle (< 10 *mm*) vorklassiert wird. Gleichzeitig wird der feinste Kohlenstaub bis zu 0,3 *mm* Korngröße durch Windsichter abgesaugt und den Kesselfeuerungen zugeleitet. Grob- und Feinkohle werden dann in Setzmaschinen behandelt, deren Wirkungsweise in Bd. **I**, 782, angegeben ist. Die gewaschene Grobkohle wird auf Schwingsieben entwässert, durch Abbrausen von entstandenem Abrieb gereinigt und in 4—5 verkaufsfähige Korngrößen (Nußkohlen) klassiert. Die Feinkohle, deren Befreiung vom Bergemittel schwierig ist, wird zum Teil erneut über eine Nachwasch-Setzmaschine geführt und dann in besonderen Türmen getrocknet, während der entstandene Schlamm in Klärsümpfen absitzen gelassen wird. Er wird nach Trocknung in Kesselheizungen verfeuert oder nach weitgehender Befreiung von mineralischen Bestandteilen durch die Flotations- oder Schwimmverfahren (Bd. **I**, 793; Bd. **II**, 469) der Kokskohle zugefügt.

Brikettierung. Auf Gruben, deren Feinkohlen für die Zwecke der Kokerei unbrauchbar sind, wird die Steinkohle brikettiert, u. zw. im Gegensatz zur Braunkohlenbrikettierung nach Zusatz eines Bindemittels. Zu diesem Zwecke wird die Steinkohle in Telleröfen (Bd. **II**, 581) oder in Trommeltrocknern (Bd. **II**, 582) auf 3—5 % Wassergehalt getrocknet und dann unter Zusatz von 5—10 % Steinkohlenteerpech eines bestimmten Erweichungspunktes (65—75°) in Mischschnecken behandelt. Das Gemisch wird unter Zuführung von überhitztem Dampf in Rührwerken sorgfältig durchgeknetet und schließlich bei 80—90° in Stempel- oder Walzenpressen unter einem Druck bis 300 *Atm.* zu Briketts verschiedener Form und Größe gepreßt. Die weiteste Verbreitung in Deutschland hat die COUFFINHAL-Presse. Zur besseren Mischung des Brikettiergutes mit dem Bindemittel wird nach FOHR und KLEINSCHMIDT (*D. R. P.* 263 158, 289 069) das durch Streudüsen verblasene und durch Abkühlung zu Staub erstarrte Pech der Kohle unmittelbar unter gleichmäßigster Verteilung zugeblasen. Eine Pechmühle erübrigt sich, außerdem wird die Verwendung von Weichpech ermöglicht. Als Bindemittel wird auch eingedickte Sulfitzellstoff-Ablauge verwendet, doch besitzen die damit hergestellten Briketts neben künstlich erhöhtem Aschengehalt nicht die Wetterbeständigkeit der mit Pech abgebundenen Briketts. Andere, zwar im Kleinversuch erfolgreiche Brikettierversuche mit Harz, Asphalt, Petroleumrückständen, Dextrin, Melasse, Seife, Naphthalin u. dgl. als Bindemittel haben sich in den technischen Großbetrieb nicht einführen können. Naphthalin soll nach den Vorschlägen von BUSS, FOHR und SCHÜRING eine Herabsetzung des Pechgehaltes zur Folge haben. Steinkohlenbriketts sollen im Mittel einen Aschengehalt von 7 %, höchstens 10 % und eine Verbrennungswärme von 7400—7800 *Kcal* besitzen (Bd. **II**, 637).

Verschwelung. Die Tieftemperaturentgasung oder Schwelung von Steinkohle bezweckt eine schonende Wärmebehandlung oder trockene Destillation unter möglichster Vermeidung einer Zersetzung primär gebildeter Kohlenwasserstoffe innerhalb solcher Temperaturbereiche, die unterhalb der in Kokereien und Gaswerken angewendeten Temperaturen liegen (s. Bd. **VI**, 806). Treibt man die Erhitzung der Kohle, wie z. B. in der Kokereipraxis üblich, auf 1100°—1200°, so erhält man als Endprodukt einer pyrogenen Zersetzung Zechenkoks, Kokereiteer, Ammoniakwasser und Kokereigas. Diese Produkte sind nicht etwa das Ergebnis einer einmaligen Zersetzung; mit steigender Temperatur treten vielmehr ständig neue Zersetzungserscheinungen und Umlagerungen auf, weil viele der bei niedrigen Temperaturen entbundenen Stoffe bei höheren Temperaturen nicht beständig sind und ihrerseits wieder zerfallen. Man kommt zu wesentlich anderen Stoffen, wenn man die Erhitzung unter Luftabschluß nur etwa bis 500° treibt. Auf diese Zusammenhänge hat

BÖRNSTEIN (*Journ. f. Gasbel.* **49**, 627, 648, 667 [1906]) in einer klassischen Arbeit hingewiesen (vgl. auch Bd. **VI**, 806). Die unter diesen Bedingungen z. B. erhaltenen Teere, für die FISCHER und GLUUD (Ges. Abhandl. z. Kennt. d. Kohle II, 215 [1917]; *Ztschr. angew. Chem.* **32**, 337 [1919]) den Namen Urteer einführten, unterschieden sich wesentlich vom Kokereiteer durch niedrigeres *spez. Gew.*, durch ihre bräunliche Farbe und ihre Zusammensetzung. Sie enthielten geringe Mengen Hartparaffin und große Mengen Phenole; die Neutralöle waren frei von Naphthalin und Anthracen. Beim Destillieren ergaben sie niedrigeren Pechgehalt. Auch das erhaltene Schwelgas, bis 80 m^3/t, war von anderer Beschaffenheit als das Kokereigas infolge seines niedrigen Wasserstoff- und seines hohen Methangehaltes, so daß sein Heizwert 6500—7500 *Kcal* erreichte. Der erhaltene Schwelkoks hatte 12—16% flüchtige Bestandteile; er stand in dieser Hinsicht etwa in der Mitte zwischen Steinkohle und Zechenkoks und wurde deshalb auch Halbkoks genannt. Das Schwelwasser war arm an gelöstem Ammoniak und frei von Cyanverbindungen, enthielt dafür aber häufig Pyridin, Phenole und Ketone. Die nähere Untersuchung der Urteerbestandteile zeigte, daß die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe sehr labil waren und sich bereits bei 600° unter Wasserstoffabspaltung in vorwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe zersetzten. Dies gab eine Erklärung für die Entstehung des fast ausschließlich aus Aromaten bestehenden Kokereiteeres und für die des in 4facher Menge entstehenden und etwa 50% H_2 enthaltenden Kokereigases. Der Urteer ist somit das primär aus der Kohle entstandene ölige Destillat, während der normale Kokereiteer erst infolge pyrogener Aufspaltung des Urteeres gebildet worden und somit als ein sekundäres Erzeugnis anzusprechen ist. Aus diesen Erkenntnissen heraus ergaben sich die hauptsächlichsten, bei der Verschwelung einer Kohle einzuhaltenden Bedingungen: 1. Erhitzen der Kohle auf eine 500° nicht wesentlich übersteigende Temperatur; 2. möglichst rasche Abführung der gebildeten Schweldämpfe in kältere Räume, um nachträgliche Zersetzung zu verhüten; 3. Vermeidung jeder Staubbildung, da sonst ein schwer zu verarbeitender, minderwertiger Schwelteer gewonnen wird. Diese Forderungen stellen an den Konstrukteur schwierige Aufgaben, weil bei der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kohle (s. S. 627) nur durch häufiges Umwenden oder Bewegen des Schwelgutes oder durch dessen Verschwelung in dünner Schicht große wirtschaftliche Durchsätze je Einheit zu erzielen sind.

Nach der Art der Wärmezufuhr für Schwelzwecke sind in den letzten Jahren der technischen Entwicklung 2 Richtungen zu verfolgen, die Retortenverfahren und die Spülgasverfahren, die mißverständlich auch als Innenbeheizungsverfahren bezeichnet werden. Beim Retortenverfahren werden Retortenwände aus Schamotte oder Eisen beheizt, durch die eine mittelbare Wärmeübertragung stattfindet und der Wärmefluß in der Retortenwandung durch notwendiges Temperaturgefälle auch die Anwendung höherer Temperaturen erfordert. Hierzu gehören auch die Schüttelherdöfen sowie die Verfahren zur Verschwelung in dünner Schicht. Beim Spülgasverfahren dagegen wird die Wärme unmittelbar durch heiße Gase oder Dämpfe auf die Kohle übertragen, wobei niedrigere Temperaturen ausreichen und die entstehenden gas- und dampfförmigen Schwelprodukte durch das Spülmittel abtransportiert werden. Ferner gibt es noch entsprechend kombinierte Schwelverfahren.

Während Schwelverfahren in der Braunkohlenindustrie (s. Bd. **II**, 590) schon seit 75 Jahren bekannt sind (ROLLE-Ofen), wurden die ersten Schwelversuche mit Steinkohle in technischem Umfange erst zu Beginn dieses Jahrhunderts in England von PARKER (*E. P.* 14365 [1906]) zu dem Zwecke durchgeführt, einen leicht entzündbaren und rauchlos verbrennenden Heizstoff (Coalite) zu schaffen, um der bekannten Rauch- und Rußplage besonders in London zu begegnen. Später begann auch der Gesichtspunkt der Ölerzeugung für Kriegs- und Handelsmarine aus einheimischen Rohstoffen eine Rolle zu spielen. In Deutschland wurden erst im

Jahre 1920 technische Steinkohlenschwelanlagen im Ruhrgebiet unter dem wirtschaftlichen Gesichtspunkt der Ölgewinnung aus inländischen Rohstoffen errichtet. Man mußte bald einsehen, daß durch die Steinkohlenverschwelung die Ölbeschaffungsfrage nicht gelöst werden kann; denn der Steinkohlenschwelteer ist ebenso wie der Kokereiteer lediglich ein Nebenerzeugnis, das die gesamte Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens nicht gewährleisten kann. Neben gutem Urteer muß gleichzeitig — mengenmäßig als Haupterzeugnis — ein veredelter, fester, transportfähiger Brennstoff anfallen, der bei guten Marktpreisen auch Dauerabsatz findet. Für deutsche Verhältnisse muß man die Verschwelung der Steinkohle als ein Veredlungsverfahren für solche der Form nach minderwertige Kohle betrachten (Feinkohle), die sich im Handel schwierig oder nur zu schlechten Preisen absetzen läßt (Sortenproblem). Es sind dies alle backenden Kohlen, die sich nicht für die Verarbeitung in Kokereiöfen eignen, besonders aber der bei der Trockenaufbereitung abgesaugte Kohlen-

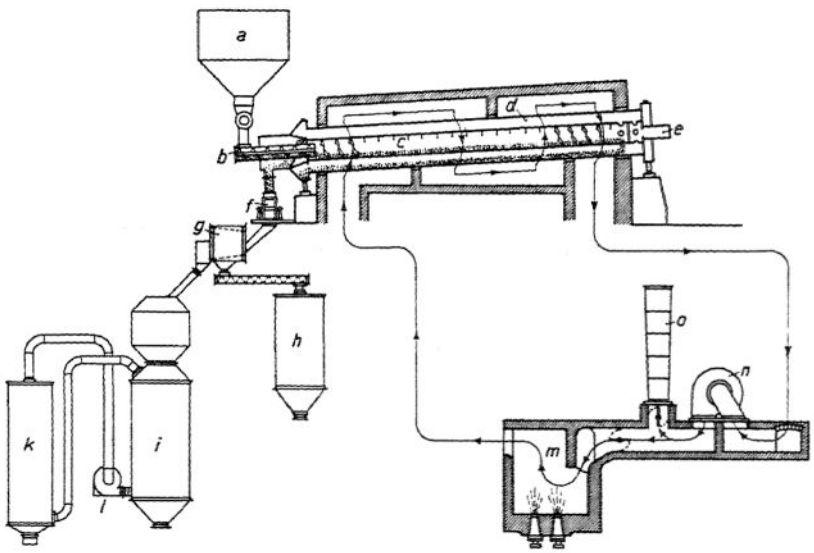


Abb. 290. Arbeitsvorgang in einer KSG-Schwelanlage (geneigter Doppeldrehofen) der KOHLENSCHEIDUNGS-G. M. B. H., Berlin.

staub, sofern er eine zur Stückkoksbildung genügende Backfähigkeit besitzt. Die außerordentlich zahlreichen Schwelofenkonstruktionen des In- und Auslandes beschreibt THAU in seinem Standardwerk (Die Verschwelung von Braun- und Steinkohle. Halle a. d. S. 1927) ausführlich, ebenso die neueste Entwicklung der Schwelindustrie (*Glückauf* **65**, 1441, 1481 [1929]). In Deutschland wurde zuerst der geneigt verlegte Drehofen nach N. YOUNG von FELLNER und ZIEGLER, Frankfurt a. M. (*Glückauf* **59**, 29 [1923]), sowie der waagrecht verlegte Drehofen nach ROSER v. THYSSEN, Mühlheim (THAU), in mehreren Anlagen erbaut. Beide Bauarten konnten jedoch ihre Wirtschaftlichkeit ebensowenig behaupten wie der lotrechte Drehofen der *Bamag*-MEGUIN A.-G. oder der Kanalofen der GEWERKSCHAFT CONSTANTIN DER GROSSE, Bochum. Es hat sich allein der geneigte Doppeldrehofen der KOHLENSCHEIDUNGSGESELLSCHAFT, Berlin, bewährt, der erstmalig auf der Zeche MATHIAS STINNES I/II in Karnap bei Essen erbaut wurde (Abb. 290).

Bei dieser KSG-Schwelanlage wird die Kohle aus Bunker *a* durch Zuführungsschnecke *b* in das Innere der beiden konzentrisch ineinander angeordneten, geneigt verlagerten Drehtrommeln eingebracht. In *c* wandert die Kohle durch Schneckengänge unter Trocknung und Vorwärmung nach oben und fällt hier in die äußere Trommel *d*, auf deren glatter Wandung das Schwelgut im Abwärtsgleiten verschwelt wird. Schwelgase und -dämpfe entweichen durch Gasabzugsstück *e*, während der Koks durch Schleuse *f* ausgetragen wird. Aus Siebtrommel *g* wird heißer Feinkoks nach Feinkokskühler *h* geschneckt; grober Koks wird in Kokskühler *i* mit kalten indifferenten Gasen behandelt, die

im Rieselkühler *k* gekühlt und durch Kühlgas-Ventilator *l* in ständigem Umlauf gehalten werden. In Brennkammer *m* werden Heizgase erzeugt, die durch Rauchgas-Ventilator *n* angesaugt und im Umlauf zum Teil zurückgefördert, zum Teil durch Schornstein *o* ins Freie entlassen werden.

Ein Beweis für die technische Brauchbarkeit kann darin erblickt werden, daß 1929 in den Vereinigten Staaten (Piscataway, New Jersey) eine Großschwelanlage mit 8 Drehtrommeln für 650 *t* Tagesdurchsatz und in Pennsylvanien (Coatesville) eine weitere Anlage für 500 *t* Tagesdurchsatz errichtet wurde. Der erzeugte Schwelkoks kommt als Anthrazitersatz unter dem Namen Disco auf den Markt, während das Schwelgas nach Zusatz von Wassergas für öffentliche Gasversorgung abgegeben bzw. industriell verfeuert wird. Auch in England und Frankreich sind solche KSG-Anlagen erbaut worden.

Eine andere in der Praxis erprobte Schwelofenbauart ist der Rundzellen-Schwelofen (CTG-Ofen der CHEMISCH-TECHNISCHEN GES. M. B. H., Duisburg), in dem die Kohle nicht in der Bewegung, sondern in Ruhe verschwelt wird. Ähnlich ist die Bauart nach DOBBELSTEIN. Der durch die Überproduktion an Rohöl verursachte Preissturz auf dem Teermarkt sowie die geringen Absatzmöglichkeiten des Halbkoks haben dazu geführt, daß weitere Großversuche für Steinkohlenschwelung zunächst aufgegeben worden sind und z. Z. in Deutschland kein Steinkohlenschwelofen mehr im Betrieb ist.

In Frankreich sind in den letzten Jahren einige kleine Anlagen gebaut worden, um im Schwelkoks einen Anthrazitersatz zu schaffen.

In England spielt die Steinkohlenverschwelung nach wie vor eine große Rolle (SANDER, Fortschr. d. Steinkohlenverschwelung in England, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **74**, 1049 [1930]). Der Grund liegt hauptsächlich darin, daß der anfallende Halbkoks (Coalite) in außerordentlich großen Mengen in den offenen Kaminen, die sich in den meisten englischen Wohnungen noch vorfinden, verbrannt wird. Auch seitens der englischen Regierung wird der Steinkohlenverschwelung erhebliches Interesse entgegengebracht (LANDER und SINNATT, Iron and Coal Tr. Rev. **117**, 499 [1928]). Der englische Bergbau macht heute noch große Anstrengungen, um die wichtige Frage der Ölgewinnung aus Kohle technisch und wirtschaftlich befriedigend zu lösen. Gegenwärtig steht eine sehr große Zahl verschiedener Schwelverfahren miteinander im Wettbewerb, von denen nur einige dem Namen nach genannt werden sollen. 1. Verfahren mit Außenbeheizung: Coalite-Verfahren, Illingworth-Verfahren, Verschwelung in der TOZER-, CROZIER-, HIRD- und E-Retorte, das SALERMO-Verfahren, der Fusion-Drehofen sowie die bereits erwähnten CTG- und KSG-Verfahren. 2. Spülgasverfahren: Das Verfahren nach DVORKOVITZ und MACLAURIN, das MIDLAND-COAL-PRODUCTS-Verfahren, das PURE-COAL-BRIQUETTE-Verfahren, das TURNER-, BUSSEY-, BABCOCK- und L-&-N-Verfahren. Über Einzelheiten und Literaturangaben vgl. THAU und SANDER a. a. O. Bei der Verschiedenheit der Kohle, der lokalen Verhältnisse und des Absatzmarktes läßt sich nicht voraussehen, ob dieses oder jenes Schwelverfahren, oder ob mehrere sich den englischen Erfordernissen anpassen werden. Die Hauptbedingungen für jedes entwicklungsfähige Verfahren sind: Einwandfreie technische Bewährung im Großbetrieb, Erzeugung hochwertiger Produkte in guter Ausbeute, niedrige Betriebskosten, hohe Durchsätze je Ofeneinheit, niedriger Kapitaldienst. Nach BROWNLIE (Iron and Coal Tr. Rev. **118**, 493 [1929]) bestanden Anfang 1929 in England 50 Unternehmungen für Kohleverschwelung, deren Gesellschaftskapital 160 Millionen RM. überstieg.

Vorkommen. Die Steinkohlenvorkommen der Welt lassen sich geographisch in übersichtlicher, von KUKUK vorgeschlagener Aufstellung, wie folgt, gliedern:

I. Europa.

A. Der nordwest-europäische Kohlengürtel zieht sich, nur durch Störungen beeinflußt, ununterbrochen von England, über Frankreich, Aachen, Holland und Westfalen nach Oberschlesien.

1. Die englischen Kohlenbecken besitzen 3 wichtige Vorkommen: das Nordbecken, das Zentralbecken und die Becken von Wales; dazu ein unbedeutendes Vorkommen in Irland und die neuentdeckten Kohlenfelder von Kent. Die englischen Kohlenvorkommen sind infolge nur geringer Störungen schwach gefaltet, von ziemlicher Mächtigkeit, sehr regelmäßig und rein, reich an echtem Anthrazit und liegen in verhältnismäßig geringer Tiefe.

2. Das nordfranzösische Becken mit den beiden Revieren des Pas de Calais und du Nord.

3. Die belgischen Becken besitzen im wesentlichen 2 Vorkommen: *a)* Die Mulde von Hennegau-Sambre-Maas (Provinz Namur) mit dem α) Ostbecken: Becken von Lüttich und Namur-Hennegau, β) Westbecken: Bezirke von Charleroi, Centre und Mons; *b)* das Becken von Campine in der Provinz Belgisch-Limburg.

4. Die Aachener Becken mit den beiden durch den Aachener Sattel getrennten Hauptmulden: *a)* Indemulde, *b)* Wurmmulde.

5. Holländisch-Limburg und die übrigen holländischen Bezirke.

6. Die niederrheinisch-westfälische Steinkohlenablagerung mit der Unterteilung in das links- und rechtsrheinische Steinkohlengebirge. Die wichtigsten Mulden des letzteren sind: die Wittener, Bochumer, Essener, Emscher und Lippe-Mulde. Zu den rechtsrheinischen Kohlenvorkommen gehören auch die geologisch jüngeren bei Ibbenbüren am Piesberg und am Hüggel. Das linksrheinische Gebiet ist durch NW SO-streichende Verwerfungen in eine Reihe von Horsten und Gräben zerteilt. Das rechtsrheinische ist das z. Z. für Deutschland lebenswichtigste Revier. Es senkt sich nach Norden in einem Winkel von etwa 5–7°. Die Gesamtzahl der absolut bauwürdigen Flöze beträgt im Durchschnitt 46 mit 57 *m* Kohle, bei einer Gesamtmächtigkeit der Carbonablagerungen von zusammen mindestens 3010 *m*.

7. Das oberschlesische Kohlenbecken, das als Ausläufer des nordwesteuropäischen Kohlengürtels zu betrachten ist und sich über Oberschlesien, Russisch-Polen, Westgalizien und Mähren erstreckt in einer Ausdehnung von 5700 km^2, ist das größte und auch kohlenreichste europäische Vorkommen. Durch die aus mehreren Becken bestehende Gesamtmulde verläuft in nordöstlicher Richtung von Orlau bis Gleiwitz eine 1,5 *km* breite Störung, die „Orlauer Rutschung", die geologisch als eine überkippte Schichtenfalte zu erklären ist. Die oberschlesische Kohle ist vorwiegend eine nichtbackende Flammkohle. Die Kohlen der tiefsten Flöze in der Sattelflözgruppe werden auch als Gas- und Kokskohlen verwendet.

B. Die außerhalb des nordwesteuropäischen Gürtels liegenden Steinkohlenvorkommen.

1. Deutschland: Das niederschlesisch-böhmische Kohlenbecken, auch Waldenburger Becken genannt; der Saarkohlenbezirk (Gesamtmächtigkeit der Carbonformation 2500 *m*, davon 60 *m* gewinnbare Kohle in 20 bauwürdigen Flözen auf Flammkohle und etwa 20 Flöze auf Fettkohle); kleinere unbedeutendere Steinkohlenvorkommen: im Erzgebirge, die Flöze des Deisters, Osterwalds und des Bückeburg-Schaumburger-Bezirks, das Vorkommen bei Berghaupten-Diersburg im Schwarzwald.

2. Frankreich: Außer dem nordfranzösischen Hauptkohlenbecken sind im NW, O, im Zentrum und im S Frankreichs Steinkohlenablagerungen von untergeordneter Bedeutung zu erwähnen: Das Becken von Blanzy und Le Creusot, das Loirebecken, die Becken von Autun und Epinac, Commentry und noch einige kleinere andere Vorkommen.

3. Rußland: *a)* Das Dombrowabecken, jetzt zu Polen gehörig, als Fortsetzung des oberschlesischen Beckens, *b)* das Moskauer Kohlenrevier, *c)* das ausgedehnte Vorkommen am Ural, *d)* das wichtige Donezbecken mit 30 Flözen von Gas- und Fettkohle sowie Anthrazit.

4. Ehemaliges Österreich und Ungarn: *a)* Das Ostrau-Karwin-Krakauer-Revier, *b)* die böhmischen Becken, *c)* kleinere Vorkommen in Ungarn.

5. Die Vorkommen im übrigen Europa und den Polarländern sind mangels Verkehrswege z. Z. weltwirtschaftlich von untergeordneter Bedeutung (Spitzbergen mit Tertiärkohlen).

II. Asien.

1. Asiatisches Rußland: *a)* Kohlenlager nördlich und südlich des Kaukasus, *b)* Kohlenlager in Zentralsibirien (Tunguska), *c)* Kohlenlager in der Kirgisischen Steppe südlich von Omsk, *d)* Steinkohlenlager bei Wladiwostok, *e)* Steinkohlenlager im Gouvernement Jenisseisk. Bedeutungsvoll sind nur die Vorkommen in Ostsibirien, besonders die in den Gouvernements Irkutsk, Kusnetzk und Sudschenka.

2. China: Von großer Bedeutung sind die Kohlenfelder der Provinzen Shansi und Shensi sowie das Vorkommen in den Provinzen Tschili und in der Mandschurei. Große Kohlenfelder liegen auch im SW von Shansi bei Szitschwan und Jünan. Von größter Bedeutung sind die Kohlen der Provinz Schantung mit einer Erstreckung von 35 000 km^2, mehreren Anthrazitflözen, darunter ein Hauptflöz von 6–9 *m* Mächtigkeit.

3. Die übrigen asiatischen Länder besitzen wenig Kohlen: Japan mit Trias- und Tertiärvorkommen, Britisch-Indien mit Kohlen der Gondwana-Formation, Hinterindien, der Malaiische Archipel. Bemerkenswert sind die ausgedehnten Vorkommen guter Qualitätskohle bei Heraklea in der asiatischen Türkei.

III. Amerika.

1. Vereinigte Staaten, Alaska, Canada und Mexiko: Die Kohlenvorkommen gehören sämtlichen geologischen Altersstufen an und erstrecken sich über 1,3 Millionen km^2. Die geologische Landesanstalt in den Vereinigten Staaten von Amerika faßt die große Zahl von Becken in 6 Provinzen

zusammen, die östliche, die innere, die Golf-, die Nord-, die Felsengebirgs- und die Pazifische Provinz. Auch Alaska ist reich an Kohle. Die Kohlen Canadas sind verschiedenen Alters. Mexiko hat im Vergleich zu den vorigen wenig bedeutende Vorkommen.

2. Südamerika: In Argentinien, Peru, Chile und Venezuela finden sich kleinere Becken, größere Vorkommen einer aschen- und schwefelreichen Kohle in Brasilien.

IV. Afrika

ist der an Kohlen ärmste Weltteil mit geringen Kohlenvorkommen in Algier und Marokko, größere Lager in Südafrika (Transvaal, Oranje-Freistaat und Natal). Auch Madagaskar besitzt abbauwürdige Kohlen.

V. Australien

ist im Verhältnis zu seiner Größe reich an Kohlen. Mit wichtigen Lagerstätten in Queensland, Neusüdwales und Viktoria.

Die Frage nach den Steinkohlenvorräten der Erde und ihrer Lebensdauer bei unbekannten künftigen Abbaumethoden und unsicherer Industrieentwicklung ist schwierig und kann nur durch Schätzungen beantwortet werden (vgl. 12. Internationaler Geologenkongreß 1913 in Toronto: The Coal Resources of the World; F. FRECH, Die Steinkohlenvorräte der Welt, 1917). Heute werden Flöze von mindestens 30 *cm* Mächtigkeit bis zu einer Teufe von 1200 *m* noch als bauwürdig bezeichnet. Für die Zukunft soll die Bauwürdigkeit mit 60 *cm* Mächtigkeit bis zu einer Teufe von 1800 *m* angenommen werden. Nach O. STUTZER (PIA, Pflanzen als Gesteinsbildner 1926, S. 217) ergibt sich die folgende Übersicht in Millionen *t* Kohlen; die als gesichert geltenden Vorräte sind eingeklammert und in den darüberstehenden Zahlen mitenthalten.

Die wahrscheinlichen Kohlenvorräte der Welt.

	Anthrazit	Steinkohle	Braunkohle	Zusammen
Europa	54 346 (13 046)	693 162 (236 716)	36 682 (24 427)	784 190 (274 189)
Nordamerika	21 842 (675)	2 239 683 (29 161)	2 811 906 (384 968)	5 073 431 (414 804)
Südamerika	700	31 397 (2 087)	–	32 097 (2 087)
Asien	407 637 (8 895)	760 098 (11 310)	111 851 (297)	1 279 586 (20 502)
Afrika	11 662 (2)	45 123 (343)	1 054 (154)	57 839 (499)
Australien samt umliegenden Inseln	659 (99)	133 481 (2 405)	36 270 (1 569)	170 410 (4 073)
Zusammen	496 846 (22 717)	3 902 944 (282 022)	2 997 763 (411 415)	7 397 553 (716 154)

Eine Schätzung der Lebensdauer des Steinkohlenbergbaues auf Grund der bekannten Vorräte und des gegenwärtigen Verbrauches ergibt die folgende Übersicht, in der wegen voraussichtlicher ständiger Zunahme der Förderung die angegebenen Zeiträume zu lang sein dürften (12. Int. Geol.-Kongr. 1913):

Lebensdauer des Kohlenbergbaues in den wichtigsten Ländern.

Vereinigte Staaten	100–200 Jahre	Belgien	550 Jahre
Niederschlesien	150 „	Saarrevier	1000 „
Russisch-Polen	300 „	Ehem. Österreich-Ungarn	1000 „
Frankreich	300 „	Rechtsrheinisches Kohlenbecken	1450 „
England	350 „	Oberschlesien	2000 „

Verwertung der Steinkohle. Die Auffassung, daß die Steinkohle lediglich ein Heizstoff zu unmittelbarer Verbrennung zum Zwecke der Wärme- oder Dampferzeugung sei, ist veraltet. Die Kohle ist mehr und mehr zu einem Rohstoff für die chemische Industrie geworden, und eine Übersicht der hierfür in Betracht kommenden Verfahren ist unter Kohleveredlung (Bd. **VI**, 643) gebracht.

Aufgabe der Wärmewirtschaft ist es, zum Nutzen der Gesamtheit die Versorgung mit billigen Brennstoffen zu sichern und ihre Verwendung möglichst rationell zu gestalten. So eindeutig dieses Ziel ist, so verschieden sind die Wege, auf denen es erreicht werden kann. Aus diesem Grunde läßt sich eine grundsätzliche allgemeine Entscheidung, ob Kohle zu ent- oder besser zu vergasen sei, oder ob sie unter Verzicht auf Teer und sonstige Nebenprodukte zu verfeuern sei,

gar nicht treffen. Eine solche Entscheidung richtet sich nach den jeweiligen Verhältnissen des zu versorgenden Gebietes; sie hängt weiter ab von der Art der Kohle, ihrem Gewinnungspreise, von der Art des Energiebedarfes, von der industriellen Entwicklung des Landes und von den Absatzmöglichkeiten für Energie sowie für chemische Erzeugnisse. Die Kohle ist mit Sorgfalt auszuwählen und auf ihre besondere Eignung für eines der möglichen Veredelungsverfahren zu prüfen, wobei neben der Gewinnung von Haupt- und Nebenprodukten auch die Verwertung von Abfall- und Überschußenergie in den engsten Kreis wirtschaftlicher Erwägungen einzubeziehen ist (DE GRAHL). Die Bewirtschaftung einer Kohle oder Kohlensorte (Sortenproblem) wird umso ungünstiger und schwieriger sein, je mehr sie mit Ballaststoffen, wie Wasser, Asche und nicht brennbaren Gasen, belastet ist, je unwirtschaftlicher sich ihre Verfrachtung stellt, je geringer ihr Formwert ist. In erster Linie wird daher der Veredlungsvorgang auf den Erzeugungsort des Rohstoffes lokalisiert werden müssen, also auf die Kohlengewinnungsstätte selbst. Fernbezug von Energie in Form von Kohle sollte möglichst nicht mehr auf der Achse erfolgen, sondern im Draht und in der Rohrleitung.

Statistik. Nachfolgend soll in einigen Tabellen eine Übersicht über Steinkohlenförderung und -verbrauch gegeben werden.

Steinkohlenförderung nach Erdteilen und Weltproduktion (in Million. *t*).
(Nach dem Jahresbericht des Reichskohlenverbandes.)

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930
Europa . .	603,4	456,1	399,5	500,4	484,1	543,9	534,1	458,5	604,5	590,4	638,2	599,1
Amerika .	532,5	609,9	471,3	443,9	610,1	528,9	537,9	609,8	555,0	535,3	565,1	492,8
Asien . .	57,2	74,6	72,7	75,6	84,4	82,9	83,7	83,6	88,9	92,0	92,2	84,8
Afrika . .	8,1	10,9	10,8	9,3	11,4	12,4	13,0	13,9	13,5	13,7	14,0	13,2
Ozeanien .	14,6	14,9	14,8	14,3	14,7	15,1	14,9	14,7	15,0	13,4	11,9	10,5
Zusammen	1215,8	1166,4	969,1	1043,5	1204,7	1183,2	1183,6	1180,5	1276,9	1244,8	1321,4	1200,4[1]

[1] Vorläufige Zahl.

Förderung an Steinkohle in Europa nach Ländern (in Million. *t*).
(Nach dem Jahresbericht des Reichskohlenverbandes).

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930
England	292,0	233,2	165,9	253,6	280,4	271,4	247,1	128,3	255,3	241,3	262,0	247,7
Deutschland ohne Saarbezirk, Pfalz, Ost-Oberschlesien und Elsaß-Lothringen . .	140,8	107,5	113,9	119,2	62,3	118,8	132,6	145,3	153,6	150,9	163,4	142,7
Saarbezirk	12,4	9,4	9,6	11,2	9,2	14,0	13,0	13,7	13,6	13,1	13,6	13,2
Pfalz	0,8											
Ost-Oberschlesien	32,3	23,8	22,4	25,6	26,5	23,7	21,4	25,8	27,7	30,2	34,1	28,2
Polen ohne Ost-Oberschlesien .	8,9	6,4	7,6	9,2	9,7	8,5	7,6	9,9	10,3	10,3	12,0	9,3
Elsaß-Lothringen .	3,8	3,2	3,4	4,2	4,2	5,3	5,3	5,3	5,4	5,6	6,1	6,1
Frankreich ohne Elsaß-Lothringen	40,1	21,1	24,8	26,9	33,5	38,8	41,8	46,1	46,4	45,8	47,6	47,8
Belgien	22,8	22,4	21,8	21,2	22,9	23,4	23,1	25,3	27,6	27,6	26,9	27,4
Holland	1,9	3,9	3,9	4,6	5,3	5,9	6,8	8,6	9,3	10,7	11,6	12,2
Tschechoslowakei	14,3	12,3	12,0	9,9	12,4	14,4	12,8	14,5	14,7	15,2	16,8	14,6
Deutsch-Österreich und Ungarn . .	1,4	0,3	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Rußland	27,3	6,1	7,2	7,9	9,0	11,1	13,9	26,5[1]	31,1[1]	30,4[1]	34,1[1]	39,8[1]
Spanien	4,0	5,4	5,0	4,4	6,0	6,1	6,1	6,5	6,6	6,4	7,1	7,2
Jugoslawien . . .	–	–	–	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4
Übrige Länder . .	0,6	1,1	1,1	1,4	1,6	1,5	1,4	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5
Europa	603,4	456,1	399,5	500,4	484,1	543,9	534,1	458,5	604,5	590,4	638,2	599,1

[1] Nur Dombrowa.

Förderung von Steinkohlen in den deutschen Steinkohlenbezirken (in 1000 *t*).

	1913	1925	1926	1927	1928	1929	1930
Niederrheinisch-westfälischer Bezirk	114 487	104 595	112 646	118 511	115 115	124 320	107 183
Oberschlesischer Bezirk	11 091	14 273	17 462	19 378	19 698	21 996	17 961
Niederschlesischer Bezirk	5 528	5 563	5 588	5 844	5 704	6 092	5 744
Aachener Bezirk	3 265	3 543	4 613	5 023	5 509	6 040	6 721
Sächsischer Bezirk	5 445	3 966	4 147	4 032	4 042	4 177	3 551
Übrige Bezirke	937	682	840	811	793	816	1 538
Deutschland (neue Grenzen)	140 753	132 622	145 296	153 599	150 861	163 441	142 698

Steinkohlenversorgung Deutschlands 1927–1930 (in 1000 *t*).

Jahr	Absatz des Bergbaues, einschließlich Selbstverbrauchs	Ausfuhr	Einfuhr	Inlandsversorgung
1927	152 755	39 149	5 289	119 739
1928	150 281	36 118	6 969	121 712
1929	163 692	42 110	7 209	128 540
1930	139 762	36 161	6 641	113 178

Aufteilung des Inlandsabsatzes der Mitgliedzechen des Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikats an Kohlen, Briketts und Koks (einschließlich Werksselbstverbrauch) auf die Verbrauchergruppen im Jahre 1930.

Verbrauchergruppen	Kohlen und Briketts		Koks	
	t	%	*t*	%
Hausbrand, Landwirtschaft, Kleingewerbe	5 826 030	15,36	3 708 640	25,39
Eisenbahnen	7 439 370	19,63	58 095	0,40
Schiffahrt	2 599 334	6,86	920	0,01
Wasserwerke	174 989	0,46	1 343	0,01
Gaswerke	3 375 566	8,90	27 414	0,19
Elektrizitätswerke	2 309 329	6,09	18 682	0,13
Erzgewinnung, Eisen- und Metallerzeugung sowie -verarbeitung	6 781 590	17,89	9 045 689	61,92
Chemische Industrie	1 465 259	3,87	888 896	6,08
Glas und Porzellan	368 698	0,97	38 377	0,26
Stein, Ton, Schamotte, Ziegel, Kalk und Gips	1 898 997	5,01	413 763	2,83
Leder, Schuhe, Gerbereien, Gummi	296 571	0,78	10 234	0,07
Textil	1 253 062	3,30	42 597	0,29
Papier, Zellstoff	1 009 651	2,67	6 992	0,05
Zuckerfabriken	488 086	1,29	39 540	0,27
Brennereien, Brauereien, Mälzereien	468 118	1,24	15 123	0,10
Sonstige Nahrungsmittel	637 785	1,68	59 175	0,41
Kali, Salzwerke, Salinen	202 635	0,54	20 792	0,14
Sonstige Industrie	1 311 685	3,46	212 188	1,45
Insgesamt	37 906 755	100,00	14 608 460	100,00

Anteil der maschinell geförderten Produktion an der Gesamtproduktion im Steinkohlenbergbau.

Jahr	Deutsches Reich	Großbritannien	Vereinigte Staaten
1925	59,4 %	20,3 %	70,6 %
1928	76,6 %	26,0 %	73,8 %
1930	82,5 %	–	–

Erzeugung an Steinpreßkohlen (Briketts) im Deutschen Reich.

Jahr	Menge 1000 *t*	Wert 1000 M bzw. RM	Jahr	Menge 1000 *t*	Wert 1000 M bzw. RM
1913	6 992	98 183	1927	5 555	119 892
1924	4 359	98 328	1928	5 375	113 742
1925	5 590	101 561	1929	6 059	129 334
1926	5 901	111 722	1930	4 691	–

Jahreserzeugung von Koks in den einzelnen deutschen Wirtschaftsgebieten (in 1000 *t*).

Wirtschaftsgebiete	1913	1922	1923	1924	1926	1927	1928	1929	1930
Rheinland-Westfalen	29 300	27 090	10 626	21 852	24 325	29 746	31 038	35 457	29 072
Niederschles. Steinkohlenbezirk	900	993	950	893	895	920	963	1 056	1 050
Oberschles. Steinkohlenbezirk .	1 300	1 438	1 504	1 121	1 049	1 239	1 441	1 697	1 370
Sächsischer Steinkohlenbezirk .	100	198	192	204	177	226	229	231	226
Übriges Deutschland	67	506	799	815	851	1 111[1]	1 104	980	741
Deutsches Reich	31 667	30 225	14 071	24 885	27 297	33 242	34 775	39 421	32 459

Deutscher Auslandabsatz an Koks 1913, 1925–1930 (in 1000 *t*).

Jahr	Insgesamt	Davon nach			
		Frankreich	Saargebiet	Belgien	Luxemburg
1913	6 433	2377	–	937	2686
1925	7 390	4066	67	282	1469
1926	10 562	4555	57	233	1855
1927	8 530	2984	95	165	2281
1928	8 950	3788	42	100	2364
1929	10 657	3584	111	347	2519
1930	7 982	2798	32	418	1924

Kokereien des Deutschen Reiches.

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Löhne und Gehälter 1000 M bzw. RM	Ende des Jahres waren Koksöfen vorhanden		Koksöfen waren durchschnittlich in Betrieb		Verbrauch an Steinkohle	
				mit	ohne	mit	ohne		
				Gewinnung von Nebenprodukten		Gewinnung von Nebenprodukten		Menge 1000 *t*	Wert 1000 M bzw. RM
1913	202	31 919	51 848	24 444	4113	22 818	2704	44 198,7	539 188
1924	177	28 814	51 995	21 318	541	15 952	355	31 229,9	577 173
1925	174	28 448	62 655	21 103	311	16 871	246	35 935,5	554 789
1926	168	24 847	59 616	20 840	261	15 369	139	34 612,1	517 229
1927	160	26 622	67 721	20 351	177	17 157	98	42 011,8	624 377
1928	162	24 658	66 770	20 783	87	16 862	33	39 395,4	631 225
1929	144	23 721	64 749	19 017	35	16 355	33	50 294,4	828 177
1930	140	21 451	62 266	18 703	35	13 752	33	41 893,8	681 079

Erzeugnisse der Kokereien des Deutschen Reiches.

Jahre	Kokserzeugung		Teer und Teerverdickungen		Benzole		Schwefels. Ammoniak u. andere Ammoniakverbindungen		Abgesetztes Leuchtgas Millionen m^3
	Menge in 1000 *t*	Wert in 1000 M bzw. RM	Menge in 1000 *t*	Wert in 1000 M bzw. RM	Menge in 1000 *t*	Wert in 1000 M bzw. RM	Menge in 1000 *t*	Wert in 1000 M bzw. RM	
1913	34 630,4	607 479	1152,8	27 126	194,4	32 123	456,4	116 137	161,8
1924	24 884,8	626 472	815,6	31 063	194,1	52 719	327,5	62 427	351,3
1925	28 397,4	609 304	982,3	42 873	247,7	78 817	400,6	77 829	478,7
1926	27 297,4	545 810	965,6	58 811	244,6	80 631	380,4	69 676	470,1
1927	33 242,5	666 101	1187,4	92 498	306,6	85 054	458,4	80 208	595,7
1928	34 775,0	711 738	1239,8	74 106	287,6[1] (333,2)	83 560	468,2	78 562	552,6
1929	39 421,0	840 804	1425,3	58 984	327,4 (386,3)	110 428	532,0	85 330	670,2
1930	32 699,5	684 355	1209,1	46 102	291,5 (336,3)	90 582	455,5	60 055	786,2

[1] Bis 1928 werden Rohbenzolmengen mitgeteilt, ab 1928 jedoch unter Abänderung der bisherigen Ermittlungsmethoden (Mitt. des Stat. Reichsamtes, Berlin) die Mengen an Fertigwaren einschließlich sämtlicher Homologen und Reinerzeugnisse. Die ab 1928 aufgeführten Mengen sind daher mit den früheren nicht vergleichbar; deshalb werden ab 1928 in den eingeklammerten Ziffern außerdem noch die Rohbenzolmengen angegeben.

Literatur: Analyses of coals in the United Staates by N. W. LORD, Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 22, 1913. – F. BERGIUS, Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Halle a. d. S. 1913. – Berichte der GESELLSCHAFT FÜR KOHLENTECHNIK M. B. H. Dortmund-Eving. Herausgegeben v. GLUUD, Halle. I–III, 1921ff. – K. BORCHARDT und K. BONIKOWSKY, Handbuch der Kohlenwirtschaft. Berlin 1926. – BUNTE, Zum Gaskursus. München 1929. – CHRISTIE, Studien über das Verhalten der Steinkohlen- und Stickstoffverbindungen bei höherer Temperatur in bezug auf deren Konstitution. Diss. Aachen 1908. – DONATH, Die Unterscheidung der Mineralkohlen. *Mont. Rundschau* **1916**, Nr. 1 und 2; Was ist Steinkohle? Österr. Chem. Ztg. **1911**; Zur Kenntnis der fossilen Kohlen. *Chem.-Ztg.* **1912**, 1234; Fortschritte in der Steinkohlenchemie. *Mont. Rundschau* **1917**, Nr. 1 und 2; Die Beziehungen zwischen Steinkohle und Erdöl. *Österr. Chemiker-Ztg.* **1916**, Nr. 23; Erdöl und Steinkohle. *Chem.-Ztg.* **1919**, 417; Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohle. Halle a. d. S. 1924. – DONATH und A. LISSNER, Kohle und Erdöl. Stuttgart 1920. – Entgasen und Vergasen. VDI-Verlag Berlin 1926. – F. FISCHER, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle; Die Umwandlung der Kohle in Öle. Berlin 1924. – FERD. FISCHER, Taschenbuch für Feuerungstechniker. Leipzig 1923. – F. FLURY und F. ZERNIK, Schädliche Gase, Dämpfe, Nebel, Rauch- und Staubarten. Berlin 1931. – W. FUCHS, Die Chemie der Kohle. Berlin 1931. – FR. FRECH, Deutschlands Steinkohlenfelder und Steinkohlenvorräte. Stuttgart 1912; Die Kohlenvorräte der Welt. Stuttgart 1917; Allgemeine Geologie. Leipzig und Berlin 1917–1921. – GLUUD, Handbuch der Kokerei. Bd. I und II. Halle a. d. S. 1927. – W. GOTHAN und F. FRANKE, Der westfälisch-rheinische Steinkohlenwald und seine Kohlen. Dortmund 1929. – DE GRAHL, Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe. München und Berlin 1923; Die Verwertung von Überschuß- und Abfallenergie. Berlin 1927. – R. HEINZE, Über den gegenwärtigen Stand der Kohlenschwelung in Deutschland. Weltkraftkonferenz London 1928. Reihe Q, Nr. 3. – R. HEINZE und THAU, Der gegenwärtige Stand der Kohlenschwelung in Deutschland. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **71**, 524 [1929]. – HEISE-HERBST, Lehrbuch der Bergbaukunde. Bd. I, 1930; Bd. II, 1932. – HINRICHSEN und TACZAK, Chemie der Kohle. Leipzig 1916. – H. HOCK, Kokereiwesen. Dresden und Leipzig 1930. – W. HÖLLING und F. A. PINKERNEIL, Die deutsche Bergbauwirtschaft der Gegenwart. Berlin 1928. – F. HOFMANN, Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstitut. Berlin 1925. II, 57ff. – H. v. JÜPTNER, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Leipzig und Wien 1905. – E. KAYSER, Lehrbuch der Geologie. Stuttgart 1923/24. – KUKUK, Unsere Kohlen. Leipzig und Berlin 1924. – LEBLANC, Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie. Leipzig 1931/32. – A. LISSNER, Zur chemischen Charakteristik der Hangendgesteine von Braun- und Steinkohlen. *Österr. Ztschr. Berg-Hütten* 1910, Nr. 41/46. – H. POTONIÉ, Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt. Berlin 1924; Die Steinkohle, ihr Wesen und Werden. Ergänzt und herausgegeben von R. POTONIÉ. Leipzig 1921. – Proceedings of the Second International Conference on Bituminous Coal. Carnegie Institute of Technology. Pittsburg, Pennsylvanien, 1928. – K. A. REDLICH, Entstehung, Veredlung und Verwertung der Kohle. Berlin 1930. – ROSIN, Kupplungsmöglichkeiten zwischen Kohlenveredlung und Elektrizitätserzeugung. Weltkraftkonferenz London 1928. Reihe Q, Nr. 1. – Ruhrkohle und Technik, 2. Aufl. 1930, Industrieverlag Düsseldorf. – SCHENNEN-JÜNGST, Lehrbuch der Erz- und Steinkohlenaufbereitung. Stuttgart 1930. – SIMMERSBACH-SCHNEIDER, Die Grundlagen der Kokschemie. Berlin 1930. – G. STADNIKOFF, Die Entstehung von Kohle und Erdöl. Stuttgart 1930; Die Chemie der Kohlen. Stuttgart 1931. – H. STEINBRECHER, Wesen, Ursachen und Verhütung von Kohlenstaubexplosionen und Kohlenstaubbränden. Halle a. d. S. 1931. – STRACHE-LANT, Kohlenchemie. Leipzig 1924. – A. THAU, Die Schwelung von Braun- und Steinkohle. Halle a. d. S. 1927. – E. TREPTOW, Grundzüge der Bergbaukunde. Berlin 1925. – WINTER, Wärmelehre und Chemie für Kokerei- und Grubenbeamte. Berlin 1922.

R. Heinze (A. Fürth †).

Steinkohlenteer ist eine braune bis tiefschwarze, ölige bis zähflüssige, eigenartig riechende Flüssigkeit, die bei der Herstellung von Leuchtgas (Bd. **VII**, 314) und bei der Kokerei (Destillations- oder Teerkokerei, Bd. **VI**, 671) in bedeutender Menge als Nebenprodukt gewonnen wird.

Geschichtliches. Die ersten Arbeiten und Anregungen zur Gewinnung des Steinkohlenteers verdanken wir dem hervorragenden Chemiker und Nationalökonomen JOHANN JOACHIM BECHER, 1635 zu Speier geboren, dann Professor in Mainz und später kaiserlicher Hofrat in Wien, gestorben in London 1682. Man kannte bereits die Kunst, Steinkohle für den Hüttenbetrieb „abzuschwefeln", wobei jedoch die sich entwickelnden Teerdämpfe in die Luft entwichen. Erst BECHER kondensierte diese Dämpfe und gewann Steinkohlenteer, worüber er (nach G. SCHULTZ, Steinkohlenteer, 2. Aufl., S. 5) in seinem Buche „Närrische Weisheit" mit den Worten berichtet: „Bei dieser Occasion ist auch merckens würdig, dass gleichwie die Schweden ihre Theer aus kiefern Holtz machen, also hab ich hier in Engelland aus Stein-Kohlen Theer gemacht, welche der Schwedischen in allem gleich gehet und noch in etlichen Operationen darüber ist . . . und die Kohlen, wann die Theer daraus gezogen ist, seyn besser zum Gebrauch als vorhin."

BECHER hat (in Gemeinschaft mit HENRY SERLE) auch das *E. P.* 214 [1681] entnommen, worin die Herstellung von Pech und Teer durch trockene Destillation der Steinkohle beschrieben ist.

Spätere Versuche der Engländer CLAYTON (1739) und WATSON (1769) bestätigten nur im allgemeinen die Ergebnisse BECHERS, der somit als der geistige Urheber der Teergewinnung anzusehen ist. Die Verwendung der Steinkohle war jedoch noch viel zu beschränkt, als daß eine Teerindustrie hätte entstehen können. Erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts begann man die Steinkohle an Stelle der Holzkohlen für Hüttenzwecke zu verwenden, wobei bemerkenswerterweise die Verkokung der Stein-

kohle bereits in geschlossenen Öfen mit Gewinnung der Nebenprodukte stattfand. So beschreibt und zeichnet ein französischer Hüttenmann, DE GENSANNE, eine Art Muffelöfen zur Gewinnung von Koks und Teer (s. darüber Kokerei, Bd. **VI**, 671). Auch im *E. P.* des DUNDONALD (1781) ist ein Verfahren „zur Extraktion oder Darstellung von Teer, Pech, flüchtigen Ölen, flüchtigem Alkali, Mineralsäuren, Salzen und Koks aus Steinkohle" beschrieben.

Alle diese Versuche gerieten jedoch bald wieder in Vergessenheit, besonders deshalb, weil man allgemein den in geschlossenen Öfen erzeugten Koks für minderwertig hielt, ein Vorurteil, das anfänglich auch in Deutschland und bis in die neueste Zeit hinein auch in England und Amerika der schnellen Ausbreitung der Nebenproduktenkokerei im Wege stand. Erst mit der technischen Darstellung des Leuchtgases durch WILLIAM MURDOCH in England und den Franzosen LEBON am Ende des 18. Jahrhunderts (s. Leuchtgas, Bd. **VII**, 314) wurde die Verwendung der Steinkohle so allgemein und die Menge des unvermeidlich dabei abfallenden Teeres so groß, daß man auf seine Beseitigung oder nützliche Verwendung Bedacht nehmen mußte. So benutzte man ihn schon früh zur Heizung der Gasretorten, indem man einfach den zum Heizen verwendeten Koks damit tränkte, ferner als Ersatz für Holzteer zum Anstreichen von Holz oder Metallen, wie dies auch heute noch in großem Umfange geschieht, und zum Tränken von Dachpappen, wofür der Teer vorher entwässert werden mußte. Dies geschah meist durch Abdampfen in offenen Gefäßen, was mit großer Feuersgefahr verbunden war, da mit den Wasserdämpfen auch die leichten Öle entwichen. Aber schon 1815 zeigte ACCUM, daß ein flüchtiges, als Ersatzmittel für Terpentin brauchbares Öl erhalten wird, wenn man das Abdampfen in geschlossenen Gefäßen vornimmt und die Dämpfe abkühlt. Der erste, der dieses Verfahren in größerem Umfange durchführte, war BRÖNNER in Frankfurt a. M. (1846), der das nach ihm benannte, fast ganz aus Benzol bestehende Fleckwasser darstellte, daneben auch schon ein wasserhelles sog. Kreosot und ein zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen benutztes Schweröl. Hier liegen also die Anfänge der deutschen Steinkohlenteerdestillation.

In England hatte ANDERSON bereits im Jahre 1830 in Edinburg eine Teerdestillation errichtet, in der auch das Gaswasser auf Salmiak verarbeitet wurde. Die hier gewonnene Naphtha, die auch bereits einem Reinigungsverfahren unterworfen wurde, benutzte MACINTOSH in Glasgow zum Auflösen von Gummi, während das Pech zur Rußfabrikation diente. BETHEL verwendete 1838 die schweren Öle zum Imprägnieren von Bauholz und Eisenbahnschwellen; die leichten Öle dienten hin und wieder für Beleuchtungszwecke und auch als Lösungsmittel. In den leichten Ölen fand A. W. HOFMANN 1845 das Benzol auf, die Stammsubstanz der Teerfarbenchemie (*A.* **55**, 200), deren technische Darstellung in reinem Zustande von MANSFIELD durchgeführt wurde. Auch Nitrobenzol wurde bereits (unter dem Namen Mirbanöl) technisch dargestellt. Von 1856 an fand das Benzol als Grundstoff der Anilinfarben und bald darauf das Anthracen für das von GRAEBE und LIEBERMANN hergestellte künstliche Alizarin (Bd. **I**, 196) lohnende Verwertung, so daß seitdem der Teer zu einem bedeutsamen Rohstoff der organischen Großindustrie wurde.

In Deutschland wurde die erste große Teerdestillation von JULIUS RÜTGERS in Erkner bei Berlin im Jahre 1860 zur Verarbeitung der Berliner Gasanstaltsteere errichtet, der bald weitere folgten, so 1861 in Niederau bei Dresden, 1862 in Kattowitz (Oberschlesien), 1869 in Angern bei Wien, 1888 in Schwientochlowitz (Oberschlesien), 1892 in Witkowitz und 1896 in Rauxel in Westfalen, wobei die Verwendung der schweren Teeröle zum Tränken von Eisenbahnschwellen (s. Holzkonservierung, Bd. **VI**, 150) maßgebend für die Auswahl der Orte war. Solcher Tränkanstalten hat RÜTGERS etwa 80 errichtet, viele davon auch im Auslande. Die Zahl der in den ersten 50 Jahren imprägnierten Schwellen betrug etwa 90 Millionen, und da jede Schwelle laut amtlicher Vorschrift mindestens 36 *kg* Teeröl aufnehmen mußte, so sind für diesen Zweck allein in den ersten 50 Jahren etwa $3^1/_4$ Millionen *t* Teeröl verbraucht worden. Dagegen gewann man in den Teerdestillationen große Mengen von Benzol, Carbolsäure, Naphthalin und Anthracen für die Teerfarbenindustrie, für Desinfektionszwecke u. s. w. RÜTGERS' Mitarbeiter und der geistige Schöpfer der wissenschaftlich arbeitenden, modernen Teerindustrie war GUSTAV KRÄMER, aus dessen Laboratorium in der Fabrik Erkner eine große Reihe wissenschaftlicher Arbeiten zur Erforschung der Teerchemie und erfolgreiche Verfahren zur technischen Gewinnung von Teererzeugnissen hervorgegangen sind. Neben ihm wirkten SPILKER, WEISSGERBER, SARNOW, RUSSIG, WEGER, FRITZ FRANK u. a.

Eine weitere bedeutende Ausdehnung gewann die Teerindustrie durch die Verwendung des Peches, das nach Abtreiben der schweren Öle in den Blasen zurückbleibt, für den Zweck der Kohlebrikettierung (s. Steinkohle, Bd. **IX**, 639), ebenso durch die Verwendung der Mittelöle zum Auswaschen des Benzols aus den nichtkondensierbaren Gasen der Kokereien (Bd. **VI**, 697) und der Gaswerke (Bd. **VII**, 332), die nach der AUER V. WELSBACHschen Erfindung des Gasglühlichts und der Einführung des Gases zu Koch- und Kraftzwecken ebenfalls dazu übergingen, dem Gase das Benzol (den Träger der Leuchtkraft) zu entziehen. Da die Gase mehr als 90% des gesamten bei der Destillation der Kohle entstehenden Benzols enthalten, das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig bleibt, während der Teer nur den Rest enthält, so ist seither die Bedeutung des Teeres als Quelle für Benzol hinter der des Kokerei- und Leuchtgases zurückgetreten. Der Teer hätte trotz des gewaltigen Aufschwunges, den die Steinkohleverkokung seit den Achtzigerjahren genommen hat, bei weitem nicht ausgereicht, die von der noch viel stärker anwachsenden Teerfarbenindustrie benötigten Benzolmengen zu liefern. Ein außerordentlich großes Verwendungsgebiet für Benzol hat sich ferner in der Verwendung für den Betrieb von Explosionsmotoren erschlossen, besonders im Gemisch mit Benzin (Bd. **VII**, 729). Gewachsen ist auch der Bedarf an Heizöl und Naphthalin, vor allem aber an Teer für die Dachpappenindustrie; im letzten Jahrzehnt ist schließlich mit dem Steigen des Kraftwagenverkehrs der Straßenbau ein außerordentlich bedeutungsvoller Abnehmer für Steinkohlenteer geworden.

Unter dem Einfluß der starken Entwicklung der deutschen Kokserzeugung hat der Kokereiteer eine steigende Bedeutung erlangt. Der Anteil des Kokereiteers an der gesamten Teererzeugung

hat sich demgemäß in Deutschland in den vergangenen Jahrzehnten in bemerkenswerter Weise verschoben. Es war das Verhältnis in den Jahren:

1890: $^4/_5$ Gasteer und $^1/_5$ Kokereiteer		1913: $^1/_4$ Gasteer und $^3/_4$ Kokereiteer	
1900: $^1/_2$ „ „ $^1/_2$ „		1929: $^1/_5$ „ „ $^4/_5$ „	
1908: $^1/_3$ „ „ $^2/_3$ „.			

Theoretisches. Um in das Wesen des Steinkohlenteers, seine verschiedenen Arten und deren Verwertbarkeit durch die Verfahren der Teerdestillation einen Einblick zu gewinnen, sei auf die Vorgänge bei seiner Entstehung eingegangen.

Bei der Destillation der Steinkohle bei niederer Temperatur entsteht der Tieftemperaturteer oder Urteer, dessen Bildung Bd. **VI**, 806, eingehend beschrieben ist. Er besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Phenolen, nebst geringen Mengen von Pyridinbasen. Sein Kohlenwasserstoffanteil besteht nach den eingehenden Untersuchungen von PICTET (*Ann. Chim.* [9] **10**, 249 [1918]) aus Paraffinkohlenwasserstoffen, Olefinen, Naphthenen, partiell hydrierten und kernsubstituierten, meist wohl methylierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Hexahydromesitylen, Hexahydrodurol, Melen, Dihydro-m-xylol, Dihydromesitylen, Hexahydrofluoren); er enthält ferner 2% Alkohole und 0,5% sekundäre und tertiäre Basen der Hydropyridin- und Hydrochinolinreihe. Dagegen fehlen die für den Hochtemperaturteer charakteristischen, einfachen, nicht oder wenig substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalin und Anthracen, im Urteer. Am einfachsten gründet sich daher eine Unterscheidung beider Teerarten auf eine Naphthalinprobe. Da das Naphthalin aus Urteer erst bei etwa 750° entsteht, so müssen Teere, die Naphthalin enthalten, Temperaturen von 750° und darüber durchgemacht haben. Solche Teere, die noch nicht weitgehend aromatisiert, aber immerhin schon höher als erforderlich erhitzt gewesen sind, erkennt man an den Veränderungen, die die hohe Temperatur in ihnen hervorgerufen hat und die auf pyrogene Zersetzungen zurückzuführen sind. Sie zielen sämtlich darauf hin, im *spez. Gew.* schwerere Körper zu erzeugen. Paraffinkohlenwasserstoffe zerfallen durch pyrogene Zersetzung zunächst in Olefine, die in Diolefine und schließlich in aromatische Kohlenwasserstoffe übergehen; nebenher entstehen vorwiegend gasförmige Paraffinkohlenwasserstoffe, die in das Gas übergehen. Naphthene spalten schon bei Temperaturen von ungefähr 500° Wasserstoff ab und gehen dabei in die sehr viel schwereren aromatischen Kohlenwasserstoffe über. Vielfach substituierte, aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch die Hitze abgebaut zu weniger oder gar nicht substituierten Kohlenwasserstoffen, womit gleichzeitig eine Zunahme im *spez. Gew.* verbunden ist, nach dem Schema: Cymol → Xylol → Toluol → Benzol (vgl. W. GLUUD, „Die pyrogene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe", Ges. Abhdlg. Bd. II, 261).

Nach den Untersuchungen von H. SCHRADER (*Ztschr. angew. Chem.* **1920**, II, 363) werden die Phenole des Urteers durch Reduktion bei hoher Temperatur in Kohlenwasserstoffe verwandelt.

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_3 + H_2O;\quad C_6H_5 \cdot CH_3 + H_2 = C_6H_6 + CH_4.$$

Die Benzolbildung bei der trockenen Destillation der Steinkohle erfolgt also zum Teil durch Reduktion und Entalkylierung der Phenole. Natürlich hängt die Zusammensetzung des Urteers auch wesentlich von der Art der Kohle ab. Magerkohle liefert keinen, Fettkohle wenig und Gasflammkohle reichlich Tieftemperaturteer. Dabei hat sich gezeigt, daß mit der Ausbeute an Teer sich auch der Gehalt an alkalilöslichen Bestandteilen, d. h. Phenolen, verschiebt. Bei Steinkohlen mit 10–12% Teerausbeute hat man einen Phenolgehalt von 35–50% im Urteer; Kohlen mit 8–10% Ausbeute liefern einen Urteer mit rund 25–35%; westfälische Fettkohle mit 3–5½% Teerausbeute lieferte einen Urteer von 15–25% Phenolgehalt. Ohne diesen hohen Phenolgehalt würde der Urteer einem naphthenischen Erdöl ähneln. In bezug auf weitere Einzelheiten s. die Monographie von E. DONATH und A. LISSNER: Kohle und Erdöl, Stuttgart 1920, sowie die Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, herausgegeben von F. FISCHER. Über die Verwendung und Aufarbeitung des Urteers vgl. Bd. **VI**, 808.

Der Urteer kommt nicht in nennenswerten Mengen auf den Markt. Er ist das primäre Destillat aus der Kohle und entsteht daher zuerst auch im Koksofen und in der Gasretorte. Die Bedingungen sind aber dort so, daß er einer weiteren Zersetzung anheimfällt, wobei seine Bestandteile in der oben geschilderten Weise verändert oder aromatisiert werden. Der gewöhnliche Steinkohlenteer ist stets aus Urteer entstanden; man kann ihn ja auch aus Urteer herstellen, wenn man Urteerdämpfe über eine Schicht erhitzter Schamottestückchen leitet. Man kann in dieser Weise eine fortschreitende Aromatisierung des Urteers beobachten, wobei seine Menge immer mehr abnimmt, die der Gase entsprechend zunimmt. Der Einfluß der Überhitzung auf den chemischen Charakter eines Teers erhellt aus der bekannten Herstellung des Ölgases, wobei ein Braunkohlenöl (Gasöl), das in eine glühende Retorte in dünnem Strahle einfließt, einen dem Steinkohlenteer nahestehenden, aromatischen Teer, den Ölgasteer, ergibt (s. Bd. **VIII**, 186, und SCHEITHAUER, „Die Fabrikation der Mineralöle u. s. w.", Braunschweig 1895, S. 282).

Wenn nun auch die Hochtemperaturteere, die für die Teerdestillation ausschließlich in Betracht kommen, im allgemeinen aromatischen Charakter zeigen, so sind doch ihre Entstehungsbedingungen in den verschiedenen Arten von Gasretorten und Koksöfen so verschieden, daß hierdurch auch innerhalb dieser Hochtemperaturteere gewisse Verschiedenheiten bedingt werden, die für den Teerdestillateur von Bedeutung sind. Verkokungstemperatur, Größe und Bauart der Retorten, Wassergehalt der Kohle und die Stärke der Absaugung spielen eine Rolle für die Beschaffenheit des entstehenden Teeres. In den Retorten der Gaswerke herrscht eine Durchschnittstemperatur von 1100 bis 1300°, während die Koksöfen meist nur mit 900–1100° betrieben werden. Bei den in den Gaswerken früher üblichen Horizontalretorten waren die aus der erhitzten Kohle nach oben austretenden Dämpfe gezwungen, in horizontaler Richtung, also ihrem natürlichen Auftrieb zuwider, an der glühenden Retortenwand hinzustreichen, ehe sie in die Vorlage gelangten, während sie in den stehenden Retorten (vgl. Leuchtgas, Bd. **VII**, 325) unmittelbar nach oben abziehen und zum Teil durch die kühleren Innenschichten der Kohlensäule schnell in die Vorlage gelangen. Eine Mittelstellung nehmen hierbei die Schrägretortenöfen (COZE-Öfen; Bd. **VII**, 323, Abb. 161) ein.

In den jetzt allgemein üblichen Koksöfen liegender Bauart (vgl. Kokerei, Bd. VI, 677ff) werden 7–11 *t* backender Feinkohle, u. zw. in feuchtem Zustande, mit 10–14% Wasser, durch die Deckenöffnungen eingeschüttet oder als Stampfkuchen von der Stirnseite des Ofens her maschinell eingeschoben. Durch die große Masse der nassen Kohle werden die glühenden Schamottewände des Ofens anfänglich stark abgekühlt; die Entgasung der Kohle schreitet sodann in horizontaler Richtung, von den Wänden nach der Mitte zu, langsam vorwärts, wobei sich die an den Wänden entwickelnden Teerdämpfe zum Teil an den mittleren kalten Kohlenschichten kondensieren und eine doppelte „Teernaht" bilden, die sich nach Beendigung der Verkokung in der Mittelebene des Kokskuchens vereinigt, in welcher dann der Kokskuchen auseinanderfällt bzw. von den Arbeitern auseinandergerissen wird, um ihn vollends ablöschen zu können. Diese immer wiederholte Kondensation und Verdampfung der Wasser- und Teermassen bildet eine stete Kühlung für die entweichenden Teerdämpfe. Ferner ist der Weg der Teerdämpfe in diesen Öfen relativ kurz und dem natürlichen Auftrieb entsprechend. Andererseits werden die primär entstehenden Urteerdämpfe durch die wiederholte Kondensation an den Teernähten lange genug im Ofen zurückgehalten, um ihn nur in genügend aromatisiertem Zustande verlassen zu können.

Im wesentlichen sind es also immer der Grad und die Dauer der Überhitzung, denen die primär entstehenden Urteerdämpfe auf ihrem Wege vom Entstehungsort bis zur schützenden Vorlage ausgesetzt sind, die den Charakter des Steinkohlenteers bedingen, und hierbei spielen auch anscheinend geringfügige Unterschiede in der Bauart und im Betrieb der Öfen eine gewisse Rolle.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Steinkohlenteers. Der Rohteer ist im wesentlichen als aus Pech und Teerölen bestehend zu denken; er enthält ferner stets eine gewisse Menge Wasser (Gaswasser) sowie den sog. freien Kohlenstoff. Der Wassergehalt schwankt gewöhnlich in den Grenzen von etwa 2–5%; es kommen jedoch auch Wassergehalte von 10% und darüber vor. Das Gaswasser stammt teils aus der Feuchtigkeit der Kohle, teils bildet es sich beim Verkokungsprozeß selbst aus dem Wasserstoff und Sauerstoff der Kohlesubstanz. Während die Gasanstalten meist trockene Kohle verkoken, kommen die Kokereikohlen (Backkohlen) gewöhnlich in grubenfeuchtem Zustande zur Verarbeitung. In vielen Fällen werden sie behufs Entfernung von Steinen („Bergen") und Aschenbestandteilen auch noch einer nassen Aufbereitung unterworfen und beim Einstampfen in den Beschickungsmaschinen der Koksöfen angefeuchtet, um den Kohleteilchen eine gewisse Beweglichkeit und damit ein festeres Zusammenlagern zu ermöglichen. Das mit den Teerdämpfen übergehende und sich kondensierende Wasser scheidet sich dann infolge seines geringeren *spez. Gew.* in den Teergruben und Tanks in der Hauptmenge oben ab, während der Teer von unten abgesaugt und verladen wird. Guter Teer soll nicht mehr als 4–5% Wasser enthalten; es gibt jedoch Teere, die das Wasser in emulgiertem Zustande festhalten, ohne daß es mit bloßem Auge zu erkennen wäre. Besonders ist dies der Fall bei stark rußhaltigen („verbrannten") Teeren, die aus undichten Öfen oder Retorten stammen. Das Gaswasser ist übrigens, wenn auch für den Destillateur unerwünscht, doch keineswegs wertlos, da es $^1/_2$–1% Ammoniak enthält. Es muß vor Beginn der Destillation nach Möglichkeit abgetrennt werden.

Der freie Kohlenstoff ist das letzte Zersetzungsprodukt der Teerdämpfe und war daher in den Horizontalretortenteeren in erheblicher Menge vorhanden. Heute spielen die Horizontalretorten praktisch keine Rolle mehr; die Gaswerke sind in der Überzahl mit Vertikalretorten und Großkammeröfen ausgerüstet, und es besteht bezüglich des Kohlenstoffgehalts daher nicht mehr ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Kokereiteeren und Gaswerksteeren. Chemisch handelt es sich hier nicht um elementaren Kohlenstoff, sondern um ein Gemisch hochmolekularer, sehr kohlenstoffreicher Verbindungen, meist untermischt mit einem geringen Prozentsatz Kohlenstaub, der von den Gasen mitgerissen wurde. Der freie Kohlenstoff ist im Teer fein und gleichmäßig verteilt, und seine Teilchengröße schwankt von makroskopischer Flockenform bis hinunter zur Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit. Durch Zusatz organischer Lösungsmittel wird der freie Kohlenstoff mehr oder weniger ausgeflockt, u. zw. je nach der Größe der Oberflächenspannung des Lösungsmittels (NELLENSTEYN, Asphalt und Teer, Straßenbautechnik **29**, 504 [1929]; LOMAN, Roads and Road Construction **8**, 45 [1930]; MALLISON, Asphalt und Teer, Straßenbautechnik **30**, 250 [1930]). Nitrobenzol, Anilin und Pyridin fällen

im wesentlichen nur den groben, rußartigen Kohlenstoff, während Alkohol, Äther und Benzol auch den feinstens kolloidal verteilten Kohlenstoff ausflocken. Je nach der Natur des verwendeten Lösungsmittels kann man also ganz verschiedene Kohlenstoffausbeuten bei der Bestimmung erzielen. R. HODUREK (Mitt. d. Inst. für Kohlenvergasung und Nebenproduktengewinnung, Wien, I, S. 9, 19, 28) schlug vor, den rußartigen groben Kohlenstoff mit C_I, den feinen harzartigen Kohlenstoff mit C_{II} zu bezeichnen. Über die in Deutschland jetzt allgemeinübliche, von KRAEMER und SPILKER ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs s. S. 656.

Hinsichtlich der öligen Bestandteile des Steinkohlenteers ist zu sagen, daß die bei hoher Temperatur erhaltenen Teere (Horizontalretortenteere) vor allem einfache oder wenig substituierte Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, wie Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen und Phenol, enthalten, während die Kokereiteere reicher sind an substituierten Kohlenwasserstoffen und an Anthracenöl. Die Unterschiede sind aber heute aus den oben angeführten Gründen nicht mehr bedeutend, zumal die meisten großen Teerdestillationen Gemische von Kokerei- und Gaswerksteeren verarbeiten.

J. BUEB (*Journ. f. Gasbel.* **1905**, 835) gab folgende Verarbeitungszahlen für Gasteer aus englischer Kohle bei der Entgasung in der Vertikalretorte (I) und der Horizontalretorte (II); SPILKER solche für Teer aus Ruhrkohle in OTTOschen Öfen (III).

	I	II	III
Spez. Gew. etwa . . .	1,1	1,2	1,14–1,19
Ammoniakwasser . . .	2,17 %	3,50 %	2,69 %
Leichtöl	5,85 %	3,10 %	1,38 %
Mittelöl	12,32 %	7,68 %	3,46 %
Schweröl	11,95 %	10,15 %	9,93 %
Anthracenöl	15,96 %	11,54 %	24,76 %
Pech	49,75 %	62,00 %	56,44 %

Der Einfluß, den die Vergasungsart auf das Ausbringen an Einzelerzeugnissen ausübt, ergibt sich aus einem Vergleichsversuch, in dem ein und dieselbe Kohle sowohl in der Retorte eines Gaswerks wie in einem Koksofen verkokt wurde. Die Untersuchung der so erhaltenen beiden Teere hatte folgendes Ergebnis (LUNGE-KÖHLER, Steinkohlenteer und Ammoniak. 5. Aufl., I, 172 [1912]):

	Gaswerksteer %	Kokereiteer %		Gaswerksteer %	Kokereiteer %
Wasser	2,9	2,2	Rohnaphthalin . .	7,4	6,7
Leichtöl bis 200° .	4,0	3,4	Anthracenöl . . .	17,4	27,3
Anilinbenzol . .	0,92	1,1	Reinanthracen . .	0,60	0,70
Lösungsbenzol . .	0,20	0,32	Pech	58,4	44,4
Kreosotöl	8,6	14,5	Freier Kohlenstoff	15–25	5–8

Hochofenteere werden in Deutschland nicht erzeugt; sie verhalten sich ähnlich wie Tieftemperaturteere, wie aus folgender Analyse hervorgeht (WATSON SMITH, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1883**, 495; LUNGE-KÖHLER, 5. Aufl., I, 192):

	Gew.-%	*Spez.-Gew*
Wasser	32,3	1,007
Öl bis 230°	2,8	0,899
Von 230–300°	7,1	0,971
Von 300° bis zum Erstarren des Destillates .	13,5	0,994
Weichparaffin	17,3	0,987
Koks	21,5	–
Verlust	5,5	–

Die Bezeichnungen Leichtöl, Mittelöl u. s. w. beziehen sich auf die Ergebnisse der ersten Destillation des Teeres, die in eisernen Blasen der verschiedensten Bauart und Größe, meist im Vakuum, mitunter bei Einführung von Wasserdampf, und auch nach verschiedenen Fraktionsgrenzen, meist nach Spindelgraden, oft auch nach Thermometergraden, ausgeführt wird. Die im vorstehenden angegebenen Zahlen lassen also einen Vergleich nur in weiten Grenzen zu. Auch sind die einzelnen Fraktionen derselben Destillation unter sich keineswegs scharf abgegrenzt, da ein

Fraktionieren bei dieser ersten Spaltung nur ganz unvollständig stattfindet. Sie gehen also stark ineinander über, und da sie an Menge sehr verschieden sind, so enthält z. B. das Mittelöl oft viel mehr Leichtölbestandteile, insbesondere Toluol, Xylol und Lösungsbenzol, als das bei der ersten Spaltung bis etwa 170° erhaltene „Leichtöl", und dieses enthält wiederum noch ziemlich viel hochsiedende Öle, die sich bis in die Anthracenfraktion hinaufziehen. Ähnlich ist es bei den anderen Fraktionen. Eine scharfe Trennung der zwischen den angegebenen Grenzen siedenden Öle ist nur durch wiederholte Fraktionierung unter Anwendung guter Kolonnen und Dephlegmatoren möglich, die in der Praxis auch angestrebt wird, aber doch ihre Grenzen nach technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten findet. Natürlich gelangt man umso schneller und billiger zu reinen, scharf getrennten Endprodukten, je besser bereits in der ersten Spaltung für gute Fraktionierung — soweit dies ohne Kolonnen möglich ist — gesorgt wird. Man wird also mit möglichst hohem Vakuum, aber mit nur mäßiger Anwendung von Wasserdampf arbeiten, da dieser zwar die Destillation sehr erleichtert und den Teer vor Zersetzung schützt, aber andererseits die Fraktionen durcheinanderwirft und viel Kühlwasser zu seiner Kondensierung beansprucht.

Die Ergebnisse dieser ersten Spaltung lassen also nur sehr bedingterweise einen Schluß auf das Ausbringen an wertvollen Endprodukten zu. Will man daher den Wert eines Teeres für die Destillation kennen lernen, so ist eine eingehende Analyse notwendig (s. u.).

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung einer Anzahl englischer Teere, darunter auch Coaliteteer (Bd. **VI**, 807), angeführt. Die Tabelle ist nach den *spez. Gew.* der Teere geordnet (HOOPER, *Journ. Gasbel.* **1911**, 113, 100).

	Spez. Gew.	Freier Kohlenstoff	Saure Öle	Destillation aus der Retorte bis					Pech %
				170°	230°	270°	300°	350°	
Hochofenteer	0,954	–	–	–	2,90	–	6,97	33	55–60
Coaliteteer	1,058	0,15	23	–	14	13,60	–	29	41,70
„	1,070	–	–	10,80	–	20	–	30	39,20
Vertikalretortenteer	1,084	3,60	–	6,70	–	21,70	–	22,50	48,50
Wassergasteer	1,090	1,38	–	–	5,80	9,16	–	34,34	34,91
„	1,092	Spur	–	1,39	15,45	–	–	42,39	18,23
Schrägretortenteer	1,095	2,60	–	4,40	–	28,50	–	19,20	47,50
Vertikalretortenteer	1,100	2,40	–	5,85	–	12,32	–	26,90	49,75
Koksteer, SIMON-CARVÉS	1,106	–	–	1,60	4,70	–	18	34	30,50
Vertikalretortenteer	1,113	4	5,30	13	–	24	–	9	50
Kammerofenteer	1,180	11,10	–	0,40	–	10,20	–	30,10	53,90
Koksteer, OTTO-Ofen	1,198	10,50	3	9,40	–	9,80	–	24,80	51
North-Country, horizontal	1,220	17,25	3	4,90	–	18,40	–	9	60,60

In der nachstehenden Tabelle sind die wichtigsten für die Teerdestillation in Betracht kommenden Bestandteile des Steinkohlenteers mit ihren Schmelz- und Siedepunkten aufgeführt. Die Produkte selbst, ihre Herstellung und Verwendung sind restlos unter den betreffenden Stichworten abgehandelt.

	Schmelzp.	*Kp*		*Schmelzp.*	*Kp*
Benzol (Bd. **II**, 260)	+ 5,4°	80,18°	β-Methylnaphthalin (Bd. **VII**, 553)	+ 37°	242°
Toluol (s. d.)	— 95,1°	110,5°	Isochinolin (Bd. **VI**, 271)	+ 24,8°	243,25°
Pyridin (Bd. **VIII**, 575)	— 38,2°	115,1	Acenaphthen (Bd. **I**, 93)	+ 95°	279°
o-Xylol (s. d.)	— 27,1°	144°	Diphenylenoxyd (Bd. **III**, 699)	+ 87°	288°
m-Xylol (s. d.)	— 53,6°	139°	Fluoren (Bd. **V**, 402)	+ 116°	294°
p-Xylol (s. d.)	+ 13,2°	137,7°	Phenanthren (Bd. **VIII**, 333)	+ 101°	332°
Phenol (Bd. **VIII**, 334)	+ 40,9°	181,3°	Anthracen (Bd. **I**, 481)	+ 218°	340°
o-Kresol (Bd. **VI**, 810)	+ 30,5°	188°	Acridin (Bd. **I**, 168)	+ 107°	346°
m-Kresol (Bd. **VI**, 810)	+ 11,8°	200°	Carbazol (Bd. **III**, 88)	+ 247°	351,5°
p-Kresol (Bd. **VI**, 810)	+ 36°	199,5°	Chrysen (Bd. **III**, 434)	+ 250°	448°
Naphthalin (Bd. **VII**, 781)	+ 80,1°	218°			
Chinolin (Bd. **III**, 198)	— 19,5°	238°			
α-Methylnaphthalin (Bd. **VII**, 553)	— 22°	240–243°			

Eine ausführliche Tabelle, nach *Kp* geordnet, findet man in A. SPILKER, „Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle", 2. Aufl., 1918, im Anhang. SPILKER bringt auch eine sehr übersichtliche Tabelle der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Verbindungen, die in einigen Punkten ergänzt wiedergegeben wird (S. 655); s. ferner P. E. SPIELMANN, The Constituents of Coal Tar, 1924. Über seltenere und Reinpräparate aus Steinkohlenteer s. M. WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 338, 391.

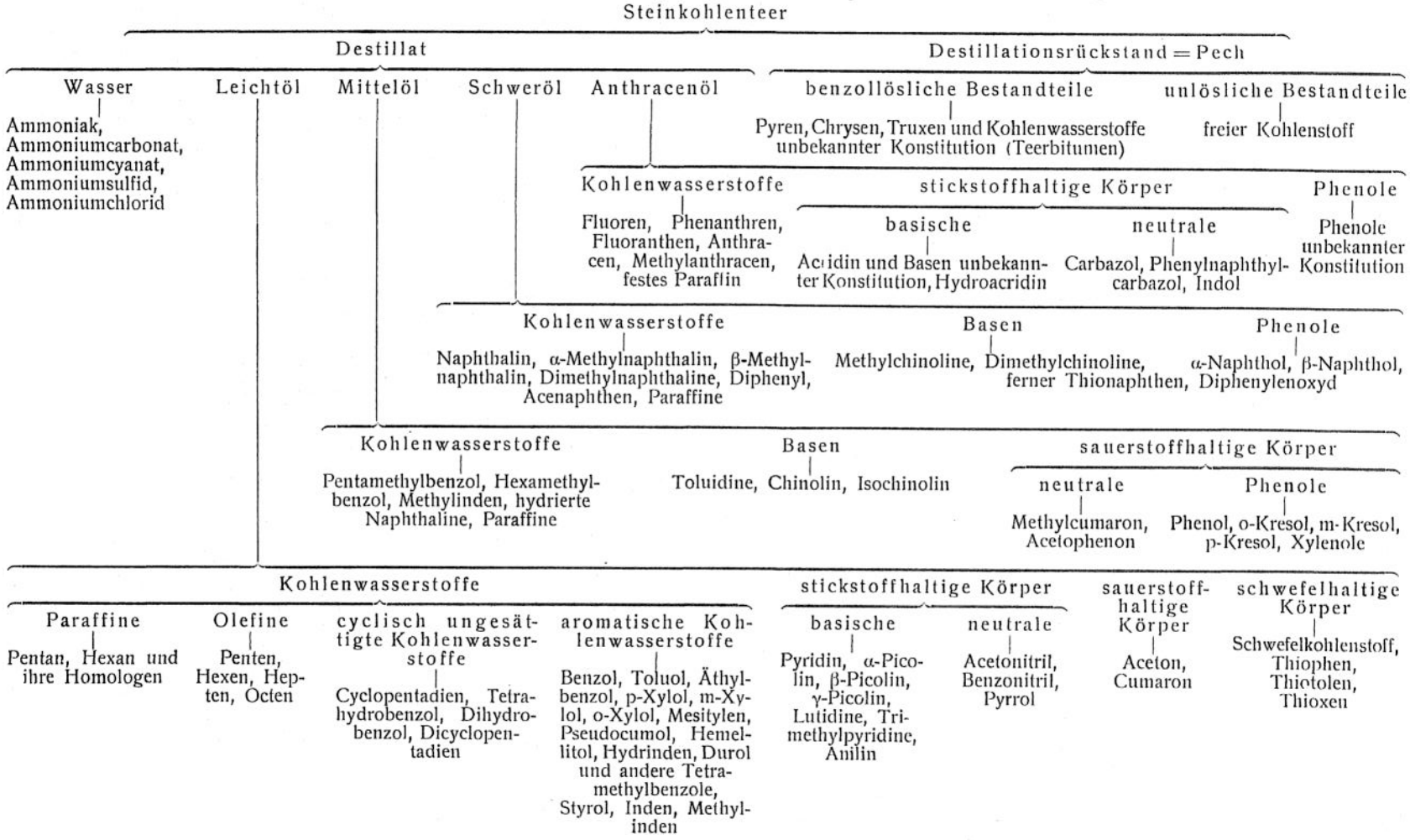
Untersuchung des Teeres. Die Untersuchung kann nach verschiedenen Gesichtspunkten geschehen. Falls es sich um größere Abschlüsse über noch unbekannte Teerproduktionen handelt, wird man eine größere Menge, mindestens 10 *kg*, möglichst genau nach dem Vorbild des Großbetriebs auf Endprodukte verarbeiten. In weniger wichtigen Fällen wird man sich mit der Bestimmung des Wassergehalts, des freien Kohlenstoffs, einer einfachen Destillation bis auf mittelhartes Pech (unter Zerlegung in die bekannten 4 Fraktionen) und etwa noch der Bestimmung von Naphthalin und Phenolen in der Mittelölfraktion und von Anthracen in der letzten Fraktion begnügen. Immerhin ist es ratsam, auch hierbei eine größere Menge des Leichtöls darzustellen und dieses durch Fraktionieren in seine Homologen zu zerlegen, gegebenenfalls auch auf Vorhandensein von Paraffinkohlenwasserstoffen, ferner Schwefel (Thiophen, Schwefelkohlenstoff) und verharzbaren Körpern und auch auf ihr Verhalten bei der chemischen Reinigung zu untersuchen. Bei bekannten Teeren und bei laufenden Lieferungen kann man sich auf die Bestimmung des Wassergehalts und der Leichtöle, die in einer Operation erhalten werden, beschränken. Insbesondere ist es der Wassergehalt, der auch in derselben Teersorte oft stark wechselt und zu Beanstandungen Veranlassung gibt.

Probenahme. Schwierigkeiten bietet die Probenahme des Teeres nur in bezug auf den Wassergehalt. Da diese Bestimmung aber die weitaus häufigste und finanziell ins Gewicht fallend ist – die Verträge enthalten gewöhnlich Bestimmungen über Vergütung bei Überschreitung eines bestimmten Höchstgehalts, meist 4 oder 5% –, so ist gerade die scharfe Erfassung des Durchschnittswassergehalts bei der Probenahme von größter praktischer Wichtigkeit.

Zur Entnahme der Probe aus den Teertransportwagen der Eisenbahnen, die – namentlich bei Schmalspurbahnen – oft noch rechteckigen, im allgemeinen aber kreisförmigen Querschnitt zeigen (sog. Zisternenwagen), bedient man sich nach einem Vorschlage von E. SENGER (*Journ. Gasbel.* 45, 841 [1902]) eines $1^1/_2$–2 *m* langen, etwa 5 *cm* weiten, eisernen Stechhebers, der durch einen an einer Führung befestigten Pfropfen am unteren Ende verschließbar ist. Man führt den geöffneten Stechheber langsam und in senkrechter Stellung durch das Mannloch des Wagens möglichst bis auf den Boden ein, schließt ihn durch Anziehen des Verschlußgriffs, hebt ihn schnell heraus, wischt ihn außen ab und entleert ihn in das Probegefäß. Man muß, je nach der Größe des Wagens, 3–5 Heberstiche entnehmen, um einen guten Durchschnitt zu erhalten. Wo es sich jedoch um stark wasserhaltigen Teer handelt, bei dem sich ein großer Teil des Wassers durch das Rütteln auf dem Transport nach oben abzuscheiden pflegt, würde die Stechheberprobe, zumal in Zisternenwagen, oft ein ganz falsches Ergebnis liefern, falls nicht der Wageninhalt vor der Probenahme wieder homogen durchgemischt wird. Bei Zisternenwagen sammelt sich nämlich das Wasser in dem obersten Segment des kreisförmigen Querschnitts, bildet also eine dickere Schicht, als seiner Menge im Verhältnis zu der des Teeres zukommt. Man würde daher mittels des Hebers eine unter Umständen viel höhere Wasserschicht erfassen, als dem wirklichen Prozentsatz des vorhandenen Wassers entspricht, zumal das Wasser leicht und vollständig, der viscose Teer aber nur langsam in das Heberrohr eintritt und der Heber, um geschlossen werden zu können, auch nicht ganz bis auf den Boden eingeführt werden kann. Nun hat aber die Praxis ergeben, daß es ganz unmöglich ist, einmal geschiedene Teere auch nur annähernd wieder zu homogenisieren, selbst bei Anwendung von Preßluft, was aber in den Wagen auch nur sehr unvollkommen möglich ist. Eine richtige Probenahme ist daher bei stark wasserhaltigen Teeren meist nur am Verladeort möglich, solange er mit dem Wasser noch homogen vermischt ist. Wo dies nicht möglich oder nicht erwünscht ist, ziehen es die großen Teerdestillationen vor, die gesamte Teersendung in ein großes Bodenreservoir abzulassen und sie darin durch ein gutes, mechanisches Rührwerk, wenn nötig unter Anwärmen, möglichst vollständig zu homogenisieren, um dann die Probe mittels Stechhebers oder auf andere Weise, z. B. durch Schöpfproben, während der Entleerung des Reservoirs zu entnehmen. Einen Anhalt für den Wassergehalt kann man in solchen Fällen auch durch Untersuchung des Kesselwageninhalts finden, indem man mittels eines vorsichtig eingetauchten Glasrohres die Höhe der aufschwimmenden Wasserschicht mißt und dann an Hand der Kesselwagentabelle die vorhandene Wassermenge berechnet. Die Menge des emulgierten Wassers andererseits stellt man mit der Stechheberprobe fest, indem man den Heber verschlossen einführt und erst öffnet, wenn die aufschwimmende Wasserschicht durchstoßen ist. Je weniger homogen der Teer erscheint, desto größer muß die aus den Wagen bzw. der Sendung entnommene Gesamtprobe sein, aus der dann weiter durch Vermischung und Probenahme die im Laboratorium zu destillierende Analysenprobe erhalten wird. Auch darf diese bei solchen Teeren nicht zu klein sein, gewöhnlich etwa 1 *kg*, während man sich bei trockenen, homogenen Teeren gegebenenfalls auch mit 100 *g* als Analysenprobe begnügen kann. Gewöhnlich werden über diese Fragen der Probenahme sowohl wie der Analyse selbst bestimmte Abmachungen zwischen Lieferwerk und Empfänger getroffen.

Wasserbestimmung. Da der wasserhaltige Rohteer beim Destillieren oft stark „stößt" und schäumt, so bedient man sich zur Destillation, namentlich größerer Proben, gußeiserner Retorten mit schwachgewölbtem Deckel, der durch starke, mit Stahlspindel versehene Schraubzwingen festgehalten wird. Der Inhalt beträgt $1^1/_2$–2 *l*. Die Flanschen sind abgedreht und werden durch dünne, etwas angefeuchtete Pappe gedichtet. Die Retorte hängt mit ihrem oberen Flansch in einem eisernen, zylindrischen Rohr, das als Ofen dient und dicht unter dem Flansch Abzuglöcher für die Heizgase besitzt, so daß nicht nur der Boden, sondern auch die Seiten der Retorte von den Heizgasen umspült werden.

Übersicht über die im Steinkohlenteer vorkommenden chemischen Verbindungen.



Man destilliert mit einfachem gläsernen T-Stück und Kühler so lange, bis sich in der Vorlage kein Wasser mehr absetzt und bis alle Wassertröpfchen aus dem Kühler herausgewaschen sind. Der Vorsicht halber führt man die Destillation bis 200° fort oder doch so lange, bis sich Naphthalin im Kühler zeigt. Als Vorlage dient ein graduierter Glaszylinder von 100–200 cm^3 Inhalt. Wo es auf größere Genauigkeit ankommt und nur geringe Wassermengen vorhanden sind, bedient man sich unten verengter Zylinder mit weitem Oberteil, die sämtliches übergehende Leichtöl ohne Wechsel der Vorlage aufnehmen können und ein genaues Ablesen des Wassers im unteren, verengten Teile gestatten. Gegebenenfalls wird man, um die Vorlage nicht wechseln zu müssen, während der Destillation einen Teil des sich oben abscheidenden Öles mittels Stechhebers oder Pipette entfernen. Soll nur der Wassergehalt des Teeres ohne weitere Destillation bestimmt werden, so wendet man das sog. Xylolverfahren nach SCHLÄPFER-MARCUSSON an. 200 *g* Teer werden in einen gläsernen oder kupfernen Kolben von rund 500 cm^3 Inhalt gefüllt, und es werden 200 cm^3 wassergesättigtes Xylol (über Wasser aufbewahrt) hinzugegeben. Man setzt ein Thermometer auf, verbindet mit einem Kühler und destilliert, bis das Thermometer im Dampf 180° zeigt.

Bestimmung des freien Kohlenstoffs. Die durchweg angewendete, von KRÄMER und SPILKER stammende Methode ist folgende: man wägt in einem kleinen Porzellantiegel 1 *g* Teer ab, fügt 5 cm^3 Anilin hinzu und erwärmt $^1/_2{}^h$ auf kochendem Wasserbade. Die Mischung gießt man sofort auf einen Teller aus porösem Porzellan von 65 *mm* Durchmesser und mit nach oben und unten hervorragendem Randwulst. Nachdem das Anilin vollständig eingesogen ist, wäscht man das im Tiegel Verbliebene mit 2 cm^3 Pyridin (Denaturierungsbasen) sorgfältig nach und trocknet den Teller nach dem Einziehen des Pyridins im Trockenschrank bei 120–150°. Der trockene Kohlenstoff wird mit einem Holzspatel vom Teller abgenommen und gewogen. Kokereiteere haben 2–12%, meist 6–8% freien Kohlenstoff; dagegen kam bei den Horizontalretortenteeren der Kohlenstoffgehalt bis auf 35%. Gasteere aus Vertikalretorten sind arm und die Urteere ganz frei von Kohlenstoff.

Bestimmung des *spez. Gew.* Diese Bestimmung geschieht in bekannter Weise mittels der Spindel oder des Pyknometers. Man verwendet hierzu zweckmäßig den bereits entwässerten Teer der Destillationsprobe, dem die Leichtöle wieder beigemischt werden. Über ein besonderes, als Pyknometer ausgebildetes Wägegläschen vgl. LUNGE-KÖHLER, S. 505.

Gesamtanalyse. Zur Ausführung einer Gesamtanalyse des Teeres setzt man die oben beschriebene Destillation von 1 *kg* Teer fort bis auf mittelhartes Pech, indem man nach der Leichtölfraktion (bis 170°) die Mittelölfraktion (bis 230°), dann die Schwerölfraktion (bis 270°) und die Anthracenölfraktion (330–360°) abnimmt. Die Fraktionsgrenzen werden verschieden genommen, je nach dem Zweck der Untersuchung. Auch diese Analyse gibt natürlich keine scharf abgegrenzten Fraktionen, geschweige genaue Zahlen über die Ausbeute an Endprodukten; sie genügt jedoch für den praktischen Teerdestillateur in den meisten Fällen. Zur eingehenden Untersuchung verfährt man folgendermaßen:

In einer etwa 12 *l* fassenden, starkwandigen Kupfer- oder Eisenblase werden 10 *kg* Teer durch Erhitzen vorsichtig entwässert. Es gehen zunächst Wasser und Leichtöl über. Das Mittelöl nimmt man von etwa 180–230° ab, Schweröl von 230–270°. Dann wird zur Abnahme des Anthracenöls weiterdestilliert, und zwar mit der Maßgabe, daß schließlich in der Destillationsblase ein mittelhartes Pech vom Erweichungspunkt 60–75° hinterbleibt. Zweckmäßig überzeugt man sich vorher durch eine Probedestillation von 100 *g* Teer, wieviel Teeröl man zu diesem Zweck insgesamt abzudestillieren hat. Die Mittelölfraktion wird bei etwa 15° auskrystallisieren gelassen. Die meist fest erscheinende, öldurchtränkte Masse wird zu einem gleichförmigen Brei verrührt und in einer Porzellannutsche unter stetigem Komprimieren mittels eines glatten Pistills oder Glasstopfens gut abgesaugt; der Krystallkuchen wird in einer starken Spindelpresse gut abgepreßt und das ablaufende Öl mit der Hauptmenge des abgenutschten Mittelöls vereinigt. Man wägt jetzt den Preßkuchen und entölt eine Durchschnittsprobe durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller; den Ölverlust hierbei setzt man in Rechnung. Das erhaltene, auskrystallisierte Mittelöl kann nun weiter auf Gehalt an noch gelöstem Naphthalin, ferner an Phenolen und Basen (Pyridin) sowie auf Siedegrenzen und *spez. Gew.*, Heizwert, Flammpunkt u. s. w. untersucht werden (s. u.).

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Aufarbeitung des Schwer- und Anthracenöls; im Anthracenöl wird insbesondere der Gehalt an Roh- und Reinanthracen festgestellt, indem man die rohe Fraktion längere Zeit auskrystallisieren läßt, dann scharf abnutscht und in dem Nutschgut (Rohanthracen) den Anthracengehalt (s. u.) bestimmt. Das Pech wird auf Erweichungspunkt (nach KRÄMER-SARNOW), freien Kohlenstoff, Verkokungs- und Veraschungsrückstand untersucht (s. u.). Zur näheren Untersuchung des Leichtöls reicht das aus 10 *kg* Teer gewonnene Material nicht aus; man muß dann größere Mengen verarbeiten. Auf diese Untersuchungen wird bei Besprechung der einzelnen Destillationsprodukte näher eingegangen werden. Die auskrystallisierten und von Phenolen und Basen befreiten Öle werden nun nochmals systematisch – gegebenenfalls unter Anwendung von Kolonnenaufsätzen – in den gewünschten Temperaturgrenzen durchfraktioniert. Man erhält auf diese Weise feste, vergleichbare Werte für die Beschaffenheit der verschiedenen Teere.

Die Destillation des Teeres. Während man früher den Rohteer als solchen zu mancherlei Zwecken verwendete, z. B. für Holzanstrich, Dachpappen und Heizzwecke, ist man neuerdings gänzlich davon zurückgekommen, weil der oft so bedeutende Wassergehalt des rohen Teeres sich überall als störend erwiesen hat. Man unterwirft heute den Teer zum mindesten stets einer Entwässerung, wobei man zugleich auch die leichten Öle gewinnt. Solche „destillierten" Teere werden ebenso wie die sog. „präparierten" Teere in weitestem Umfange in der Technik gebraucht. Unter präparierten Teeren versteht man solche, die durch Abdestillieren des

Rohteeres bis auf weiches oder mittelhartes Pech und nachträgliches Mischen dieses Peches mit ausgewählten Teerölen erhalten werden. Bei der Herstellung der präparierten Teere hat es der Destillateur besonders gut in der Hand, die zu erzielende Teerqualität dem technisch erstrebten Zwecke anzupassen. Die früher vielfach gemachte Unterscheidung zwischen destilliertem und präpariertem Teer ist heute nicht mehr aufrechtzuhalten. Werden beide Teere sorgsam und zweckentsprechend hergestellt, so sind sie gleichwertig. Sehr große Mengen solcher zubereiteten Teere werden in der Dachpappenfabrikation, als Anstrich- und Isoliermittel, in den Stahlwerken, vor allem aber für den Straßenbau gebraucht.

Ein bedeutender Teil des Teeres wird bis auf Pech abdestilliert. Dies geschieht zum kleinen Teil auf den Kokereien selbst, die nur die gewonnenen Öle an die Teerdestillationen zur Weiterverarbeitung abgeben und das Pech an Brikettfabriken u. s. w. absetzen, während die meisten deutschen Gaswerke und Kokereien ihren Rohteer nicht selbst destillieren, sondern dies den Teerdestillationen überlassen. Der Grund dafür liegt darin, daß die Teerdestillation umso wirtschaftlicher zu gestalten ist, in je größerem Umfange sie ausgeführt wird.

A. Die diskontinuierliche Teerdestillation.

Die Teerblasen. Die gebräuchlichen Teerblasen für diskontinuierlichen Betrieb sind stehende, schmiedeeiserne, zylindrische Gefäße mit stark nach innen gewölbtem Boden und etwa 15—50 *t* Inhalt. Am tiefsten Punkte des Bodenteils ist ein weiter, befahrbarer Stutzen zum Ablassen des Peches angenietet. Der obere Teil der Blase, Helm genannt, besteht aus Gußeisen, da dieses den bei der Destillation entweichenden Dämpfen besser widersteht als Schmiedeeisen. Die Blasen sind im Innern durch Winkeleisen versteift, um bei hohem Vakuum dem äußeren Druck besser widerstehen zu können. Der Boden soll durch Schutzgewölbe vor unmittelbarer Berührung durch Stichflammen geschützt sein; doch ist dann der Brennstoffverbrauch entsprechend größer. Nach G. KRÄMER (LUNGE, S. 398) kann man die Schutzgewölbe fortlassen, wenn man die Blase genügend hoch (1,5—1,8 *m*) über die Feuerung stellt. Für kleinere Destillationen, z. B. auch für Dachpappenfabriken, empfehlen sich kleine Blasen von 6—10 *t* Inhalt, die man während eines Tages, ohne Nachtarbeit, abtreiben kann. Die Regel sind aber Blasen von 15—50 *t* Inhalt mit einem Durchmesser von 2,75 bis 4,20 *m* und etwa gleicher Mantelhöhe. Weitere Einzelheiten sind aus Abb. 291 nach RISPLER (*Chem.-Ztg.* **1910**, 261) zu ersehen. Die Blechstärken der Blasen werden ihrer Größe angepaßt. Sie schwanken zwischen 10 *mm* für die Mantelbleche und 15 *mm* für die Bodenbleche bei den 10—15-*t*-Blasen und zwischen 13—15 *mm* für die Mantel- und 20 *mm* für die Bodenbleche bei den 25—50-*t*-Blasen. Am Helm sind außer dem Mannlochstutzen von 450—500 *mm* Weite und dem an höchster Stelle sitzenden Helmrohrstutzen von 350 *mm* Weite noch verschiedene Stutzen angenietet, deren einer als Füllöffnung dient, während ein anderer für die Aufnahme des Sicherheitsventils bestimmt ist und ein dritter für die Zuführung von Dampf durch ein bis auf die Bodenmitte reichendes Rohr dient, das sich in ein kreuzförmiges, gelochtes Verteilungsrohr — die sog. „Spinne“ — fortsetzt. Am oberen Teil des

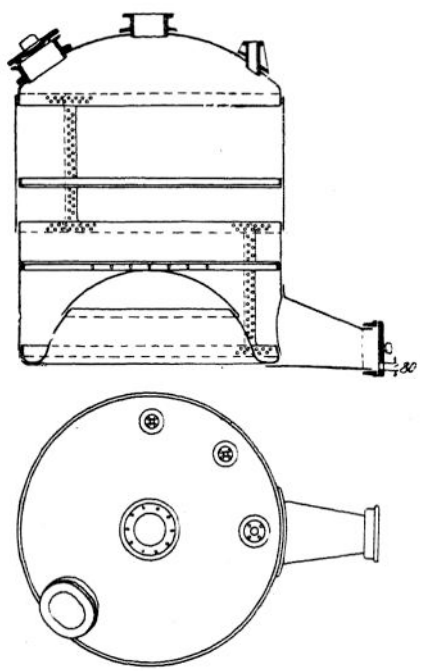


Abb. 291.
Teerdestillationsblase.

Mantels ist in Füllhöhe ein Überlaufhahn angebracht (in der Abbildung nicht sichtbar), der während des Füllens der Blase und auch nach dem Anfeuern noch einige Zeit offen bleibt, so daß der überschüssig eingepumpte Teer und das beim Anheizen sich oben absetzende Wasser in das Teerbassin zurücklaufen kann. Wenn man vorsichtig so lange Teer nachfüllt, als noch Wasser abläuft, so kann man durch dieses einfache Mittel oft schon eine ziemlich gute Entwässerung des Teeres erreichen. Eine stehende Teerblase mit aufgestülptem Boden (D. R. G. M. 187 057), die den Vorzug einer großen Heizfläche und leichter Reinigung hat, beschreibt RIEHM (*Chem. Apparatur* **1927**, 181).

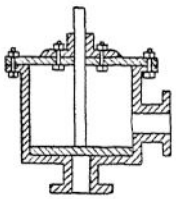


Abb. 292. Sicherheitsventil.

Das Thermometer — falls man überhaupt darnach arbeitet — wird zweckmäßig am obersten Punkte des Helmrohrs eingeführt. Das Sicherheitsventil (Abb. 292), das niemals fehlen darf, soll sich in einem verschlossenen Gehäuse öffnen, das mit Ableitungsrohr für die entweichenden Dämpfe oder den übersteigenden Teer in einen Behälter oder in die Teergrube versehen ist (LUNGE-KÖHLER, S. 409).

Die Einmauerung dieser Blasen ist die übliche (RISPLER, *Chem.-Ztg.* **1910**, 261). Die Feuerung befindet sich meist direkt unter der Retorte oder ist seltener als Vorfeuerung (Abb. 293) eingerichtet. Die Flamme des Herdes schlägt, nachdem sie den Boden der Retorte bespült hat, durch die Löcher in der ringförmigen Tragmauer und läuft dann je nach der Größe der Blase in einem oder zwei Zügen um den zylindrischen Teil der Blase herum. Zur Unterstützung der Tragmauer über der Feuertür dient ein gußeisernes Geschränk. Durch starke schmiedeeiserne Reifen mit Spannschrauben wird das Mauerwerk der Blase zusammengehalten, um das Entstehen von Rissen zu verhüten. An allen von der Hitze getroffenen Stellen verwendet man nur bestes Schamottematerial, ebenso für die der Feuerung zunächst liegenden Züge. Vorfeuerungen arbeiten nach RISPLER nicht wirtschaftlich, da sie viel Wärme nutzlos verschlucken. Der Ablaßstutzen ist gegen die Einwirkung der heißen Feuergase gut zu schützen. Die Umfassungsmauer soll, soweit die Feuer-

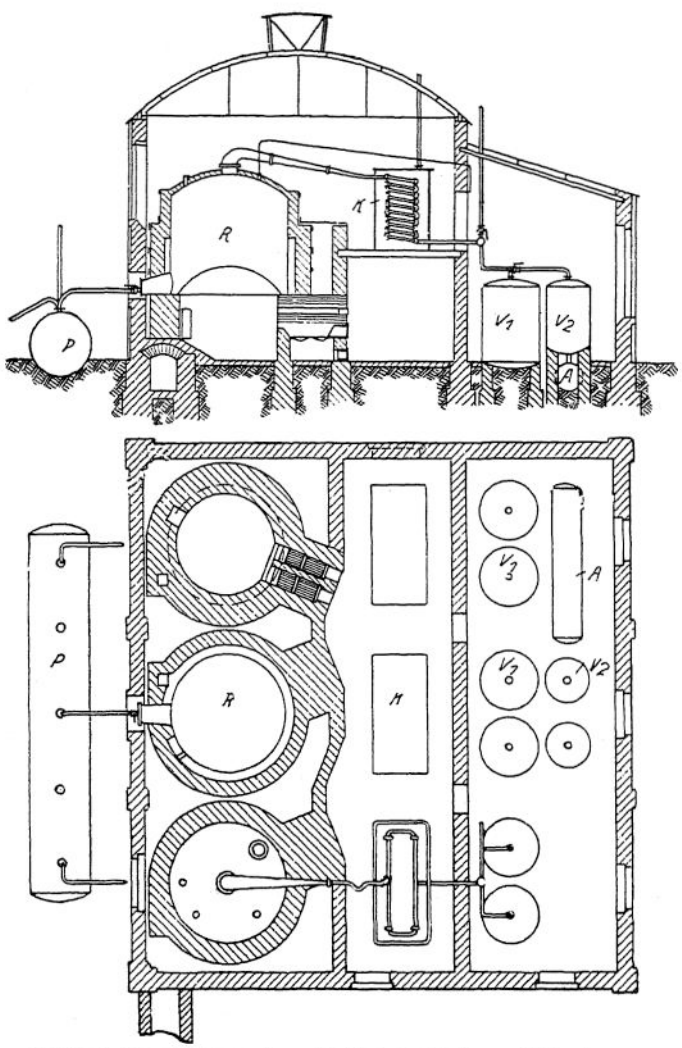


Abb. 293. Destillationsanlage für Steinkohlenteer mit Vorfeuerung. *P* Pechkessel; *R* Retorte; *K* Kühler; V_1 V_2 Vorlagen für Leicht- und Schweröl; *A* Kessel für Ammoniakwasser.

kanäle laufen, mindestens 0,38 *m* stark sein; oberhalb ihrer genügt eine Stärke von 0,22 *m*. Auch der Deckel der Blase wird mit einer schwachen Übermauerung versehen, um die Abkühlung und Kondensation der Dämpfe und damit auch das Zurücktropfen des Kondenswassers in den heißen Teer zu vermeiden, was häufig zu Stoßen und Schäumen des Teers Anlaß gibt. Dies ist umso nötiger, wenn die Retorten nicht in gedecktem Raume, sondern im Freien oder nur unter einem offenen Schleppdach stehen, wie dies der geringeren Feuersgefahr wegen vielfach üblich ist. In diesem Fall überzieht man das ganze Mauerwerk zum Schutz gegen Regen u. s. w. mit einem wetterfesten Anstrich.

Sind mehrere Blasen vorhanden — und ihre Zahl steigt in großen Destillationen bis 40 und darüber —, so werden sie so in eine Reihe geordnet, daß alle Pechauslässe nach außen zeigen, alle Feuerungen nach innen, wo sie in einen durch starke Mauern geschützten, zwischen Blasen und Vorlagen sich hinziehenden gedeckten Feuerungsgang münden. Feuerungen und Aschenfälle sind auf diese Weise gänzlich von den Blasen, Kühlern und Vorlagen abgeschlossen, so daß etwa auslaufender Teer oder explosible Gase sich nicht entzünden können. Die Kühler stehen auf der Decke des Feuerungsganges; sämtliche Vorlagen und die Arbeitsbühne sind auf der vorderen Seite des Feuerungsraums — gegenüber den zugehörigen Blasen — ebenfalls in einer Reihe übersichtlich angeordnet.

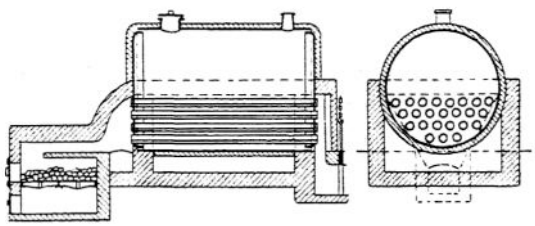


Abb. 294. Röhrenblase von C. Weyl, Mannheim, nach *D. R. P.* 153 322.

Der Ablaßstutzen wird möglichst weit gehalten, weil er beim Reinigen der Blase zugleich als Mannloch und zum bequemen Entfernen fester, abgestoßener Krusten (Koks) dient, besonders aber, damit das darin stehende Pech beim Ablassen nicht so leicht erkalten kann, wie es in den früher gebräuchlichen Hahnstutzen von geringem Durchmesser der Fall war. Man mußte dann das erstarrte Pech mit heißen Eisen durchstoßen, was oft zu Bränden führte.

Die bei der Destillation sich entwickelnden Dämpfe werden durch den Helm abgeleitet, der sich in der Regel von etwa 35 *cm* bis auf die Weite des zum Kühler führenden Leitungsrohrs, d. h. bis auf etwa 20 *cm*, verjüngt.

Liegende Blasen. Die zunehmenden Ansprüche, die neuerdings durch die gewaltig gestiegenen Mengen des Rohmaterials in großen Zentraldestillationen an die Leistungsfähigkeit und den wirtschaftlichen Betrieb der Destillationsapparate gestellt wurden, haben nach Spilker dazu geführt, zuerst versuchsweise, dann in gesteigertem Umfange zu der liegenden Form der Blasen, von der man ursprünglich ausgegangen war, wieder zurückzukehren.

Ein solcher Apparat ist z. B. die durch G. M. 585 442 geschützte Teerblase der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, bei welcher die Flammrohre in dem liegenden Kessel von beliebigem Inhalt so angeordnet sind, daß sie während der ganzen Dauer der Destillation von dem Blaseninhalt bedeckt bleiben.

Besonders hervorgehoben wird von genannten Autoren die nach dem *D. R. P.* 153 322 von C. Weyl, Mannheim, vorgeschlagene Röhrenblase, Abb. 294, bei welcher die Heizgase ein System von Röhren durchstreichen, die, in dem Teer liegend, eine sehr vollkommene Ausnutzung der Wärme bewirken. Auch nach dem Vorbilde des Zweiflammrohr-Dampfkessels (s. Bd. **III**, 525) gebaute Teerblasen haben sich nach Genannten in der Praxis bereits gut bewährt. Gewisse Schwierigkeiten, die sich bei der Verwendung von Zweiflammrohrblasen durch Undichtwerden der Verbindungsnietung zwischen den Flammrohren und der Stirnwand der Blase

ergaben, haben zu einer Reihe von konstruktiven Verbesserungen geführt, von denen die durch *D. R. P.* 302323 geschützte Blase bemerkenswert ist.

Weitere Veränderungen der Konstruktion von diskontinuierlich betriebenen Teerretorten behandeln die *D. R. P.* 333216, 357281, 408945, 410711, 410712, 428005; *F. P.* 518627; D. R. G. M. 180057.

Einen neuen Weg der diskontinuierlichen Teerdestillation gehen die RÜTGERSWERKE und L. KAHL, indem sie den Steinkohlenteer gleich bei der ersten Destillation einer weitgehenden Zerlegung mit Kolonnenapparaten unterwerfen (*F. P.* 574204; *E. P.* 208691 und 221773). Bei diesem Verfahren werden engsiedende Einzelfraktionen erhalten, in denen die wertvollen Bestandteile des Teeres, wie Phenol und seine Homologen, Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen u. s. w., so stark angereichert sind, daß ihre Gewinnung aus diesen Einzelfraktionen ohne nochmalige Rektifikation nur mit einfachen chemischen und physikalischen Mitteln in hoher Ausbeute und großen Reinheitsgraden möglich ist.

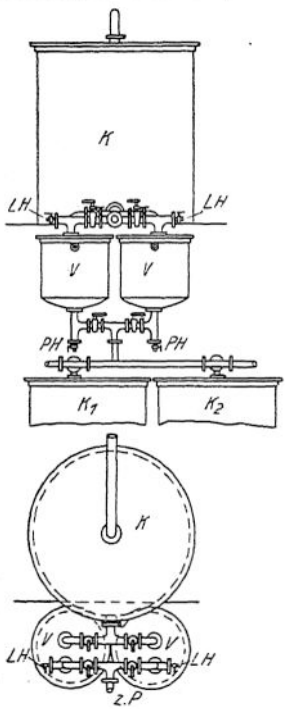


Abb. 295. Wechselvorlage nach SPILKER. *K* Kühler; *LH* Lufthahn; *V* Vorlage; *PH* Probehahn; K_1 K_2 Auffangekessel.

Als Kühler dienen meist stehende, zylindrische oder kastenförmige Gefäße mit Wasserzu- und ableitung, in denen die gußeiserne Kühlschlange in einer geeigneten Auflagerung ruht. Nach RISPLER kann man auch Schmiedeeisen wählen, das die Wärme besser durchläßt als das dickere Gußeisen. Die bei diesen Schlangen oft auftretenden Korrosionen führt er nicht wie SPILKER auf die Einwirkung der Ammoniakdämpfe zurück, sondern auf die am Schlusse der Destillation bei den hohen Temperaturen eintretende Dissoziation des in manchen Teeren enthaltenen Chlorammoniums, also auf die Wirkung der freien Salzsäure. Für Blasen von 10 und mehr *t* Inhalt werden in deutschen Fabriken meist schmiedeeiserne Rohre von 100—150 *mm* lichter Weite verwendet, deren einzelne Teile — soweit sie nicht aus einem Stück bestehen — aneinandergeflanscht werden. Scharfe Winkel und Biegungen sind hierbei möglichst zu vermeiden. Die Kühler sind mit Dampfanschluß versehen, um nötigenfalls das Kühlwasser anwärmen zu können und Verstopfungen durch Naphthalin und Anthracen in den Kühlröhren hintanzuhalten. Auch in den Röhren selbst ordnet man zweckmäßig Dampfanschluß an, um sie im Notfall ausblasen zu können.

Die Auffangegefäße, welche zum getrennten Auffangen der einzelnen Fraktionen dienen, sind gewöhnlich stehende, zylindrische, schmiedeeiserne Gefäße, die nicht größer zu sein brauchen, als das Destillat einer Blasenfüllung es erfordert; man muß jedoch auch den wechselnden, oft unerwartet großen Wassergehalt der Leichtölfraktion hierbei in Rechnung ziehen, sowie den Umstand, daß man nicht immer in der Lage ist, die Gefäße sofort zu entleeren.

In den meisten, namentlich den größeren Teerdestillationen bedient man sich heute zur Unterstützung des Destillationsvorganges und zur Erniedrigung der Siedepunkte des Vakuums, wodurch nicht nur bedeutend an Brennmaterial gespart wird, sondern auch eine erhebliche Schonung der Apparatur erreicht wird.

Man benutzt zur Erzeugung des Vakuums in den älteren Anlagen meist noch Dampfstrahlexhaustoren (Bd. **IV**, 704), die jedoch viel Dampf verbrauchen. In neueren Anlagen, besonders da, wo man auf hohes Vakuum Wert legt, verwendet man Luftpumpen (s. Pumpen, Bd. **VIII**, 558).

Um die einzelnen Fraktionen aus den Retorten abnehmen zu können, ohne das Vakuum unterbrechen zu müssen, sind am Ausgange des Kühlers sog. Wechselvorlagen vorgesehen, so daß man durch einfaches Umstellen der Hähne in die eine Vorlage destillieren kann, während man die andere in das Auffangegefäß entleert. Abb. 295 zeigt deutlich diese Einrichtung.

In Großdestillationen, in welchen mehrere Großraumblasen von 30 *t* bis 50 *t* Fassungsraum in einer Reihe angeordnet sind, kann man von der Verwendung von Wechselvorlagen absehen. Man benutzt dann entsprechend groß bemessene Auffangekessel, von denen aus das ganze System unter Luftleere gehalten wird. Eine Probenahme vom laufenden Destillat findet in diesem Falle durch den in Abb. 296 gezeichneten Apparat statt.

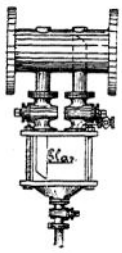


Abb. 296. Probenehmer nach SPILKER und WEISSGERBER.

An den Rohrleitungen über den Vorlagen befinden sich Lufthähne, um die Vorlagen wechselseitig evakuieren und beim Entleeren wieder unter Atmosphärendruck setzen zu können. Unter den Vorlagen sind die Probehähne zum Entnehmen von Proben der Destillate angebracht. Am oberen Rande der Vorlagen befinden sich Schaugläser, an denen die Füllung der Vorlage ersichtlich ist. Die Entleerungsöffnungen der beiden Wechselvorlagen sind durch T-Stücke und Hähne mit der gemeinsamen, über sämtliche Auffangegefäße hinwegführenden Zuleitung verbunden. Beide Wechselvorlagen stehen mit der Luftpumpe und der Atmosphäre in Verbindung. Beim Wechseln der Vorlagen werden zunächst die Hähne der vom Kühler in die leere Vorlage sowie der zur Vakuumpumpe führenden Leitungen geöffnet und darauf die entsprechenden Hähne der gefüllten Vorlage geschlossen. Man stellt sodann das Vakuum der Vorlage ab und läßt den Inhalt in die Auffangegefäße ablaufen.

Die Auffangegefäße werden, um das Auskrystallisieren von Naphthalin und Anthracen zu verhindern, mittels Luftdrucks oder besser durch Abpumpen nach großen Lagerkesseln entleert, solange die betreffenden Öle noch warm und leichtflüssig sind. Diese Lagerkessel fassen je nach Größe der Destillationsanlage 20 bis 200 *t* Öl; sie sind behufs Anwärmung mit Dampfschlange versehen und müssen in einem von der Destillation räumlich entfernten, gegen Feuersgefahr ge-

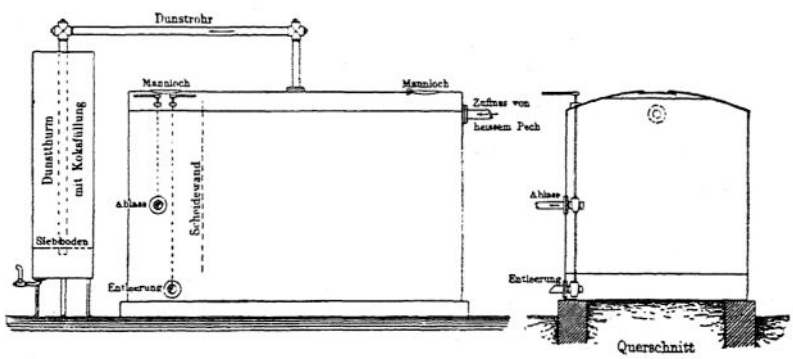


Abb. 297. Pechkühler.

schützten, besonderen Gebäude untergebracht werden. Von hier aus findet dann die Verladung statt. Das mit dem Leichtöl übergegangene Gaswasser wird abgetrennt und der Ammoniakfabrik zugeführt.

Pechvorlagen. Das Pech wird nach beendeter Destillation mit einer Temperatur von etwa 350° in freistehende, geschlossene, früher meist kofferförmige Gefäße abgelassen, in denen es abkühlt, bis es ohne Gefahr in die Pechgruben oder in die Gießformen übergeführt werden kann. In Abb. 297 ist eine solche Anlage nach SPILKER wiedergegeben. Durch das Dunstrohr entweichen die sich aus

dem heißen Pech entwickelnden Dämpfe. Sie werden unter den Siebboden eines mit Koks gefüllten Rieselturms geführt und durch herabrieselndes schweres Teeröl absorbiert.

Statt der kofferförmigen Kühlvorlage verwendet man auch liegende oder stehende zylindrische Kessel, in denen man das Pech, wenn erforderlich, durch Zusatz geeigneter Öle auf einen bestimmten Erweichungspunkt einstellen kann. Die Mischung von Pech und Zusatzöl geschieht durch Preßluft. VAILLANT (D. R. G. M. 255 799) schlägt für die Pechkühlung Wellrohre großer Dimensionen vor, die infolge ihrer Elastizität der wechselnden Beanspruchung durch die hohen Temperaturdifferenzen besser nachgeben können, ohne daß ein Reißen von Blechen oder Abplatzen von Nieten zu befürchten wäre.

Entwässerungsvorrichtungen. In Großdestillationen wird in vielen Fällen die Entwässerung des Rohteers nicht in den eigentlichen Teerdestillationsblasen vorgenommen. Man trennt vielmehr den Entwässerungsvorgang vollständig von der eigentlichen Destillation.

Zur Entwässerung benutzt man in diesem Falle besondere kontinuierlich betriebene Entwässerungsblasen, die oft mit kolonnenartigen Aufsätzen versehen sind, durch die der Rohteer in die destillierende Blase hinabfließt. Eine solche Einrichtung, bei der eine Entwässerungsretorte für 3 periodisch betriebene „Fertigblasen" von je 18 *t* Inhalt arbeitet, beschreibt RISPLER (*Chem.-Ztg.* **1910**, 261).

Man hat auch versucht, die Wärme der aus den Fertigblasen kommenden Dämpfe für die Vorwärmung bzw. Entwässerung des Rohteers nutzbar zu machen, indem man zwischen die betreffenden Blasen und ihre Wasserkühler Ölkühler einschaltete, welche von dem aus dem Hochbehälter kommenden Rohteer, bevor er in die Entwässerungsblase gelangt, durchflossen werden. Doch treten bei gewissen zum Schäumen neigenden Teeren bei dieser Anordnung oft Schwierigkeiten auf. Bei gutartigen Teeren, wie es die Kokereiteere meist sind, sind derartige Anlagen vielfach in Benutzung. Eine besondere Einrichtung dieser Art, die an sich schon genügen soll, um den Teer zu entwässern, beschreibt RISPLER in *Chem.-Ztg.* **1910**, 281 ff., worauf hier nur hingewiesen werden soll.

Die Frage der rationellen Teerentwässerung ist in einer großen Reihe von Patenten behandelt, in denen das Problem nicht nur auf dem Wege der mechanischen Trennung von Wasser und Teer, dem Wege der Trennung durch Destillation, sondern auch auf chemischem Wege zu lösen versucht wird. Aus der einschlägigen Patentliteratur seien folgende Patente genannt: *D. R. P.* 217 659, 231 222, 312 776, 334 658, 335 705, 336 772, 337 784, 338 818, 340 314, 347 232, 354 202, 354 214, 377 200, 378 292, 378 293, 383 793, 384 634, 389 282, 389 348, 395 900, 406 658, 437 796, 439 044, 440 098, 443 686; *E. P.* 229 306, 257 024, 288 270, 289 023; *F. P.* 549 962, 598 531, 629 763, 640 711.

Die Beheizung der Teerblasen erfolgt in den meisten Fällen durch Steinkohle oder Braunkohle (s. o.). In Großdestillationen, vor allem in Kokereidestillationen, ist man in weitgehendstem Maße zur Beheizung mit Gas übergegangen. Die Gasheizung gestattet infolge ihrer großen Regulierbarkeit und außerordentlichen Anpassungsfähigkeit an den jeweiligen Wärmebedarf der Blase (Askaniaregler) eine sehr gleichmäßige und infolgedessen störungsfreie Destillation. In Kleindestillationen verwendet man auch zur Verringerung der Feuersgefahr Innenheizung der Blasen durch überhitztes Wasser (System OPITZ und KLOTZ, Bd. **II**, 229).

Der Destillationsbetrieb. Ist eine besondere Entwässerungsvorrichtung oder Entwässerungsretorte, wie sie oben beschrieben wurde, nicht vorhanden, so muß man umsomehr darauf bedacht sein, wasserhaltigen Teer noch in der Blase selbst, vor dem Beginn der eigentlichen Destillation, möglichst vom Wasser zu befreien. Denn abgesehen von der Gefahr, die mit dem oft ganz unerwarteten Aufschäumen und Übersteigen solcher Teere verbunden ist, wird man beim Destillieren stark wasserhaltiger Teere so langsam und vorsichtig verfahren müssen, daß der Betrieb dadurch oft ungebührlich verzögert und gestört wird. Man beginnt daher schon während des Füllens der Blase, sobald die dem Feuer ausgesetzten Bleche — also

bis über die Feuerzüge — mit Teer bedeckt sind, mit dem Anheizen, wobei sich das Wasser mit abnehmender Viscosität des Teeres oben abscheidet. Man füllt zunächst bis an den am oberen Rande des zylindrischen Teiles der Blase angebrachten Überlaufhahn, durch den das sich allmählich oben absetzende Wasser infolge der Ausdehnung des Teeres durch die steigende Wärme kontinuierlich abläuft. Ist dies beendet, so füllt man so lange vorsichtig nach, bis sich bei einigem Abwarten kein Wasser mehr zeigt.

Für das Verhalten des Teeres bei der Destillation — man spricht von gutartigen und tückischen Teeren — kommt es indessen nicht nur auf die Menge des in ihm enthaltenen Wassers an, sondern auch auf seine Verteilung, sowie auf die Menge und Art des freien Kohlenstoffs, der das Wasser und die sich entwickelnden Dampfbläschen festhält, insbesondere, wenn er in rußartiger Form auftritt. Solche Teere haben gewöhnlich ein mattes, „grießliches" Aussehen; es ist ratsam, sie vor der Verarbeitung durch eine Probedestillation im Laboratorium auf ihr Verhalten zu untersuchen.

Eine besondere Beachtung verdient auch das Vorkommen von Ammoniumchlorid in solchen Teeren, die aus salzhaltigen Kohlen gewonnen werden. Das Ammoniumchlorid bleibt beim Verdampfen des Wassers im Teer zurück und setzt sich in der heißen, dünnflüssigen Masse leicht auf dem Boden der Blase ab, wo es besonders gegen Ende der Destillation durch Überhitzung dissoziiert wird und Salzsäure abspaltet, die die Blasen und Rohrleitungen stark angreift. Die Beseitigung dieses Salzes bezweckt das *Belg. Pat.* 242 617 [1912] sowie das *D. R. P.* 287 962 der RÜTGERSWERKE. Darnach sollen die Ammoniumsalze dem Teer vor der Destillation durch wässerige Lösungen entzogen oder in eine Form übergeführt werden, daß ihre Gewinnung bei der Destillation möglich ist.

Vor Beginn der Destillation muß man sich überzeugen, daß die Kühler nicht durch Naphthalin verstopft sind und das Sicherheitsventil gut arbeitet. Bei Beginn ist das Feuer unter den Blasen zu dämpfen, bis die Destillation in ruhigen Gang gekommen ist.

Wie bereits oben mehrfach erwähnt wurde, nimmt man gewöhnlich 4 Fraktionen ab, die als Leichtöl, Mittelöl, Schweröl und Anthracenöl bezeichnet werden. Die Unterteilung der Fraktionen erfolgt fast überall nach dem *spez. Gew.*, das mit dem Fortschreiten der Destillation, d. h. also mit dem *Kp* der übergehenden Öle ansteigt. Wie ebenfalls erwähnt wurde, liefert diese erste Spaltung keine scharf abgegrenzten Fraktionen, so daß in den Teerfabriken stets eine nochmalige Rektifikation der Öle stattfindet. So enthält das Leichtöl der ersten Spaltung bereits 20—40% weit über 200° siedender Öle, die sich bis in die Schwerölfraktion hinaufziehen. Die Reinheit und Schärfe der Fraktionierung hängt im allgemeinen von der Schnelligkeit der Destillation, der Form der Blase, der Menge des vorhandenen oder in Dampfform zugeführten Wassers und bis zu einem gewissen Grade vom Vakuum ab. Bei etwa 170° im Helm der Blase oder einem *spez. Gew.* von 0,95—0,98 des Destillats ist sämtliches Wasser mit dem Leichtöl übergegangen, und man stellt jetzt auf Mittelöl um. Wasser und Leichtöl scheiden sich leicht und werden nacheinander durch das Steigrohr, das bis fast auf den Boden des Auffangegefäßes reicht, in die betreffenden Behälter abgedrückt. Das *spez. Gew.* dieses Leichtöls — als Ganzes — schwankt zwischen 0,910 und 0,990; es scheidet sich daher stets über dem Wasser ab. Man kann nun ohne Gefahr das Feuer verstärken, während die Temperatur des Kühlwassers durch Drosseln des Zuflusses auf 50—60° gehalten wird. Das Mittelöl enthält nämlich die Hauptmenge des Naphthalins (*Kp* 218°), das bei zu starker Kühlung die Kühlschlange verstopfen würde.

Man stellt auf Schweröl um, sobald eine Probe des laufenden Destillats das *spez. Gew.* von 1,03—1,04 zeigt bzw. das Thermometer auf 230—240° gestiegen ist. Eine bestimmte Grenze läßt sich nicht angeben; sie wird sich nach der Natur des Teeres und der Art des Betriebes richten müssen oder nach den für die Verwendung oder Weiterverarbeitung dieser Fraktion maßgebenden Gesichtspunkten. So enthält auch das Schweröl, wenigstens in seiner ersten Hälfte, noch reichliche Mengen saurer Öle (Kresole, Xylenole u. s. w.) und brauchbaren Naphthalins. Es wird also darauf ankommen, wie weit man diese Öle — und auch die letzten Anteile des Naphthalins und seiner Homologen — noch gewinnen oder in der Mittelölfraktion mitverarbeiten will, was im allgemeinen von der Marktlage abhängt.

Die Umstellung auf Anthracenöl findet statt, sobald sich in einer erkalteten Probe des Destillats feste Ausscheidungen von Anthracen zeigen, also etwa bei

einem *spez. Gew.* von 1,105, entsprechend einer Temperatur von 270—275°. Die Destillation wird abgebrochen, wenn das Pech den gewünschten Erweichungspunkt erreicht hat. Da man eine Pechprobe während der Destillation nicht entnehmen kann, so ist man hierbei auf die Erfahrung angewiesen oder auf das *spez. Gew.* der zuletzt übergehenden Öle. Bei normalen, nicht zu kohlenstoffreichen Teeren ist das Pech bei einem *spez. Gew.* der Probe des laufenden Destillats von 1,10 noch mittelweich, von 1,14 schon hart. Auch die Menge der abdestillierten Öle gibt einen Anhalt für die Pechhärte. Bei noch unbekannten Teeren wird man den Endpunkt der Destillation und ebenso auch die Grenzen der einzelnen Fraktionen durch eine Probedestillation im Laboratorium feststellen.

Folgende kleine Tabelle enthält eine Zusammenstellung der üblichen Fraktionsgrenzen nach dem *spez. Gew.* und der Temperatur sowie der durchschnittlichen *spez. Gew.* und Mengen der einzelnen Fraktionen.

	Ungefähre Grenzen		Durchschnittl. *spez. Gew.*	Ungefähre Menge der Destillate
	des *spez. Gew.*	der Temperatur		
Wasser . .	—	—	—	4—5%
Leichtöl . .	0,95—0,98	170—180°	0,910—0,950	2—4%
Mittelöl . .	1,03—1,04	240—245°	1,010—1,020	10—12%
Schweröl .	1,105	270—275°	1,035—1,040	8—10%
Anthracenöl	1,12—1,14	300—340°	1,085—1,090	18—25%
Pech . . .	—	—	etwa 1,3	50—60%

Geht man mit der Destillation zu weit, so finden leicht pyrogene Zersetzungen sowohl der Öldämpfe im oberen Teile der Blase als auch der Öle und des Peches an den Heizflächen statt, trotz Anwendung von Vakuum und Wasserdampf. Das Pech wird dann koksartig und blasig, und die Destillate nehmen einen schleimigen Charakter an, der das Auskrystallisieren des Anthracens beeinträchtigt. Aus diesen Gründen und zur Schonung der Blase muß man die Feuerung bereits dämpfen oder unterbrechen, sobald etwa die Hälfte des Anthracenöls überdestilliert ist. Die durch den Wasserdampf zugeführte Wärme genügt dann zur Beendigung der Destillation, insbesondere bei Vakuum.

Bei dem Anlassen des Dampfes zu Beginn der letzten Fraktion hat man dafür zu sorgen, daß er frei von Kondenswasser ist, da sonst leicht Explosionen vorkommen können. Eine besondere Überhitzung des Dampfes ist nicht nötig, aber empfehlenswert.

Bei Anwendung von Vakuum bei der Destillation ist der Erfolg umso größer, je tiefer der absolute Druck in der destillierenden Blase sinkt. Man kann durch hohe Luftleere die Endtemperatur des destillierenden Öles und selbstverständlich auch die Temperatur des zum Schluß in der Blase verbleibenden Peches um 100° und mehr herunterdrücken. Es liegt auf der Hand, daß hierdurch die Zeit der Destillation wie auch der nötigen Abkühlung des Peches vor dem Ablassen und Gießen stark abgekürzt und die Qualität des Peches wie auch der Destillate wesentlich verbessert werden muß. Außerdem tritt eine erhebliche Brennmaterialersparnis bei Anwendung hohen Vakuums ein.

Man muß das Pech möglichst bald nach Beendigung der Destillation ablassen, solange es noch dünnflüssig genug ist, um vollständig abzulaufen. Andernfalls bilden sich leicht Krusten am Boden der Blase, die infolge der Hitze des Mauerwerks verkoken und ein häufigeres Reinigen der Blase durch Herausklopfen des Kokses nötig machen. Ein Festfrieren des im Ablaßstutzen stehenden Peches verhindert man durch Überfangen des Stutzens mit einem Blechkasten, der vor dem Ablassen mit heißer Asche oder ähnlichem gefüllt wird.

Wenn die Temperatur des Peches in den Pechkühlern auf etwa 130—120° gesunken ist, so daß es keine übelriechenden und feuergefährlichen Dämpfe mehr entwickeln kann, wird es in flache ausgemauerte Gruben (Pechsümpfe) abgelassen, in denen es erstarrt. Da das Heraushauen des festen Peches zur Verladung eine

kostspielige und lästige Arbeit ist und auch viel Grus (Abfall) ergibt, so ist man seit längerer Zeit dazu übergegangen, das Pech in Formen zu gießen, sei es als zylindrische, etwas konisch gestaltete Blöcke, die sich durch Öffnen der 2teiligen Formen leicht daraus entfernen lassen, sei es als flache Tafeln, die sich vor dem Verladen durch leichte Hammerschläge zertrümmern lassen. Boden und Wände der Pechgruben, ebenso wie die Gießformen, werden vor dem Einlaufen des Peches mit dünner Kalkmilch ausgestrichen, um das Ablösen des Peches zu erleichtern.

In Großdestillationen drückt man das heiße Pech in Hochbehälter, von denen es in ebenfalls hochstehende große flache Kühlkästen, die bis zu 15 *m* lang und 8 *m* breit sind, abläuft, um dort zu erstarren. Die Vorderwand des Kastens ist herunterklappbar, so daß man die durch Aufhacken des erstarrten Pechkuchens entstehenden Schollen aus den Pfannen unmittelbar in daruntergestellte Bahnwagen werfen kann.

Es sind auch Vorschläge gemacht worden, die Entleerung dieser Kühlpfannen auf mechanischem Wege vorzunehmen. Ein solches Verfahren ist durch *D. R. P.* 333 306 der MASCHINENFABRIK-A. G. WESTFALIA, Gelsenkirchen, geschützt.

Eine besondere Einrichtung, um das Ablassen, Kühlen, Zerkleinern und Verladen des Peches in einer einzigen, möglichst wenig Handarbeit erfordernden Operation zu vereinigen, ist der CHEM. FABRIK LINDENHOF unter *D. R. P.* 217 427 geschützt worden (LUNGE-KÖHLER, S. 465). Das Pech wird zunächst in eine druckfeste Vorlage abgelassen und von dort mit Luft in einen Hochbehälter gedrückt, aus dem es in eine Anzahl flacher Pfannen fließt. Die Pfannen sind kippbar eingerichtet, so daß ihr Inhalt nach dem Erstarren und Zertrümmern in die darunterstehenden Bahnwagen gestürzt werden kann.

B. Die kontinuierliche Teerdestillation.

Zahlreich sind die Versuche, die Teerdestillation kontinuierlich zu gestalten; doch haben diese Verfahren bisher nur in kleineren Betrieben (Gasanstalten, Dachpappenfabriken) Eingang gefunden. Immerhin ist dieses Problem von großem technischen und wirtschaftlichen Belang. Nach SPILKER und WEISSGERBER (a. a. O., S. 818) liegen die Gründe für das geringe Interesse, das diese Verfahren bisher in der Industrie gefunden haben, darin, daß die kontinuierliche Destillation nur eine zweifelhafte Gewähr dafür bietet, daß die einzelnen Fraktionen gleichmäßig genug ausfallen, um den weiteren Gang der Aufarbeitung nicht empfindlich zu stören, ferner, daß die Neigung des hocherhitzten Teeres zur Koksbildung die Anwendung schwer zugänglicher Rohrsysteme, Ventile und Hähne verbietet, und daß die neuere Entwicklung der Vakuumdestillation bei gleichzeitiger Einfachheit der Apparatur so bedeutende Vorteile bietet, daß diese durch die Kontinuierlichkeit des Prozesses nicht aufgewogen werden können. Trotzdem nach E. WEISE (Asphalt und Teer **1930**, 1170) bis in die neueste Zeit auf dem Gebiet der kontinuierlichen Teerdestillation am intensivsten gearbeitet wurde, werden auch jetzt noch weitaus die meisten Teere, vor allem in den Großdestillationen, nach dem diskontinuierlichen Arbeitsverfahren destilliert. WEISE nennt als Gründe hierfür die nicht ganz einfache Überwachung, die das kontinuierliche Verfahren erfordert, und die schwierige Betriebseinstellung, besonders wenn es sich darum handelt, beliebig viele gleichmäßig und scharf getrennte Fraktionen und ein Pech ganz bestimmten Härtegrades zu erhalten.

Zur Umbildung des periodischen Verfahrens in ein kontinuierliches lag es technisch wohl am nächsten, die übliche große Destillationsblase, in welcher ein bestimmtes Teerquantum in einem Zuge bis auf Pech abgetrieben wird, in mehrere kleinere, kaskadenartig aufgestellte, stehende oder liegende Kessel zu unterteilen, u. zw. in so viele, als man Fraktionen erhalten wollte. Der rohe, durch Abstehen in den Gruben oder Lagerbehältern schon möglichst entwässerte Teer fließt hierbei aus einem Hochbehälter durch einen Zuflußregler zunächst durch eine Entwässerungsblase, um dann die Teilblasen nacheinander zu durchfließen. Die Größe der Teilblasen bzw. ihre Heizfläche muß so bemessen sein, daß während des Teerdurch-

fließens gerade die gewünschte Fraktion abdestilliert. Die Teilblasen können einzeln geheizt werden oder auch so, daß sie von den Feuergasen einer gemeinsamen Heizung im Gegenstrom zu dem Wege des Teeres bespült werden. Aus der letzten, der Anthracenblase, fließt dann das fertige Pech kontinuierlich in ein Kühlgefäß ab, das seinerseits für die Vorwärmung des aus dem Hochbehälter kommenden Rohteers nutzbar gemacht werden kann.

Einen derartigen Apparat bauen unter anderm STRAUCH & SCHMIDT, Neisse-Neuland, die die Fabrikation der Apparate von Dr. H. HIRZEL (*D. R. P.* 99379 und Zusätze, 112451, 114490, 115921 und 172224) übernommen haben. Das System (Abb. 298) soll besonders zur Herstellung von „präpariertem Teer" für Dachpappenfabriken geeignet sein, jedoch auch bis auf Hartpech arbeiten können, u. zw. bei täglichem Durchsatz von 10—15 *t* (vgl. auch *Journ. f. Gasbel.* **1916**, 276/77).

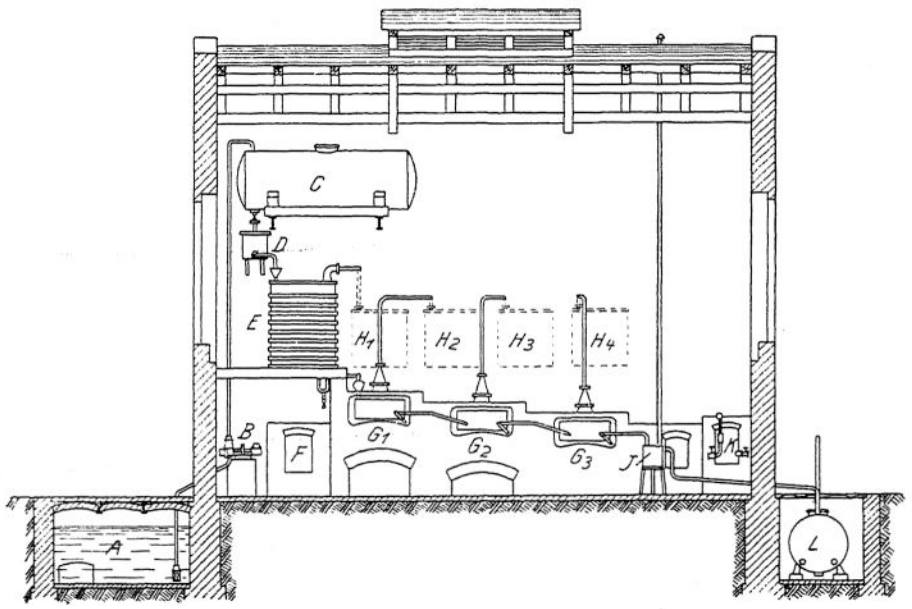


Abb. 298. Kontinuierlicher Teerdestillationsapparat von STRAUCH & SCHMIDT, Neisse-Neuland.

Aus der Rohteergrube *A* wird der Teer durch die Pumpe *B* nach dem Behälter *C* geschafft, fließt durch das Reguliergefäß *D* nach dem mit Dampf geheizten Entwässerungsapparat *E* und von da in die Destillierblasen $G_1 - G_3$, die mit den Kühlern $H_2 - H_4$ verbunden sind. In jeder dieser Blasen wird eine bestimmte Ölfraktion abgegeben (G_1 Leichtöl, G_3 Anthracenöl). Aus G_3 fließt der von den Ölen befreite Teer in den Pechtopf *J* und von da kontinuierlich in den Pechbehälter *L*. *K* ist ein Dampfüberhitzer zur Erzeugung des in die Blasen $G_1 - G_3$ zur Unterstützung der Destillation einzuleitenden Dampfes.

Eine Zwischenstufe zwischen diesen Mehrkesselsystemen und den im folgenden zu besprechenden Rohrerhitzersystemen bildet die von J. ARTMANN getroffene Anordnung (*D. R. P.* 233233 [1910], s. auch LUNGE-KÖHLER, S. 479). Der entwässerte Teer durchfließt hierbei eine Rohrschlange, die durch die Abgase von 2 hintereinandergeschalteten Teilkesseln beheizt wird, in denen Mittelöl und Schweröl abgetrieben werden. Für Anthracenöl ist eine besondere liegende Blase, in der auch direkter Dampf zugeführt wird, vorgesehen. ARTMANN fußt bei dieser Anordnung auf der bekannten Beobachtung, daß nach dem Abdestillieren der leichten Öle dem Teer eine sehr große Wärmemenge zugeführt werden muß, um die Destillation in ungestörtem Gange zu erhalten. Die Vorwärmung und Entwässerung des Teers geschieht in den Kühlern der 3 Blasen, die der Teer vor dem Eintritt in die Rohrschlange passiert. Das aus der letzten Blase kontinuierlich abfließende Pech soll von durchaus guter und stets gleichmäßiger Beschaffenheit sein.

Es seien nun die reinen Rohrerhitzersysteme, deren Anfänge schon weiter zurückliegen, behandelt.

Bahnbrechend in dieser Richtung war der Engländer LENNARD (*D. R. P.* 50152 [1889] und 73116 [1891]). Sein System, das sich allerdings dauernd in die Praxis nicht hat einführen können, beruht auf der Anwendung einer sehr langen, ständig geheizten Rohrschlange, in der der Teer durch Passieren mehrerer Kondensatkühler und gegebenenfalls eines Skrubbers in entwässertem und entöltem (d. h. von Leichtöl befreitem) Zustande unter entsprechendem Druck auf etwa 300° erhitzt wird. Beim Verlassen der Rohrschlange trifft der Teer auf einen Strom überhitzten

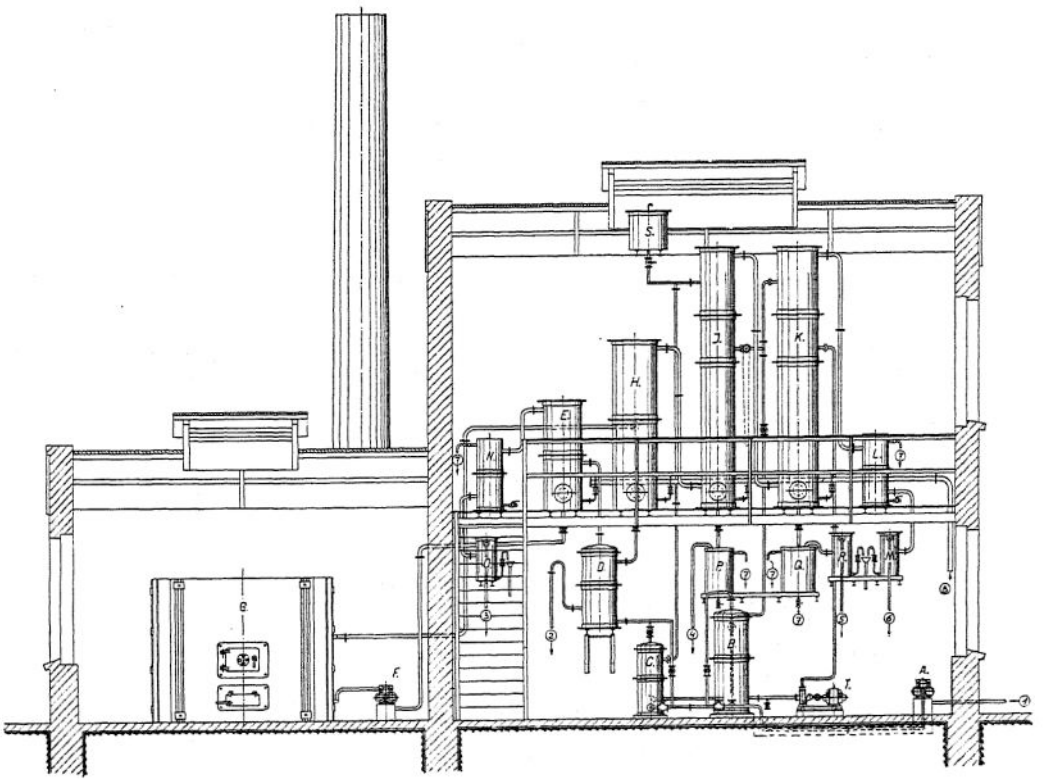


Abb. 299. Teerdestillationsanlage von J. PINTSCH A.-G., Berlin.

A Zubringerpumpe; *B* Kühlöl-Rohteervorwärmer 1; *C* Kühlöl-Rohteervorwärmer 2; *D* Teervorwärmer; *E* Vorverdampfer; *F* Ofenpumpe; *G* Ofen; *H* Hauptverdampfer; *J* Kolonne 1; *K* Kolonne 2; *L* Schlußkühler; *M* Wasserabscheider; *N* Leichtölkühler; *O* Wasserabscheider; *P* Destillat-Wasser-Kühler 1; *Q* Destillat-Wasser-Kühler 2; *R* Wasserabscheider; *S* Kühlöl-Ausgleichgefäß; *T* Kühlöl-Pumpe. *1* Rohteer; *2* Straßenteer; *3* Leichtöl; *4* Schweröl; *5* Mittelöl; *6* Leichtöl; *7* Kühlwasser; *8* Dampf.

Dampfes, wodurch er sofort bis auf Pech abgetrieben wird. Die entwickelten Dämpfe, die also sämtliche verdampfbaren Öle (außer dem bereits mit dem Wasser abdestillierten Leichtöl) enthalten, werden nunmehr in hintereinandergeschalteten Kühlern, die zugleich als Vorwärmer für den Rohteer dienen, fraktioniert kondensiert; die etwa noch mitkommenden leichten Öle werden durch einen Wasserkühler niedergeschlagen. Das ganze Destillationssystem steht unter einem Vakuum von etwa 550 *mm*. Die Erhitzung der in 2 Windungen übereinanderliegenden Schlange geschieht durch Ölbrenner oder Generatoren, wodurch eine gute Regulierung der Temperatur ermöglicht wird.

Zur Bedienung dieser immerhin ziemlich kompliziert erscheinenden Einrichtung ist nur ein Mann erforderlich. Die Leistungsfähigkeit einer solchen Einrichtung beträgt gewöhnlich 100—150 *t* pro Tag; unter 5000 *t* jährlich soll der Betrieb nicht mehr wirtschaftlich sein. Bei diesem Verfahren hat man versucht, die Wärme des abfließenden Peches noch zum Vorwärmen des Teeres nutzbar zu machen.

Auf demselben Prinzip beruht im allgemeinen das von J. PINTSCH A. G., Berlin-Fürstenwalde, ausgeführte Verfahren, das bereits in etwa 12 Fabriken bzw. Gaswerken Aufnahme gefunden hat. Die in der Abb. 299 dargestellte kontinuierlich arbeitende Teerdestillationsanlage dient vornehmlich zur Erzeugung von Straßenteer, mit gleichzeitiger getrennter Gewinnung von Leicht-, Mittel- und Schweröl. Der Arbeitsvorgang ist folgender:

Der Rohteer wird mit Hilfe einer Zubringerpumpe *A* durch ein System von 3 hintereinandergeschalteten Wärmeaustauschern *B*, *C* und *D*, in welchen er einen erheblichen Teil des Wärmeinhaltes des Kühlöles der Kolonnen *J* und *K* sowie des aus dem Hauptverdampfer *H* abfließenden heißen Straßenteeres aufnimmt, in den Vorverdampfer *E* gedrückt. Durch die in den Wärmeaustauschern aufgenommene Wärme wird im Vorverdampfer *E* das gesamte Wasser sowie das bis etwa 120° siedende Leichtöl verdampft und in einem angeschlossenen Leichtölkühler *N* kondensiert. Wasser und Leichtöldestillat werden in dem Wasserabscheider *O* getrennt. Aus dem Vorverdampfer *E* wird der von den leichtesten Anteilen befreite Teer praktisch ohne nennenswerten Wärmeverlust mit Hilfe der Ofenpumpe *F* durch die Rohrschlange des Erhitzerofens *G* gedrückt und dort innerhalb weniger Minuten auf die für die Abtrennung der noch abzutreibenden Öle vom Straßenteer erforderliche Höchsttemperatur von etwa 240–270° gebracht. Das heiße Teer- und Dampfgemisch trennt sich im Hauptverdampfer *H*; aus diesem fließt unten der heiße Straßenteer ab, um im Wärmeaustauscher *D* so weit heruntergekühlt zu werden, daß er noch für den Weitertransport genügend flüssig ist. In den hinter dem Hauptverdampfer folgenden Kolonnen *J* und *K*, die mit PINTSCH-Kühlöl-Kühlung und mit Füllkörperfüllung ausgerüstet sind, findet nacheinander die Abscheidung des Schweröles und des Mittelöles statt, während die restlichen Leichtöldämpfe (Benzol II) im nachfolgenden Schlußkühler *L* kondensiert werden. Die Abläufe der beiden Kolonnen (Schweröl und Mittelöl) werden in je einem Destillat-Wasser-Kühler *P* und *Q* auf Vorlagentemperatur heruntergekühlt. Die Verdampfer *E* und *H* sowie die Kolonnen *J* und *K* sind in ihrem Unterteil mit einer Vorrichtung versehen, die es ermöglicht, je nach Bedarf etwas direkten überhitzten Wasserdampf zuzusetzen, damit die Trennung der Fraktionen erleichtert wird. Hinter dem Schlußkühler *L* und ebenso hinter dem Destillat-Wasser-Kühler *Q* ist je ein Wasserabscheider (*M* und *R*) vorgesehen.

Die Kolonnen, die eine sehr scharfe Trennung der Destillate gestatten, besitzen einen mit Ausgleichsgefäß *S* versehenen Kühlölkreislauf, der mit Hilfe einer elektrisch angetriebenen Zentrifugalpumpe *T* aufrechterhalten wird und bei welchem die Eintrittstemperaturen vor jeder Kolonne genau eingestellt werden können, so daß auf einfache Weise die Einstellung der Destillate erfolgen kann.

Die Anlage ist in ziemlich weiten Grenzen dem jeweils zur Verarbeitung gelangenden Teer anpaßbar.

Der Ofen erhält gewöhnlich eine Rostfeuerung für Steinkohlen oder Koks, kann jedoch auch für Gas- oder Ölfeuerung eingerichtet werden. Die Rohrschlange des Ofens ist weitgehend unterteilt; die Verbindungsstellen liegen außerhalb des Heizraumes, so daß ein schadhaftes Rohrstück in kurzer Zeit ausgewechselt werden kann. Der Unterfeuerungsverbrauch beträgt für Koks mit einem Heizwert von etwa 6500 *Kcal/kg* etwa 4–5%. Die Bedienung der Anlage ist äußerst einfach; es genügt hierfür 1 Mann pro Schicht. Besondere Vorkenntnisse sind für das Bedienungspersonal nicht erforderlich.

Durch Hinzunahme einer dritten Kolonne mit ihrem Kühlsystem kann das Abtreiben des Rohteeres bis auf Pech geschehen unter Gewinnung einer vierten Fraktion, der Anthracenöl-Fraktion. Derartige Anlagen werden für einen Durchsatz von 5–30 *t*/Tag und mehr gebaut.

Nach ähnlichem Prinzip arbeitet die Teerdestillationsanlage von C. H. BORRMANN, Essen-Ruhr. Eine solche ist in Abb. 300 dargestellt.

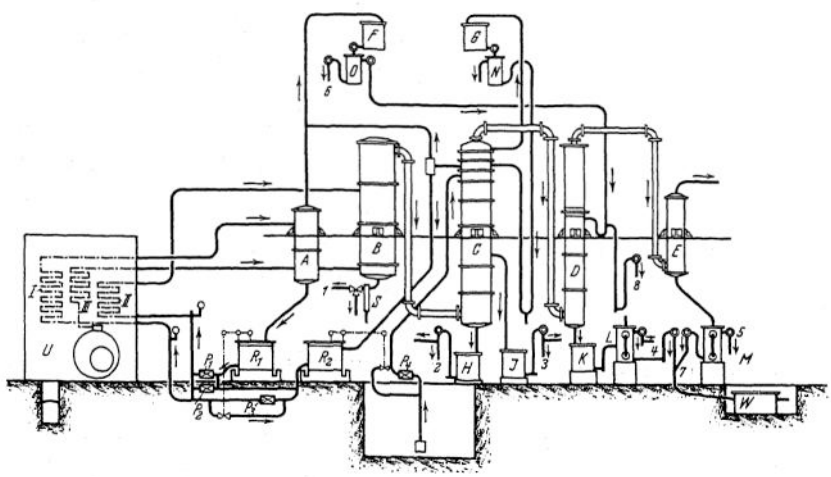


Abb. 300. Teerdestillationsanlage System C. H. BORRMANN, Essen.

Der Teer wird mittels Pumpe P_4 durch den Kühlaufsatz der Kolonne *C* nach dem Schwimmerkasten R_2 geleitet, von hier mit Pumpe P_3 durch das mit Abgasen erhitzte Vorwärmesystem *I* des Erhitzers *U* gefördert und dort so weit vorgewärmt, daß der Teer im Dämpfeabscheider *A* das Wasser und einen Teil der Leichtöle in Dampfform abgibt. Diese Dämpfe werden in *F* niedergeschlagen, und die Leichtöle können nach Trennung von dem Ammoniakwasser (*6*) in Kolonne *D* aufgearbeitet oder bei (*8*) aufgefangen werden.

Der in *A* entwässerte Teer gelangt in den Schwimmerkasten R_1 und von dort mittels Pumpe P_1 durch das Haupterhitzersystem *II* in die Destillierkolonne *B*. Hier wird der Teer mit Hilfe des im Heizsystem *III* überhitzten Wasserdampfes so weit abdestilliert, daß durch den Siphon *S* nur Pech (*1*) abläuft.

Die Öl- und Wasserdämpfe treten oben aus Kolonne *B* aus, werden durch die Kolonne *C* hindurchgeführt und hier durch den Kühlaufsatz in dem Maße gekühlt, daß bei *2* das Anthracenöl und bei *3* das Schweröl wasserfrei und scharf getrennt zum Ablauf gelangt. Der Kühlaufsatz von *C* ist in seiner oberen Hälfte mit Wasserumlaufkühlung eingerichtet. Die von den Schwerölen befreiten Dämpfe werden darauf durch Kolonne *D* geleitet, welche ebenfalls einen Rückflußkühler trägt. Hier wird das Mittelöl und ein Teil des Wasserdampfes niedergeschlagen und nach Kühlung in der Scheideflasche *L* getrennt, so daß das Mittelöl bei *4* wasserfrei abläuft. Die restlichen Benzol- und Wasserdämpfe werden in *E* vollständig niedergeschlagen und in gleicher Weise wie vorher getrennt, so daß bei *5* Rohbenzol und bei *7* Kondenswasser nach *W* abläuft.

Die Siedegrenzen der einzelnen Ölfraktionen können durch Einstellung der Kühlung in sehr weiten Grenzen beliebig verändert werden. Zwischenprodukte entstehen überhaupt nicht. Durch Zwischenschalten weiterer Kolonnenapparate läßt sich die Anzahl der Ölfraktionen beliebig vermehren. Der Destillationsdampf wird durch Abwärme des Erhitzers *U* kostenlos gewonnen. Eine Redestillation der gewonnenen Öle ist nicht erforderlich.

Die Siedegrenzen der einzelnen Ölfraktionen sind folgende:

Rohbenzol	80–180°	Waschöl	200–300°
Mittelöl	170–240°	Anthracenöl	270–350°

Auf Wunsch können auch noch mehr Fraktionen in schärfster Trennung hergestellt werden.

Die Anlagen werden gebaut in den verschiedensten Größen von 20–1000 *t* Tagesleistung in einem Apparat bei Destillation bis auf Hartpech mit einem Erweichungspunkt bis zu 120° K. S.

In ganz anderer, technisch interessanter und geistvoller Weise hat F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh. (*D. R. P.* 260 060 [1912]), das Problem der kontinuierlichen Teerdestillation gelöst. Aus einer Broschüre der *Bamag*-MEGUIN A. G., Berlin, die das ausschließliche Recht zum Bau dieser Anlagen erworben hat, sei das Folgende entnommen:

Prinzip und Anordnung des Verfahrens gehen aus der schematischen Zeichnung (Abb. 301) hervor.

Der eigentliche Destillationsvorgang vollzieht sich in den 3 rechteckigen Destillationspfannen *8*, *12* und *16*. Sie bestehen aus je einem gußeisernen Untersatz und einem gußeisernen, gewölbten Deckel. Im Untersatz sind eine Anzahl Kammern (s. Skizze oben links) angeordnet, die durch auf dem Boden der Pfanne angegossene, wechselständige Rippen gebildet werden. Zwischen diesen Rippen liegt eine Heizschlange. Die zu destillierende Flüssigkeit tritt bei *a* in die Destillationspfanne ein und bei *b* aus, der Heizdampf bei *c* ein und bei *d* aus. Während die beiden Pfannen *8* und *12* durch indirekten Dampf (von 8–12 *Atm.*) geheizt werden, erfolgt die Beheizung der Pfanne *16* mittels Wassers, das bis auf 300° überhitzt ist. Die erste Pfanne steht unter Atmosphärendruck, die zweite und dritte unter hohem Vakuum.

Die dem Schema zugrunde gelegten maßstäblichen Verhältnisse entsprechen der in der RASCHIGschen chemischen Fabrik in Ludwigshafen schon seit mehreren Jahren in Betrieb befindlichen Destillationsanlage, in welcher täglich 30 *t* Rohteer verarbeitet werden, ohne daß die Leistungsfähigkeit der Anlage voll ausgenutzt wäre. Die Arbeitsweise ist folgende: Der Teer wird aus dem Teerbehälter *1* durch die Pumpe *2* mittels Leitung *3* nach Hochbehälter *4* gepumpt. Aus diesem fließt der Teer durch das Rohr *5* nach dem Gegenstromvorwärmer *6*, welcher durch das aus der Pfanne *16* durch Leitung *17* abfließende Pech geheizt wird. Der Teer tritt mit einer Temperatur von etwa 100° aus dem Vorwärmer *6* und fließt durch die Leitung *7* nach der ersten Pfanne *8*. Hier wird das im Teer enthaltene Ammoniakwasser und das Benzol einschließlich der anderen leichten Öle vollständig verdampft. Die Menge dieses Destillats aus Wasser und Leichtölen schwankt mit dem Wassergehalt des Teeres und beträgt in der Regel 5% des Teers. Der Teer wird beim Durchfließen dieser Pfanne auf 140–170° erhitzt. Der von Wasser und Leichtölen befreite Teer fließt aus der Pfanne *8* durch das Fallrohr *9* nach dem Ausgleichgefäß *10* ab, in welches das Saugrohr *11* der zweiten Pfanne *12* eintaucht. Je nach dem Unterdruck, der in Pfanne *12* herrscht, steigt der Flüssigkeitsstand im Rohr *10*, dessen Höhe etwa 8 *m* beträgt. Sobald der Flüssigkeitsstand die der Saugwirkung der Pfanne *12* entsprechende Höhe erreicht hat, saugt diese Pfanne automatisch die Flüssigkeit aus *10* mittels des Saugrohres *11* ein. Eine Änderung der Saugwirkung wird automatisch durch eine Änderung des Flüssigkeitsstandes in *10* ausgeglichen.

In der Pfanne *12* ist die Temperatur dieselbe wie in Pfanne *8*, d. h. entsprechend dem Druck des Heizdampfes von 140–170°. Da diese Pfanne unter Vakuum steht, so verdampfen in ihr alle Teerbestandteile bis zum *Kp* 200–230°. Der 140–170° heiße Teer fließt dann durch das Ablaufrohr *13* nach dem Ausgleichgefäß *14* und weiter nach der Pfanne *16*. Auch in *14* stellt sich der Flüssigkeitsstand automatisch so ein, daß ein stetiges Zufließen von Teer aus *14* durch die Saugleitung *15* nach Pfanne *16* stattfindet. Während in den Pfannen *8* und *12* annähernd die gleiche

Temperatur von 140–170° herrscht, und während die Verdampfung höher siedender Teerbestandteile in Pfanne *12* (im Gegensatz zu Pfanne *8*) lediglich durch den verminderten Druck erfolgt, ist in Pfanne *16* die Temperatur wesentlich höher als in den beiden Vorpfannen. Sie wird durch auf 300° überhitztes Wasser auf etwa 280° gebracht, welches beständig aus dem Ofen *43* durch die Leitung *44* hochsteigt und in gekühltem Zustande durch die Leitung *45* nach dem Ofen *43* zurückfließt. Dieser Vorgang erfolgt in einer vollständig geschlossenen Rohrleitung, welche oben mit Manometer und Thermometeranzeiger versehen ist. Infolge der hohen Temperatur und des hohen Unterdrucks destillieren in *16* alle Teerbestandteile von etwa 220–330° *Kp* ab. Es bleibt nur Pech zurück, dessen Erweichungspunkt je nach der in Pfanne *16* eingestellten Temperatur verändert werden kann. Das heiße Pech fließt durch Rohr *17* nach dem Gegenstromvorwärmer *6* ab und dient hier zur Vorwärmung des aus *4* kommenden kalten Rohteers. Das Pech kühlt sich dabei auf 120–150° ab und läuft kontinuierlich durch das Rohr *18* nach dem Pechgießbehälter *19*. Nach dem Erstarren wird das Pech in üblicher Weise zerschlagen und verladen oder vorher in Formen gegossen.

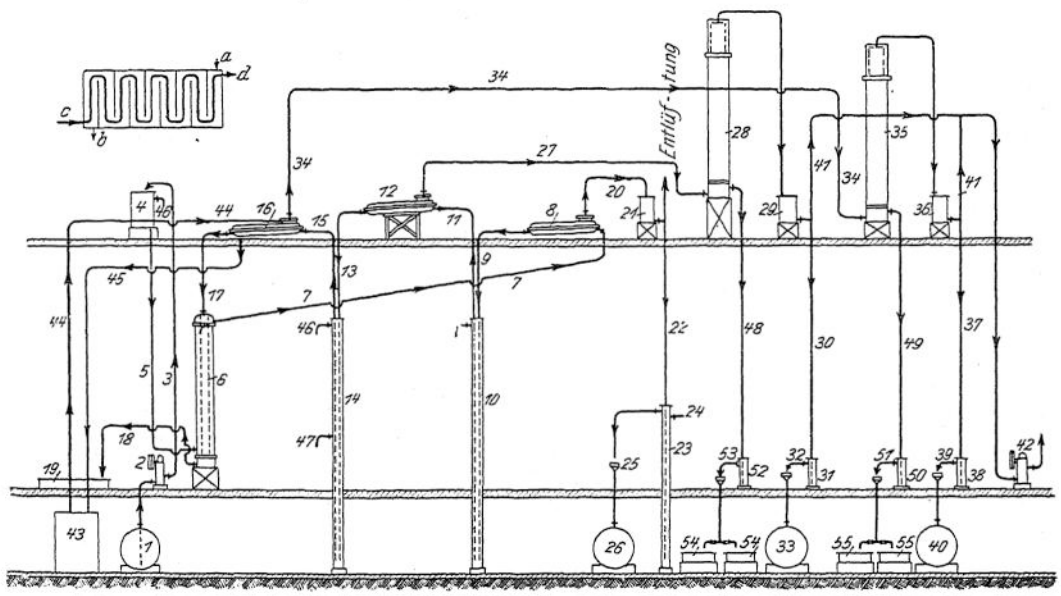


Abb. 301. Schema der RASCHIGschen kontinuierlichen Teerdestillation der DR. F. RASCHIG G. M. B. H., Ludwigshafen a. Rh.

1 Teerbehälter;
2 Teerpumpe;
3 Teersteigleitung;
4 Teerhochbehälter;
5 Teerleitung;
6 Gegenstromkühler;
7 Heißteerleitung;
8 Erster Verdampfer;
9 Ablauf vom ersten Verdampfer;
10 Ausgleichgefäß;
11 Zulauf zum zweiten Verdampfer;
12 Zweiter Verdampfer;
13 Ablauf vom zweiten Verdampfer;
14 Ausgleichgefäß;
15 Steigrohr zum dritten Verdampfer;
16 Dritter Verdampfer;
17 Pechablauf;
18 Pechüberlauf;
19 Pechpfanne;
20 Dampfrohr für erstes Produkt;
21 Kühler für erstes Produkt (Leichtöl und Ammoniakwasser);
22 Abfallrohr für erstes Produkt;
23 Überlauftopf für erstes Produkt;
24 Überlauf für Ammoniakwasser;
25 Einlauftrichter für erstes Produkt (Leichtöl);
26 Behälter für erstes Produkt (Leichtöl);
27 Dampfrohr für zweites Produkt;
28 Kolonne für zweites Produkt (Carbolöl und Naphthalinöl);
29 Kühler für zweites Produkt (Carbolöl);
30 Abfallrohr für zweites Produkt;
31 Überlauftopf für zweites Produkt;
32 Ablaufrohr für zweites Produkt;
33 Behälter für zweites Produkt;
34 Dampfrohr für drittes Produkt;
35 Kolonne für drittes Produkt (Schweröl und Anthracenöl);
36 Kühler für drittes Produkt (Schweröl);
37 Abfallrohr für drittes Produkt;
38 Überlauftopf für drittes Produkt;
39 Ablaufrohr für drittes Produkt;
40 Behälter für drittes Produkt;
41 Saugrohr für Luftpumpe;
42 Luftpumpe;
43 Öfen für überhitztes Wasser;
44 Steigrohr für überhitztes Wasser;
45 Ablaufrohr für überhitztes Wasser;
46 Überläufe;
47 Überlauftopf für präparierten Teer;
48 Abfallrohr für Naphthalinöl;
49 Abfallrohr für Anthracenöl;
50 Überlauftopf für Anthracenöl;
51 Ablaufrohr für Anthracenöl;
52 Überlauftopf für Naphthalinöl;
53 Ablaufrohr für Naphthalinöl;
54 Behälter für Naphthalinöl;
55 Behälter für Anthracenöl.

Soll nur entwässerter und von leichten Ölen befreiter Teer, Dachpappenteer, Stahlwerksteer, Heizteer, Straßenteer u. s. w. hergestellt werden, so stellt man die Heizung des Ofens *43* ab. Der Teer aus Pfanne *12* läuft dann unverändert durch Pfanne *16* und tritt bei *18* aus. Natürlich kann bei dauernder Arbeit auf solche entölte Teere die Anlage viel einfacher und billiger gestaltet werden, indem dann der Ofen und Pfanne *16* (ev. wohl auch Pfanne *12*) nebst Zubehör wegfallen.

Das Auffangen der Destillate aus den Vakuumpfannen geschieht in der Weise, daß man die Dämpfe in hochstehenden Kühlschlangen kondensiert und dann durch die Abfallrohre von 10 *m* Länge, in denen sich eine Flüssigkeitssäule, die dem Luftdruck das Gleichgewicht hält, einstellt, frei auslaufen läßt. So werden die Dämpfe von Schweröl und Anthracenöl (*Kp* 230–350°), die aus Pfanne *16* entweichen, nach der Kühlschlange *36* geführt; das Kondensat davon fließt aus dieser durch Rohr *37* mit dem Tauchtopf *38* durch Trichter *39* nach Reservoir *40*. Und ebenso gehen die aus Pfanne *12* entweichenden Dämpfe von Mittelöl (*Kp* 160–230°) nach der Kühlschlange *29* und durch Rohr *30*, *31* und *32* nach Reservoir *33*. Die Luftpumpe, welche das Vakuum in den Pfannen *12* und *16* herstellt, kann sich an beliebiger Stelle des Gebäudes befinden. Sie ist mit *42* angedeutet, und die Vakuumleitung *41* geht von ihr aus zu den beiden Kühlern *29* und *36*, wo sie an den Flüssigkeitsauslauf angeschlossen ist.

Das Destillat aus Pfanne *8*, das aus Ammoniakwasser und Leichtöl besteht, geht durch Rohr *20* um Kühler *21* und läuft dann durch Rohr *22* zum Scheidetopf *23*. Aus diesem fließt auf der einen Seite das Leichtöl durch *25* ab nach dem Reservoir *26*; auf der anderen Seite läuft etwas tiefer aus *24* das schwerere Ammoniakwasser in einen hier nicht gezeichneten Behälter.

Durch Einschaltung der Kolonne *35* zwischen Pfanne *16* und Kühler *36* (Kolonne, mit RASCHIG-Ringen gefüllt) kann man die aus Pfanne *16* kommende Fraktion in Schweröl und Anthracenöl trennen, ebenso das Mittelöl durch Kolonne *28* in Carbolöl und Naphthalinöl. In den flachen Behältern *54* und *55* krystallisieren dann Naphthalin bzw. Anthracen aus.

Hervorgehoben wird, daß für den ganzen Betrieb nur 1 Mann zur Überwachung nötig ist, und daß die bei den periodischen Verfahren unvermeidlichen Zersetzungen vollkommen vermieden werden. Die Trennung der Destillate soll sehr gut sein. Eine ähnliche Apparatur kann auch zum kontinuierlichen Abtreiben der Waschöle in den Benzolfabriken dienen.

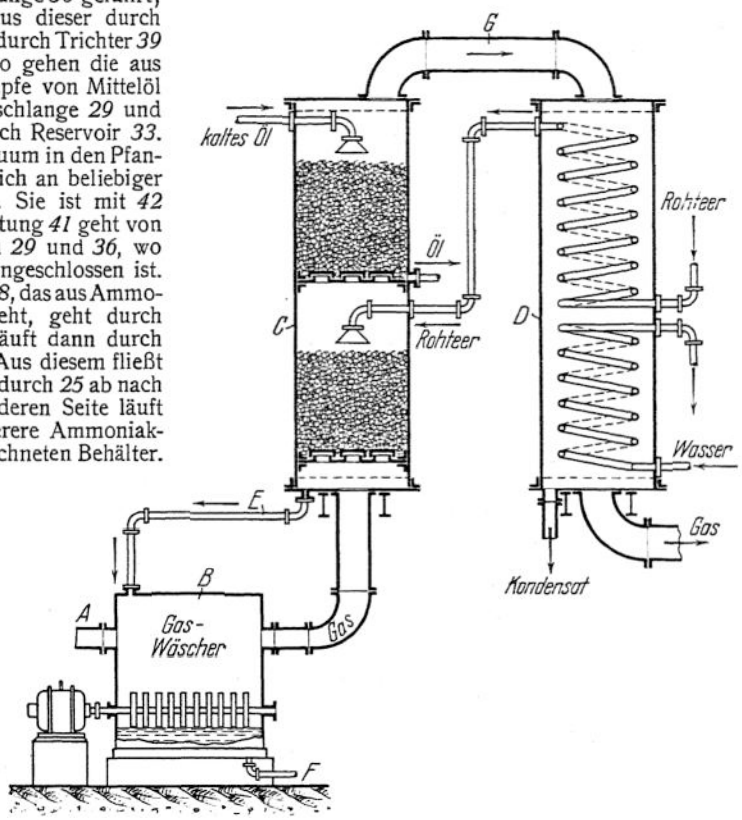


Abb. 302. Direct Recovery Process der BARRETT MANUFACTURING CO., New York.

Außer auf dem Werke der Dr. F. RASCHIG G. M. B. H. in Ludwigshafen a. Rh. sind z. Z. weitere 14 solcher Anlagen im Betrieb. Eine dieser Anlagen setzt täglich 275 *t* Rohteer durch.

Nach ganz anderem Prinzip arbeitet die sog. Stufenblase von WERNECKE (vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 1969), die im Bd. **II**, 606, Abb. 241, dargestellt und hinsichtlich ihrer Wirkungsweise erklärt ist.

Von weiteren kontinuierlichen Verfahren seien hier noch erwähnt: *D. R. P.* 227 179, K. SCHLIEMANN, Hannover-Linden; *D. R. P.* 154 755, BOKELBERG & SACHSE; *D. R. P.* 298 639, OTTO THÜMMEL, Düren; *D. R. P.* 296 870, C. SCHAER, Langenthal; *D. R. P.* 321 293, G. ROMBERG, Charlottenburg; *D. R. P.* 374 765, ARNOLD IRINYI, Altrahlstädt bei Hamburg; *D. R. P.* 396 018, CHEM. FABRIK WORMS; *D. R. P.* 397 135, H. MEYER, Ballenstedt; *D. R. P.* 335 307, KRICKHUHN; *D. R. P.* 338 846, 340 991, 432 728, ERWIN BLÜMNER; *F. P.* 518 540 (WILTON-Verfahren).

In den Vereinigten Staaten von Amerika, in denen Pech für Briketherstellung nur in geringem Ausmaße verbraucht wird, aber großer Bedarf an schweren Steinkohlenteerölen (Kreosotöl, Imprägnieröl) besteht, wird von der BARRETT MANUFACTURING CO. ein Verfahren zur Destillation von Rohteer angewendet, das es gestattet, aus dem Rohteer in einem Arbeitsgange Imprägnieröl in höchster Ausbeute neben einem Hartpech von hohem Erweichungspunkt herzustellen, welches der Verbrennung zugeführt wird oder im Gemisch mit Kohle zur Verkokung kommt. Das Arbeitsverfahren heißt

„Direct Recovery Process" und ist durch *A. P.* 1 088 635, 1 210 097, 1 418 893 geschützt. Das Prinzip des „Direct Recovery Process" ist aus der Abb. 302 ersichtlich.

$^1/_{10}-^1/_{15}$ des Koksofengases wird abgeschaltet und nicht durch die Kondensation geleitet. Es geht mit einer Temperatur von 560–650° durch die Leitung *A* in einen auf der Koksofenbatterie aufgestellten Gaswäscher *B*, der durch einen 15-*PS*-Motor angetrieben wird. Der im Wäscher rotierende Körper hat die Form einer mehrfach gefrästen Walze. Der Rohteer von den übrigen $^9/_{10}-^{14}/_{15}$ der Ofenzahl einer jeden Batterie der in üblicher Weise an die Kondensatoren angeschlossenen Koksöfen wird im Gegenstrom zu den Gasen durch den oberen Teil des Gaskühlers *D* geleitet, u. zw. durch eine Schlange, die in einer Brause in der unteren Hälfte der Kolonne *C* ausmündet und dort den im Kühler *D* vorgewärmten Teer auf RASCHIG-Ringe aussprüht. Der sich im Gegenstrom zu den Gasen nach unten bewegende Teer gelangt schließlich durch die Leitung *E* in die Teerschleuder *B*, in der er durch Einwirkung der heißen Koksofengase auf fertiges Pech abdestilliert wird. Der aus der Schleuder austretende Gasstrom wird nach Passieren der mit heißem Rohteer berieselten RASCHIG-Ringfüllung des Turmes *C* im oberen Teil desselben mit etwas kaltem Öl gewaschen, welches auf eine RASCHIG-Ringfüllung verteilt wird, um mitgerissene Teerpartikel zurückzuhalten, und geht durch *G* und *D*. Der untere Teil des Gaskühlers *D* wird durch eine Wasserschlange gekühlt; schließlich gelangt das Gas in einen direkten Kühler zur Abscheidung des Ammoniakwassers.

Man erhält als Destillat ein Kreosotöl vom *spez. Gew.* 1,114.

Die Temperaturverhältnisse bei dem Prozeß in der Apparatur sind folgende:

Temperatur der Kokereigase	560°–650°
Teer, den Vorwärmer verlassend	120°
Gas beim Verlassen der Schleuder	340°
Gas, den Waschturm verlassend	250°
Gas, den Kühler verlassend	280°
Durchschnittlicher Erweichungspunkt des Peches	379° F (179° C)

Ölausbeute etwa 72%.

C. Die Spaltungsprodukte.

I. Das Leichtöl. Das bei der ersten Spaltung des Teeres gewonnene Leichtöl bildet eine gelbliche bis braune, mitunter durch Spuren mitgerissenen Teeres etwas grünlich fluorescierende Flüssigkeit von 0,910–0,990 *spez. Gew.* Sie beginnt bei 80–90° zu sieden; bis 120° gehen 30–50%, bis 160° 50–80% über. Leichtöl aus Kokereiteer enthält gewöhnlich mehr hochsiedende Öle (über 200°) als solches aus Gaswerksteer, wie nebenstehende Tabelle (nach RISPLER, a. a. O., 546) zeigt.

Destillat	Leichtöl aus	
	Gasteer	Kokereiteer
bis 100°	10%	6%
„ 135°	47%	29%
„ 165°	69%	42%
„ 195°	85%	58%

An nutzbaren Handelsprodukten enthält das Leichtöl etwa 60–65% Benzole, 12–15% Naphthalin, 8–10% Phenole, 1–3% Pyridinbasen. Der Rest besteht aus Vorlaufkörpern — ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, Schwefelkohlenstoff, Thiophenen — und neutralen Ölen.

Von den Benzolen sind etwa 75–80% eigentliches Benzol, 10–15% Toluol, je 3–5% Xylole und höhere Homologe. Zur Gewinnung dieser Produkte wird das vom Ammoniakwasser getrennte Leichtöl zunächst noch einmal umdestilliert, u. zw. unter Anwendung von Kolonnenapparaten. Die Destillation geschieht jetzt gewöhnlich in liegenden Blasen (s. z. B. Bd. **III**, 613, Abb. 187 *b*) von 10—40 m^3 und mehr Fassungsraum, die mit indirektem und direktem Dampf sowie mit Vakuumeinrichtung für die höher siedenden Anteile versehen sind. Die Kolonnen haben einen Durchmesser von 800–1500 *mm* und 20–40 Glockenböden oder enthalten RASCHIG-Ringe (Bd. **V**, 439, Abb. 237). Häufig sind diese Kolonnen aus gußeisernen Ringen zusammengesetzt und dann in Rücksicht auf ihr hohes Gewicht seitlich von der Blase auf besonderem Sockel aufgebaut, wobei ihre Verbindung mit dem Destillationsstutzen der Blase durch einen weiten Krümmer hergestellt wird. Von einem rohen Umdestillieren des Leichtöls in einfachen Teerblasen über freiem Feuer, wie dies früher üblich war, ist man jetzt allgemein abgekommen. Vielmehr sucht man die Anzahl der Operationen, die ja immer mit Arbeitsaufwand und Verlusten verbunden sind, möglichst zu beschränken und jede sofort in möglichster technischer Vollkommenheit durchzuführen. Man schneidet deshalb bei der Destillation des Leichtöls sofort die gewünschten Endprodukte heraus, nämlich in der Regel ein sog. 90er Rohbenzol, dann Rohtoluol, Lösungsbenzol I und II, die auch als

Rohbenzol I—IV bezeichnet werden. (Für „Lösungsbenzol" sagte man früher „Solventnaphtha".) Der Blasenrückstand wandert zum Mittelöl, oder man trennt vorher noch das „Carbolöl" ab — bis zu starkem Auftreten von Naphthalin im Destillat — und führt dieses sowie den das Naphthalin enthaltenden Rückstand den betreffenden Fraktionen des Mittelöls zu.

Die Teerdestillationen verarbeiten zugleich mit ihren eigenen, aus Teer gewonnenen Leichtölen die in großen Mengen von den Kokereien (s. Bd. **VI**, 701) und neuerdings auch von größeren Gaswerken gewonnenen Leichtöle, die durch Auswaschen der von Teer und Ammoniak befreiten Gase mittels Benzolwaschöls (*Kp* 200—300°) erhalten werden und eine bei weitem ergiebigere Quelle für die Benzole darstellen als der Teer[1]. Größere Kokereianlagen destillieren und reinigen ihre aus den Gasen gewonnenen Rohbenzole meist im eigenen Betrieb, doch wandern immerhin beträchtliche Mengen davon in die Teerproduktenfabriken zwecks Aufarbeitung auf Handelsbenzole (vgl. auch Benzol, Bd. **II**, 262; Kokerei; Bd. **VI**, 701).

Man destilliert gewöhnlich ab: 90er Rohbenzol bis 105°, Rohtoluol bis 120°, Lösungsbenzol I bis 160° und Lösungsbenzol II bis 175—180°. Die Rohbenzole wandern nunmehr in die chemische Reinigung. Diese beschränkt sich bei den ersten beiden Fraktionen, mitunter auch bei der dritten, auf eine intensive Durchmischung mit *konz.* Schwefelsäure (Monohydrat), die die Entfernung aller kondensierbaren und ungesättigten Körper, wie Hexen und seiner Homologen, Cyclopentadien, Di- und Tetrahydrobenzole und möglichst auch des Thiophens, bezweckt. Im Lösungsbenzol II, zum Teil auch schon im Lösungsbenzol I, finden sich Phenole und Basen (Pyridin), die vorher durch eine Wäsche mit Natronlauge (vom *spez. Gew.* 1,1) und verdünnter Schwefelsäure (*spez. Gew.* 1,33) entfernt und gewonnen werden, wie dies der Hauptmenge nach auch beim Mittelöl (Carbolöl) geschieht (s. u.).

Die Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure findet in gußeisernen, aus zylindrischem Oberteil und konischem Unterteil bestehenden, mit gutem Rührwerk versehenen Wäschern statt (s. Bd. **IV**, 565, Abb. 313). Der Inhalt dieser Wäscher beträgt 10 m^3 und darüber; das Rührwerk ist meist eine einfache Schiffsschraube stehender Anordnung, deren Tourenzahl 150—200 pro 1′ beträgt; die Flügel sind am besten aus säurefester Bronze hergestellt oder verbleit. Der Bodenhahn besteht gewöhnlich aus eisenarmiertem Steinzeug mit eingeschliffenem Küken. Bewährt haben sich auch der sog. „Turbinenmischer" der DRAISWERKE, G. M. B. H., Mannheim-Waldhof, und andere ähnliche Konstruktionen (s. Mischen, Bd. **VII**, 623). Die Abfallsäure wird durch eine mit Bleiblech ausgeschlagene Holzrinne nach außerhalb des Arbeitsraums befindlichen Behältern abgeleitet. Vorteilhaft sind auch mit Ton oder Porzellan gefütterte gußeiserne Rohre.

Bei Rohbenzol und Rohtoluol verfährt man im allgemeinen so, daß man den mit dem betreffenden Produkt beschickten Wäscher zunächst eine kurze Zeit „abstehen" läßt und das sich absetzende Wasser unten sorgfältig abzieht; dann wäscht man mit etwa 2% einer bereits einmal gebrauchten schwächeren Säure vor, läßt absitzen, zieht die Säure ab und wäscht nun mehrere Male mit je 2—3% *konz.* frischer Säure, bis die Laboratoriumsprobe ein befriedigendes Resultat ergibt. Das Rühren dauert jedesmal 10—15′, das Absitzen ebensolange. Man darf mit dem Abziehen der Abfallsäure nicht zu lange zögern, weil sie sonst dick wird und den Abzugshahn verstopft. Die Flüssigkeit wird dann in einen zweiten, zweckmäßig verbleiten oder mit säurefesten Steinplatten ausgekleideten Wäscher übergeführt, in welchem sie zuerst mit wenig ($^1/_2$—1%), dann mit größeren Mengen Wasser

[1] Stammen doch 92—95% allen in Deutschland, Österreich, Belgien und in den Vereinigten Staaten von Amerika gewonnenen Benzols aus dem Gase.

entsäuert und schließlich mit etwas verdünnter Natronlauge völlig neutral gewaschen wird. Diese Überführung in ein zweites Gefäß ist nicht unbedingt erforderlich. Die Reaktion prüft man durch Ausschütteln einer Probe des filtrierten Öles mit Wasser, dem etwas Phenolphthaleinlösung und eine Spur Alkali bis zur schwachen Rotfärbung zugesetzt wurden. Solange dieses Wasser beim Schütteln mit dem zu prüfenden Benzol noch entfärbt wird, ist noch Säure vorhanden.

Bei den höheren Fraktionen des Leichtöls, den Lösungsbenzolen, beginnt man den Reinigungsprozeß mit der Entziehung der sauren Öle, d. h. der Carbolsäure und Kresole u. s. w., durch Waschen mit verdünnter Natronlauge, entzieht darauf mittels einer verdünnten Schwefelsäure den Ölen die Basen, d. h. Pyridine u. s. w., und läßt dann die Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure folgen. Auch hierbei wird man sich eines mit säurefester Auskleidung versehenen Wäschers bedienen, da Eisen, besonders Gußeisen und die verschiedenen säurebeständigen Eisensorten, wohl gegen *konz.* Schwefelsäure, nicht aber — oder doch nur in geringerem Grade — gegen verdünnte Schwefelsäure widerstandsfähig sind. Auf die Gewinnung dieser Basen und Phenole wird beim Mittelöl noch eingegangen.

Der Verbrauch an *konz.* Säure beträgt bei den beiden ersten Fraktionen — Benzol und Toluol — etwa 3—6%; ungefähr ebenso groß ist hierbei auch der Waschverlust. Bei den Lösungsbenzolen jedoch, insbesondere bei Lösungsbenzol II, welches große Mengen verharzbarer Körper enthält, steigt der Waschverlust bedeutend höher.

Diese verharzbaren Körper, welche früher nur ein Abfallprodukt der Benzolreinigung bildeten, haben besonders seit den Kriegsjahren eine große industrielle Bedeutung erlangt, insbesondere als Ersatz für gewisse zur Lackfabrikation gebrauchte ausländische Harze. Es sind dies die Cumaron- und Indenkörper, die in der von etwa 160—180° übergehenden Leichtölfraktion bis zu etwa 40% enthalten sind und sich bei der Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure zu mehr oder weniger festen, in den Neutralölen gelöst bleibenden Harzen polymerisieren, aus denen sie dann durch Abdestillieren gewonnen werden. Sie bilden unter dem Sammelnamen Cumaronharz gegenwärtig ein wichtiges Handelsprodukt. Zu den im Bd. **III**, 464, darüber gemachten ausführlichen Angaben sei hinzugefügt, daß es jetzt auch gelungen ist, sog. überhelle Arten herzustellen, die sich durch Hellfarbigkeit, Glasklarheit und Härte auszeichnen.

Im Jahre 1931 bewegte sich der Preis zwischen 32 M. für die beste und 5 M. für die billigste Cumaronharzsorte, u. zw. für 100 *kg*, ausschließlich Verpackung, ab Werk. Die Gesamterzeugung von Cumaronharz in Deutschland dürfte z. Z. etwa 10 000 *t* jährlich betragen.

Die bei der Benzolreinigung sich ergebende Abfallschwefelsäure wird mit Wasser verdünnt, wodurch sich die darin gelösten Säureharze nach oben abscheiden und als schwarze, halbfeste oder zähe Massen abgeschöpft werden können. Die so erhaltene verdünnte Abfallsäure kann für die Absorption des Ammoniaks aus dem Gaswasser, zur Gewinnung der Pyridinbasen aus basenhaltigen Teerölen oder als Zusatz zur Schwefelsäure in den Sulfatfabriken Verwendung finden. Das abgeschöpfte Säureharz ist in Teerölen wenig löslich und nur schwer zu neutralisieren; es hat daher trotz verschiedener Patente bisher noch keine lohnende Verwendung gefunden (vgl. *D. R. P.* 289 162 und 289 524, 291 775).

Nimmt[1] man eine gemeinsame Wäsche der einzelnen Benzolfraktionen vor, wie dies meistens auf Kokereien üblich ist, so kann man bei dem gewöhnlichen Waschverfahren mit *konz.* Schwefelsäure durchschnittlich mit einem Verlust von 15 bis 20% rechnen, wenn 8 bis 10% Waschsäure angewandt wird. Es war also ein großes Interesse vorhanden, Wege zu finden, die diese Verluste vermieden. In der letzten Zeit sind nun zwei Verfahren in die Praxis eingeführt worden, die diesen Wünschen gerecht worden sind: das UFER-Verfahren und das INSTILL-Verfahren.

[1] Bearbeitet von F. ROSENDAHL.

Das UFER-Verfahren (*E. P.* 251 117; *F. P.* 671 369; *D. R. P.* 489 713) gestaltet sich wie folgt: Das Benzol wird mit einer Schwefelsäure von nur 62,5° *Bé* gewaschen, indem man die Säure unter starkem Rühren langsam zulaufen läßt. Nach einiger Zeit und kräftigem Rühren (die Temperatur des Benzols soll dabei auf 45 bis 50° steigen) wird das gleiche Volumen Wasser wie Schwefelsäure zugegeben und so die polymerisierende Wirkung der Schwefelsäure unterbrochen. Die durch Anlagerung von Schwefelsäure an Äthylene entstandene Alkylschwefelsäure wird verseift, und die entstehenden Alkohole treten in das Benzol über. Die erhaltene verdünnte Schwefelsäure von 34 bis 39° *Bé* ist vollkommen harzfrei und kann ohne weiteres zur Gewinnung von Ammoniumsulfat mitverwendet werden. Das gewonnene Benzol entspricht den Typvorschriften des BENZOLVERBANDES. Der Waschverlust beträgt 5 bis 6%. Die Schwefelsäure wird bis zu 90% zurückgewonnen (s. auch ROSENDAHL, *Petroleum* **27**, 937 [1931]). Das INSTILL-Verfahren (HATSWELL, Gas World **88**, Coking Sekt. S. 11 [1928]; *E. P.* 269 242, 273 883) besteht darin, daß das Benzol mit einem Medium behandelt wird. Das „Medium" erhält man durch Vermischen von fein verteiltem Eisensulfat mit einem stark absorbierenden Ton. Das Benzol wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure (*spez. Gew.* 1,2) gewaschen, um alle Pyridinbasen zu entfernen, die sich leicht mit dem „Medium" umsetzen und es so unwirksam machen können. Dann wird das Benzol, das auf 55° vorgewärmt wurde, mit 4 bis 5% des Mediums während 1 bis $1^1/_2{}^h$ verrührt. Das Medium wird nach dieser Zeit abfiltriert und auf die Halde geworfen, da es nicht mehr zu gebrauchen ist. Das behandelte Benzol wird dann wie üblich mit Alkali gewaschen und rektifiziert. Außer einer hohen Ausbeute von 98% an gereinigten Benzolen hat das Verfahren auch noch den Vorteil, daß keine Abfallsäure zu verarbeiten ist. Allerdings hat das INSTILL-Verfahren den Nachteil, daß es die Schwefelverbindungen, wie Thiophen, in keiner Weise entfernt; sie müssen daher in einem besonderen Arbeitsgang entfernt werden (Gas World **94**, Coking Sect. S. 26 [1931].)

Im Zusammenhang mit diesen beiden Verfahren sei auch noch an die Hydrierung erinnert, die schon im Bd. **II**, 264, kurz erwähnt wurde. Nach ausgedehnten großtechnischen Versuchen scheint es nicht ausgeschlossen, daß sich die Hydrierung eines Tages vollkommen durchsetzt und allein angewandt wird. Siehe auch ROSENDAHL, *Petroleum* **28**, 12 [1932].

Die hier angeführten Verfahren haben sich in der Praxis gut eingeführt. Nachstehende Vorschläge wollen entweder die Schwefelsäurewäsche beeinflussen oder benutzen ganz andere Wege.

So schlägt KATTWINKEL (*Brennstoff-Chem.* 5, 5 [1924]) vor, der Schwefelsäure Borsäure zuzusetzen, um dadurch die Aktivität der Säure zu mildern. PETROFF (*D. R. P.* 428 812) oxydiert zunächst mit dem Luftsauerstoff und behandelt dann noch mit 75- bis 78%iger Schwefelsäure mit oder ohne Anwendung von Wärme und Luft. DEMANT (*D. R. P.* 179 610) veranlaßt eine katalytische Polymerisation der ungesättigten Verbindungen, indem er das Rohbenzol während 5 bis 6h bei 65 bis 70° mit Schwefelsäure von 46° *Bé* behandelt. Die DEUTSCHE ERDÖL A. G. (*D. R. P.* 352 917) verwendet an Stelle der Schwefelsäure Paraffinmonocarbonsäuren, wie Essigsäure oder deren Chlorderivate. MELAMID und GROETZINGER (*D. R. P.* 264 811) behandeln Teeröle in der Kälte mit Phosphorsäure, während HOFMANN und STEGEMANN (*E. P.* 292 933, 313 067) Fluorwasserstoffsäure mit Borfluoridzusatz an Stelle von Schwefelsäure gebrauchen. JAEGER (*A. P.* 1 674 472, 1 729 543) unterwirft das Rohbenzol der Einwirkung von Chlor oder chlorabspaltenden Verbindungen, um die Verunreinigungen in leicht gewinnbare Verbindungen überzuführen. Ein ähnliches Verfahren hat RABEK (*Brennstoff-Chem.* **11**, 189 [1930]) angegeben. Chlorwasserstoff, gelöst in Äthyl- oder Methylalkohol (*E. P.* 298 484, 301 420), oder Chlorwasserstoff und absorbierendes Material (*A. P.* 1 535 654) hat keinen Erfolg zu verzeichnen. Ferner seien noch erwähnt die *E. P.* 183 527, 290 840, 193 599; *D. R. P.* 442 597, 392 090, 394 217; *F. P.* 610 498/99, 601 172.

Kurz erwähnt seien auch noch die Oxydationsverfahren. DUNKEL (*Brennstoff-Chem.* 5, 145, 265 [1924]) erhitzt Benzol mit Luft im Autoklaven auf 150°. SIEMENS & HALSKE (*E. P.* 263 186) behandeln Rohbenzol mit Ozon in Gegenwart von Silicagel, das mit einer basischen Substanz vermischt ist, um die sich bildenden hochexplosiblen Ozonide im statu nascendi wegzufangen. BRUZAG (*F. P.* 648 618) schlägt vor, die Ozonierung mit schwach ozonierter Luft (8–10 *g* Ozon im m^3) vorzunehmen. MICHOT-DUPONT (*F. P.* 553 338, 32762) setzen der Schwefelsäure Verbindungen, wie z. B. Persalze, zu, die Sauerstoff zu entwickeln vermögen.

Als Beispiel für ein reines Polymerisationsverfahren sei kurz auf das der SILICA-GEL CORP. eingegangen (*E. P.* 311 285; FULRAEDER, *Ind. engin. Chem.* **21**, 691 [1929]; GODDES, Gas World **91**, Coking Sect., S. 9 [1931]). Das Rohöl wird zunächst einer Vorbehandlung bei 40° mit 0,1 % Schwefelsäure zur Trocknung und mit weiteren 0,2 % zur Einleitung der Polymerisation unterworfen, passiert dann erhitzte und gekühlte Koksfilter und tritt — auf 150° erhitzt — in den Silicagelbehälter ein. Mittels eines Entlastungsventils wird es durch Wärmeaustauscher und Kühler weitergeführt, einer Behandlung mit Alkali unterworfen und dann rektifiziert. Die Wirkung des Silicagels beruht darauf, daß die Diolefine des Benzols polymerisiert werden, die dann bei der Rektifikation zurückbleiben, während die Olefine fast vollständig im gereinigten Produkt enthalten sind. Die Ausbeute an gereinigtem Benzol beträgt 98 %. Das Verbleiben der Olefine im Benzol hat auch den Vorteil, daß dadurch die Antiklopfeigenschaften des Benzols wesentlich gehoben werden.

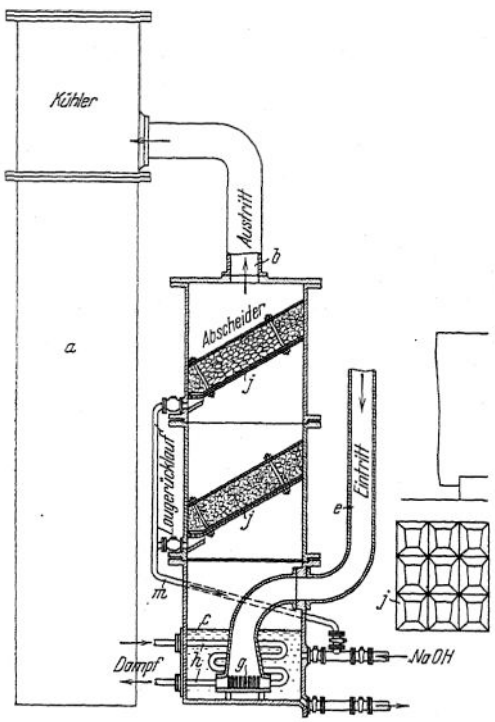


Abb. 303. Waschapparat der IBUK, Ingenieurbüro für Bergwerks- und Kokereibetrieb, Essen.

Durch die oben angegebenen Verluste bei der Schwefelsäurewäsche nach dem „alten" Verfahren waren nicht nur Stimmen laut geworden, um die Schwefelsäurewäsche zu ändern, sondern auch Bestrebungen in Gang gekommen, die darauf hinzielten, den Schwefelsäuretest zu ändern, um dadurch nicht so scharf waschen zu müssen, und um auch hierdurch schon die Ausbeute an Benzol zu heben. Natürlich mußte an Stelle des Schwefelsäuretestes etwas anderes gesetzt werden, damit nicht der Willkür Tür und Tor geöffnet würde. Nach langen Versuchen ist man dazu übergegangen, den sog. Harzbildnergehalt des Benzols zu bestimmen. Dieser „HBT" soll die am Motor durch die ungesättigten Verbindungen eintretenden Verschmierungen der Zündkerzen bestimmen, um durch möglichst weitgehende Herabdrückung des Gehaltes an derartigen ungesättigten Verbindungen im Motorenbenzol ein Verschmieren der Ventile zu vermeiden. Die Bestimmung dieses „HBT" wird wie folgt vorgenommen:

Das zur Untersuchung gelangende Benzol wird durch ein Faltenfilter filtriert, wobei die ersten 10 cm^3 des Filtrats verworfen werden. 100 cm^3 des Filtrates gibt man in einen Rundkolben und leitet einen langsamen Sauerstoffstrom hindurch, wobei die Geschwindigkeit des Sauerstoffs nicht mehr als 35 cm^3 in der Minute betragen soll. Das Benzol wird zum Sieden gebracht und 3 h unter dem Einleiten von Sauerstoff leicht am Sieden unter Rückfluß gehalten. Danach destilliert man nach Entfernung des Kühlers etwa 80 % des Benzols ab. Der Rest wird in eine Glasschale gefüllt und der Kolben mit einer Lösung, bestehend aus 50 % reinem Methylalkohol und 50 % reinem Benzol, nachgespült. Man dampft auf lebhaft siedendem Wasserbade ein, trocknet die Schale bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 100—105° und wägt die gebildeten Harze. Bei Durchführung dieses Testes dürfen 100 cm^3 Benzol nicht mehr als 10 mg Harze bilden. Beim Erhitzen des Benzols unter Einleiten von Sauerstoff ist es ratsam, die Apparatur mit einem Blechmantel od. dgl. zu umgeben, da sich leicht explosible Peroxyde bilden können, die dann die Gesundheit oder die Augen des Laboranten gefährden können.

Wenn eine Benzolwäsche nicht ordnungsgemäß betrieben wurde, so kann es leicht vorkommen, daß bedeutende Mengen sog. a-Schwefels noch im Benzol enthalten sind. Auch durch Reduktion der Waschsäure zu SO_2 können derartige Schwefelmengen in das Benzol übertreten. Da dieser a-Schwefel einen stark korrodierenden Charakter hat, muß er unbedingt aus dem Benzol entfernt werden. Dies geschieht,

indem das Benzol bei der Rektifikation nach der Wäsche durch Natronlauge destilliert wird. Das INGENIEURBÜRO IBUK, Essen (IBUK, *F. P.* 706 985), hat hierzu einen einfachen Apparat entworfen, der in der Abb. 303 wiedergegeben ist.

Die von der Rektifikationsblase kommenden Benzoldämpfe treten durch das Rohr *e* in den Apparat ein, der mit Natronlauge bis *c* gefüllt ist. Die Dampfschlangen *h* sorgen dafür, daß die Natronlauge auf einer Temperatur von 80–100° gehalten wird, damit sich nicht zu viel Benzol im Apparat kondensiert. Die gereinigten Benzoldämpfe steigen nach oben und stoßen gegen die Abscheider *j*, wo etwa mitgerissene Natronlauge abgeschieden wird, die durch den Laugenrücklauf *m* wieder zur Waschlauge zurückfließt. Die weiter steigenden Benzoldämpfe gelangen dann durch das Austrittsrohr *b* in den Kühler *a*, um hier kondensiert zu werden. Die Erneuerung der Natronlauge wird periodenweise vorgenommen und der Apparat in solchen Ausmaßen angefertigt, daß jeweils eine Füllung mit Natronlauge für eine zweimalige Entleerung der Benzolblase reicht. Neben der Dampfschlange wird auch noch eine kleine Brause für direkten Dampf angebracht, damit die schweren Benzole am Ende der Destillation mit direktem Dampf abgetrieben werden können.

Dies destillieren durch Lauge hat auch zugleich noch den Vorteil, daß ein großer Teil Harzbildner dadurch entfernt wird.

Vorgeschlagen wurde ferner zur Entfernung des a-Schwefels: Behandeln des Motorenbenzols mit einer Mischung von Ferrohydroxyd und aktiver Kohle (GELSENKIRCHENER BERGWERKS A. G., *D.R.P.* 402 488 [1923]) oder mit Metallen, wie *Hg* (BENZOL-VERBAND, Bochum, *D.R.P.* 436 944 [1926]).

Nach WOOD, CHEELY und TRUSTY (*Ind. engin. Chem.* **18**, 169 [1926]) können Thiophen, Schwefelkohlenstoff und freier Schwefel aus Benzolen durch Behandlung mit Silicagel, Fullererde oder Aluminiumhydroxyd nicht entfernt werden. Die *I. G.* (*E. P.* 315 439 [1928]) nimmt die Entfernung der Schwefelverunreinigungen durch Hydrierung bei 200–300° unter Verwendung von Metallsulfiden als Katalysatoren vor. Die organischen Schwefelverbindungen werden zu Schwefelwasserstoff reduziert, der mit Alkali leicht entfernt werden kann.

Zur Bestimmung des a-Schwefels im Benzol dient folgende Vorschrift: 300 cm^3 Benzol werden 1 h über Calciumchlorid getrocknet und dann vom Calciumchlorid abfiltriert. 250 cm^3 des Filtrates werden in einen 500-cm^3-ERLENMEYER-Kolben eingefüllt, der mit einer Perlkolonne versehen ist. Mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde werden 200 cm^3 abdestilliert. Zu den restlichen 50 cm^3 werden aus einem Tropftrichter durch die Perlkolonne 50 cm^3 einer reinen Natronlauge vom *spez. Gew.* 1,04 gegeben, worauf der Rest abdestilliert wird. Zu dem Rückstand werden 20 cm^3 einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung (schwefelfrei!) gegeben und nochmals 15′ gekocht. Dann wird die Flüssigkeit unter Filtrieren in ein Becherglas übergespült und mit 50 cm^3 einer $^n/_2$-HCl versetzt und zum Sieden erhitzt. Nun gibt man 1 cm^3 einer $^n/_2$-$BaCl_2$-Lösung zu. Das sich abscheidende Bariumsulfat wird auf dem bekannten Wege isoliert. Der Gehalt an a-Schwefel ergibt sich aus der Formel: mg a-Schwefel $= mg BaSO_4 \times 0{,}0548$.

Literatur: W. H. HOFFERT und G. CLAXTON, Motorbenzole, its Production and Use. London 1931.

Eine einfache qualitative Prüfung eines Motorenbenzols auf aktiven Schwefel besteht darin, daß man 10 cm^3 Benzol in einem Reagensglas mit aufgesetztem Rückflußkühler mit einem Kupferstreifen aus Elektrolytkupfer von 5 *cm* Länge und 1 *cm* Breite 1 h lang im Wasserbade auf 50° erwärmt. Der Kupferstreifen darf dann nicht schwarz verfärbt oder gar abblätternd korrodiert sein, sondern nur leichte Anlauffarben zeigen. Bei negativem Ausfall dieser Probe kann damit gerechnet werden, daß eine Korrosion auch in der Praxis nicht eintritt.

Auf die chemische Reinigung der Benzole folgt eine nochmalige Destillation bzw. Rektifikation. Das hauptsächlichste Erzeugnis der Benzolfabriken ist das Motorenbenzol, von dem bis 100° mindestens 65%, höchstens 75%, bis 135° mindestens 90%, bis 145° mindestens 95% überdestillieren müssen. Ferner stellt man ein „gereinigtes 90er Handelsbenzol" her, von dem bis 100° mindestens 90% und höchstens 93% übergehen. Ferner wird gewonnen „Farbenbenzol" mit den gleichen *Kp* und besonders guter Schwefelsäurereaktion; ferner ein von 100–120° siedendes Handelstoluol und ein innerhalb 0,6° zu 90% und innerhalb 0,8° zu 95% siedendes Reintoluol. Reinbenzol, für welches die gleichen Siedegrenzen gelten, wird nur in geringem Umfange in den Kokereien und Teerdestillationen hergestellt; man überläßt dies den Farbenfabriken, die das ihnen gelieferte Farbenbenzol nach Bedarf weiter fraktionieren. Im übrigen sei auf den Artikel „Benzol" im Bd. **II**, 260, verwiesen, wo auch die Eigenschaften und die Prüfungsmethoden der Handelsbenzole eingehend beschrieben sind. Aus den höher siedenden Fraktionen des Leichtöls bzw. aus dem Vorlauf des Schwerbenzols gewinnt man noch das gereinigte Lösungsbenzol I, das von 120–160° zu 90% siedet, und das gereinigte Lösungsbenzol II, das von 135–180° zu 90% siedet. Für Auto-

mobilzwecke stellt man auch Gemische von Benzol mit Toluol und diesen Lösungsbenzolen her, die bis etwa 10° unter Null kältebeständig sind, während Benzol allein schon bei etwa + 5° auskrystallisieren beginnt, was früher häufig zu Störungen während kalter Wintertage Veranlassung gab. Neuerdings wird für Flugzwecke ein Benzol hergestellt, das bei −20° noch keine flockigen Ausscheidungen gibt.

Die Verarbeitung der aus den höheren Homologen gewonnenen Phenollauge und Basensäure soll beim Mittelöl behandelt werden.

Nach einer Auskunft des BENZOL-VERBANDES, G. M. B. H., Bochum, kann man für Deutschland mit einer Gesamterzeugung von Benzol in den handelsüblichen Sorten von rund 340 000 *t* im Jahre 1930 rechnen. Hierin sind schätzungsweise 20 400 *t* Benzolhomologe für technische Zwecke und 3400 *t* Benzolvorlauf und Schwerbenzol enthalten.

Untersuchung des Leichtöls. A. SPILKER (Steinkohlenteer, revid. Abdruck des Aufsatzes von KRÄMER und SPILKER in MUSPRATTS Chemie, 4. Aufl., **1912**, S. 46) gibt folgende Vorschriften zur Bestimmung des Ausbringens an gereinigten Produkten aus dem Rohbenzol der Kokereien wie aus dem Leichtöl der Teerdestillationen, die sich in der Praxis gut bewährt haben.

1. Bromtitrationsmethode. 2 *kg* der durch Schütteln gut durchgemischten Probe werden in einer tarierten, geschlossenen Kupferblase von 2½−3 *l* Fassungsraum der Destillation mit einer 20 *cm* langen Perlenkolonne unterworfen, bis das Thermometer im oberen Teil der Kolonne 175° zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8−10 cm^3 in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird zurückgewogen und ist als schweres Teeröl zu betrachten. Das Destillat wird, nachdem etwa mitübergegangenes Wasser entfernt ist, einer erneuten Destillation in gleicher Weise wie vorher unterworfen. Hierbei ist jedoch der Barometerstand zu berücksichtigen, u. zw. am einfachsten dadurch, daß ein unmittelbar vor der Ausführung der Destillation auf Wasserdampf eingestelltes Thermometer mit verstellbarer Skala verwendet wird. Bei dieser zweiten Destillation werden 3 Fraktionen in tarierten Glasflaschen abgenommen: Fraktion I bis 105°: Rohbenzol I, Fraktion II bis 115°: Rohtoluol, Fraktion III bis 150°: Lösungsbenzol roh. Der Rückstand wird gewogen und dem Rückstand der ersten Destillation hinzugezählt. In jeder der 3 Fraktionen wird der Waschverlust nach folgender Methode bestimmt und in Abzug gebracht: 5 cm^3 der Fraktion werden mittels der Pipette in ein Glasstöpselglas von etwa 150 cm^3 Inhalt gebracht, in dem sich schon 10 cm^3 Schwefelsäure von 20% befinden. Aus einer Bürette wird möglichst schnell soviel $^n/_2$-Kaliumbromat-Kaliumbromid-Lösung (49,5835 *g* Kaliumbromid und 13,9165 *g* Kaliumbromat in 1 *l*) zugesetzt, bis das freiwerdende Brom nicht mehr von dem Benzol entfärbt wird und nach 5′ langem Schütteln und 10′ langem Stehen das letztere noch eben eine rotbraune Farbe behält. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man noch genauer daran, daß ein nach der vorgeschriebenen Zeit herausgenommener Tropfen des Benzols, mit einem Glasstab auf frisch bereitetes, feuchtes Jodzinkstärkepapier gebracht, sofort einen dunkelkornblumenblauen Fleck gibt. Um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen, wird zweckmäßig eine Vorprobe gemacht, wodurch das erforderliche Quantum Bromlösung annähernd ermittelt wird. Aus den beiden folgenden genauen Bestimmungen wird das Mittel genommen und daraus der Waschverlust ermittelt. Je 1 cm^3 der Bromlösung, der für 5 cm^3 der Benzole verbraucht wird, entspricht bei normalen Benzolen einem Waschverlust von 1,0 *Gew.-%*.

2. Waschmethode. 2 *kg* der durch Schütteln gut gemischten Probe werden in einer tarierten, geschlossenen Kupferblase von 2½−3 *l* Fassungsraum der Destillation mit einer 20 *cm* langen Perlkolonne unterworfen, bis das Thermometer in dem oberen Teil der Kolonne 175° zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8−10 cm^3 in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird zurückgewogen und ist als schweres Teeröl anzusehen.

Das Destillat wird, nachdem etwa mitübergegangenes Wasser entfernt ist, einer Wäsche in folgender Weise unterzogen: In einem Scheidetrichter von etwa 2½ *l* Fassungsraum wird das obige Destillat nacheinander 2mal mit je etwa 10 *Vol.%* Natronlauge vom *spez. Gew.* 1,1, darauf mit 10 *Vol.-%* Schwefelsäure vom *spez. Gew.* 1,33 je 5′ lang kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen werden die wässerigen Flüssigkeiten jedesmal vollständig entfernt. Die so von sauren und basischen Verunreinigungen befreite Fraktion wird 2mal mit je 3 *Vol.-%* Schwefelsäuremonohydrat jedesmal 15′ lang sehr kräftig geschüttelt und nach 15′ langem Absitzen durch sorgfältiges Abziehen von der Säure befreit. (Die Säure ist jedesmal in 3 annähernd gleichen Portionen in kurzen Abständen nacheinander zuzusetzen.) Zum Schluß wird nacheinander mit 1% Wasser und mit Natronlauge bis zur neutralen Reaktion, wie oben, nachgewaschen. Von den letzten Resten wässeriger Flüssigkeit wird das Rohbenzol durch Abgießen in eine Kupferblase von etwa 2 *l* Fassungsraum befreit und aus dieser in gleicher Weise wie bei der ersten Destillation abdestilliert, wobei der Barometerstand in gleicher Weise wie oben zu berücksichtigen ist. Bei dieser zweiten Destillation werden die Fraktionen ebenfalls in tarierten Glasflaschen, wie folgt, abgenommen: Fraktion I bis 105°: 90er Handelsbenzol, Fraktion II bis 115°: gereinigtes Toluol, Fraktion III bis 150°: Lösungsbenzol. Die Gewichte der vom Wasser befreiten Fraktionen entsprechen dem Gehalt der angewendeten 2 *kg* des Rohmaterials an den 3 Handelsprodukten. Die erhaltenen 3 Fraktionen sind schließlich noch auf ihre Reaktion gegen Schwefelsäure und Brom und ihre Übereinstimmung mit den Handelstypen in dieser Beziehung zu prüfen. Sollte die Reaktion ungenügend sein, so ist eine erneute Untersuchung unter Anwendung eines solchen Mehrquantums an Schwefelsäure vorzunehmen, daß die Reaktion der Fraktionen den Anforderungen des Handels entspricht. Infolge der guten Erfahrungen mit verdünnter Säure (62° *Bé*) bei der Benzolwäsche nach UFER (s. o.) wird jetzt die Waschprobe auch mit dieser Säure ausgeführt.

Wegen der Untersuchung des Leichtöls auf Phenole und Basen wird auf die im Abschnitt „Mittelöl" angegebenen Untersuchungsmethoden für Carbolöl verwiesen. Wegen der Untersuchungsmethoden für die gereinigten Handelsbenzole s. Benzol, Bd. **II**, 264.

II. Das Mittelöl. Die bei der ersten, rohen Spaltung des Teeres entfallende zweite Fraktion, das sog. Mittelöl, dem bei der Weiterverarbeitung auch der Blasenrückstand der ersten Fraktion, des Leichtöls, zugesetzt wird, enthält noch beträchtliche Mengen von Leichtölbestandteilen, Benzol und seinen Homologen, und andererseits auch schwere, in die dritte Fraktion gehörige Öle, Homologe des Naphthalins und der Phenole, die die Abscheidung und Reindarstellung dieser wertvollen Produkte aus dem rohen Mittelöl erschweren. Aus diesem Grunde wird in größeren Teerdestillationen das Mittelöl einer fraktionierten Destillation unterworfen, u. zw. meist noch vor der Ausscheidung des Naphthalins. Die Siedegrenzen des Mittelöls der ersten Spaltung liegen gewöhnlich zwischen 165 und 265°, sein *spez. Gew.* etwas über 1,00. Es erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur durch auskrystallisierendes Naphthalin, von dem es bis zu 40% enthält, weshalb man es möglichst noch warm — mit etwa 40° — weiterverarbeitet. Im Mittelöl sind die Hauptmengen des im Rohteer vorkommenden Phenols und seiner Homologen, der Kresole und der Xylenole, u. zw. in Mengen von 20 bis 30%, enthalten. Es kommen auf 1 Tl. Phenol etwa $2-2^1/_2$ Tl. der Homologen. Ferner enthält das Mittelöl etwa 5% basische Körper, Pyridine und Chinoline. Die Chinoline sieden bei 235°—260°, während das Pyridin bei 115°, seine Homologen bei 129° bzw. bei 142—160° übergehen. Das Pyridin bildet mit den Phenolen eine lose Verbindung, die als solche bei 180—190° siedet und erst bei der Auswaschung der Phenole mit Natronlauge (s. u.) zerlegt wird, weshalb diese der Waschung mit verdünnter Säure zur Extraktion der Basen stets vorangehen muß. Schließlich enthält das Mittelöl — abgesehen von den Neutralölen — noch etwas Benzonitril, das nach dem *D. R. P.* 109 122 der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE (Berlin) daraus in Form von Benzoesäure gewonnen werden kann, die den Vorteil hat, völlig chlorfrei zu sein (s. Bd. **II**, 227).

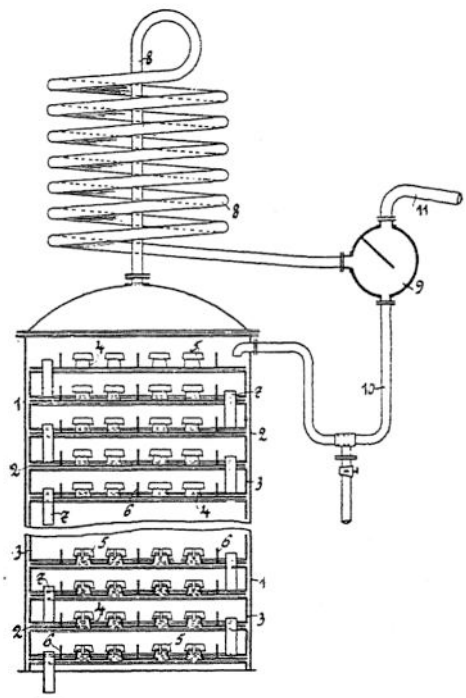


Abb. 304. Kolonne mit Rohrschlange und Rücklaufkugel.

1 Kolonnenteil aus Schmiedeeisen; 2 gußeiserne Platte; *3* Zwischenstück; *4* Stützen, die mit gezahnten Glocken *5* bedeckt sind; *6* Scheidewände zum Verteilen der auf den Platten kondensierten Flüssigkeit; *7* Überlaufrohr; *8* Rohrschlange; *9* Rücklaufkugel; *10* Rücklauf zur Kolonne; *11* zum Kühler.

Die für die Destillation des Mittelöls und des Schweröls wie auch für die weitere Destillation des rohen Naphthalins verwendete Apparatur vereinigt in sich die bei der ersten Teerspaltung verwendeten Freifeuerblasen mit den bei der Fraktionierung des Leichtöls gebräuchlichen Kolonnenaufsätzen, die aber wegen der hier geringeren Ansprüche an die Feinheit der Fraktionierung kleiner bemessen sein können.

Die bei den Leichtölen gebräuchlichen, mit Wasserkühlung versehenen Dephlegmatoren läßt man hier besser weg, um Naphthalinverstopfungen zu vermeiden. Man ersetzt sie höchstens durch eine einfache Luftschlange mit Rücklaufkugel nach Abb. 304 oder durch ein kurzes Rohrstück mit Rücklauf. Die fraktionierte Destillation des Mittelöls wird im Vakuum ausgeführt. Ein solches gestattet auch, in Verbindung mit einer von RISPLER angegebenen Umgangsleitung, im zweiten Teile der Destillation, nach Abtrennung des Carbolöls, die Kolonne ganz auszuschalten, das Feuer unter der Blase, deren Wände jetzt nicht mehr bis über die Feuerzüge von Flüssigkeit bedeckt sind, zu dämpfen oder ganz zu löschen und

die Destillation nur mit Hilfe hohen Vakuums zu beendigen. Es liegt auf der Hand, daß die Blase durch diesen Kunstgriff sehr geschont wird.

Bei dieser Destillation nimmt man im allgemeinen folgende Fraktionen ab: 1. Rohbenzol II, bis zu 165°, das in die betreffende Leichtölfraktion zurückwandert. 2. Carbolöl, bis zu 200°, das zusammen mit den aus Leichtöl und Schweröl (s. u.) erhaltenen analogen Fraktionen auf Naphthalin, Carbolsäure und Pyridinbasen verarbeitet wird. 3. Naphthalinöl, bis 220°, das die Hauptquelle für Naphthalin und Kresole bildet. 4. Rückstand, der zum Schweröl geht.

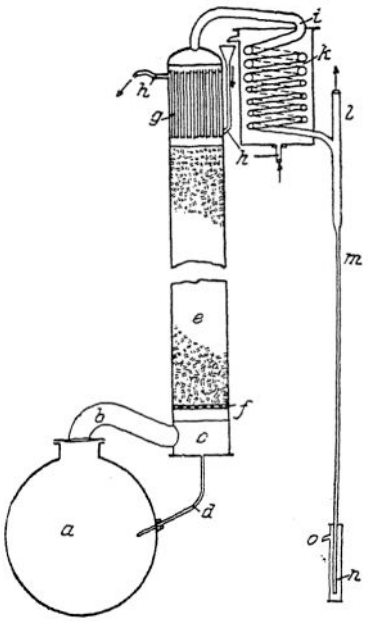


Abb. 305. Destillation im Vakuum mit freiem Auslauf nach RASCHIG. *a* Blase; *b* Helm; *c* Kolonnenuntersatz; *d* Rücklaufrohr; *e* Kolonne; *f* Siebboden; *g* Dephlegmator; *h* Kühlwasserstrom; *i* Kühlschlange; *k* Kühler; *l* Vakuumleitung; *m* Fallrohr; *n* Tauchtopf; *o* Auslauf des Destillats.

In der *Ztschr. angew. Chem.* **1915**, 409, beschreibt F. RASCHIG, Ludwigshafen, seine dort seit Jahrzehnten ausgeübte und durchgebildete Methode zur Fraktionierung von Ölgemischen, insbesondere zur Abtrennung einer hochprozentigen, von Leichtölen und Naphthalin scharf geschiedenen Carbolsäurefraktion. Sie beruht in der Hauptsache auf Anwendung von 12—14 *m* hohen, mit aufgesetztem Dephlegmator versehenen Kolonnen (s. Abb. 305), die mit den von ihm angegebenen Ringen aus Schwarzblech (s. Bd. **V**, 439, 74) in regelloser Lagerung gefüllt sind; ferner auf Anwendung eines hohen Vakuums durch freien Auslauf des Destillats in ein 12 *m* langes Abfallrohr, das unten siphonartig in einen Überlaufzylinder eintaucht. Das aus dem Kühler oben abfließende Wasser dient zugleich als Kühlmittel für den Dephlegmator; die Kolonne selbst ist sorgfältig isoliert, so daß eine Kondensation von Öldämpfen nicht in ihr, sondern nur im Dephlegmator stattfinden kann und das gesamte Kondensat so an der Waschwirkung in der Kolonne teilnehmen muß. Man hat es auf diese Weise auch in der Hand, die Menge des Rückflußkondensats genau zu bemessen. Steigt z. B. die Kühlwassertemperatur im Kühler um 8°, im Dephlegmator um 32°, so werden im ersteren 20%, im letzteren 80% des Gesamtkondensats niedergeschlagen. Durch das hohe Vakuum wird die Destillationstemperatur der Carbolöle um etwa 100° erniedrigt, so daß man nicht über freiem Feuer zu arbeiten braucht. Vielmehr genügt indirekte Heizung mit Dampf, die sich genau einstellen läßt.

Die Arbeitsweise beschreibt RASCHIG folgendermaßen: Blase *a* wird zu $^3/_4$ mit unauskrystallisiertem Mittelöl gefüllt und der Heizdampf angestellt. Nach etwa $^1/_2$ h stellt man Kühlwasser und Vakuum an und füllt *n* mit Teeröl oder Wasser. Das Vakuum steigt allmählich an und saugt die Flüssigkeit in *m* in die Höhe. Die Kolonne wird allmählich von unten nach oben warm, und nach etwa 1—$1^1/_2$ h beginnt die Destillation und geht nach Einstellung des Vakuums bei etwa 120° glatt von statten, obwohl immer noch Druckschwankungen vorkommen. Zuerst läuft phenolfreie Solventnaphtha (Lösungsbenzol II), dann Phenolöl, das bald auf einen Phenolgehalt von 30—40% steigt. Sinkt der Phenolgehalt auf 21—25%, und scheidet sich beim Abkühlen Naphthalin ab, so läßt man Luft einströmen und den Blasenrückstand in ein Kühlschiff ablaufen.

Man kann denselben Apparat auch für die Verarbeitung des Leichtöls verwenden. Die Fraktionierwirkung ist so scharf, daß man sich das gewöhnlich vorhergehende Auswaschen der Phenole mit Alkalilauge ersparen kann. Zuerst fließt (ohne Anwendung des Vakuums) Rohbenzol, u. zw. zu 90% bis 90° siedend, dann ein ebenfalls sehr eng siedendes Toluol, worauf die Destillation aufhört. Nunmehr wird das Vakuum angesetzt, worauf erst noch etwas Toluol, dann allmählich Xylol und die Lösungsbenzole überdestillieren. Das Vakuum wird nur allmählich angesetzt, indem man durch ein Lufttröhrchen, das immer mehr gedrosselt wird, Luft einläßt. Nach dem

Lösungsbenzol II erscheint plötzlich hochphenolhaltiges Carbolöl und zum Schluß Naphthalin, wie beim Mittelöl. Ebenso vorteilhaft kann der Apparat für die Zerlegung des Rohbenzols der Kokereien dienen. Man kann also den Phenolgehalt der Leichtöle, der sonst größtenteils verlorengeht, in Gestalt von Carbolöl nutzbar machen.

Die Abscheidung und Reindarstellung des Naphthalins.

Das rohe oder umdestillierte Mittelöl (oder seine beiden Fraktionen) wird in noch warmem, also flüssigem Zustande in Kühlkästen übergeführt, die — bei größeren Betrieben — in einem besonderen Kühlhause in mehreren Etagen übereinander und in mehreren Reihen nebeneinander aufgestellt sind (Abb. 306).

Die Kühlkästen *1* bestehen aus Schmiedeeisen und haben am tiefsten Punkte des Bodens eine ziemlich weite Abflußöffnung, die mittels eines langen Holzpflocks von oben geschlossen werden kann. Nach dem Erstarren des Naphthalins, was je nach der Jahreszeit 3–10 Tage in Anspruch nimmt, wird der Holzpflock herausgezogen, und das Öl sickert durch den an der Stelle des Holzpflocks entstandenen „Brunnen" nach der Bodenöffnung ab und gelangt in die Sammelkästen *2*. Sobald kein Öl mehr absickert, werden die festen Massen herausgestochen und auf die zu beiden Seiten des Mittelganges befindlichen Abtropfbühnen *3* geworfen. Diese bestehen aus verzinktem Wellblech und sind zum Herausziehen des abgetropften Naphthalins mit verschließbaren Öffnungen *4* versehen. Die geneigte Grundfläche der Abtropfbühne ist mit einem Roste *5* aus 3kantigen Holzstäben belegt, um ein besseres Absickern des Öles zu bewirken. Das abtropfende Öl gelangt ebenfalls in die Sammelkästen *2*, von wo aus die Öle mittels des Druckkessels *6* nach den einzelnen Betriebsstellen befördert werden.

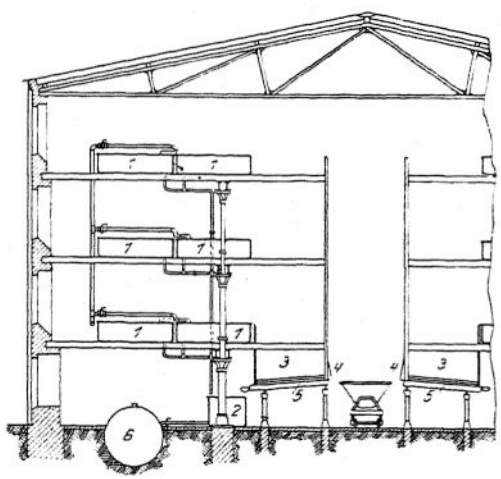


Abb. 306. Krystallisieranlage für Naphthalin.

Das abgetropfte Naphthalin hat noch einen Ölgehalt von 20–25%. Um es zu entölen, bediente man sich früher der Zentrifugen oder ungeheizter hydraulischer Pressen, die aber nur unvollkommen wirken. Gegenwärtig verwendet man allgemein geheizte, hydraulische Pressen und neuerdings besonders die sog. Seiherpressen, die z. B. von KOEBERS Eisenwerk in Hamburg-Harburg oder von BRINK & HÜBNER in Mannheim angefertigt werden. Anordnung und Wirkungsweise dieser Pressen sind im Bd. V, 195ff., beschrieben.

Das ölhaltige Naphthalin fällt aus einem hochstehenden, heizbaren Mischbottich in abgemessenen Mengen selbsttätig in die Seiher, in denen sie voneinander durch zwischengelegte Eisenplatten getrennt gehalten werden. Es entstehen durch diesen Arbeitsvorgang etwa 5–6 *cm* starke handliche Preßkuchen. Jeder Seiher faßt etwa 220 *kg* Naphthalin; die Leistung einer Doppelpresse beträgt 5000 bis 7000 *kg* in 12^h bei 1–2 Mann Bedienung. Der Druck im Preßzylinder beträgt 300 *kg* auf das *cm*^{2}. Als Preßmittel für die Pumpen dient statt Wasser besser ein hochsiedendes Mineralöl. Das Ablauföl von der Presse geht ins Kühlhaus zurück.

Ein gut gepreßtes Naphthalin zeigt einen Erstarrungspunkt (s. u.) von mindestens 79° und gibt bei der Destillation von 216,6–218,6° 95,6% Destillat. In dieser Beschaffenheit ist es schon für viele Zwecke verwendbar, z. B. für Motorenbetrieb, und kommt als Warmpreßgut in den Handel. Um es jedoch für chemische Zwecke genügend rein zu erhalten, muß es noch einer chemischen Behandlung unterworfen werden. Diese besteht in einem Waschen des Naphthalins mit *konz.* Schwefelsäure und nachfolgender Neutralisation durch wiederholtes Nachwaschen mit Wasser und gegebenenfalls etwas verdünnter Natronlauge. Man verwendet zu dieser Arbeit inwendig verbleite oder mit säurebeständigen Platten ausgekleidete Wäscher, ähnlich den Säurewäschern der Benzolfabriken, von 10–25 *t* Inhalt. Der Boden des Wäschers ist heizbar, ebenso die Hähne, die zum Abziehen der Abfallsäure und des fertig gewaschenen Naphthalins dienen. Bei Großraumwäschern, die sehr gut isoliert sind, kann man auf eine Bodenbeheizung des Wäschers verzichten.

Man wäscht mit 5% einer schon einmal benutzten Schwefelsäure vor, dann mit ebensoviel frischer Säure von 66° *Bé*, dann mit etwa 4% heißen Wassers, sodann mit etwas Natronlauge von 20° *Bé*; zuletzt wäscht man mit etwa 2% heißen Wassers nach. Die Zeit der Vorwaschung beträgt etwa 20′, die der Hauptwaschung etwa $^1/_2$—$^3/_4$ h, je nach dem Ausfall der Laboratoriumsproben (s. u.). Ein Zusatz von Bichromat oder Braunstein bei der Schwefelsäurewäsche, wie er früher meist üblich war, wird jetzt für unnötig gehalten. Das so gewonnene Produkt soll einen Erstarrungspunkt von 79,6—79,7° zeigen und zu 97,5% von 216,6—218° überdestillieren. Aus dem Wäscher gelangt das noch heiße Naphthalin in ein druckfestes Zwischengefäß, worin es noch Reste von Verunreinigungen und Feuchtigkeit absetzen kann, um von hier aus in die Destillationsblase gedrückt zu werden. Destilliert wird in Blasen von 40 *m* Inhalt und einer Heizschlange von etwa 50 m^2. Zur Fraktionierung, die im Vakuum erfolgt, dient eine 40bödige Kolonne mit Dephlegmator. Man muß bei der Redestillation des gewaschenen Naphthalins natürlich vor Verstopfungen noch mehr auf der Hut sein als bei der Destillation des Rohöls oder der Fraktionen des umdestillierten Mittelöls; insbesondere muß das Kühlwasser stets über 80° gehalten werden, und alle Apparateteile müssen mit Dampf heizbar sein. Man scheidet zunächst einen wasserhaltigen Vorlauf ab, bis eine Probe des Destillates den Anforderungen genügt, und fängt sodann das Destillat in einem geschlossenen, eisernen Kasten oder Kessel auf, aus dem es nach SPILKER in emaillierte Gefäße von konischer Form abgefüllt wird. Nach dem Erstarren werden diese umgestürzt und die Naphthalinblöcke in einem Brechwerk zu Grieß zerkleinert. In der Blase hinterbleibt ein Rückstand, der aufgesammelt und nochmals verarbeitet oder für minder reine Produkte verwendet wird (A. v. SKOPNIK, *Chem.-Ztg.* **1927**, 211).

An Stelle der Wäsche mit Schwefelsäure schlägt die GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, im *D. R. P.* 289 945 vor, in das Rohnaphthalin bei etwa 200° Luft während längerer Zeit einzublasen, wobei die Verunreinigungen verharzt werden und bei der darauffolgenden Destillation des Naphthalins zurückbleiben. Über weitere Reinigungsverfahren s. Bd. **VII**, 785.

Statt das gepreßte Naphthalin zu waschen und zu destillieren, kann man es auch auf dem Wege der Sublimation reinigen, wobei natürlich auch eine chemische Waschung vorhergehen kann, je nach den Anforderungen an die Reinheit des Sublimats. Verwiesen sei hierzu auf die Veröffentlichung RISPLERS in der *Chem.-Ztg.* **1910**, 749. Das sublimierte Naphthalin findet meist nur Verwendung als Mottenpulver. Es ist in dieser Form feuergefährlicher als in derber oder pulveriger Beschaffenheit. Naphthalinkugeln werden in Tablettiermaschinen aus gemahlenem oder sublimiertem Reinnaphthalin hergestellt.

Die Produktionsmöglichkeit an Reinnaphthalin beträgt etwa 5% des Rohteers. Über die Verwendung des Naphthalins vgl. Naphthalin, Bd. **VII**, 784.

Abscheidung und Reindarstellung der Phenole.

Die Extraktion. Das aus der zweiten Fraktion des Mittelöls, dem Naphtalinöl, nach dem Auskrystallisieren erhaltene Ablauföl kommt auch direkt als rohe Handelscarbolsäure mit einem Gehalt von 25—30% an sauren Ölen auf den Markt; durch fraktionierte Destillation kann man jedoch daraus noch einen phenolhaltigen Vorlauf abscheiden, der zum Carbolöl geht, während der Hauptanteil als Handelscarbolsäure mit bis zu 50% an sauren Ölen erhalten wird. Das Carbolöl jedoch — die erste Fraktion des Mittelöls — wird nach dem Auskrystallisieren des Naphthalins stets einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei man die Hauptfraktion, die dann 30—40% saure Öle enthält, zwischen 160—205° herausschneidet. Bei dem RASCHIGschen Verfahren genügt die einmalige Fraktionierung (s. oben S. 680). Die Reindarstellung der Phenole erfolgt durch Ausziehen mit Alkali, Zersetzung der Phenolatlösung mit Kohlendioxyd und Fraktionierung der Rohphenole.

Die Extraktion der sauren Öle erfolgt durch Behandeln mit einer verdünnten Natronlauge von 1,1 *spez. Gew.* = 13° *Bé*, entsprechend einem Gehalt an *NaOH*

von 8,78% oder rund 100 kg/m^3. Sie löst etwa $^1/_4$ ihres Volumens an Phenolen. Man stellt die zur Extraktion der vorhandenen Phenole nötige Laugenmenge durch einen Versuch fest (s. u.) und rührt mit ihr das Carbolöl in schmiedeeisernen liegenden oder stehenden Gefäßen, die mit einem intensiv wirkenden Rührwerk ausgestattet sind, etwa $^1/_2{}^h$ durch. Der Laugeprozeß wird bei Temperaturen von 40—50° durchgeführt. Die gesättigte Lauge wird nach dem Absitzen von dem Öl abgezogen. An Stelle der diskontinuierlich arbeitenden Auslauger sind auch kontinuierlich arbeitende Apparaturen vorgeschlagen und verwendet worden (Verfahren KUBIERSCHKY, vgl. Bd. **II**, 610, Abb. 244), bei denen das Öl in feiner Verteilung im Gegenstrom durch die Lauge hindurchgeführt und dabei ein Herauslösen der Phenole aus dem Öl erreicht wird.

Die erhaltene Phenollauge muß vor der Zersetzung noch mit Dampf behandelt, „klargekocht" werden, da sie noch Neutralöle, Naphthalin und etwas Pyridin enthält, u. zw. so lange, bis einige in Wasser gegossene Tropfen sich in ihm klar lösen. Die klargekochte Lauge wird in kleineren Betrieben meist noch mit Mineralsäuren ausgefällt; im Großbetrieb jedoch wendet man heute wohl überall nur Kohlendioxyd an, welches das Phenolnatrium in Phenol und Soda spaltet, die wieder durch Kaustifizieren in Ätznatron zurückverwandelt werden kann. Das beim Kaustifizieren gewonnene Calciumcarbonat kann ebenfalls wieder auf Ätzkalk und Kohlendioxyd verarbeitet werden, so daß alle Materialien wieder in den Betrieb zurückkehren (vgl. W. MASON, *Met. and chem. Eng.* **13**, 293). In die Praxis hat sich dieses Verfahren nicht einführen können.

Das Ausfällen der Phenole mit Kohlendioxyd kann in mehreren hintereinandergeschalteten Gefäßen geschehen; im Großbetrieb bedient man sich nach SPILKER meist einer mit Glockenböden ausgestatteten Kolonne oder mit RASCHIGschen Ringen gefüllter Türme nach Art der Destillationskolonnen, in die das Gas von unten einströmt, während die Phenollauge ihm von oben über die Böden entgegenrieselt. Aus dem im Deckel der Kolonne befindlichen Rohre entweicht das von Kohlendioxyd befreite Restgas, während unten mittels einer Scheidevorrichtung das Rohphenol und die Sodalösung getrennt ablaufen. Zur Erzeugung des Kohlendioxyds dienen Kalköfen, die ein CO_2 von 30—40% liefern. Man kann nach SPILKER auch geschlossene Schamottemuffeln benutzen (s. Bd. **VI**, 592, Abb. 205). Bei diesem Arbeitsverfahren erhält man ein hochwertiges 95%iges Kohlendioxyd, das nicht mehr gereinigt zu werden braucht. Das ausgefällte Rohphenol enthält neben der Carbolsäure noch 14—15% Wasser und wechselnde Mengen von Kresolen (Kresylsäure), je nach der Schärfe der vorhergegangenen Fraktionierung des Carbolöles. Es bildet bereits einen Handelsartikel, wird aber heute meist auf reine Carbolsäure verarbeitet.

Einen ganz anderen Weg zur Extraktion der Phenole aus dem Carbolöl schlagen DOUGALL und HOWLES ein (*D. R. P.* 272 689). Sie benutzen dazu einen Alkohol mit genau 27% Wassergehalt, der nur die Phenole lösen soll, nicht aber Teeröle. Ein ähnliches Verfahren ist von GRAEFE in die Braunkohlenteerindustrie eingeführt worden (s. Bd. **II**, 610).

Die Destillation des Rohphenols. Das eigentliche Phenol, die reine Carbolsäure, siedet bei 181,3°, das o-Kresol bei 188°, das m-Kresol bei 200°, das p-Kresol bei 199,5°. Die beiden letztgenannten Isomeren können also durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden. Man scheidet daher die Carbolsäure entweder nur von dem Gemisch aller drei isomeren Kresole ab oder gewinnt gleichzeitig noch das o-Kresol neben einem Gemisch von m- und p-Kresol, je nach den Absatzverhältnissen und der Wirksamkeit der vorhandenen Kolonnenapparate. Früher mußte man noch die Krystallisationsfähigkeit des Phenols zu Hilfe nehmen, um ein reines hochschmelzendes Produkt zu erhalten. Man scheidet zunächst ein wässeriges Destillat und sodann ein öliges Hydrat ab, die gesondert aufgearbeitet werden, und fängt die erstarrenden Fraktionen in kleinen Gefäßen

auf, aus denen nach erfolgter Krystallisation der flüssig gebliebene, kresolhaltige Anteil abläuft. Nach SPILKER kann man die Krystallisation auch in Rührkühlern mit künstlicher Kühlung vornehmen und die Krystalle durch Schleudern von den flüssigen Anteilen befreien. Die gesammelten Krystalle werden nach Bedarf noch ein oder mehrere Male in gleicher Weise umdestilliert, bis der gewünschte Erstarrungspunkt erreicht ist. Zu dieser Destillation bedient man sich kleinerer, am besten mit gespanntem Dampf und Vakuum betriebener Blasen, die mit einem silbernen Helm und ebensolcher Kühlschlange versehen sind. Neuerdings gelingt es aber, mit sehr gut wirkenden Kolonnen und recht großen, 20 bis 30 m^3 fassenden Destillationsblasen mit indirekter Dampfheizung und Vakuum auch ohne Krystallisation ein bei 40—41° erstarrendes Phenol sehr vorteilhaft zu erhalten.

Bevor man die gut wirkenden hohen Kolonnen für die Reinigung des Phenols benutzte, wandte man das folgende, von LOWE aufgefundene Reinigungsverfahren an. Es beruht auf der Beobachtung, daß Phenol mit Wasser ein gut krystallisierendes Hydrat bildet, während die Kresole damit nur flüssige Produkte liefern. Man setzt also der geschmolzenen krystallisierenden Carbolsäure eine gewisse Menge Wasser zu, kühlt auf −10 bis +10°, trennt das ausgeschiedene Phenolhydrat (s. Phenol, Bd. **VIII**, 334) von den flüssig gebliebenen Anteilen und destilliert es, wobei zuerst Wasser und dann reines bei 40° schmelzendes Phenol übergeht.

Die marktgängige reine Carbolsäure hat einen E_p von 40,5°; es kommen jedoch auch Carbolsäuren mit niedrigeren Erstarrungspunkten, bis 37° herab, in den Handel, daneben auch das aus Benzol synthetisch hergestellte Phenol. Es sei darauf hingewiesen, daß das letztgenannte einen bedeutend schwächeren Geruch besitzt und auch länger weiß bleibt als das gleich hoch schmelzende, aus Teer gewonnene Phenol, das meist nach einiger Zeit rot wird. Durch Zusatz von Oxalsäure (*I. G.*, *D. R. P.* 522391) soll eine Verzögerung der Verfärbung von Phenolen durch Verharzung verhindert werden. Über die Eigenschaften und Verwendung von Phenol s. Bd. **VIII**, 334.

Auch das o-Kresol läßt sich durch fraktionierte Destillation, wenn auch schwieriger, rein abscheiden und wird mit einem E_p von 30—31° in den Handel gebracht (s. Bd. **VI**, 810). Das verbleibende Gemisch von m- und p-Kresol kann nur auf chemischem Wege getrennt werden. Die hierfür in Betracht kommenden Methoden sind Bd. **VI**, 810, unter Kresole beschrieben. RASCHIG stellte aus Teerphenolen durch geeignet geführte fraktionierte Destillation auch reines 1,3-Dimethyl-5-oxybenzol (Xylenol) her (*D. R. P.* 254716).

Immerhin ist das technische Interesse für die Trennung dieser Gemische nicht sehr groß, da vielleicht mit Ausnahme des m-Kresols z. Z. keine bedeutende Verwendung der Reinprodukte vorliegt, so daß man gewöhnlich neben der krystallisierten Carbolsäure nur ein Gemisch von Kresolen herstellt. Über die verschiedenen Handelsprodukte, ihre Zusammensetzung und Verwendung s. Bd. **VI**, 810. In neuerer Zeit werden erhebliche Mengen von Phenol und Kresol aus den rohen Gaswässern der Kokereien gewonnen. Da die aus den Ammoniakabtreibeapparaten der Ammonsulfatfabriken ablaufenden Abwässer, welche die ganzen im Ammoniakwasser vorhandenen Phenole enthalten, eine Vergiftung der Flußläufe verursachten (s. Bd. **I**, 60), wurde man gezwungen, die Hauptmenge der Phenole aus den Gaswässern vor deren Abtreiben zu entfernen.

Dies geschieht durch Behandlung der rohen Ammoniakwässer mit Lösungsmitteln, wie Benzol, Trikresylphosphat (Bd. **VIII**, 389). Das mit Phenol angereicherte Lösungsmittel wird durch Destillation oder durch Abrühren mit Natronlauge vom gelösten Phenol befreit und geht in den Betrieb zur Lösung neuer Phenolmengen zurück. Die als Rückstand verbleibenden „Carbolteere“ bzw. die Carbollaugen werden in der oben beschriebenen Weise auf Phenol und Kresol verarbeitet (vgl. *D. R. P.* 397466 und 399676 [JUNKEREIT], *D. R. P.* 418623, 375309 [MATHIAS STINNES], *D. R. P.* 436522 [ELSASS], *D. R. P.* 431244 [POSSEYER], Anmeld. 7. 14517/IV 12 K [MATHIAS STINNES]).

Abscheidung und Reindarstellung der Pyridinbasen.

Wie bereits oben erwähnt, findet sich die Hauptmenge der Pyridinbasen, auch das an sich schon bei 115° siedende Pyridin selbst, in der Carbolölfraktion des Mittelöls. Allerdings enthalten auch die Leichtöle Pyridin, da dieses mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Ein Gemisch von 1 Tl. Pyridin mit 3 Tl. Wasser siedet schon bei 92—93° konstant. Zur Gewinnung dieser Basen wird das von den Phenolen befreite Carbolöl mit einer zur Bindung der vorhandenen Basen genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure, die gegebenenfalls zuvor zum Vorwaschen der Leichtölfraktion gedient hat oder als Abfallsäure bei der Benzolreinigung entstanden ist, in den bei der Benzolreinigung üblichen, verbleiten Wäschern gewaschen. Man wäscht wiederholt mit Wasser, zuletzt auch mit etwas verdünnter Natronlauge nach. Die Aufarbeitung der gesättigten Pyridinschwefelsäure findet nach dem Vorgange von KRÄMER und SPILKER folgendermaßen statt:

Die rötlichbraune, etwas trübe, 15—30% Basen (davon etwa die Hälfte Pyridin) enthaltende Flüssigkeit wird nach den *D. R. P.* 34947 und 36372 durch partielles Ausfällen mit Ammoniak von ihren Verunreinigungen — Pyrrolharzen u. s. w. — befreit. Dies geschieht meist in bleiernen Zylindern. Man leitet so lange Ammoniak ein, bis eine Probe schwach darnach riecht und Kongopapier eben nicht mehr bläut. Die nach einiger Zeit sich oben absetzende Schaumschicht enthält alle Unreinigkeiten. Die darunterstehende Lösung wird abgezogen und in mehreren hintereinandergeschalteten Zylindern mit Ammoniak völlig zersetzt; die Abgase werden in einen mit frischer Pyridinschwefelsäure berieselten Dunstturm geleitet. Man fährt mit dem Einleiten von Ammoniak fort, bis eine Probe auf Lackmuspapier deutlich alkalisch reagiert. Die Ammonsulfatlösung setzt sich in den Saturateuren schnell und klar ab; sie wird in ein Zwischengefäß abgelassen, aus dem sie nach Abtreiben ihres geringen Pyridingehalts in eine Eindampfpfanne zur Krystallisation gelangt.

Das ausgeschiedene Rohpyridin wird in Blasen, wie man sie zur fraktionierten Destillation des Leichtöles benutzt, mit Kolonnenaufsatz abdestilliert. Man nimmt einen Vorlauf ab, bis das Destillat nur noch 10% Wasser enthält, dann die Hauptfraktion, solange das Destillat noch mit dem gleichen *Vol.* Wasser klar mischbar ist, und schließlich einen Nachlauf, solange noch Basen übergehen. Der Rückstand ist Harz und wird verbrannt. Der Nachlauf dient je nach Bedarf als Lösungsmittel (zur Anthracenreinigung) oder zur Darstellung der höheren Homologen des Pyridins. Der Vorlauf wird in Eisengefäßen durch Ätznatron getrocknet, das auf einem in halber Höhe angebrachten Siebboden ruht. Die sich nach unten abscheidende Lauge dient zum Vortrocknen der nächsten Vorlaufcharge. Der getrocknete Vorlauf wird gemeinschaftlich mit der Mittelfraktion nochmals destilliert, am besten in einer Dampfblase, u. zw. so lange, bis das Destillat den an Vergällungsbasen gestellten Anforderungen entspricht, d. h. bis 50% bis 140° und 90% bis 160° übergehen. Die Blasenrückstände werden aufgesammelt, nochmals destilliert und dann wie der Pyridinnachlauf verwendet. Nach LESSING und WILTON (*E. P.* 4766 [1905]) kann man auch dem Gaswasser das Pyridin durch Waschen mit schweren Teerölen entziehen und auf dieselbe Weise auch den Austrittsgasen aus den Ammoniakabtreibapparaten, wobei man dem Teeröl auch eine gewisse Menge Kreosotöl zusetzt. Eine weitere Zerlegung und Reinigung der Pyridinbasen findet in den Teerdestillationen gewöhnlich nicht statt. Man gewinnt jedoch auch ein technisches Reinpyridin, das innerhalb 115 und 118° siedet, und aus diesem nach WEGER (*Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 394) auf dem Wege über das Zinkdoppelsalz ein chemisch reines Produkt, das bei 115° siedet, einen E_p von −42° und ein *spez. Gew.* von 0,978 zeigt.

Das beim Klarkochen der Phenollauge und Pyridin-Schwefelsäure sowie beim Eindampfen der von der Ausfällung des Pyridins stammenden Ammonsulfatlösung erhaltene

pyridinhaltige Destillat kann zum Verdünnen von Schwefelsäure (60° *Bé*) auf die zur Auswaschung der Basen übliche Stärke — 1,25 bis 1,30 *spez. Gew.* — benutzt werden.

Die Pyridinbasen werden zum größten Teil für Vergällungszwecke verwendet (s. Bd. **I**, 787). Bezüglich der Eigenschaften und Verwendungszwecke der Pyridine s. Bd. **VIII**, 575, Chinoline s. Bd. **III**, 198.

Das von Säuren und Basen befreite Öl geht nunmehr in den Benzolbetrieb, wo es durch Fraktionierung in Lösungsbenzole und Schwerbenzol gespalten wird. Die Lösungsbenzole werden mit den entsprechenden Fraktionen des Leichtöls weiterbehandelt. Das Schwerbenzol findet als Lösungsmittel Verwertung.

Die Untersuchung des Mittelöls erstreckt sich auf die Bestimmung des *spez. Gew.*, der Siedegrenzen und des Naphthalingehaltes sowohl im rohen wie in dem bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisierten Öle, der Siedegrenzen und des Ölgehalts und gegebenenfalls auch des Erstarrungspunktes des abgetropften oder abgepreßten Naphthalins, sowie des Gehalts an Phenolen und Basen im auskrystallisierten Mittelöl bzw. im Carbolöl und Naphthalinöl.

Die Bestimmung des *spez. Gew.* erfolgt nach Erwärmung der erstarrenden Öle bis zur vollständigen Verflüssigung, am besten mittels einer Spindel, wobei die Temperaturgrade nach einer Skala auf *spez. Gew.* umgerechnet werden. Für die Bestimmung der Siedegrenzen benutzt man ein einfaches Glasrohr als Luftkühler. Im übrigen wird diese Bestimmung wie beim Leichtöl ausgeführt.

Zur Bestimmung des bei gewöhnlicher Temperatur gewinnbaren Naphthalingehalts läßt man das zuvor verflüssigte und gleichmäßig gemischte Naphthalinöl u. s. w. in abgewogener Menge von 0,5–2 *kg* bei 15° unter häufigem Umrühren 24 h lang auskrystallisieren, saugt die flüssigen Anteile auf einer Porzellannutsche od. dgl. mittels der Luftpumpe gut ab, bis kein Öl mehr abtropft, und preßt den Naphthalinkuchen in einer Spindelpresse zwischen Leinwand oder Filtrierpapier kräftig ab. Das so erhaltene Naphthalin wird gewogen und mit 100 *g* der Siedepunkt und gegebenenfalls auch der Erstarrungspunkt (nach SHUKOFF) bestimmt. Letztgenannte Bestimmung sowie die gesamte Untersuchung des reinen Naphthalins ist unter Naphthalin (Bd. **VII**, 783) beschrieben. Die Bestimmung des im auskrystallisierten Mittelöl oder seinen Fraktionen noch enthaltenen Naphthalins wird in dem Absatz „Benzolwaschöl" des Abschnitts „Schweröl" angegeben werden.

Die Bestimmung des Gehaltes an Phenol wird in der Weise vorgenommen, daß man 100 oder 200 cm^3 des Öles in einem graduierten Schüttelzylinder mit einer Natronlauge von 1,1 *spez. Gew.* durchschüttelt und die Volumabnahme des Öles prozentual angibt. In derselben Weise bestimmt man dann in derselben Probe den Basengehalt mittels einer verdünnten Schwefelsäure von 1,2 *spez. Gew.* Will man die Ausbeute an marktfähigen Erzeugnissen und ihre Qualität bestimmen, so muß man eine größere Menge des Mittelöls in betriebsmäßiger Weise aufarbeiten, wie dies oben geschildert wurde. Die Untersuchung der Phenole erstreckt sich auf Wassergehalt, Erstarrungspunkt und Klarlöslichkeit; 200 *g* werden aus einer tubulierten Glasretorte (oder auch aus einem Kupferkölbchen) langsam abdestilliert, und das Destillat in 2 Fraktionen aufgefangen. Die erste, der Vorlauf, soll außer dem Wasser noch 20 cm^3 öliges Destillat enthalten; die zweite soll aus den dann folgenden 125 cm^3 bestehen. Von ihr wird der Erstarrungspunkt sowie die Klarlöslichkeit in Natronlauge (1 Tl. in 4 Tl. 10%iger Lauge) bestimmt. Um im Vorlauf den Gehalt an Wasser besser ablesen zu können, wird er mit seinem 3–4fachen Volumen Benzol gemischt. Über die Bestimmung des Erstarrungspunktes s. Phenol, Bd. **VIII**, 334.

Die Untersuchung des Kresolgemisches, der sog. 100%igen Carbolsäure, erstreckt sich auf die Bestimmung der Siedegrenzen und der Klarlöslichkeit in Natronlauge. Es kommen auch wässerige Kresolnatronlaugen im Handel vor, deren Wert man durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation der abgeschiedenen Phenole bestimmt. Den Gehalt des technischen Kresols an m-Kresol, der für seine Verwendung in der Sprengstofftechnik maßgebend ist, bestimmt man nach der von F. RASCHIG angegebenen Methode (*Ztschr. angew. Chem.* **1900**, 759).

Erstarrungspunkt	Phenol %	Erstarrungspunkt	Phenol %	Erstarrungspunkt	Phenol %
9,5	47,3	20	65,1	30,5	83,0
10	48,1	20,5	66,0	31	83,8
10,5	49,0	21	66,8	31,5	84,7
11	49,8	21,5	67,7	32	85,5
11,5	50,7	22	68,5	32,5	86,4
12	51,5	22,5	69,4	33	87,2
12,5	52,4	23	70,2	33,5	88,1
13	53,2	23,5	71,1	34	88,9
13,5	54,1	24	71,9	34,5	89,8
14	54,9	24,5	72,8	35	90,6
14,5	55,8	25	73,6	35,5	91,4
15	56,6	25,5	74,5	36	92,3
15,5	57,5	26	75,3	36,5	93,2
16	58,3	26,5	76,2	37	94,0
16,5	59,2	27	77,0	37,5	94,9
17	60,0	27,5	77,9	38	95,7
17,5	60,9	28	78,7	38,5	96,6
18	61,7	28,5	79,6	39	97,4
18,5	62,6	29	80,4	39,5	98,3
19	63,4	29,5	81,3	40	99,1
19,5	64,3	30	82,1	40,5	100,0

RASCHIG (F. FISCHER, Ges. Abhandl., Bd. II, 178) hat auch die nebenstehende Tabelle ausgearbeitet, aus der man die Zusammensetzung eines Gemisches von krystallisierter Carbolsäure mit Kresylsäure (d. i. das handelsübliche Gemisch der 3 isomeren Kresole) aus dem Erstarrungspunkte entnehmen kann.

Die amtlichen Vorschriften zur Untersuchung des für die Vergällung des Alkohols bestimmten Pyridinbasengemisches sind unter „Pyridin", Bd. **VIII**, 576, angegeben.

III. Das Schweröl. Auch die dritte Fraktion der ersten Teerspaltung, das Schweröl, das zwischen etwa 240 und 270° aus der Teerblase übergeht, enthält noch größere Mengen Öle, die einerseits mit solchen des Mittelöls, andererseits mit solchen des Anthracenöls identisch sind. Insbesondere enthält es noch bedeutende Mengen Phenole und Naphthalin, die heute infolge der vervollkommneten Arbeitsmethoden und der veränderten Marktlage mit Vorteil gewonnen werden können. Früher beschränkte man sich darauf, das rohe Schweröl auszukrystallisieren und das Rohnaphthalin an Rußfabriken abzusetzen, während das ablaufende Öl, mit anderen öligen Rückständen gemischt, als Imprägnieröl für die Holzkonservierung Verwendung fand. Diese Arbeitsweise verbietet sich heute schon wegen der erhöhten Anforderungen an die Beschaffenheit des Imprägnieröls, die von den Behörden gestellt werden, und so wird jetzt allgemein — wenigstens in größeren Teerdestillationen — die Verarbeitung des Schweröls in ähnlicher Weise wie die des Mittelöls durchgeführt.

Das Schweröl erstarrt ebenfalls beim Erkalten durch auskrystallisierendes Naphthalin, muß also noch möglichst warm weiterverarbeitet oder aufgeschmolzen werden. Seine Farbe ist grünlichgelb, bei längerem Stehen ins Bräunliche umschlagend; sein *spez. Gew.* ist 1,04, das der zuletzt übergehenden Anteile 1,07. Es siedet gewöhnlich zwischen 200 und 300°. Es enthält von Kohlenwasserstoffen außer Naphthalin auch dessen höhere Homologen, insbesondere die beiden isomeren Methylnaphthaline (*Kp* 240—243°), Diphenyl (*Kp* 255°) und nach REINGRUBER (*A.* **211**, 365) und WEISSGERBER (*B.* **52**, 346 [1919]) auch Dimethylnaphthaline (Bd. **III**, 692). Ein steter Begleiter des Naphthalins ist das von R. WEISSGERBER und O. KRUBER aufgefundene Thionaphthen (*B.* **53**, 1551 und *D. R. P.* 325712 der GES. FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich). Ein wichtiger Bestandteil des Schweröls ist auch das Acenaphthen (*Kp* 279°), das aus einer scharf abgetrennten Fraktion von 270—280° gut auskrystallisiert und nach einmaligem Umkrystallisieren in reinem Zustande in Form großer, glasglänzender, bei 95° schmelzender Nadeln gewonnen wird (*D. R. P.* 277110 der GES. FÜR TEERVERWERTUNG). Es hat in neuerer Zeit besondere Bedeutung für die Herstellung von Küpenfarbstoffen erlangt (s. Bd. **I**, 94) und kommt mit einem Reingehalt von 95—100% in den Handel.

Die auf das Acenaphthen folgende, von etwa 285—295° siedende Fraktion besteht der Hauptsache nach aus Fluoren und dem ihm sehr ähnlichen und nur schwer abzutrennenden Diphenylenoxyd. Man kann das Fluoren rein mit Hilfe seiner Natriumverbindung gewinnen (s. Näheres Bd. **V**, 402). Es schmilzt bei 116° und siedet bei 294° (vgl. R. WEISSGERBER, *B.* **41**, 2913).

Von Phenolen sind im Schweröl hauptsächlich höhere Homologe (Kresole, Xylenole u. s. w.) enthalten, die zum Teil noch wenig erforscht sind (vgl. BRÜCKNER, *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 1043, 1062). Wahrscheinlich enthält es auch Homologe des Cumarons, worauf seine Neigung zur Verharzung schließen läßt.

An stickstoffhaltigen Körpern finden sich im Schweröl neben noch wenig untersuchten höheren Homologen des Pyridins besonders Chinolin (Fraktion 240—260°) und sein Begleiter das Isochinolin (vgl. WEISSGERBER, *B.* **47**, 3175), die neuerdings gewisse Bedeutung gewonnen haben und von einigen größeren Teerdestillationen in den Handel gebracht werden (vgl. Chinolin, Bd. **III**, 198).

In derselben Fraktion hat WEISSGERBER das Indol (und auch das Skatol) aufgefunden und daraus isoliert (vgl. WEISSGERBER, *B.* **43**, 3520, und *D. R. P.* 223304 der GES. FÜR TEERVERWERTUNG, Duisburg-Meiderich, sowie besonders Bd. **VI**, 256). Es wird von der Patentinhaberin in größeren Mengen dargestellt und in den Handel gebracht. Man gewinnt es, indem man die völlig neutralen, etwa von 220—260° siedenden Teeröle mit Ätzkali, Natrium oder Natriumamid bei Temperaturen zwischen 100 und 250° behandelt, das entstandene Indolalkali von den nicht angegriffenen Ölen trennt und durch Behandlung mit Wasser in Ätzalkali und Indol zerlegt.

Erwähnt seien hier noch die *D. R. P.* 303 273 und *Zus. P.* 304 306 [1915] von E. WIRTH, Wiesbaden, wonach die schweren Teeröle (Anthracenöl) erst mit Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert werden. Die aus der sauren Flüssigkeit mit Alkali abgeschiedenen öligen Basen enthalten geringe Mengen Acridin und sieden zwischen 320–390°. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt; ihre Menge beträgt 3–5% des Anthracenöls.

Für die Destillation des Schweröls dienen dieselben Blasen u. s. w. wie für das Mittelöl. Man nimmt zunächst einen Vorlauf bis 195° und ein Naphthalinöl I bis 230° ab, die mit den betreffenden Fraktionen des Mittelöls gemeinschaftlich verarbeitet werden. Hierauf folgt die Hauptfraktion von 230–280°, die für sich auf Naphthalinöl II und zusammen mit filtriertem Anthracenöl auf die verschiedenen Handelsteeröle (Imprägnieröl, Heizöl, Treiböle, Benzolwaschöl u. s. w.) verarbeitet wird oder als qualitätsloses Öl zum Weichmachen des Peches, zur Herstellung von präpariertem Teer für Dachpappenfabriken, Stahlwerke, für die Rußfabrikation und zur Herstellung von Desinfektionsmitteln dient.

Bezüglich der Verwendung dieses Öles, dem auch andere ölige Abgänge der Naphthalin- und Anthracengewinnung bis zu 50% und darüber beigemischt werden, zur Holzkonservierung s. Bd. **VI**, 152.

Heiz- und Treiböle, Benzolwaschöle u. s. w. Ein weiteres großes Verwendungsgebiet dieser Öle, die als Teeröle bezeichnet werden, ist ihre Benutzung als Heizstoff (Bd. **V**, 315) und für motorische Zwecke. Besonders in neuerer Zeit und vornehmlich in den Kriegsjahren hat das Teeröl, wie diese Gemische kurz genannt werden, ausgedehnte Anwendung als Marineheizöl sowie in der Metallindustrie für Glüh-, Härte- und Schmiedeöfen, ebenso in der Glasindustrie und für Calcinieröfen in der chemischen Industrie gefunden (Literaturangaben s. am Schlusse dieses Abschnitts). Bedeutende Mengen werden ferner als Benzolwaschöle zur Auswaschung der Benzole in den Kokereien und Gasanstalten verbraucht. Im Jahre 1930 wurden in Deutschland rund 60 000 *t* Teerheizöl, rund 3000 *t* Dieselmotorentreiböl, rund 95 000 *t* Benzolwaschöle und rund 80 000 *t* Imprägnieröl abgesetzt; rund 150 000 *t* Teeröl gelangten zur Ausfuhr, im wesentlichen für Imprägnierzwecke.

Die Verbrennung des Teeröls geschieht meist durch Verstäubung mittels Preßluft oder Wasserdampfs, u. zw. in verschieden konstruierten Brennern, wobei auf die im Bd. **V**, 315, und Bd. **VIII**, 147, gemachten Ausführungen verwiesen wird.

Das Teeröl erzeugt bei der Verbrennung von 1 *kg* etwa 9300 *W.E.* gegen 10 000 *W.E.* für Erdölerzeugnisse, mit denen es vielfach in Wettbewerb steht. Teerölfeuerung wird für Schweiß- und Glühöfen, SIEMENS-MARTIN-Öfen und besonders für Schiffskesselheizung benutzt. Es dient ferner zum Betrieb von Ölmotoren (s. Motortreibmittel, Bd. **VII**, 723).

Ein gutes Motorentreiböl soll folgende Bedingungen erfüllen:

1. Siedeverhalten: Bis 300° sollen mindestens 60% übergehen. 2. Wassergehalt höchstens 0,5%. 3. Bei 0° nach 24 h von Ausscheidungen frei. 4. Höchstens 0,2% in Xylol Unlösliches. 5. Flammpunkt mindestens 65°.

Erwähnt seien noch *D. R. P.* 315 030 [1915], E. RASCHIG, Ludwigshafen, „Verfahren zur Verbesserung von zum Betrieb von Dieselmotoren bestimmtem Teeröl", wonach die chlorhaltigen Verbindungen durch Ausschütteln des Teeröls mit Wasser entfernt werden. *D. R. P.* 221 469, RÜTGERSWERKE, Berlin, „Treibmittel für Explosionsmotoren".

Literatur: TEICHMANN-BROSS, Ölfeuerungsbetriebe mit besonderer Berücksichtigung der Steinkohlenteeröle für Metallschmelzöfen. *Stahl u. Eisen* **1911**, 843. – HAUSENFELDER, Teerölverwertung für Heiz- und Kraftzwecke. Ebenda **1912**, 772. – A. DAHM, Neuere Fortschritte und Erfahrungen in der technischen Verwendung der Teerölprodukte für Heiz-, Kraft- und Lichtzwecke. *Ztschr. angew. Chem.* **1912**, 2049. – H. SCHMOLKE, Die Teerölfeuerung. *Dinglers polytechn. Journ.* **1913**, 616; Die Treibmittel des Dieselmotors. Ebenda **1913**, 25, 105, 539. – ESSICH, Die Ölfeuerungstechnik.

Der hohe Verbrauch an Teerölen für die Auswaschung von Benzol wird durch den Umstand verursacht, daß diese Öle, die ständig im Betrieb zirkulieren, wobei sie abwechselnd hoch erhitzt und wieder abgekühlt werden, allmählich verharzen und auch durch Aufnahme von im Gase enthaltenen Teerteilchen sich derart verdicken, daß sie aus dem Betrieb ausgeschaltet und zum Teil durch frisches Öl ersetzt werden müssen. Man unterscheidet ein 80%iges und ein 90%iges Waschöl

(bis 300°). Der Wassergehalt soll höchstens 1%, der Naphthalingehalt höchstens 10% betragen. Sehr gut hat sich als Waschöl das sog. Solvay-Öl eingeführt, das durch enge Siedegrenzen, Naphthalinarmut und tief liegenden Krystallisationspunkt ausgezeichnet ist; bis 210° sollen höchstens 1%, bis 300° mindestens 90% übergehen; bei 0° soll das Öl satzfrei sein.

Prüfung. Bei der Siedeanalyse, die man mit 100 cm^3 in der bei der Benzolprüfung üblichen Weise ausführt, wird die von 180—250° übergehende Fraktion in einem kleinen Becherglas gesondert aufgefangen und nach dem Erkalten $^1/_2{}^h$ lang in Eiswasser gestellt. Das ausgeschiedene Naphthalin wird mit der Saugpumpe schnell vom Öl getrennt und durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller von 150 *mm* Durchmesser vom Reste des Öles befreit. Nach 2^h wird das Naphthalin mit einem Spatel abgenommen und gewogen.

IV. Das Anthracenöl. Die letzte Fraktion der Destillation des Rohteers, das Anthracenöl, siedet in den Grenzen von etwa 220 und 400°; das *spez. Gew.* ist ungefähr 1,1, die Farbe grünlichgelb; bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Produkt einen weichen Krystallbrei. Die Ausscheidung der Krystallmassen, des Rohanthracens, beginnt unterhalb 60°; sie enthalten neben dem reinen Anthracen, das nur 20 bis 30% davon ausmacht, in der Hauptsache Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Carbazol und etwas Acridin; bei Anthracenöl aus Gaswerksteeren, die mit Zusatzkohlen (Boghead u. s. w.) gewonnen wurden, finden sich im Rohanthracen auch mehr oder weniger Paraffine, die bei der Gewinnung des Reinanthracens in hohem Grade störend wirken. Die Gesamtmenge des auskrystallisierenden Rohanthracens beträgt 6—10% der ganzen Fraktion, also verhältnismäßig wenig gegenüber der großen Menge an sich fester, aber in dem Öle gelöst bleibender Substanzen, die auch nur geringe Neigung zum „Nachkrystallisieren" zeigen. Durch dieses Verhalten und seine überwiegende Menge — das rohe Anthracenöl macht 18—25% des Teeres aus — bildet das auskrystallisierte Anthracenöl die Hauptquelle für die Herstellung des zu technischen Zwecken (s. o.) in immer größeren Mengen verwendeten Teerölgemisches. Neben den gelösten, an sich festen Substanzen enthält das Öl etwa 6—8% sauerstoffhaltige Körper, meist höher methylierte Phenole, 2—3% basische Körper (homologe Chinoline, Acridine u. s. w.) und neutrale Öle von noch wenig erforschter Zusammensetzung (vgl. E. LEHMANN, Diss. München 1911).

Die Abscheidung des Rohanthracens erfolgt in derselben Weise wie die des Naphthalins durch Auskrystallisieren des noch warmen oder aufgeschmolzenen, von Wasser vorher möglichst befreiten Öles in der oben beschriebenen Apparatur, u. zw. am besten bei 15°, um ein möglichst hochwertiges Rohanthracen zu erhalten. Die Krystallisation nimmt etwa 5—8 Tage in Anspruch. Die Trennung der Krystalle vom Öl erfolgt heute meist nur durch Abnutschen, seltener auch durch Abschleudern, zumal eine völlige Ölabtrennung für die Weiterverarbeitung des Rohanthracens nicht erforderlich ist. Das rohe, stark ölhaltige Anthracennutschgut krystallisiert man aus Teeröl um und schleudert es dann scharf aus. Auf diese Weise gewinnt man das Rohanthracen des Handels, dessen Gehalt an Reinanthracen 40—50% beträgt. Es bildet eine grünbräunliche, pulvrige, etwas schmierige Masse von eigenartigem Geruch. Über die weitere Reinigung und Herstellung von Reinanthracen s. Bd. **I**, 481.

Das von den Anthracenkrystallen ablaufende Öl wird entweder unter der Bezeichnung „filtriertes Anthracenöl I" unmittelbar als solches verwendet oder noch einmal umdestilliert, wobei man einen Vorlauf bis 300° abschneidet, der mit dem Naphthalinöl II des Schweröls vereinigt wird. Man kann dann den ganzen übrigen Teil des Öles auskrystallisieren oder auch die Destillation bis auf einen pechartigen Rückstand durchführen. Man erhält so ein „Rohanthracen II" und ein „filtriertes Anthracenöl II". Dieses bildet Handelsprodukte, wie Carbolineum (Bd. **III**, 107, sowie Mitt. d. Vereinig. d. Elektrizitätswerke Nr. 384, 190 [1925]), Naphthalinwaschöl und Teerfettöl, oder dient zur Herstellung von Imprägnier-, Heiz- und Treibölen (vgl. auch Bd. **I**, 484).

Über die Eigenschaften und Verwendung von Carbazol s. Bd. **III**, 88ff., über Phenanthren Bd. **VIII**, 333.

Da die völlige Entwässerung des Rohanthracens für die Weiterverarbeitung von Wert ist, so sei hier noch auf das Verfahren des *D. R. P.* 220214 hingewiesen. Darnach erhitzt man die Masse unter Druck auf etwa 140—180°, wobei sich das Wasser oberhalb der Schmelze flüssig abscheidet; die geschmolzene Masse wird durch einen unteren Ablauf des Autoklaven vom Wasser getrennt. Durch Auskochen mit Wasser wird das Rohanthracen von Chlorammonium, das ihm in geringer Menge beigemischt ist, befreit.

V. Das Pech. Den Rückstand der ersten Destillation des Steinkohlenteers bildet das Steinkohlenteerpech (s. auch Bd. **VIII**, 304). Seine Menge beträgt 50—60% des Rohteeres.

Die Herstellung des Steinkohlenteerpechs, u. zw. insbesondere der weichen und mittelharten Sorten, geschieht entweder so, daß man den Teer bis zum Erreichen des für das Pech gewünschten Weichheitsgrades destilliert; oder man destilliert bis auf Hartpech und stellt dieses dann durch Zugabe von schweren Teerölen auf den gewünschten Erweichungspunkt ein. Erwähnt sei noch, daß man auch versucht hat, Pech aus Steinkohlenteer auf künstliche Weise herzustellen (G. v. WIRKNER, *D. R. P.* 158731 [1903]; COULSON, *E. P.* 2102 [1904]; WENDRINER, *D. R. P.* 170932 [1904]; NÖRDLINGER, *D. R. P.* 163446, 171380; R. RÜTGERS, *E. P.* 3192 [1906]; HENNEBUTTE, *E. P.* 16182 [1905], 28689 [1906]; A. BREYDEL, *D. P. a.* B 58801 [1910]). Diese Verfahren beruhen auf der Behandlung von Teeren oder schweren Teerölen mit *konz.* Schwefelsäure, Luft, Sauerstoff oder Ozon unter Erhitzung; eine praktische Bedeutung haben sie bisher nicht erlangt.

Das Steinkohlenteerpech bildet eine schwarze Masse von der Konsistenz des Wachses bis zur Glashärte. Weichpech erweicht bei 40° und schmilzt bei 50°, mittelhartes Pech bei 60 bzw. 70°, hartes bei 80—90° oder 90—100°; es kommen jedoch auch Hartpeche bis 150° Erweichungspunkt und darüber vor. Die Härte hängt in erster Reihe davon ab, wie weit man die Destillation in der Anthracenölfraktion treibt, sodann aber auch von der Natur des Teeres, insbesondere von seinem Gehalt an „freiem Kohlenstoff". Dieser reichert sich im Pech entsprechend dem Ausbringen (50—60%) auf mehr als das Doppelte an; hierzu kommen aber noch die kohligen Zersetzungsprodukte, die sich während der Destillation je nach Art der Apparatur und des Betriebs am Boden der Blase und an den heißen Blasenwänden oder Heizrohren bilden. Das Weichpech läßt sich nur bei niedriger Temperatur in Stücke schlagen, die beim Aufeinanderlagern sich schnell wieder vereinigen, selbst Blöcke aus mittelhartem Pech fließen im Sommer bald zu flachen Kuchen auseinander oder schmelzen zusammen. Nur Hartpech zerfällt bei der Zerkleinerung in scharfkantige, klingende Stücke von mattem Glanz und muscheligem Bruch, die der Sonnenwärme gut widerstehen und sich leicht lagern und versenden lassen. Da aber die Hauptabnehmer für Pech, die Brikettfabriken, das mittelharte Pech vorziehen, so wird in den Kokereien und Teerdestillationen auch fast ausschließlich auf solches gearbeitet.

Brikettpech. Über die Bedeutung des Gehalts an freiem Kohlenstoff im Brikettpech gehen die Ansichten der Fachleute noch auseinander. Ein zu großer Gehalt, wie er im Pech der Horizontal- und Schrägretortenteere häufig gefunden wird, ist keinesfalls günstig, da er die Bindekraft des Peches herabsetzt und so einen höheren Zusatz zum Kohlenklein nötig macht; dagegen scheint ein gewisser mäßiger Gehalt daran doch vorteilhaft zu sein, weil das Pech sonst beim Erhitzen in den Pressen zu sehr auseinanderfließt und die Hohlräume zwischen den Kohlenteilchen nicht genügend ausfüllt, was ein leichtes Zerbröckeln der Briketts zur Folge hat. Nach dem *D. R. P.* 101299 sollen sogar dem Hartpech noch $^1/_4$—$^1/_3$ seiner Menge an Koks oder Kohlenpulver zugesetzt werden. Der freie Kohlenstoff scheint also in physikalischer Hinsicht ähnlich wie der Sand im Mörtel zu wirken. Eine eingehende Untersuchung der Bedeutung, die der Pechmenge und Pechqualität, der Korngröße der Kohle und anderen Faktoren bei der Brikettierung der Steinkohle zukommt, haben A. SPILKER und G. BORN (*Brennstoff-Chemie* **11**, 307 [1930]) durchgeführt.

Extraktion des Peches. Steinkohlenteerpech wird auch als Isoliermaterial für elektrische Zwecke verwendet sowie als Material für elektrische Kohlen (Bd. III, 372). Für den letzteren Zweck eignet sich der freie Kohlenstoff des Peches, während als Isoliermittel besser die nichtleitenden, kohlenstofffreien Pechkörper verwendet werden. Man hat daher auf verschiedene Weise diese beiden Komponenten zn trennen gesucht. So löst A. LESSING (*D. R. P.* 98278) das Pech in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, filtriert die Lösung ab und treibt aus dem Filtrat das Lösungsmittel mit gespanntem Dampf wieder ab. Die CHEMISCHE FABRIK LINDENHOF, C. WEYL & CO., Mannheim (*D. R. P.* 213507 [1908]), verwendet Phenole aus dem Teer als Lösungsmittel, die dann durch Alkalien wieder gewonnen und aufs neue verwendet werden. Man kann auch vor der Phenolextraktion den größeren Teil der Pechsubstanzen mit Kohlenwasserstoffen entfernen und mit Phenolen nur den Rest wegnehmen, was vollständiger gelingt als durch bloße Kohlenwasserstoffextraktion. Man erhält auf diese Weise auch ein höher schmelzendes Bitumen, da sich die letzten Anteile der Phenole mittels Alkalien vollständiger entfernen lassen als die der zur Extraktion verwendeten Kohlenwasserstoffe. Die RÜTGERSWERKE empfehlen als Extraktionsmittel Naphthalin, das sich mit Wasserdämpfen leicht abtreiben läßt und höher erhitzt werden kann als leichte Teeröle. Man erhält auf diese Weise neben dem Kohlenstoff ein für die Herstellung von Ruß sehr geeignetes Material (*D. R. P.* 208600). Über die Herstellung von Prodorit aus Pech s. Bd. VIII, 538, sowie *D. R. P.* 500280 [1930].

Das kohlenstofffreie Pechbitumen ist natürlich auch für Lacke und Firnisse gut verwendbar (vgl. auch *D. R. P.* 278956 [1913], ZELLER & GMELIN, Eislingen).

Destillation des Peches. Da das Pech mehr als die Hälfte des Teeres ausmacht und seine Lagerung und Versendung — insbesondere über See — infolge seiner Plastizität großen Schwierigkeiten begegnet, so hat man schon seit langem versucht, es durch Destillation in nutzbare Öle und Koks zu zerlegen. In den gewöhnlichen Teerblasen kann man die Destillation nicht so weit treiben, da die schmiedeeisernen Blasen bald durchbrennen würden und der harte Koks auch jedesmal herausgehauen werden muß, Gußeisen aber für Teerblasen infolge der Gefahr des Springens nicht verwendbar ist.

Man hat daher versucht, gemauerte Muffelöfen zu benutzen, die sich aber nicht bewährt haben. BEHRENS (*Dinglers polytechn. Journ.* 208, 371) verwendete eine gußeiserne Retorte in Form eines liegenden Kastens, 4 *m* lang, 1,10 *m* weit und ebenso hoch, bestehend aus 16 Platten, die durch Flanschen und Schrauben verbunden und mit Rostkitt gedichtet waren. Die Beschickung betrug 3 *t* und konnte in 3–4^h abgetrieben werden. Er erhielt dabei 27–30% anthracen-, chrysen- und pyrenhaltige Öle, 48–52% Koks, 0,2% leichtes Öl, 25–28% Gase und Wasserdampf. Das Anthracen war wertlos; der Koks war sehr gut, wenn nach beendigter Destillation noch 8^h auf helle Rotglut erhitzt wurde.

Ein von W. HERRMANN (*D. R. P.* 314996 [1918]) vorgeschlagenes Verfahren besteht darin, daß man das bei hoher Temperatur verflüssigte Pech mittels Düsen in Retorten einstäubt, die mit heißen Gasen oder überhitzten Wasserdämpfen gefüllt oder von ihnen durchströmt werden. Die Pechtröpfchen erhitzen sich bei der Durchwirbelung mit heißen Gasen und Dämpfen sofort und geben Gase und Dämpfe bereits im Fluge durch die Retorte ab. Sie treffen in mehr oder weniger festem Zustande schließlich auf die mit festem Koks bedeckten Retortenwandungen und geben hier die Reste von Gasen und Dämpfen frei, ohne mit der Umgebung fest zu verschmelzen. Es entsteht so ein lockerer Koks, der sich leicht aus den Retorten entfernen läßt. Alle derartigen Verfahren zur Pechdestillation oder Pechverkokung haben aber — meist ihrer Kostspieligkeit halber — keine dauernde technische Bedeutung erlangen können.

Große Erfolge hat man jedoch neuerdings mit der Verkokung des Pechs in eigens dazu hergerichteten Koksöfen erzielt. Es gelang dabei, einen vorzüglichen, aschearmen Elektrodenkoks zu gewinnen. Das Pech wird den Öfen in isolierten Kesselwagen flüssig angeliefert und durch eine Rohrleitung flüssig eingefüllt. Für den Transport ist nur eine Kreiselpumpe geringer Leistung, allerdings mit einem besonders konstruierten Flügelrad notwendig. Die Öfen erhalten neuerdings eine Füllung von 6 *t* flüssigem Pech. Das Drücken und Löschen des Kokses erfolgt in altbekannter Weise wie auf den Kokereien (vgl. auch A. SANDER, *Chem.-Ztg.* **1932**, 74). Die Beschaffenheit des Pechkokses hängt von der Temperatur ab, bis zu der man erhitzt hat, und von der Dauer, während welcher die Höchsttemperatur aufrechterhalten wurde. Sind beide ungenügend, so erhält man eine schwarze, matte, durch wenig Spalten getrennte feste Masse. Beim Öffnen der Kammer entzündet sich dieser Koks und brennt mit leuchtender Flamme, die durch die Spalten der Masse hervortritt. Auch wenn man durch solches Ausbrennen eine etwas vollständigere Verkokung erzielt und die Spalten mittels eines Brecheisens noch vermehrt, fällt doch die Qualität des Kokses sehr gering aus. Um harten Koks zu bereiten, muß man nach dem Verschwinden der am Ende der Destillation entweichenden Dämpfe

die Temperatur im Inneren des Ofens bis zur hellen Rotglut steigern und diese mindestens 8 h unterhalten.

Es ergibt sich daraus, daß die Nachbehandlung des zurückbleibenden Kokses sehr sorgfältig geschehen muß, um einen möglichst niedrigen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu erhalten. Man erreicht dies dadurch, daß man nach Beendigung der eigentlichen Destillation einige Luftlöcher in den Ofentüren öffnet und den Rest von flüchtigen Substanzen unter Ausnutzung der entstehenden Wärme verbrennt. Man erhält auf diese Weise eine Ausbeute von ungefähr 55 % Pechkoks. Die flüssigen Destillationsprodukte, die sich infolge der hohen Siedegrenzen einfach niederschlagen lassen, werden nochmals der Destillation unterworfen; das dabei anfallende Teerpech wird erneut der Verkokung zugeführt, wodurch sich die Gesamtausbeute an Koks auf 68 % steigert. Für die schließlich übrigbleibenden flüssigen Anteile, zum Teil hochviscose Öle, zum Teil feinkrystalline Körper, sucht man noch nach neuen Anwendungsgebieten.

Die naheliegende und seit jeher geübte Maßnahme, das in der Teerblase gewonnene Pech behufs weiterer Destillation oder Verkokung in eine besondere Retorte überzuführen und dann unter Anwendung von Vakuum und gegebenenfalls auch von Wasserdampf abzutreiben, ist merkwürdigerweise im Jahre 1916 in Deutschland patentiert worden (*D. R. P.* 305 105 [1916]) unter der Bezeichnung „Verfahren zur Gewinnung von Schmierölen und asphaltartigen Stoffen".

Prüfung. Von der Bestimmung des freien Kohlenstoffs war schon bei der Untersuchung des Rohteers die Rede. Bei seiner Bestimmung im Pech hat man nur etwas mehr von den Lösungsmitteln anzuwenden. Mittelhartes Pech soll nicht mehr als 25 bis (bei Gasteerpech) 30 % in Anilin und Pyridinbasen Unlösliches (wozu auch der Aschegehalt gehört) enthalten. Weitere Anforderungen an ein gutes Brikettpech sind die folgenden: Der Aschegehalt soll nicht über 0,5 % betragen. Der Erweichungspunkt soll nach der KRÄMER-SÁRNOW-Methode nicht unter 60° und nicht über 75° liegen. Der Verkokungsrückstand nach der Vorschrift BROOKMANN-MUCK soll nicht über 45 % ergeben. Die im Handelsverkehr hierfür übliche KRÄMER-SÁRNOW-Methode ist bei Asphalt (Bd. **I**, 648) beschrieben.

Den Verkokungsrückstand bestimmt man, wie folgt: Man erhitzt 1 *g* des feingepulverten Peches in einem Platintiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit mit 22 *mm* Bodendurchmesser, 40 *mm* Höhe und 35 *mm* oberem Durchmesser sowie mit übergreifendem, gut passendem, in der Mitte mit einem 2 *mm* weiten Loch versehenem Deckel. Die Flamme des Bunsenbrenners ist gut zu entleuchten; die Flammenhöhe soll 18 *cm* betragen, der Innenkegel darf den Boden des Tiegels nicht berühren. Der Tiegelboden muß sich 6 *cm* über dem Brennerrand befinden, die Flamme muß den Tiegel allseitig bis oben umspülen. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels beim Nähern einer zweiten Flamme kein Flämmchen mehr zeigt, was schon nach wenigen Minuten der Fall sein soll. Der Verkokungsrückstand wird nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen. Zur Bestimmung des Aschegehalts verascht man 1 *g* der Probe im Platintiegel, zuletzt unter Zuhilfenahme eines Gebläses.

Bezüglich Verfahren zur Prüfung der Bindekraft des Brikettpeches s. SPILKER und BORN, *Brennstoff-Chem.* **11**, 307 [1930].

Näheres über Methoden zur Untersuchung des Steinkohlenteerpeches und seiner Unterscheidung von anderen Pecharten s. Bd. **I**, 647; ferner: H. MALLISON in *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. 1931–33. Abschnitt Steinkohlenteer; J. MARCUSSON, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. 2. Aufl. 1931; D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 6. Aufl. Berlin 1920.

Verwendung. Der Pechverbrauch für die Herstellung der Briketts hängt nicht nur von der Qualität des Peches, sondern auch von der Art und von der Korngröße der zu brikettierenden Kohle bzw. Koks, Lokomotiv-Kammerlösche u. s. w. ab. Er beträgt 5–9 % des Materials. Die Brikettfabrikation hat sich besonders im rheinisch-westfälischen Revier zu außerordentlicher Höhe entwickelt. Ein immer steigender Anteil des deutschen Pechentfalls wird aber heute in Gestalt von destillierten bzw. präparierten Teeren auf den Markt gebracht und vor allem von den Industrien der Dachpappe und des Teerstraßenbaues aufgenommen.

Präparierte Teere.

Die Dachpappenindustrie (Bd. **III**, 518) verwendet zubereitete Teere als Tränkmasse zur Herstellung von Teerdachpappe und ferner auch in Form von Klebemasse und Dachlack zum Verlegen der Teerdachpappen und zum Teeren der Dächer. Die Tränkmasse stellt ein Weichpech aus Steinkohlenteer vor, für das in

den DIN-Vorschriften 2122 ein Wassergehalt von höchstens 1%, ein Erweichungspunkt von 20—40° und ein Naphthalingehalt von höchstens 2,5% verlangt wird; bei der Siedeanalyse dürfen bis 250° nicht mehr als 5% übergehen. Für die Klebemasse geben die DIN-Vorschriften 2138 an, daß der Wassergehalt höchstens 1%, der Aschegehalt höchstens 1%, der Naphthalingehalt höchstens 3% betragen und der Erweichungspunkt zwischen 30 und 50° liegen solle; bei der Siedeanalyse dürfen bis 250° nicht mehr als 4% übergehen. Die Anforderungen an Dachlack werden in den DIN-Vorschriften 2136 für Dachanstrichstoffe behandelt, dahingehend, daß diese Erzeugnisse höchstens 1% Wasser, höchstens 1% Asche und höchstens 5% Naphthalin enthalten dürfen. Die Viscosität soll zwischen 20 und 60″ bei 50° liegen, bestimmt mittels des RÜTGERS-Viscosimeters (H. MALLISON, *Chem.-Ztg.* **49**, 392 [1925]; Asphalt- und Teerindustrie-Ztg. **28**, 385 [1928]; W. MALCHOW und H. MALLISON, Die Industrie der Dachpappe. Verlag W. Knapp, Halle 1928).

Teerstraßenbau. Die Verwendung von Teer zum Straßenbau, die etwa um die Jahrhundertwende einsetzte, beruht auf der Tatsache, daß Teer bestimmter Zusammensetzung nach der heißen Vermischung mit Gestein sich binnen kurzem in eine klebende, bindefähige Masse verwandelt. Welche chemischen Vorgänge sich dabei abspielen, ist noch nicht geklärt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Oxydations- und Polymerisationsvorgänge; beim Einleiten von Luft in Teer, der auf 120—150° erhitzt wurde, entstehen jedenfalls pechartige Stoffe, ähnlich wie beim Lagern geteerten Gesteins.

Für die Herstellung von Straßenteer eignen sich sowohl die Kokereiteere wie die Gaswerksteere. Die Rohteere sind in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden. Es bedarf aber keiner Frage, daß eine richtige und gleichmäßige Zusammensetzung des Teers für das Gelingen der Arbeiten von ausschlaggebender Bedeutung ist, und der Umstand, daß vor dem Kriege die Teerstraßen teils gut, teils schlecht waren, ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß man früher fast alle Teere kritiklos anwandte. Das bekannteste Rohteerverfahren war das des *D. R. P.* 180 093 von AEBERLI. Heute wird Rohteer zum Straßenbau nicht mehr verwendet.

Im Laufe der Zeit haben sich dann auf Grund praktischer Erfahrungen bestimmte Normen für Straßenteere herausgebildet. Außer dem Straßenteer I (55—65% Pech und 14—27% Anthracenöl) und dem Straßenteer II (60—70% Pech und 12—26% Anthracenöl) sind die Anthracenölteere 60/40, 65/35 und 70/30 genormt. Straßenteer I und Anthracenölteer 60/40 dienen vor allem zur Oberflächenteerung. Straßenteer II und Anthracenöltèer 60/40 werden für Kalteinbau-Teermischmakadam (der Name Makadam rührt her von dem Erfinder Mc ADAM), pechreiche Teere wie Anthracenölteer 65/35 und 70/30 für Innentränkungen verwendet. Noch zähere Straßenteere werden zur Innentränkung in Gegenden heißen Klimas, vor allem aber zur Herstellung von Teerbeton verwendet.

Eine von der AUSKUNFT- UND BERATUNGSTELLE FÜR TEERSTRASZENBAU, Essen, aufgestellte Statistik sagt, daß in den letzten Jahren die folgenden Mengen Straßenteer in Deutschland verbraucht wurden:

1924 . . .	3 000 *t*	1926 . . .	60 000 *t*	1928 . . .	97 000 *t*	1930 . . .	151 000 *t*
1925 . . .	12 000 *t*	1927 . . .	85 000 *t*	1929 . . .	120 000 *t*	1931 . . .	117 000 *t*

Die Preise für Straßenteer betrugen in den Jahren 1927 um RM. 12,—; 1928 um RM. 9,50; 1929 um RM. 8,— und Anfang des Jahres 1930 um RM. 6,50 für 100 *kg*. Sie liegen heute etwa 30—40% unter den Preisen für Erdölasphalt. Damit ist der deutsche Straßenteer das billigste Bindemittel für den modernen Straßenbau geworden.

Das einfachste Verfahren zum Schutze einer vorhandenen Schotterstraße sowie zur Oberflächenbehandlung von Teermakadamstraßen und Innentränkungen ist die Oberflächenteerung. Dieses Verfahren ist zu bedeutender Vollkommenheit ausgebildet worden und wird in sehr großem Umfange angewendet. Eingehende Vorschriften für die Ausführung von Oberflächenteerungen sind niedergelegt in dem Merkblatt für Oberflächenteerungen, ausgearbeitet vom Ausschuß „Teerstraßen“ der STUDIENGESELLSCHAFT FÜR TEERSTRASZENBAU (Februar 1930).

Zur Herstellung von Teerschotter und Teersplitt für den Bau von Teermischmakadam dient in Deutschland als Bindemittel gewöhnlich der Straßenteer II (Innenteer), der in den großen Teerdestillationen aus Pech, Anthracenöl und anderen Ölen zusammengesetzt oder auch durch direktes Abdestillieren gewonnen wird. Die Viscosität des Teeres wird zweckmäßig den verschiedenen besonderen Eigenschaften der verwendeten Gesteine angepaßt. Die DIN-Vorschriften sehen für Straßenteer II eine Viscositätsspanne von 20—100″, bestimmt mit dem Straßenteerkonsistometer bei 30°, vor. Es bleibt natürlich dem Teermakadamhersteller überlassen, innerhalb dieser Viscositätsspanne je nach der Jahreszeit den für sein Gestein passenden Teer selbst zu wählen. Im allgemeinen verwendet man zur Herstellung von Teermakadam aus rauhen Naturgesteinen und Hochofenschlacke je nach Außentemperatur und Lagerzeit Teere zwischen den Viscositätsgrenzen 30 und 60″, während bei glatten Naturgesteinen höhere Viscositäten (80—100″) in Frage kommen.

Bei der Herstellung von kalt einzubauendem Teermischmakadam muß der größte Wert darauf gelegt werden, eine möglichst dicke Teerhaut auf das Gestein aufzubringen, ohne durch zu große Dicke und Zähklebrigkeit die Verarbeitung in Frage zu stellen. Je dünnflüssiger der Teer, um so besser ist an sich seine Verwendungsmöglichkeit für den Kalteinbau. Teere mit der Viscosität 80—100 können unter Umständen bei niederen Temperaturen solche Schwierigkeiten machen, daß ein damit etwa hergestellter Basaltteermakadam sich bei kälterem Wetter nicht mehr auseinanderbringen läßt. Andererseits neigen dünnere Teere bei glatten Naturgesteinen sowohl bei der Fabrikation wie auch beim Lagern des Materials bei warmem Wetter zum Ablaufen. Es haben dann diese Teermakadamsorten einen zu dünnen Teerfilm, der lackartig ohne Klebrigkeit antrocknet. Mit den für den Kalteinbau wünschenswerten nicht zu viscosen Teeren lassen sich an rauhen Gesteinsoberflächen gute Klebeschichten erzielen. Erfahrungsgemäß zeigen rauhe, harte Naturgesteine und Hochofenschlacke (Bd. **IV**, 246) besonders gute Eigenschaften für die Herstellung von Teermischmakadam.

Die Herstellung von Teermakadam erfolgt heute in ortsfesten Anlagen mit praktisch unbegrenzter Leistung und auch in fahrbaren Aggregaten mit Leistungsfähigkeiten bis 100 *t* Teermakadam täglich.

Das gebrochene und ausgesiebte Gesteinsmaterial wird direkt oder mittels eines Becherwerks oder eines Transportbandes in eine Trockentrommel geleitet, in der Trocknung und Entstaubung erfolgen. Das Gestein wird durch eingebaute Schneckensegmente und Schaufeln fortbewegt und durch heiße Gase, die die Trockentrommel in entgegengesetzter Richtung durchziehen, getrocknet. Angesogen werden die durch eine Kohlen- oder Ölfeuerung erzeugten heißen Gase durch einen Exhaustor, der zugleich Wasserdampf und Gesteinsstaub ins Freie bzw. in einen Staubsammler befördert. Das so getrocknete Gestein gelangt über einen Sammelsilo in den Mischer. Es werden widerstandsfähige Trogmischer mit kräftig drückenden und knetenden Rührflügeln an einer Achse, mit großem Vorteil auch Doppelwellen-Zwangsmischer verwendet. Das fertig geteerte Material wird durch Öffnen einer Verschlußklappe direkt in die unter der Mischung stehenden Eisenbahnwagen, Lastkraftwagen oder Loren entleert, die es zum Bestimmungsort oder zum Lager befördern.

Die Herstellung von Teerbeton für schwerbelastete Stadtstraßen hat durch die Arbeiten von P. HERRMANN, Charlottenburg, und einige große Straßenbaufirmen einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht. Vgl. hierzu H. KÖHLER, Jahrbuch für Straßenbau 1929, S. 340, sowie W. BRÉE, Zeitschrift „Asphalt und Teer, Straßenbautechnik" **1929**, Heft 10.

Teeremulsionen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Gestein oder die zu teerende Straßenoberfläche vor der Teerung trocken sein müssen, und ebenso wird für den Teer möglichste Wasserfreiheit verlangt. Man hat sich daher schon seit langem bemüht, den Straßenteer in eine Form zu bringen, die seine sachgemäße Verarbeitung auch bei nassem Wetter erlaubt. Die sichere Möglichkeit dazu gibt die Fähigkeit des Teeres, bei Zusatz bestimmter chemischer Mittel in Wasser emulgiert werden zu können, d. h. sich in Tröpfchen von mehr oder weniger kleinen Abmessungen zu zerteilen, die so lange im Wasser voneinander getrennt bleiben, bis man sie in dünner Schicht an die Luft und in Berührung mit der Gesteinsoberfläche bringt. Geschieht dies, so „bricht" die Emulsion, d. h., die Teertröpfchen scheiden sich vom Wasser und treten wieder zu einer Einheit zusammen, die das behandelte Gestein wie normaler Straßenteer verkittet. Es handelt sich also um ähnliche Vorgänge, die unter Kaltasphalt (Bd. **VI**, 383) abgehandelt sind.

Die erste Teeremulsion, die in größerem Maßstabe auf den Markt kam, war das Kiton der CHEM. FABRIK DR. FRITZ RASCHIG, Ludwigshafen. Als Emulgiermittel dient bei diesem Verfahren Ton, der in Wasser aufgeschlämmt und mit Straßenteer vermischt wird. Die Emulsion hat eine pastenartige Beschaffenheit. Bei der Verarbeitung auf der Straße vermischt man sie je nach dem gewünschten Stärkegrade mit der 1—1,5fachen Menge Wasser zu einer schwarzen Brühe. Nach der Verarbeitung,

die übrigens, abweichend von allen sonstigen Verfahren, lehmhaltigen Sand verlangt, scheidet sich das Wasser verhältnismäßig schnell ab. Die übrigen Bestandteile, einschließlich des Tones, trocknen zu einem in Wasser unlöslichen Kitt zusammen, der als Bindemittel für das Gestein wirkt.

Seit einigen Jahren sind aber auch flüssige, unmittelbar zur Oberflächenteerung, zur Innentränkung und zum Flicken von Schlaglöchern verwendbare Teeremulsionen auf dem Markte und werden in großem Umfange verwendet. Diese Teeremulsionen sind nach DIN 1995/96 genormt. Als bekannte Handelspräparate seien unter anderm die Teeremulsionen G. f. T., Irga, Magnon XT, Solutin, Viafix und Vialit genannt.

In erheblichem Umfange werden auch Gemische von Straßenteeren mit Asphaltbitumen (Erdölasphalt) verwendet. Die Höhe dieses Zusatzes wird allerdings allgemein auf 15% (bis höchstens 20%) begrenzt, da bei höheren Zusätzen leicht Entmischungen (Störung des kolloiden Systems durch Ausflockung) eintreten.

Eine Zusammenstellung aller einschlägigen Vorschriften zur Untersuchung der Straßenteere und Straßenteerpräparate findet sich in den DIN-Vorschriften 1995/96 [1931] niedergelegt. Vergleiche ferner H. MALLISON, Chemie und Physik des Straßenteers. *Gas- und Wasserfach* **50**, 1215 [1929].

Kaltteere sind Straßenteere, die einen geringen Zusatz eines leichtflüchtigen Lösungsmittels enthalten, durch Verdunstung dieses Lösungsmittels auf der Straße fest werden und ihre Bindefähigkeit für das Steinmaterial ausüben.

Stahlwerksteer stellt eine besondere Sorte präparierten Teeres vor, der von der Eisenindustrie zur Herstellung des basischen Konverterfutters benötigt wird. Auch zur Isolierung von Mauerwerk und zum Anstrich gußeiserner Rohre werden zubereitete Teere im weitesten Umfange verwendet.

Eine weitere Sorte zubereiteter Teere sind die rostschützenden Anstrichmittel, gewonnen aus Steinkohlenteerpech durch Auflösen in Leichtölen oder leichten Teerdestillaten. Derartige schwarze Lacke sind unter den Namen Teerfirnis, Eisenlack, Black varnish im Handel. Diese Lacke verbinden eine gute rostschützende Wirkung mit Hochglanz, Elastizität und schneller Trockenfähigkeit. Sie haben sich auch als Betonanstrichmittel bewährt.

Statistisches[1].

Deutsche Steinkohlenteererzeugung in 1000 *t*.

Jahr	Gasteer	Kokereiteer	Zusammen	Jahr	Gasteer	Kokereiteer	Zusammen
1870	30	–	30	1922	270	960	1230
1880	70	–	70	1923	250	447	697
1890	95	23	118	1924	280	816	1096
1895	120	71	191	1925	300	982	1282
1900	180	163	343	1926	310	966	1276
1905	250	350	600	1927	320	1187	1507
1910	350	823	1173	1928	320	1240	1560
1920	260	831	1091	1929	325	1375	1700
1921	265	922	1187				

Etwa 90% des Kokereiteers werden im Rheinland, Westfalen, gewonnen. Etwa 95% des Gesamtteers werden in deutschen Teerdestillationen destilliert.

Deutsche Erzeugung an Steinkohlenteerpech in 1000 *t*.

Jahr	Insgesamt	Davon als Brikettpech	Übriges Pech	Davon Peche in Straßenteer	Stahlwerksteer
1900	120	75	45	–	–
1905	240	180	60	–	–
1910	540	420	120	0,7	17
1911	570	420	150	1,3	18
1912	640	470	170	1,6	22
1913	670	510	160	1,8	25
1920	550	380	170	–	30
1925	660	440	220	10,0	30
1926	680	530	150	30,0	25
1927	810	510	300	60,0	27
1928	840	515	325	70,0	30
1929	950	500	450	150,0	27

[1] Aus dem Buche F. A. HEYDENREICH, Die deutsche Steinkohlenteerindustrie und ihre wirtschaftlichen Zusammenhänge. Halle 1931.

Deutsche Erzeugung an Steinkohlenteeröl in 1000 *t*.

Jahr	Insgesamt	Schwere Teeröle	An Handelsprodukten wurden aus dem Teeröl u. a. erzeugt			
			Imprägnieröl	Waschöl	Teertreiböl	Heizöl
1900	70	60	55	3	–	–
1905	160	140	125	6	–	–
1910	350	304	200	20	5	10
1911	370	329	210	25	10	12
1912	400	362	250	30	20	50
1913	450	402	275	40	50	75
1920	300	270	180	50	10	80
1925	440	401	210	50	8	50
1926	430	384	214	70	5	55
1927	480	427	225	72	3	68
1928	490	432	231	79	12	65
1929	510	450	242	82	16	56

Deutsche Erzeugung an Steinkohlenteer-Feinprodukten[1] in 1000 *t*.

Jahr	Benzol, roh, gereinigt und rein[2]	Toluol, roh, gereinigt und rein	Xylol u. s. w., roh, gereinigt	Phenol, krystallisierte Carbolsäure	Kresole, sog. 90-, 95- od. 100%ige Carbolsäure	Rohphenole, zum Absatz bestimmt[3]	Pyridinbasen	Cumaronharz	Rohnaphthalin	Reinnaphthalin	Naphthalin gesamt (einschließlich Warmpreßgut)	Anthracen, roh, gereinigt und rein, ungerg. auf Reinanthracen	Andere Erzeugnisse der Teer-, Teeröl- und Benzolverarbeitung
1908	13,2	2,6	4,7	1,0	2,1	0,6	–	–	19,7	16,7	–	4,0	4,5
1909	19,1	2,8	5,0	2,2	2,7	0,6	–	–	23,7	13,5	–	3,5	9,3
1910	18,4	2,0	4,5	1,7	2,9	0,3	–	–	22,8	17,7	–	3,6	7,9
1911	16,9	2,0	4,1	1,5	2,5	0,5	–	–	27,3	19,5	–	4,1	6,7
1912	17,8	1,8	4,9	2,9	3,4	0,5	–	–	30,3	21,8	–	3,8	5,4
1913	15,8	2,1	5,3	2,7	4,2	0,5	–	–	30,1	20,3	50,4	4,2	4,4
1925	19,7	2,2	6,6	3,0	6,2	1,3	0,4	1,3	22,0	10,5	40,3	3,2	10,1
1926	31,4	1,2	6,4	3,5	6,5	0,9	0,6	1,6	18,4	10,8	34,0	2,5	28,0
1927	24,0	1,6	6,7	3,4	8,3	1,3	0,7	1,6	19,3	14,9	42,6	3,3	25,1
1928	30,7	2,0	7,3	3,9	8,1	3,0	0,6	2,5	22,0	17,0	49,1	3,3	28,0
1929	27,9	2,6	8,9	4,6	10,8	2,5	0,7	3,0	21,2	15,7	56,4	–	30,0

[1] Wirtschaft und Statistik, Jg. 1927, S. 176–178 und S. 1002ff.; Jg. 1930, S. 45/46 und 973; Statistisches Reichsamt, Industrielle Produktionsstatistik, Berlin 1929, S. 51.
[2] Sowohl roh wie gereinigt und rein.
[3] Sowie andere Erzeugnisse, wie o-, m-, p-Kresol, Rein-Xylenol.

Deutschlands Ausfuhr (A) und Einfuhr (E) an Teer und Teererzeugnissen in 1000 *t*.

Jahr	Rohteer		Pech		Naphthalin		Anthracen		Leichte Teeröle		Schwere Teeröle		Phenol (Carbolsäure), roh und gereinigt		Kresol (Methylphenol, sog. 100%ige rohe Carbolsäure)	
	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
1900	32,7	35,6	4,4	55,4	1,27	9,8	–	3,9	3,0	7,2	10,5	3,3	2,5	4,2	–	–
1905	42,9	37,4	4,1	6,6	2,73	11,6	–	1,4	6,6	8,1	23,3	7,3	5,3	5,5	–	–
1910	42,3	21,3	52,3	18,2	9,23	5,0	0,14	1,1	12,3	7,9	89,8	5,1	4,0	4,2	0,7	0,12
1911	54,6	19,0	109,7	40,7	9,37	4,9	0,65	1,9	26,9	7,5	105,1	2,7	3,2	4,8	0,5	0,06
1912	76,6	16,9	78,3	47,1	6,75	6,3	0,60	2,3	32,4	7,4	130,5	7,6	3,6	4,3	0,6	0,1
1913	93,6	15,9	65,7	27,6	6,15	5,2	0,3	1,3	41,3	6,7	131,5	5,3	3,6	4,2	0,7	0,2
1924	34,1	14,4	33,4	8,0	5,8	2,1	0,2	0,01	2,1	29,5	57,3	5,8	0,6	0,5	0,3	0,5
1925	25,9	20,4	83,1	15,6	18,6	1,5	0,3	0,1	13,8	43,5	160,8	3,3	1,0	2,2	1,6	0,7
1926	27,7	23,3	67,8	24,1	13,0	1,6	0,3	0,1	22,0	64,1	127,7	7,8	1,35	1,4	5,0	0,7
1927[1]	73,3	40,6	74,8	27,0	12,8	3,7	0,4	0,8	16,9	130,9	173,6	12,5	0,58	2,4	4,9	1,0
1928[1]	82,0	21,6	113,7	8,5	21,9	4,3	1,5	0,7	7,6	162,8	114,9	8,9	0,78	2,6	4,2	2,2
1929[1]	138,3[2]	29,2	206,5	10,9	18,0	3,6	1,1	1,6	6,6	165,1	135,7	10,3	1,4	2,1	3,8	0,9

[1] Bei den Ausfuhrziffern sind die Reparations-Sachlieferungen mitenthalten.
[2] Einschließlich Straßenteer.

Entwicklung der Steinkohlenteerpreise in Deutschland.

Jahr	Gasteer M/RM/100 *kg*	Kokereiteer M/RM/100 *kg*	Jahr	Gasteer M/RM/100 *kg*	Kokereiteer M/RM/100 *kg*
1880	4,0	–	1908	2,0	2,1
1885	4,8	4,5	1909	2,0	2,1
1890	4,1	3,6	1910	2,0	2,0
1895	3,4	2,7	1911	2,1	2,0
1900	2,7	2,7	1912	2,2	2,0
1901	2,8	2,7	1913	2,7	2,1
1902	2,3	2,3	1924	4,3	3,4
1903	2,4	2,5	1925	4,8	4,4
1904	2,3	2,3	1926	6,5	6,1
1905	2,2	2,2	1927	8,2	7,7
1906	2,1	2,1	1928	6,6	6,0
1907	2,0	2,0	1929	5,9	5,5

Literatur: 1. Allgemeines. H. ABRAHAM, Asphalt and allied substances. New York 1929. – E. BÖRNSTEIN, Beobachtungen an gewissen Steinkohlenteeren (*B.* **39**, 1238 [1906]). – E. DONATH und A. LISSNER, Kohle und Erdöl. Stuttgart 1920. – FACHGRUPPE FÜR BRENNSTOFF- UND MINERALÖL-CHEMIE DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER, Von den Kohlen und den Mineralölen. Berlin 1929, 2. Bd. – E. J. FISCHER, Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche. Dresden 1928. – F. FISCHER, Über die Mineralölgewinnung bei der Destillation und Vergasung der Kohlen. Berlin 1918. – Derselbe, Über den Stand der Kohlenforschung mit besonderer Berücksichtigung der Destillation bei niederer Temperatur. Halle 1919. – Derselbe, Die Umwandlung der Kohle in Öle. Berlin 1924. – Derselbe, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Bd. I–IX. Berlin 1915–1930. – W. FRIESE, Die Asphalt- und Teerindustrie. Hannover 1908. – W. GLUUD, Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Halle 1921. – F. A. HEYDENREICH, Die deutsche Steinkohlenteerindustrie und ihre wirtschaftlichen Zusammenhänge. Halle 1931. – F. W. HINRICHSEN und S. TACZAK, Die Chemie der Kohle. Leipzig 1916. – D. HOLDE, Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin 1924. – J. E. JUNGE, Die nationale Auswertung der Kohle. Berlin 1909. – K. KELLER und A. SPILKER, Laboratoriumsbuch für die Kokerei- und Teerproduktenindustrie der Steinkohle. Halle 1923. – H. KÖHLER, Carbolsäure und Carbolsäurepräparate. Berlin 1891. – H. KÖHLER und E. GRAEFE, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Braunschweig 1913. – G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Bd. I, Braunschweig 1912. – H. MALLISON, Teer, Pech, Bitumen und Asphalt. Halle 1926. – Derselbe, Die Industrie des Steinkohlenteers in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin 1931/33. – J. MARCUSSON, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Leipzig 1931. – F. MUCK, Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie. Bonn 1881. – THE NATIONAL BENZOLE ASSOCIATION, Standard Specification for Benzole and Allied Products. Cambridge 1929. – Dieselbe, Motor Benzole, its Production and Use. London 1931. – O. RAU, Die Fortschritte in der Gewinnung der Nebenprodukte beim Kokereibetrieb. *Stahl und Eisen* **1910**, 29. – RIEHM, Gefahrenmomente der Teerdestillation. *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1597. – A. RISPLER, Die Großindustrie des Steinkohlenteers. *Chem.-Ztg.* **1910**, 261 u. ff. – G. SCHNEIDER und H. WINTER, Handbuch der Kokerei. Halle 1927/28. – W. SCHÖMBURG, Verwendung des Teeröls für Kraftmaschinenzwecke und industrielle Feuerungsanlagen. Gebr. BÖHMsche Sammlung. H. 122. Kattowitz 1913. – FR. SCHREIBER, Die Industrie der Steinkohlenveredelung. Braunschweig 1923. – G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers. Braunschweig 1926. – O. SIMMERSBACH, Die Grundlagen der Kokereichemie. Berlin 1914. – O. SIMMERSBACH und SCHNEIDER, Kokschemie. Berlin 1930. – P. E. SPIELMANN, The Constituents of Coal Tar. London 1924. – A. SPILKER, O. DITTMER und R. WEISSGERBER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Halle 1923. – G. STADNIKOFF, Die Chemie der Kohlen. Stuttgart 1931. – STANDARDIZATION OF TAR PRODUCTS TESTS COMMITTEE, Standard Methods For Testing Tar and its Products. Cambridge 1929. – H. STRACHE und R. LANT, Kohlechemie. Leipzig 1924. – A. THAU, Die Schwelung von Braun- und Steinkohle. Halle 1927. – M. WEGER, Seltenere und Reinpräparate des Steinkohlenteers. *Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 338, 391. – R. WEISSGERBER, Chemische Technologie des Steinkohlenteers. Leipzig 1923.

2. Teerstraßenbau. Auskunft- und Beratungsstelle für Teerstraßenbau, Essen. Straßenteer und Teerstraßenbau. Berlin 1930. – BRIX und H. KLEIN, Jahrbuch für Straßenbau. München 1929/30/31. – H. EHLGÖTZ und K. KRÜGER, Fortschritte im Städte- und Straßenbau. Bd. 6, Dammann-Asphalt, Berlin 1930. – P. LE GAVRIAN, Les Chaussées Modernes. Paris 1922. – H. HENTRICH, Der neuzeitliche Straßenbau, „Teerstraßen". Halle 1927. – P. HERRMANN, Tätigkeitsberichte des Techn. Untersuchungsamtes der Stadt Berlin 1924–1929. – E. HOTZ, Untersuchungen über die Wirkungsweise des Steinkohlenteers als bituminöses Bindemittel bei Teermineraldecken. Karlsruhe 1928. – B. J. KERKHOF, Asphalt und Teerstraßen. Berlin 1925. – G. H. KLINKMANN, Beitrag zur Kenntnis der Teer-Erdölbitumen-Mischungen für den Straßenbau. Berlin 1930. – H. KRÖCKER, Der Teerstraßenbau. Berlin 1930. – E. KUTHE, Der Aufbau von Makadamstraßen unter Verwendung von Teer und Asphalt. Berlin 1930. – H. LÜER, Beiträge zur Teerstraßenbauforschung. Berlin 1928. – Derselbe, Bericht über die Teerstraßenstudienfahrt des Jahres 1929 nach England. Berlin. – E. NEUMANN, Neuzeitlicher Straßenbau. Berlin 1927. – J. OBERBACH, Asphalt- und Teerstraßendecken. Ihre Fundamentierung und Zusammensetzung. Halle 1931. – W. REINER, Handbuch der neuen Straßenbauweisen. Berlin 1929. – P. SCHLÄPFER, Über Asphalt und Teer. Schweiz. Zeitschr. für Straßenbauwesen 1925, S. 95. – SCHEUERMANN, Steingeschläg und Straßenteer. Berlin 1930. – E. SCHNEIDER, Moderner Straßenbau. Berlin 1925. – J. VESPERMANN, Vor- und Nachteile neuzeitlicher Straßenbefestigungen sowie ihr Anwendungsgebiet. Berlin 1928. – Derselbe, Teer-Makadam als neuzeitlicher Fahrbahnbelag. Berlin 1929. *H. Mallison* (*Wendriner*).

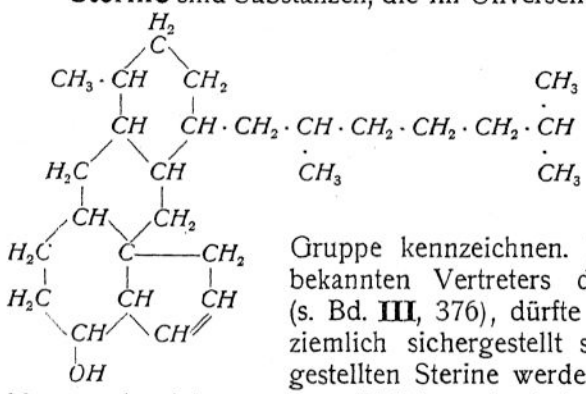
Stellit ist der Sammelname für Legierungen, deren wesentliche Bestandteile Kobalt, Chrom und Wolfram sind und die zuerst in Amerika sich einführten. Die Legierungen zeichnen sich aus durch eine sehr hohe Verschleißfestigkeit und Rotgluthärte, durch die sie besonders geeignet werden zu spanabhebenden Werkzeugen, wobei sich mit ihnen erheblich höhere Leistungen erzielen lassen als mit den besten Schnellstählen (s. Eisen, Bd. **IV**, 173). Daneben zeigen sie einen außerordentlich hohen Widerstand gegen Korrosion; allerdings sind sie nicht beständig gegen Salzsäure. Im einzelnen schwankt die Zusammensetzung in ziemlich weiten Grenzen, im Mittel ist sie etwa die folgende: *Co* 50%, *Cr* 27%, *W* 12%, *C* 2,5%, *Fe* bis 5%. Neben dem Gehalt an den Hauptbestandteilen ist wesentlich der Kohlenstoffgehalt, während Eisen nur als Verunreinigung vorhanden ist; außerdem finden sich geringe Mengen von Mangan, Silicium und anderen Verunreinigungen. In Deutschland sind die Legierungen teilweise weiter entwickelt worden und kommen unter den verschiedensten Namen in den Handel, z. B. Akrit, Caedit, Celsit, Percit. Auch Zusätze von Nickel und Molybdän finden sich. Die Stellitlegierungen sind reine Gußlegierungen, d. h. sie sind nicht schmied- und walzbar; eine Formgebung ist daher nur möglich durch Gießen und durch eine spanabhebende Bearbeitung. Außerdem ist ein Schleifen kaum durchzuführen. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß die Stellitlegierungen verhältnismäßig spröde sind; sie haben ungefähr den Charakter des weißen Gußeisens. Verwendung finden Stellitlegierungen insbesondere für Gesteinsbohrer, Schrämpicken, Tastflächen von Lehren, Führungsschienen für Schleifmaschinen und Ziehringe.

Literatur: Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen, herausgegeben vom VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, Düsseldorf 1927; Stellit und stellitähnliche Legierungen, *Ztschr. Metallkunde* **16**, 337 [1924], und **18**, 1558 [1926]. *E. H. Schulz.*

Stempelfarben s. Graphische Farben, Bd. **VI**, 74, sowie Tinte.

Sterilin (O. SKALLER A. G., Berlin), Lösung von Acetylcellulose in Aceton an Stelle von Kollodium mit verschiedenen medikamentösen Zusätzen bei Hautkrankheiten; auch zum Überzug der Hände bei Operationen. *Dohrn.*

Sterine sind Substanzen, die im Unverseifbaren der tierischen und pflanzlichen Fette und Öle (s. Bd. **V**, 254) enthalten sind, u. zw. sind Cholesterin in nahezu allen tierischen und die Phytosterine in fast allen pflanzlichen Fetten und Ölen enthalten. Die Sterine sind Alkohole, die sich durch die charakteristische *OH*-Gruppe kennzeichnen. Die Strukturformel des am besten bekannten Vertreters dieser Gruppe, des Cholesterins (s. Bd. **III**, 376), dürfte durch nebenstehende Formel heute ziemlich sichergestellt sein. Die anderen bisher rein dargestellten Sterine werden in ihrem Aufbau nicht wesentlich hiervon abweichen, wenn natürlich auch sterische Umlagerungen vorhanden sind. Neuerdings hat WINDAUS nachgewiesen, daß auch das reine Vitamin D, das aus dem Ergosterin (s. u.) erhalten wurde, in seiner Bruttoformel sich hiervon nicht unterscheidet und daß nur Umlagerungen stattgefunden haben, die aber für die physiologische Rolle, die diese Körper spielen, von größter Bedeutung sind.



Genau so verbreitet, wie das Cholesterin im Tierreich ist, ist das Phytosterin im Pflanzenreich. Es ist bisher noch niemals beobachtet worden, daß hier Verschiebungen stattfinden, daß also z. B. Cholesterin im Pflanzenreich auftritt oder umgekehrt.

Die Mengen, in denen die Sterine in den einzelnen Naturstoffen gefunden werden, sind nicht unbeträchtlich. Über den Gehalt verschiedener Produkte an

Cholesterin s. Bd. **III**, 377. Der Gehalt an Phytosterin ist am größten in den Samen, besonders ölhaltiger Pflanzen, übersteigt aber wohl kaum Mengen von 0,05—0,1%.

Darstellung von Cholesterin. Am einfachsten gelingt die Darstellung aus Gallensteinen, die häufig fast reines Cholesterin sind; sie ist im Bd. **III**, 377 beschrieben. Eine andere recht ergiebige Quelle ist auch Gehirn. Man geht am vorteilhaftesten vom getrockneten Rinder- oder Schafgehirn aus, das man pulverisiert und mit Alkohol auskocht. Hierbei gehen jedoch nicht unwesentliche Mengen von Cerebrosiden mit in Lösung. Verwendet man als Extraktionsmittel Aceton, so erhält man, selbst in der Kälte, ein reineres Cholesterin. Um aber die anhaftenden Begleitstoffe zu entfernen, kann man so verfahren, daß man die ganze in Alkohol oder Aceton gelöste und ev. auskrystallisierte Masse mit alkoholischer Kalilauge verseift. Da Cholesterin hierbei nicht angegriffen wird, kann man durch Ausäthern aus der Seifenlösung das Cholesterin rein gewinnen. Eine weitere, recht ergiebige Quelle für Cholesterin stellt Eigelbextrakt dar, wie er heute in größerem Ausmaße für die Gewinnung von Lecithin (Bd. **VI**, 366) technisch hergestellt wird. Behandelt man diesen Extrakt, der zu etwa 30% aus Lecithin und etwa 70% aus Eieröl besteht, mit Aceton, um das Eieröl zu entfernen, so fällt aus diesem Öl, nach Entfernung des Extraktionsmittels, nach einiger Zeit fast reines Cholesterin aus (s. auch *D. R. P.* 463 531).

Ergosterin, $C_{27}H_{42}O$, Blättchen mit 1 *Mol.* H_2O aus Alkohol. *Schmelzp.* 160—161°, $[\alpha]_D = -117°$ in Chloroform, läßt sich im Hochvakuum destillieren. Es wird nach A. WINDAUS und W. GROSZKOPF (*Ztschr. physiol. Chem.* **124**, 8 [1922]) durch Erhitzen von Preßhefe mit alkoholischer Kalilauge, Verdünnen mit H_2O, Extrahieren mit Äther und Krystallisation des Ätherextraktes aus Alkohol hergestellt.

A. HEIDUSCHKA und H. LINDNER (*Ztschr. physiol. Chem.* **181**, 15) haben diese Methode, wie folgt, abgeändert: 2 *kg* Hefe werden mit 1,75 *l* 96%igem Alkohol verrieben, unter Zusatz einer Lösung von 400 *g KOH* in 1 *l* Alkohol 6h gekocht und filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit 3 *l* Alkohol und 100 *g KOH* ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden auf 800 cm^3 eingedampft, auf 0° abgekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle filtriert, die Lauge weiter eingedampft, wobei bei 0° eine weitere Ausscheidung erfolgt. Die Krystalle werden dann mit Äther heiß extrahiert und der nach dem Verdampfen hinterbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Nach dem *E. P.* 292 133 (*Ciba*) wird Hefe mit wässerigen Lösungen von Alkalihydroxyd oder -carbonat unter Druck auf 120° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Nach dem *A. P.* 1 724 706 der WINTHROP CHEMICAL CO. (Erfinder R. GRIESBACH und O. AMBROS) werden 2 *kg* Hefe durch Zusatz von 50 cm^3 Essigsäureäthylester autolysiert und mit Äther extrahiert. Der extrahierte Ergosterinester wird mit Alkali verseift. Das erhaltene Rohergosterin (4,287 *g*) gab beim Umkrystallisieren 3,63 *g* reines Ergosterin. Vgl. auch *E. P.* 322 465 [1928] der *I. G.*

Ergosterin nimmt bei der katalytischen Hydrierung 3 *Mol.* H_2 auf, besitzt also zum Unterschied vom Cholesterin 3 Doppelbindungen. Das Hydrierungsprodukt Ergostannol, $C_{27}H_{48}O$, hat dieselbe Zusammensetzung wie Dihydrocholesterin; Koprosterin und Sitostannol, ist aber mit diesen nicht identisch. Das Ergosterin der Hefe ist identisch mit dem des Mutterkorns; es findet sich ferner als Begleiter des Cholesterins (Bd. **III**, 377) in vielen Nahrungsmitteln, in der Haut u. s. w. Ergosterin geht, wie WINDAUS fand (s. auch *Merck*, *E. P.* 286 665; *I. G.*, *E. P.* 296 063; *F. P.* 659 748; *E. P.* 314 367), durch Ultraviolettbestrahlung in das antirachitische Vitamin D (s. d.) über.

Phytosterin ist eigentlich ein Sammelbegriff, da es keine eigentliche Verbindung darstellt, vielmehr immer ein Gemisch von Sitosterin und Stigmasterin ist. Da aber eine Trennung schwierig ist und heute von keinem praktischen Wert, begnügt man sich gewöhnlich mit der Darstellung von Phytosterin. In größeren Mengen wird dieses Produkt heute bei der Extraktion der Sojabohnen mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol als Nebenbestandteil erhalten. Aus dem Öl, das hierbei gewonnen wird, und besonders aus den Rohphosphatiden, die sich hierbei ansammeln, krystallisiert das Phytosterin häufig in großen Mengen aus, so daß es gelingt, Mengen von 10% und selbst mehr in einzelnen Fraktionen zu erhalten. Durch Umkrystallisation kann es, analog wie bei Cholesterin, rein dargestellt werden. Man kann aber natürlich auch andere Ausgangsstoffe benutzen,

z. B. Getreidesamen. Diese werden mit Aceton extrahiert, das Acetonextrakt verseift, die Seifenlösung ausgeäthert u. s. w. Nur muß man relativ große Mengen Ausgangsmaterial verwenden, um zu einigermaßen beachtlichen Mengen von Phytosterin zu kommen.

Eigenschaften. Alle Sterine, ganz gleich woraus sie gewonnen worden sind, stellen, im Gegensatz zu den mit ihnen stets vergesellschaftet vorkommenden Phosphatiden und Cerebrosiden, gut krystallisierende Körper dar, die besonders aus Alkohol in metallisch schimmernden Blättchen, bei besonderer Sorgfalt auch in großen Blättern erhalten werden. Alle Sterine sind in Wasser vollkommen unlöslich und leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform, Benzin u. s. w.; schwerer löslich sind sie in Äthyl- und auch Methylalkohol, weshalb man diese Alkohole vorteilhaft zum Umkrystallisieren benutzt. Der Alkoholnatur gemäß können alle Sterine mit Säuren entsprechende Ester bilden, die in der Natur auch vielfach als solche vorkommen. Besonders im Wollfett sind sie im reichlichsten Maße vorhanden. Da ferner in den Sterinen eine Doppelbindung vorhanden ist, so können auch entsprechende Additionsverbindungen mit Brom, Chlor, Chlorjod u. s. w. gebildet werden. Ganz besonders auffällig und für die Sterine durchaus charakteristisch ist ihre Fähigkeit, sich mit gewissen Saponinen zu verbinden und mit diesen überaus schwer lösliche Additionsverbindungen zu bilden. Besonders bekannt ist die von WINDAUS (*B.* **42**, 244; Archiv f. exp. Pathol. **135**, 253 [1928]) zuerst dargestellte Digitoninverbindung geworden, weil sie zugleich ermöglicht, die Sterine selbst in kleinsten Mengen nachzuweisen und zu bestimmen (s. später). Im allgemeinen sind die Sterine chemischen Eingriffen gegenüber sehr widerstandsfähig; bei starker Oxydation bzw. Reduktion werden sie naturgemäß angegriffen, wobei eine große Anzahl von Zwischenprodukten entstehen, Cholestane, Cholestene, Cholestenon, Säuren u. s. w., die sich fast alle durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen.

Nachweis. Zum orientierenden Nachweis, ob Sterine in einer Lösung oder in einer Mischung vorhanden sind, können verschiedene Farbenreaktionen dienen. Besonders auffällig und leicht durchführbar ist die Probe von SALKOWSKI (Arch. f. d. ges. Physiologie **6**, 207 [1872]). Löst man eine minimale Menge eines Sterins in etwas Chloroform und fügt etwa das gleiche Volumen *konz.* Schwefelsäure hinzu, so tritt sofort eine blutrote Färbung auf, die allmählich purpurrot wird. Die Schwefelsäure zeigt grünliche Fluorescenz. Auch die LIEBERMANN-BURCHARDT-Reaktion (*B.* **18**, 1804 [1885]) gibt ein gutes Mittel an die Hand, um Cholesterin nachzuweisen. Löst man etwas Sterin in trockenem Chloroform, fügt wenig Essigsäureanhydrid hinzu und gibt dann einige Tropfen *konz.* Schwefelsäure dazu, so beobachtet man anfangs eine rosenrote, dann eine blaue und schließlich eine dunkelgrüne Färbung. Auf andere Reaktionen, so auf die von OBERMÜLLER (*Ztschr. physiol. Chem.* **15**, 41 [1891]) und GOLODETZ (*Chem.-Ztg.* **32**, 160 [1908]), sei nur hingewiesen. Eine besonders feine Reaktion ist die schon erwähnte von WINDAUS, um geringste Spuren von Cholesterin nachzuweisen. Eine alkoholische Lösung von Cholesterin wird mit einer gleichen von Digitonin zusammengebracht, wobei sich sofort das völlig unlösliche Digitonid des Cholesterins abscheidet. Man kann so im Blut und anderen Körperflüssigkeiten mit Leichtigkeit den Nachweis des Vorhandenseins von Cholesterin sowie Ergosterin erbringen.

Bestimmung. Die Bestimmung der Sterine schließt sich vollkommen an die Methoden an, die schon früher angegeben wurden. Handelt es sich um größere Mengen, so wird man nach der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln – wobei dann auch die Ester meistens quantitativ miterfaßt werden (Wollfett) – in der Wärme das Lösungsmittel vertreiben, den Rückstand einer vollkommenen Verseifung unterziehen, am besten unter Verwendung alkoholischer Kalilauge (wobei man darauf achten muß, daß die Verseifung wirklich vollständig ist, da derartige Extrakte, besonders wenn sie viel Phosphatide enthalten, sich häufig nur sehr schwer ganz verseifen lassen!). Daran schließt sich dann eine erschöpfende Ausätherung der wässerigen klaren Seifenlösung. Häufig wird es zweckmäßig sein, den Ätherextrakt noch einmal zu verseifen, wieder auszuäthern und dann den ätherfreien Rückstand zur Wägung zu bringen. Zur Kontrolle kann man dann diesen Rückstand noch einmal in heißem Alkohol lösen, mit einer Digitoninlösung in warmem Alkohol zusammenbringen und das ausgefallene Digitonid dann quantitativ bestimmen.

Physiologische Eigenschaften. Die außerordentlich große Verbreitung der Sterine läßt von vornherein vermuten, daß ihnen eine große Rolle für den lebenden Organismus zugeschrieben werden muß. Erst in neuerer Zeit jedoch haben wir einigermaßen Anhaltspunkte praktischer Art für diese Theorie gefunden. Erst die Vitaminforschung (s. Vitamine) hat gezeigt, daß hierbei die Sterine

eine ausschlaggebende Rolle mitspielen: ist doch nach den überaus langwierigen und mühsamen, aber jetzt erfolgreich zum Abschluß gebrachten Untersuchungen von WINDAUS einwandfrei erwiesen, daß durch sinngemäß geführte Bestrahlung aus dem Ergosterin das reine Vitamin D gewonnen werden kann, das antirachitische Vitamin, von dem schon eine außerordentlich kleine Menge genügt, um mit Sicherheit diese Krankheit zu verhindern. Aber selbst dieses Vitamin D läßt sich noch aufteilen in D 1 und D 2, wobei aber nur physikalische, keine physiologischen Unterschiede zu beobachten sind.

Neben diesen Ergebnissen treten die anderen Resultate über die physiologischen Eigenschaften etwas zurück, wobei aber nicht vergessen werden darf, daß die Vitaminwirkung sicher nur einen Teil der Wirksamkeit darstellt; denn es müssen den pflanzlichen wie auch den tierischen Sterinen noch ganz andere Funktionen zukommen, die bis heute nicht vollkommen aufgeklärt sind. Um es vorwegzunehmen — über die Bedeutung der Sterine im Pflanzenreich wissen wir eigentlich noch gar nichts. Bei den Tieren sind wir etwas besser orientiert. So ist es bekannt, daß die Cholesterine gegenüber Saponinen eine Schutzwirkung ausüben, daß sie diese gefährlichen Blutgifte zu „entgiften" vermögen. Saponine mannigfachster Art sind aber in unserer natürlichen Nahrung stets enthalten; sie würden wahrscheinlich sehr bald zu Hämolyse führen, wenn nicht die Sterine ihnen entgegenwirken würden. Auch bei Bakterienerkrankungen sollen die Sterine entgiftend auf die Toxine wirken, die hierbei auftreten. Auch eine Reihe von Abbauprodukten des Cholesterins (z. B. Cholesterinoxyd, Cholestantriol, Cholestandionol, Cholestendion, Cholestandion u. s. w.) entfalten am normalen Herzen eine tonussteigernde Wirkung, welche besonders auffällig am ermüdeten Herzen ist (SEEL, Klinische Wochenschrift **10**, 241 [1931], ferner Arch. f. exp. Pathолog. **117**, 282 [1926]). Hier konnte gezeigt werden, daß es zu einer vollkommenen Erholung des Herzens kommen kann sowie zu einer weitgehenden Verlängerung der Schlagdauer. Besonders auffällig ist ferner, daß Schädigungen des Herzens mit vorwiegender Muskelwirkung durch Stoffe, wie z. B. durch Schwermetallsalze, ferner durch Chloralhydrat, Apomorphin, Aconitin, durch Cholesterin aufgehoben bzw. gebessert werden können. Hingewiesen sei auch darauf, daß ein Oxydationsprodukt des Cholesterins, das Oxycholesterin, eine biologisch sehr aktive Substanz ist, die imstande ist, die Herztätigkeit stark zu fördern. Neben einer Steigerung der Kontraktionsfähigkeit des Herzens wird eine Verlängerung der Schlagdauer und eine Zunahme der Pulsfrequenz festgestellt. Ferner wurde beobachtet, daß das Wachstum der Haare gefördert wird; Hauterkrankungen, Wunden, Ekzeme u. s. w. treten bei Vorhandensein von Oxycholesterin weniger auf als normal. Hingewiesen sei nur ferner auf die Zusammenhänge, die nach neueren Forschungen zwischen den Sterinen und anderen physiologisch wichtigen Körpergruppen zu bestehen scheinen. So schreibt SEEL (Klinische Wochenschrift **10**, 241 [1931], ferner Arch. f. exp. Pathолog. **117**, 282 [1926]): „Durch die neuen Feststellungen gewinnt der von FAUST (Arch. f. exp. Pathолog. **47**, 278 [1902], **150**, 198 [1930]) zuerst ausgesprochene Gedanke, daß vielleicht alle digitalisähnlich wirkenden Stoffe gleichartig aufgebaut sind und auf einen Stammkörper, das Cholesterin bzw. Phytosterin, zurückgeführt werden können, eine ganz neue Grundlage. Es war zweifellos ein genialer Gedanke von FAUST, in dem Cholesterin die Muttersubstanz der physiologischen Digitalis zu erblicken. Heute gewinnt dieser Gedanke eine ganz neue Beleuchtung, nachdem chemisch und in vielen Fällen auch pharmakologisch alle diese Zusammenhänge zwischen den Sterinen, den Gallensäuren, den Digitalisglucosiden und gewissen Hormonen aufgedeckt worden sind."

Verwendung. Eine größere praktische Verwendung haben die Sterine bis heute noch nicht gefunden. Die Herstellung von Vitamin D dürfte für die Zukunft ein größeres Ausmaß annehmen, wenn auch die überaus große Wirkung schon kleiner und kleinster Mengen dieses Präparates nur eine geringe Ausnutzung der

großen Vorkommen ermöglichen wird. Auch in anderen Gebieten der Therapie und der Pharmakologie ist mit größeren Umsätzen zu rechnen, aber eine ausgesprochen technische Verwertung fehlt noch. Neuerdings hat man das Cholesterin auch für kosmetische Zwecke herangezogen und Haarwässer damit hergestellt, denen man besondere Bedeutung für das Wachstum der Haare zuschreibt. Allerdings sind die Sterine in Form ihrer Ester in Gemeinschaft mit anderen fettartigen Produkten heute in der Technik weit verbreitet. Denn das Wollfett (s. d.) und das daraus hergestellte Lanolin bestehen ja zum erheblichen Teil aus derartigen Produkten, bei denen die Sterine eine entscheidende Rolle spielen. *B. Rewald.*

Sterlingsilber ist die der Zusammensetzung der englischen Silbermünzen entsprechende Silberlegierung mit dem hohen Feingehalt von 92,5 % *Ag* (Rest *Cu*). *E. H. Schulz.*

Stibenyl (*Heyden*), p-acetylaminophenylstibinsaures Natrium, hergestellt nach *D. R. P.* 254421 durch Einwirkung von Antimonoxyd auf diazotiertes p-Aminoacetanilid. Pulver, schwach gelblich, in Wasser löslich. Anwendung bei tropischen Infektionskrankheiten. Ampullen zu 0,1 und 0,3 *g*. *Dohrn.*

Stickstoff, *N*, Ordnungszahl 7, Atom-Gew. 14,008. Aus spektroskopischen Beobachtungen wird auf die Existenz eines Stickstoffisotops mit dem Atom-Gew. 15 geschlossen. Das Stickstoffmolekül besteht aus 2 Atomen, die noch erheblich fester miteinander verbunden sind als die Atome im Sauerstoff. Die Dissoziationswärme berechnet sich aus dem Bandenspektrum zu 200 000 *cal.*/Mol. Wie bei Wasserstoff ist auch beim Stickstoffmolekül eine Isomerie auf Grund des verschiedenen Kernspins der beiden Atome möglich; die Isolierung von Ortho- und Parastickstoff ist bisher noch nicht gelungen (HARTECK und SCHMIDT, *Naturwiss.* **18**, 282 [1930]; JUSTI, ebenda **18**, 227 [1930]).

Eigenschaften. Stickstoff ist unter gewöhnlichen Bedingungen ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Die kritische Temperatur liegt bei 126,1° abs. (= – 147,1°), der kritische Druck beträgt 34,6 *kg/cm²*, die kritische Dichte 0,311 *kg/l*. Der Siedepunkt[1] von Stickstoff unter 760 *mm Hg* liegt bei 77,4° abs. (= – 195,8°). Einige Werte von Dampfdruck p und Verdampfungswärme *L* sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

T (° abs.)	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°
t (°)	– 213,2°	– 203,2°	– 193,2°	– 183,2°	– 173,2°	– 163,2°	– 153,2°
p (*kg/cm²*)	(0,06[2])	0,4	1,37	3,6	7,7	14	25
L (*kcal/kg*)	52	50,0	47	43	39	33	22

Der Tripelpunkt von Stickstoff liegt bei 63,12° abs. (= – 210,08°) unter einem Druck von 92,89 *mm Hg*. Die Schmelzwärme beträgt 6,1 *cal./g* = 171 *cal.* pro 1 Mol N_2. Unterhalb des Erstarrungspunktes krystallisiert Stickstoff regulär; bei 35,4° abs. (= – 237,8°) findet eine Umwandlung in eine quadratische Krystallform statt, die mit einer Wärmetönung von 52 *cal.*/Mol N_2 verbunden ist.

Dichte. 1 *l* reiner N_2 wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck (unter 45° Breite und in Meereshöhe) 1,2505 *g*, d. i. 0,05 % mehr, als wenn N_2 ein ideales Gas wäre; 22,412 *l* wiegen also 28,03 statt 28,016 *g*. Unter den technischen Normalbedingungen (15°, 1 *kg/cm²* = 735,5 *mm Hg*) beträgt das Litergewicht von Stickstoff 1,148. Als „atmosphärischen Stickstoff" bezeichnete man früher das durch Absorption von O_2 und CO_2 aus der Luft enthaltene Gemisch aus N_2 mit Edelgasen, dessen Dichte 0,5 % höher ist als die des reinen Stickstoffs; 1 *l* „atmosphärischer Stickstoff" wiegt

[1] Für die Umrechnung von Celsius-Temperaturen auf absolute Werte ist in diesem Beitrag ebenso wie in den Beiträgen Flüssige Luft (Bd. **VII**, 386) und Sauerstoff (Bd. **IX**, 76) der Wert – 273,20° für den absoluten Nullpunkt zugrunde gelegt worden. Auf Grund der neueren Messungen der PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT dürfte in Übereinstimmung mit denen des LEIDENER KÄLTELABORATORIUMS richtiger der Wert – 273,15 (oder 273,14) anzunehmen sein.

[2] Fest.

also unter 15°, 1 *at* 1,155 *g*. Die Änderung des Produktes aus Druck p und Volumen v mit wachsendem Druck bei gleichbleibender Temperatur von 15° (bezogen auf pv = 1 beim Druck p = 1) zeigt folgende Tabelle:

p (*kg/cm²*)	1	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
p · v	1	0,9946	0,991	0,9891	0,990	0,9935	0,9992	1,008	1,019	1,031	1,044

Im flüssigen Zustande beträgt die Dichte beim Siedepunkt (77,4° abs.) 0,808; 1 *l* flüssiger Stickstoff nimmt also nach Verdampfung und Erwärmung auf Zimmertemperatur (15°) unter 1 *at* Druck das 703fache Volumen ein. Im festen Zustande beim *Schmelzp.* ist die Dichte = 0,956, die der quadratischen Modifikation bei T = 20° abs. 1,026.

Zähigkeit: N_2 gasförmig bei $+16{,}1^0\ \eta = 1{,}728 \cdot 10^{-4}$, N_2 flüssig beim Siedepunkt etwa $16 \cdot 10^{-4}$ abs. Einheiten. Die Oberflächenspannung des flüssigen Stickstoffs beträgt bei − 196° 8,7 Dyn/*cm*. Aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie (= 2,0) folgt nach der EÖTVÖSSchen Regel, daß auch der flüssige Stickstoff im wesentlichen aus Molekülen N_2 besteht. Der Brechungskoeffizient von gasförmigem N_2 beträgt bei 0° und 760 *mm Hg* $1 + 299{,}7 \cdot 10^{-6}$ für Licht der Wellenlänge 5500 A. E.

Spezifische Wärme. Für gasförmigen Stickstoff von Zimmertemperatur und 1 *at* Druck beträgt die Molwärme bei konstantem Druck $C_p = 6{,}95$, bei konstantem Volumen $C_v = 4{,}955$, das Verhältnis beider $C_p/C_v = 1{,}402$, die spezifische Wärme bei konstantem Druck, bezogen auf 1 *g*, $c_p = 0{,}248$, auf 1 *l* (15°, 1 *kg/cm²*) $c'_p = 0{,}285$. Für höhere Temperatur kann die mittlere spezifische Wärme c_p zwischen 0 und t°, bezogen auf 1 *g*, nach der in den Wärmetabellen der PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT angegebenen Formel $c_p = 0{,}2491 + 9{,}5 \cdot 10^{-6}\ t$ berechnet werden, die für 20° einen etwas höheren Wert als vorstehend angegeben liefert. Bei tiefen Temperaturen beträgt die Molwärme, bezogen auf N_2:

bei T =	70°		50°	30°	20°	10° abs.
flüssig:	13,5	fest:	10,0	8,0	4,6	1,2

Die Wärmeleitfähigkeit vom Stickstoff beträgt bei 0° und 1 *at* $5{,}66 \cdot 10^{-5}$ *cal./cm-sec.*-Grad.

Löslichkeit und Adsorption. Die Löslichkeit vom Stickstoff in Wasser, ausgedrückt durch den BUNSENschen Absorptionskoeffizienten α (Anzahl *l* Gas, auf 0° reduziert, die von 1 *l* Wasser bei 760 *mm* Druck gelöst werden) und den OSTWALDschen Absorptionskoeffizienten α′ (*l* Gas, gemessen bei t° und p *at*, die von 1 *l* Wasser bei t° und p *at* gelöst werden) zeigt folgende Tabelle:

t =	0°	10°	20°	25°
$\alpha \cdot 10^3$	23,8	18,8	15,7	14,7
$\alpha' \cdot 10^3$	23,8	19,5	16,85	16,0

Die Löslichkeit des „atmosphärischen Stickstoffes" ist wegen des *Ar*-Gehaltes etwa 1,5% größer. — 1 Volumen Äthylalkohol löst bei 20° 0,1224 Vol N_2. Die Adsorption von N_2 an aktiver Kohle wird durch folgende Werte illustriert, die sich auf eine bestimmte Sorte A-Kohle beziehen: 1 *g* A-Kohle adsorbiert unter 1 *at* Druck bei − 40° 22 *cm³*, bei − 100° 92 *cm³*, bei − 190° 352 *cm³* N_2, gemessen bei 0° und 760 *mm Hg*.

F. Pollitzer.

Vorkommen. Die äußere Erdschicht, das Meerwasser und die Atmosphäre miteinbegriffen, besteht zu etwa 50% aus Sauerstoff und zu 0,03% aus Stickstoff (F. W. CLARKE, The data of Geochemistry 52 [1920]). Die vergleichsweise minimalen Mengen Stickstoff befinden sich zum weitaus kleinsten Teil in gebundener Form im Erdboden, zum größeren Teil als elementarer Stickstoff in der gewaltigen Lufthülle, die unseren Erdball umgibt. Über ihre Zusammensetzung s. Bd. **VII**, 386. Die überragende Stellung, die der Sauerstoff dem Stickstoff gegenüber in der Erdrinde einnimmt, verdankt er seiner weit größeren Aktivität und Verwandtschaft zu anderen Elementen. Während der Sauerstoff schon im Bereich der gewöhnlichen Temperatur mit einer großen Zahl von Stoffen, wenn auch vielfach nur

träge, reagiert, verhält sich der Stickstoff unter den gewöhnlichen Bedingungen vollkommen indifferent. Es ist nur eine einzige chemische Reaktion des molekularen Stickstoffes bekannt, die bei gewöhnlicher Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, nämlich die Bildung von Lithiumnitrid aus molekularem Stickstoff und metallischem Lithium. Mit anderen Elementen, z. B. Calcium, Magnesium, Aluminium, Bor, Silicium, Titan, vereinigt sich der Stickstoff erst bei höheren Temperaturen und bildet mit diesen Nitride (Bd. **VIII**, 133). Wenn aber der Stickstoff in chemische Verbindungen umgewandelt ist, pflegen diese durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet zu sein. So erklärt es sich auch, daß die zahlreichen, in der Natur vorhandenen Stickstoffverbindungen in ihrem Haushalt eine wichtige Rolle spielen. Sie können teils auf chemischem Wege, teils durch bakterielle Tätigkeit entstehen.

Stickstoffbindung auf chemischem (nichtbiologischem) Wege. Vor Urzeiten, als sich unser Erdball noch in einem feuerflüssigen Zustande befand, war wohl die Möglichkeit zur Bildung derartiger Nitride vorhanden, wenigstens an Stellen, wo dem Stickstoff nicht der Sauerstoff als übermächtiger Konkurrent mit gleichen Neigungen zuvorkommen konnte. Tatsächlich findet man in der in verschiedenen Kratern von Vulkanen vorhandenen Borsäure auch geringe Mengen Bornitrid und in den Dämpfen von Borsäure-Fumarolen Ammoniak. Da Nitride durch Wasserdampf oder Alkali bei erhöhter Temperatur in Oxyde und Ammoniak gespalten werden, so spricht das Vorkommen von Ammoniak in den Gasausbrüchen aus den Tiefen der Erde durchaus für die Anwesenheit von Nitriden im Erdinnern.

Auch in vielen Eruptivgesteinen können durch Erhitzen kleine Mengen „Urstickstoff" festgestellt werden, die wohl vorzugsweise als Metallnitride aus alten geologischen Epochen in dem Urgestein zurückgeblieben sind. So hat H. ERDMANN 1896 aus nordischen Urgesteinen, wie Orthit, Polykras, Euxenit, durch Schmelzen mit Ätznatron Ammoniak erhalten, ähnlich KOHLSCHÜTTER 1901 aus Uranmineralien vulkanischen Ursprungs, und GAUTIER, der 1901 auf Granitpulver verschiedener Herkunft überhitzten Wasserdampf oder kochende Säuren einwirken ließ, fand Ammoniak in einer zwischen 0,02–0,1 *g* Stickstoff je 1 *kg* Gestein schwankenden Menge. Hiernach erscheint es nicht allzu phantastisch, wenn WÖHLER 1859 sich vorstellte, Stickstoffverbindungen aus der Bildungsperiode der Erde (z. B. Siliciumnitrid) könnten die Grundlage für die Entstehung organischen Lebens gebildet haben, und wenn auch späterhin mehrfach dem Urstickstoff der Gesteine für die Stickstoffversorgung der Pflanzenwelt Bedeutung beigemessen worden ist.

Im jetzigen Entwicklungsstadium der Erde spielt die Ammoniakbildung aus Nitriden allerdings nicht die Rolle einer ständig sich erneuernden Quelle. Dagegen besteht die andere Quelle, die Bildung von Stickstoffverbindungen durch elektrische und Strahlungsvorgänge in der Atmosphäre dauernd weiter. Eine Beteiligung der rein thermischen Bildung von Stickoxyd aus Luft an der ursprünglichen Ausstattung der Erde mit Stickstoffverbindungen ist unwahrscheinlich, da zwar in früheren Epochen der Erdgeschichte sich Stickoxyd bei sehr hohen Temperaturen gebildet haben könnte, die weitere langsame Abkühlung der Erde aber den Gleichgewichtsbedingungen entsprechend zur allmählichen (katalytischen) Zersetzung dieser Stickoxyde geführt haben müßte.

Als in der Atmosphäre erstmalig geringe Mengen von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen festgestellt worden waren, nahm man zunächst allgemein an, daß diese ausschließlich durch Gewitter und andere elektrische Entladungen in der Atmosphäre entstanden seien. Hatte doch schon CAVENDISH 1784 einwandfrei gezeigt, daß es mit Hilfe elektrischer Funkenentladungen möglich ist, den gesamten Stickstoff einer abgeschlossenen, mit Sauerstoff angereicherten Luftmenge zum Verschwinden zu bringen, wenn man die gebildeten Stickoxyde dauernd mit Wasser oder Alkali absorbiert. Aus diesen im Laboratorium nachgewiesenen Reaktionen schloß man mit Recht, daß sich die gleichen Vorgänge auch in der Natur in mehr oder weniger großem Maßstabe abspielen. Verschiedene Beobachtungen und Experimentaluntersuchungen sprechen jedoch dafür, daß außer der elektrischen Energie noch die Strahlungsenergie der Sonne, insbesondere die Ultraviolettstrahlung, eine maßgebende Rolle bei der Bildung von Stickoxyden aus Stickstoff und Sauerstoff bzw. Ozon spielt. Schon 1911 wies CHLOPIN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **71**, 198 [1911]) nach, daß sich in einem mit Quecksilberlicht bestrahlten Luftvolumen spurenweise Stickoxyde bilden, und 2 Jahre später konstatierte BAUDISCH (*Ztschr. angew. Chem.* **26**, 612 [1913]) bei seinen auf der Südseite des Monte Rosa in 3000 *m*

Höhe ausgeführten Untersuchungen, daß bei starker Belichtung aus Stickstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser Stickoxyde entstehen. VORLÄNDER und GOHDES (*B.* **64**, 1776 [1931]), die die Versuche CHLOPINS wieder aufgriffen und erweiterten, fanden, daß die feuchte Novemberluft im Mittel $22 \times 10^{-6}\,g$ Nitrit (gerechnet als N_2O_3) in $1\,m^3$ enthielt, daß aber durch Bestrahlung von feuchter, gereinigter Luft mit ultraviolettem Licht die Ausbeute an Nitrit um das 10- bis 100fache stieg.

Das wenige in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak stammt zum weitaus größten Teil von dem bei der Zersetzung pflanzlicher und tierischer Substanzen freiwerdenden Ammoniakgas; nur ein kleiner Teil dürfte durch unmittelbare Vereinigung des Stickstoffs mit Wasserstoff in den oberen Schichten der Atmosphäre infolge elektrischer Entladungen entstanden sein.

Die Regentropfen nehmen bei ihrem Fall zur Erde gasförmige Bestandteile der Atmosphäre in sich auf, so daß diese der chemischen Analyse zugängig werden. Seitdem LIEBIG 1826 zum ersten Male Ammoniak im Regenwasser nachwies, sind atmosphärische Niederschläge sehr häufig auf ihre Gehalte hin untersucht worden, vielfach allerdings, zumal im vorigen Jahrhundert, nach unzulänglichen Methoden. Die Gehalte schwanken ziemlich stark, da sie von der Jahreszeit, dem Ort, der Vorgeschichte u. s. w. abhängig sind. So fand BOUSSINGAULT in $1\,l$ Regenwasser

bei	20	bis	31	*mm*	Regenhöhe	0,40	*mg*	NH_3	bei	1	bis	5	*mm*	Regenhöhe	0,70	*mg*	NH_3
„	15	„	20	„	„	0,41	„	„	„	0,5	„	1	„	„	1,21	„	„
„	10	„	15	„	„	0,45	„	„	„	0,0	„	0,5	„	„	3,11	„	„
„	5	„	10	„	„	0,45	„	„									

In den zuerst niedergegangenen Wassermengen ist darnach verhältnismäßig viel mehr Ammoniak enthalten als in den späteren Anteilen bzw. in dem durch fortdauernden Regen stark verdünnten Gesamtniederschlag. Die Gehalte sind auch verschieden, je nachdem, ob dem Regen schon eine längere Regendauer vorausgegangen ist, oder ob die Niederschläge unmittelbar nach einer Trockenperiode gefallen sind.

In den dichtbevölkerten Industriestädten, wo der große Verbrauch an Kohlen große Mengen Ammoniak liefert, sind die Niederschläge begreiflicherweise viel stickstoffreicher als in ländlichen Gegenden. Dies läßt auch die nachstehende Tabelle erkennen, welche eine in der Zeit vom Juni bis November 1930 durchgeführte Untersuchung von Regenwässern wiedergibt, die auf Industriestädte bzw. chemische Fabriken und auf Waldorte in verschiedenen Gegenden Deutschlands niedergegangen waren.

	mg in $1\,l$ Regenwasser		
	Ammoniak-*N*	Nitrit-*N*	Nitrat-*N*
Industriegegend I*a* . . .	5,2	0,7	0,11
„ I*b* . . .	25,8	0,16	0,87
„ II*a* . . .	35,6	0,14	0,22
„ II*b* . . .	6,8	0,07	0,02
„ II*c* . . .	5,6	0,04	0,06
„ III*a* . . .	2,5	0,07	0,06
„ III*b* . . .	2,3	0,06	0,09
Waldgegend I	0,6	0,04	0,09
„ II	0,1	0,04	0,05

Darnach treten die Nitrit- und Nitratgehalte gegenüber den Ammoniakgehalten stark zurück, eine Erscheinung, die in gemäßigten Zonen meist beobachtet wird; in tropischen Ländern übertrifft dagegen gewöhnlich der Nitratgehalt den Ammoniakgehalt; vgl. die nebenstehende Tabelle nach CLARKE[1].

Der Erdoberfläche zugeführte Stickstoffmengen in *kg/ha* jährlich nach CLARKE[1].

Örtlichkeit	Ammoniak-*N*	Nitrat-*N*
Rothamsted (England) . . .	3,04	1,27
Kansas (U. S. A.)	2,94	1,19
Utah (U. S. A.)	5,66	0,40
Island	0,90	0,29
Britisch-Guiana	1,13	2,11
Barbados	1,13	2,74

[1] CLARKE, The data of Geochemistry, Washington 52 [1920]; ferner RAO und DHAR, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **199**, 422 [1931];

Stickstoffbindung durch Bakterien[1]. Die Frage nach der Herkunft des Stickstoffes im Pflanzenkörper hat die Forscher lange beschäftigt. Da die Pflanze allseitig von Luft umspült wird, nahm man zunächst an, daß die Pflanze ihren Stickstoffbedarf aus dem unerschöpflichen Luftreservoir bezieht. So glaubten INGEN-HOUSZ[2] und PRIESTLEY gegen Ende des 18. Jahrhunderts, den experimentellen Beweis erbracht zu haben, daß sich die Pflanzen den atmosphärischen Stickstoff anzueignen vermögen. Als sich dann die Beobachtungen dieser Forscher als irrig erwiesen hatten, vermuteten DE SAUSSURE und LIEBIG, daß es in erster Linie das Ammoniak sei, das die Pflanze mit der notwendigen Stickstoffnahrung versorge. Jedoch konnten insbesondere LAWES und GILBERT (*Proceed. Roy. Soc. London* **43**, 108 [1887]; **47**, 85 [1890]) in Rothamsted, STÖCKHARDT u. a. in Deutschland zeigen, daß die in der Luft vorhandenen Ammoniakverbindungen zu einer genügenden Versorgung der Pflanzen mit Stickstoff im allgemeinen nicht ausreichen, daß dazu vielmehr noch eine Stickstoffzufuhr aus dem Boden notwendig sei. Weiterhin konnte BOUSSINGAULT[3] den wichtigen Nachweis erbringen, daß Ammoniak und Salpeterverbindungen eine geeignete Nahrung für die Pflanze darstellen, daß die höhere Pflanze selbst aber nicht fähig ist, den freien Luftstickstoff zu assimilieren. Auch die besondere Anschauung von SCHÖNBEIN (von LIEBIG mit Begeisterung aufgenommen), daß nicht nur bei Verbrennungsprozessen, sondern sogar bei jeder Wasserverdunstung in Luft gemäß der Gleichung $N_2 + 2H_2O = NH_4 \cdot NO_2$ Ammoniumnitrit entstehe und so die Pflanze sich ihre „verdaulichste Stickstoffspeise" selbst verschaffen könne, hat sich bald als irrig erwiesen. Die Sachlage wurde besonders rätselhaft, als bekannt wurde, daß doch Böden auch ohne größere Zufuhr von stickstoffhaltigen Stoffen mit der Zeit stickstoffreicher werden können. M. BERTHELOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **101**, 775, [1885]; **104**, 205 [1887]), der als einer der ersten eine derartige Beobachtung machte, wußte auch selbst schon eine plausible Deutung für die geheimnisvollen Vorgänge zu geben, die sich im Boden abspielen. BERTHELOT stellte in 100 *kg* lufttrockenem Kulturboden, der 7 Monate auf offenem Feld in Gefäßen aufgestellt worden war, eine Stickstoffzunahme von 25 *g* fest. Als er aber den gleichen Versuch mit Ackererde ausführte, die zuvor auf 100° erhitzt worden war, fand er keine Stickstoffzunahme mehr. Er zog daraus den bedeutsamen Schluß, daß es Kleinlebewesen sein müßten, denen die stickstoffbindende Kraft im Boden zukäme. In Deutschland, England, Rußland sind gleichfalls, teilweise schon vor BERTHELOT, teils nach ihm, Stickstoffanreicherungen im Boden nachgewiesen worden. So fand HALL (J. agricult. Sciences **1**, 241 [1905]) in England in einem dauernd mit Vegetation bedeckten und sich selbst überlassenen Boden im Verlauf von über 20 Jahren einen durchschnittlichen jährlichen Stickstoffgewinn von 102,8 *kg/ha*, während KOSTYTSCHEW (Pflanzenphysiologie. Berlin [1926]) an der Südküste der Halbinsel Krim Tabakkulturen beobachtete, die im Verlaufe von 35 Jahren auf ein und demselben Grundstück, ohne je gedüngt zu werden, ununterbrochen gute Ernten lieferten. (Wie sich später zeigte, enthielt der Boden 10 Millionen stickstoffbindende Bakterien pro *g* Erde!) In Deutschland baute KÜHN (FÜHLINGS landw. Ztg. 1901; KOCHS Jahrb. **12**, 366 [1901]) 21 Jahre lang hintereinander auf demselben Boden Winterroggen und stellte im Laufe der Jahre eine erhebliche Steigerung des Stroh- und Ernteertrages fest. Er berechnete, daß dem Boden etwa 64 *kg* Stickstoff pro *ha* in geeigneten Verbindungen zugeführt wurden durch Faktoren, die nicht näher bekannt waren.

Heute nimmt man ganz allgemein an, daß die Hauptmenge des gebundenen Stickstoffs des Ackerbodens das Resultat biologischer Prozesse ist, und

[1] LÖHNIS, Handbuch der landwirtschaftlichen Bakteriologie. Berlin 1910; RIPPEL in BLANCK, Handbuch der Bodenlehre. **7**, 238 u. f. Berlin 1931; STAPP in HONCAMP, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, I, 1931, S. 558 u. f.

[2] INGEN-HOUSZ, Über Ernährung der Pflanze und Fruchtbarkeit des Bodens. Leipzig, Schäfersche Buchhandlung 1798.

[3] BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft und ihre Beziehungen zur Chemie. Halle 1851.

man kennt bereits eine Anzahl im Boden lebender Kleinlebewesen, in der Hauptsache Bakterien, die befähigt sind, den freien Stickstoff der Atmosphäre zu assimilieren[1]. Diese Bakterien leben teils frei im Erdboden, teils in Lebensgemeinschaft mit höheren Pflanzen. Die erste Hauptgruppe, die freilebenden stickstoffbindenden Bakterien, unterteilt man meist nach ihren jeweiligen Sauerstoffbedürfnissen in 3 Untergruppen und unterscheidet zwischen: *a)* obligat anaerob lebenden, *b)* fakultativ anaerob lebenden, *c)* aerob lebenden Bakterien. Obligat anaerobe Bakterien sind solche, die nur in sauerstofffreier oder sehr sauerstoffarmer Luft zu leben vermögen; fakultativ anaerobe Bakterien können sich sowohl in Luft von Atmosphärendruck wie auch bei Sauerstoffabschluß entwickeln. Aerobe Bakterien brauchen ein sauerstoffreiches Medium. Die zweite Hauptgruppe bilden vornehmlich die symbiotisch lebenden Knöllchenbakterien der Leguminosen mit ihren zahlreichen Unterarten.

I. Freilebende stickstoffbindende Bakterien. Die zuerst bekanntgewordene stickstoffbindende Bakterienart wurde von WINOGRADSKY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 1385 [1893]; **118**, 353 [1894]) im Jahre 1893 isoliert und beschrieben. Sie gehört in die Gattung Clostridium und erhielt von WINOGRADSKY zu Ehren PASTEURs den Namen Clostridium Pasteurianum. Sie ist anaerob, kann also nur bei Abschluß von Luft leben und Stickstoff assimilieren. Später aufgefundene Clostridien, wie Clostridium americanum PRINGSHEIM, Clostridium α und β HASELHOFF et BREDEMANN, Bacillus saccharobutyricus von KLECKI, Granulobakter BEIJERINCK u. a., die sämtlich freien Stickstoff assimilieren und anaerob leben, wurden zugleich mit dem Clostridium Pasteurianum WINOGRADSKYs unter dem Sammelnamen Bacillus Amylobakter A. M. et BREDEMANN zusammengefaßt. Das Bakterium ist außerordentlich stark verbreitet. Von 152 Erdproben, die BREDEMANN (Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. **26** a, 362 [1908]; Ztrbl. Bakt. II, **23**, 385 [1908]) untersuchte, enthielten 137 Erdproben den Bacillus. Man findet die 1 μ dicken und 3–12 μ langen Stäbchen fast auf der ganzen Erde, am Nordkap und am Äquator, im Süßwasser- und Meerwasserplankton, im Seeschlick, an unterirdischen Pflanzenteilen, an Samen, Getreidekörnern.

Bacillus amylobakter ist ein Sporenbildner. Das Maximum der Sporenkeimung liegt zwischen 20 und 33 *mg* Sauerstoff im *l* (Luft enthält 276 *mg*). Charakteristisch für das Bakterium ist das Vorkommen von Jogen, einem Kohlenhydrat, das mit Jod, ebenso wie die Stärke, Blaufärbung gibt. Diese Jodreaktion gab auch VAN TIEGHEM (Bull. soc. bot. France 1884; *Compt. rend. Acad. Sciences* **89**, 5 [1879]) den Anlaß, das Bakterium „Bacillus amylobakter" zu nennen (amylum = Stärke). Es ist auch das wichtigste Buttersäure bildende Bakterium; daneben bildet es Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff, letzteren in Mengen bis zu 70% der Gärungsgase. Ein besonders viel Butylalkohol bildender Stamm wurde Bacillus butylicus genannt (VAN DER LEK, Diss. Delft 1930).

Der fakultativ anaerob lebende „Bacillus asterosporus" vermag sowohl eine sauerstofffreie wie eine an Sauerstoff stark angereicherte Atmosphäre zu ertragen. Das Bakterium ist gleichfalls weit verbreitet und bildet gleich dem Amylobakter Sporen. Während aber letzterer in den Stäbchen und den unreifen Sporangien Glykogen und Jogen als Reservestoffe ablagert, bildet Bacillus asterosporus nur Glykogen, das mit Jod keine Blaufärbung zeigt (vgl. STAPP in HONCAMP, Handbuch der Pflanzenernährung. Berlin 1931, I, 561).

Die wichtigsten Vertreter der aerob lebenden Stickstoffbinder stellt die Gattung Azotobakter mit den 2 Hauptarten Azotobakter chroococcum und Azotobakter agile dar, die beide zuerst von BEIJERINCK (Bot. Zeitschr. **46**, 725 [1888]; **48**, 837 [1890]) in Reinkultur gezogen und beschrieben worden sind. Während Azotobakter agile einen grünen fluorescierenden Farbstoff erzeugt, ist der von älteren Kulturen des Azotobakter chroococcum erzeugte hellbraun bis braunschwarz.

Man erhält Azotobakter chroococcum leicht in Rohkultur, indem man eine stickstofffreie Nährlösung, die beispielsweise aus 2% Mannit und den nötigen Mineralstoffen sowie einem Überschuß an Calciumcarbonat besteht, mit Gartenerde beimpft und bei 25° bebrütet. Nach 2–3 Tagen hat sich eine Kahmhaut gebildet, die zum weit überwiegenden Teil aus Azotobakter chroococcum besteht. Am 2. bis 3. Tag hat die Bakterienhaut zumeist eine weiß-hellbraune Farbe, die schon am 4. Tage in Dunkelbraun und später in Schwarzbraun übergeht. Azotobakter hat eine für Bakterien recht beträchtliche Größe. Seine Jugendform besteht in begeißelten, beweglichen Zellen von 3–4 μ Dicke und etwa 5–10 μ Länge, die häufig als Doppelstäbchen auftreten. Im Verlauf ihrer weiteren Entwicklung runden sich die Zellen zu einem Mikrokokkus ab und umgeben sich mit einer starken Membran, die sie gegen Austrocknen weitgehend schützt. Durch fortgesetzte unvollständige Teilungen entstehen häufig größere Zellhaufen, die oft in breite Schleimhüllen eingebettet sind.

Gleich dem Amylobakter sind die Azotobakterarten „als echte Kosmopoliten zu bezeichnen, da sie fast allgegenwärtig zu sein scheinen" (VAGELER, Wissenschaft **1908**, H. 26). Da Azotobakter jedoch gegen saure Reaktion außerordentlich empfindlich ist, kommt er auf gewissen, z. B. auf kalkarmen Böden (pH unter 5,6) überhaupt nicht vor. Von dieser Erkenntnis ausgehend, hat CHRISTENSEN (Ztrlbl. Bakt. II, **17**, 109, 161, 378 [1906]) eine biologische Methode zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses der Böden mittels Azotobakter ausgearbeitet. Auch ohne Phosphorsäure kann das Azotobakter

[1] Daneben scheinen auch Hefen und niedere Algen zur Stickstoffbindung befähigt zu sein, obgleich eine kritische Nachprüfung in Versuchen mit Reinkulturen vielfach versagt hat. SCHOBER (Jahrbuch für wissenschaftl. Botanik **72**, 1, 1930) hat eine geringe Stickstoffbindung bei Aspergillus u. s. w. unter bestimmten Bedingungen sicher nachweisen können. Mengenmäßig kommen diese im Stickstoffhaushalt der Natur indes kaum in Betracht.

im Nährsubstrat nicht gedeihen; die unterste Grenze liegt nach HIRSCHBERGER (Diss. München 1924) bei 0,005% P_2O_5, die oberste bei 0,5%. Da Azotobakter ähnliche Ernährungsbedürfnisse wie die Pflanze bezüglich Phosphorsäure aufweist, kann man aus seinem Verhalten auf Böden auf den Gehalt an aufnehmbarer Phosphorsäure schließen (POSCHENRIEDER, Diss. Weihenstephan 1926; Ztrlbl. Bakt. II, **79**, 222 [1929]; NIKLAS, POSCHENRIEDER und HOCK, ebenda II, **66**, 16 [1926]).

Neben Azotobakter ist unter den Aerobiern noch die Gruppe der Radiobakter-Arten zu erwähnen, kleine bewegliche, nicht Sporen bildende Stäbchen, die nach LÖHNIS den Pneumoniebakterien nahestehen. In frisch isolierten Reinkulturen sind sie in gewissem Grade zur Stickstoffbindung fähig. Nach H. FISCHER sollen sie besonders bei der Stickstoffbindung in stehenden Gewässern eine Rolle spielen.

II. Die stickstoffbindenden, in Symbiose mit höheren Pflanzen lebenden Mikroorganismen. Die Möglichkeit der Stickstoffbindung durch Leguminosen und die bakterielle Natur dieses Vorganges haben zuerst HELLRIEGEL und WILFARTH (Landw. Versuchsstation **33**, 464 [1886]; HELLRIEGEL und WILFARTH, Beil. z. Z. Ver. Zuckerrübenindustrie, Berlin, 1888) im Jahre 1888 in einer klassischen Arbeit „Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen" einwandfrei nachgewiesen. Darnach stehen den Leguminosen zur Deckung ihres Stickstoffbedarfes 2 Quellen zur Verfügung; die eine Quelle bilden die im Boden vorhandenen Stickstoffverbindungen, dieselbe Quelle, die auch anderen höheren Pflanzen zur Verfügung steht, die andere Quelle ist der atmosphärische Stickstoff. Die Assimilation des freien Stickstoffs erfolgt durch Bakterien, mit denen die Leguminosen eine Lebensgemeinschaft eingehen. Diese Lebensgemeinschaft vollzieht sich in den merkwürdigen kleinen Knollen, die sich an den Wurzeln der Leguminosen befinden und schon seit mehr als 2 Jahrhunderten das Interesse der Forscher erregt haben. Wie SCHLOESING JUN. und LAURENT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **111**, 750 [1890]; **113**, 776 [1896]) einige Jahre nach den Versuchen von HELLRIEGEL zeigten, entspricht der durch die Knöllchenbakterien erzielte Stickstoffgewinn der Pflanze genau dem Stickstoffdefizit in der für den Versuch verwendeten Luft.

	N der Luft im Gefäß am Anfang des Versuches	*N* der Luft im Gefäß am Ende des Versuches nach einem Vierteljahr	*N*-Abnahme in der Luft	*N*-Zunahme in der Pflanze
Erbse Nr. 1 . .	2681,2 cm^3	2651,1 cm^3	29,1 cm^3 = 36,5 *mg*	40,6 *mg*
„ „ 2 . .	2483,3 „	2457,4 „	25,9 „ = 32,5 „	34,1 „

Die Züchtung der Bakterien aus den Wurzelknöllchen der Leguminosen gelang zuerst BEIJERINCK (Bot. Ztschr. **46**, 725 [1888]; **48**, 837 [1890]; Ztrlbl. Bakt. II, **7**, 567 [1891]). Es sind lebhaft bewegliche, mit Geißeln versehene Stäbchen, die 0,5 μ bis 1,0 μ dick und 0,9 μ bis 7,2 μ lang sind und als streng aerob gelten. Ihr Temperaturoptimum liegt bei 28°–30°.

Da die in den verschiedenen Leguminosenarten vorkommenden Knöllchenbakterien in Beziehung auf ihr Vorkommen und ihr physiologisches Verhalten größere Unterschiede zeigen, unterteilt man die große Hauptgruppe der Leguminoseknöllchenbakterien in Untergruppen und faßt alle Knöllchenbakterien, die einander vertreten können, jeweils zu einer Untergruppe zusammen. Die eine Gruppe findet ihre Lebensbedingungen nur auf Erbsen, Wicken, Linsen, die zweite nur auf Klee, eine dritte auf Lupinen und Vogelfuß u. s. w. Während es also wohl möglich ist, an Wurzeln von Erbsen mit Wickenbakterien Knöllchen zu erzeugen, gelingt es nicht, mittels Kleebakterien an Wicken Knöllchen hervorzurufen. Die Sammelbezeichnung für alle „Rassen" ist Bacterium radicicola BEIJERINCK.

Die Infizierung der Leguminosewurzeln durch die Bakterien erfolgt bei der Lupine nach VIERMANN (Bot. Arch. **25**, 45 [1929]) durch Membranstellen der Wurzelrinde, bei der Erbse durch die Wurzelhaare, an denen sich die Bakterien festsetzen. Nach Untersuchungen von HILTNER (Arb. d. Dtsch. Landw.-Ges. **98**, 69 [1924]) sondern sie hier in dem von ihnen produzierten Schleim gewisse nicht näher bekannte, wasserlösliche „Angriffsstoffe" ab, welche die Haut der jungen Wurzeln zum Aufquellen bringen, wodurch es den Bakterien möglich wird, in die Wurzelhaare selbst einzudringen. In dem infizierten Wurzelhaar schiebt sich dann ein mit Bakterien erfüllter Schleimstrang bis zu den Zellen der Rinde vor, wo der „Infektionsfaden" zerfällt und die freigewordenen Bakterien in die einzelnen Zellen der Wirtspflanze eindringen (PRAZMOWSKI, Landw. Versuchsstation **37**, 61 [1890]; MILOWIDOW, Ztrlbl. Bakt. II, **68**, 333 [1926]). Gleichzeitig wird die befallene Pflanze zu Wucherungen angeregt; ihre Zellen teilen sich zum sog. „bakteroiden" Gewebe, und es entsteht ein Knöllchen, das Leitungsbahnen enthält,

die den Stoffwechsel zwischen dem Knöllchen und den übrigen Pflanzenteilen ermöglichen. Da die rasch sich teilenden Parasiten auf Kosten ihrer Wirtspflanze leben, so tritt anfangs eine Art Hungerstadium ein, das sich durch Zugabe einer geringen Menge gebundenen Stickstoffs beheben bzw. abkürzen läßt. Erst später bildet sich dann ein gewisses Gleichgewicht aus, bei dem beide Partner profitieren; die Bakterien erhalten von der Pflanze den lebensnotwendigen Kohlenstoff in Gestalt von Kohlenhydraten, während sie selbst assimilierten Stickstoff der Pflanze liefern. Auf Grund der Untersuchungen von CAPPELLETTI (Ann. di Bot. **14**, 171 [1924]; Rend. Acad. Lincei [4] **6**, 533 [1926]) ist anzunehmen, daß die Wirtspflanze die Bakterien in ihren Zellen zunächst agglutiniert und dann verdaut.

Außer bei den Leguminosen findet man mit stickstoffbindenden Bakterien angefüllte Knöllchen auch bei einigen Pflanzen aus anderen Familien, so bei Oleaster, Sanddorn, der Erle u. a. Bei einigen tropischen Rubiaceen sind Bakterien festgestellt worden, die sich mit den Blättern der Pflanzen in Symbiose befinden; die Knöllchen, in denen sich die Stickstoffbindung vollzieht, sitzen in der Blattspreite oder am Blattrande. Die Bakterien finden sich bereits im Samen und infizieren schon bei der Keimung die Blattanlagen (v. FABER, Jahrb. Bot. **51**, 285 [1912]; MIEHE, Jahrb. Bot. **53**, 1 [1913]; **28**, 29 [1917]).

Die Intensität, mit der sich die mikrobielle Stickstoffbindung vollzieht, hängt weitgehend von den Umweltbedingungen ab. Die Faktoren, welche die Wirksamkeit der Bakterien und damit die Stickstoffbindung erhöhen, sind in erster Linie: ausreichende Feuchtigkeit und gute Durchlüftung des Bodens, zusagende Bodenreaktion und Temperatur, Vorhandensein leicht assimilierbarer Nährstoffe in ausreichender Menge. Beim Anbau landfremder Leguminosen ist Bodenimpfung öfters von Vorteil. So konnte SALFELD (Deutsch. landw. Presse **15**, 630 [1888]) auf neukultivierten Moorböden, wo Erbsen keine Bakterienknöllchen bildeten, bereits im ersten Jahr dadurch eine gute Ernte erzielen, daß er Erde einem Erbsenfeld entnahm, dessen Pflanzen sich durch einen besonders großen Knöllchenreichtum auszeichneten, und diese bakterienreiche Erde auf die Moorkulturen ausstreuen ließ. Als sich später verschiedentlich Mißerfolge zeigten, versuchte man die Wirkung dadurch zu erhöhen, daß man an Stelle der Impferde Reinkulturen von Knöllchenbakterien verwendete, die jeweils den betreffenden Leguminosenarten angepaßt waren. Solche angepaßte Knöllchenbakterienkulturen brachten NOBBE und HILTNER (Landw. Versuchsanst. **47**, 257 [1896]; **49**, 467 [1898]) zuerst durch *M. L. B.*, später durch die AGRIKULTURWERKE DR. KÜHN in Berlin-Grunewald unter dem Namen Nitragin in den Handel. Ein ähnliches Präparat wird von HUMANN und THEISER in Dohna bei Dresden unter dem Namen Azotogen vertrieben.

Namentlich mit dem Impfstoff Nitragin sind zahlreiche Versuche angestellt worden. Die große Zahl der Mißerfolge, die sich namentlich im Anfang bei diesem Präparat ergaben, suchten NOBBE und HILTNER dadurch zu verringern, daß sie den Bakterien noch Nährstoffe, wie Magermilch oder Traubenzuckerlösung, beigaben und mit diesem Gemisch das trockene Saatgut anfeuchteten. Die mit der Bodenimpfung beim Anbau von Leguminosen bisher gemachten Erfahrungen sind als günstig zu bezeichnen (unter anderen FRED, Soil Sci **11**, 469 [1921]).

Von neueren Bodenimpfmitteln, die in Deutschland in den Handel gebracht werden, seien nur Nitrobion und Nitrofer genannt. Bei Anwendung von Nitrobion, das BRONSART (BIEDERMANNS Ztrbl. **1928**, 469) bakteriologisch in Feld- und Gefäßversuchen untersuchte, konnten gesicherte Mehrerträge nicht erzielt werden. Die Untersuchung des zweiten, vom Dresdener AZOTOGEN INSTITUT in den Handel gebrachten Impfstoffes durch ZUCKER (Dsch. landw. Rundschau **3**, 139 [1929]) ergab einen Azotobaktergehalt von 7,5 Million. pro 1 *g*. Gefäßversuche zeigten keine Ertragssteigerung; auch eine Erhöhung der Stickstoffassimilation konnte in den Töpfen nicht nachgewiesen werden. Die Anwendung des Nitrofers in der Praxis wird deshalb vom Untersucher für wirkungslos gehalten. ZUCKER (Dtsch. landw. Presse **55** [1928]) untersuchte auch eine große Zahl amerikanischer Bodenimpfstoffe, welchen ihre Hersteller neben einer speziellen auch eine allgemeine, das Bodenleben fördernde,

ja sogar Pflanzenkrankheiten heilende Wirkung zuschrieben. Von den 17 Bodenimpfstoffen, die untersucht wurden, vermochte keiner eine wenn auch nur bescheidene Wirkung auszuüben. Die Präparate, denen man allerhand schöne Namen beigelegt hat, wie Terra-Vim, Soilvita, Vitamite, Soilgro, Nitro-Sulfo-Culture u. a., bestanden zumeist aus anorganischen Stoffen, wie Gips, Sand, Eisenteilen, enthielten aber nur ganz wenige Keime. Es ist deshalb ZUCKER beizupflichten, wenn er auf Grund der Tatsache, daß durch solche wertlose Präparate den Landwirten viele Enttäuschungen bereitet werden, anregt, den Verkauf von Bodenimpfstoffen nur unter staatlicher Aufsicht erfolgen zu lassen. Weitere Literatur: FEILITZEN, BIEDERMANNS Ztrbl. **1911**, 317; SCHINDLER, ebenda **1912**, 98; SEVERIN, ebenda **1913**, 503; BUDINOFF, ebenda **1913**, 571; BREDEMANN, ebenda **1913**, 677; **1914**, 667; **1919**, 104.

Wie groß der absolute Gewinn an Stickstoff durch die Arbeit der Bakterien im Boden tatsächlich ist, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Auf Grund der Versuche von SCHLOESING und LAURENT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **111**, 750 [1890]; **113**, 776 [1891]; **115** [1892]), SCHNEIDEWIND (Mitt. d. Dtsch. Landw. Ges. **24**, 258 [1909]) u. a. kann man annehmen, daß die in einer Leguminosenernte enthaltene Stickstoffmenge etwa 100—200 *kg* pro *ha* beträgt; von dieser entstammt nur ein Teil der Luft; der übrige Anteil rührt von assimilierbaren Stickstoffverbindungen im Boden her. Andererseits wird von LÖHNIS (Die Biologie des Bodens, im Handbuch der Landwirtschaft von RÖMER **2**, 41 [1929]) der durch die nichtsymbiotisch lebenden stickstoffbindenden Bakterien dem Boden zugeführte Stickstoffbetrag auf 25—30 *kg* pro *ha* und Jahr geschätzt. Dieser Betrag erscheint hoch, stellt jedoch selbst unter Zufügung der mit den Niederschlägen zugeführten Stickstoffmengen (S. 705) immer nur einen Bruchteil des Stickstoffbedarfes von dauernd bebautem Kulturland dar (LÖHNIS, Journ. amer. Soc. agronom. **17**, 445 [1925]).

Obgleich sich seit den grundlegenden Arbeiten von WINOGRADSKY zahlreiche Chemiker und Biologen mit dem Chemismus der bakteriellen Stickstoffbindung eingehend beschäftigt haben, ist die Frage, wie es diese kleinsten Lebewesen fertigbringen, den trägen Stickstoff zu einer chemischen Bindung zu zwingen, noch nicht geklärt. Von den zahlreichen Theorien, die aufgestellt wurden, um die chemischen Vorgänge bei der mikrobiellen Stickstoffbindung zu erklären, führen wir nur einige wenige an[1]. LIPMANN (Ann. Rep. New Jersey Agr. Exp. Stat. **25**, 268 [1904]; **26**, 276 [1904]), GERLACH und VOGEL (Ztrbl. Bakt. II, **9**, 884 [1902]), HEINZE (Ztrbl. Bakt. **10**, 602 [1903]) nahmen an, daß der molekulare Stickstoff an organische Verbindungen direkt angelagert wird. LOEW und ASOW (Ztrbl. Bakt. **22**, 452 [1909]) glaubten, daß die Stickstoff-Fixierung mit der SCHÖNBEINschen Reaktion, d. h. einer Umkehrung des bekannten Zerfalls von Ammonnitrit in Stickstoff und Wasser, identisch sei. GAUTIER und DROUIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **106**, 160 [1888]; **113**, 820 [1891]) stellten die Hypothese auf, daß das aerob lebende Azotobakter den Stickstoff in Stickoxyde bzw. sauerstoffhaltige Stickstoffsäure überführt. Neuerdings findet man meist die Ansicht vertreten, daß die Stickstoffbindung ein Reduktionsvorgang ist, wobei Ammoniak gebildet wird. So nimmt WIELAND (*B.* **55**, 3639 [1922]) an, daß das Stickstoffmolekül als Wasserstoffakzeptor fungiert und unter intermediärer Bildung von Diimid und Hydrazin Ammoniak gebildet wird, und KOSTYTSCHEW, RYSKALTSCHUK und SCHWEZOWA (*Ztschr. physiol. Chem.* **154**, 1 [1926]) glauben, daß die Bindung des molekularen Stickstoffes im Prinzip auf dieselbe Weise erfolgt wie beim HABER-BOSCH-Prozeß. Das gebildete Ammoniak soll dann in Aminosäuren übergeführt und aus diesen schließlich Eiweiß aufgebaut werden. Der Umstand jedoch, daß es bisher selbst mit Hilfe der stärksten Mittel nie gelungen ist, auf chemischem Wege den molekularen Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu Ammoniak zu reduzieren, spricht, wie BLOM (Ztrbl. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **84**, 60—86 [1931]) betont, durch-

[1] Eine ausführliche Literaturzusammenstellung gibt BLOM, Ztrbl. Bakt. II, **84**, 60 [1931].

aus gegen die Annahme einer direkten Reduktion. BLOM selbst nimmt in Anlehnung an die WARBURGsche Theorie der Sauerstoffübertragung an, daß der Stickstoff unter der katalytischen Einwirkung einer komplexen organischen Ferroverbindung zu Dioxyhydrazin, einer bisher noch hypothetischen Verbindung, hydratisiert wird. Dieses wird dann durch einen Oxydo-Reduktionsvorgang am Katalysator zu Hydroxylamin reduziert, während dieser selbst in die Ferriverbindung übergeht und durch freien, einem noch unbekannten Prozeß entstammenden Wasserstoff regeneriert wird. Nach BLOM findet diese Theorie darin eine Stütze, daß er Hydroxylamin in der Kulturlösung von Azotobakter nachweisen konnte. Angaben über die Versuchsbedingungen liegen noch nicht vor; jedenfalls scheint eine eingehende kritische Nachprüfung des Befundes von Interesse.

Auf der Suche nach weiteren Katalysatoren der Stickstoffbindung fand BORTELS (Arch. f. Mikrobiologie **1**, 333–342 [1930]), daß unter allen geprüften Schwermetallen nur das Molybdän, und zwar in äußerst verdünnten Lösungen von Na_2MoO_4, eine das Wachstum von Azotobakter steigernde Wirkung ausübte. In diesem Zusammenhang interessiert, daß PEREIRA FORJAZ (*Chim. et Ind.* **25**, Sond. Nr. 3, 829 [1931]) Molybdän, neben Kobalt und Nickel, in der Asche von Knöllchenbakterien der Lupine nachweisen konnte (TER MEULEN, *Rec. Trav Chim. Pays-Bas* [4] **50**, 491 [1931] „Über die Verteilung des Molybdäns in der Natur").

Unsere Kenntnisse über die chemischen Vorgänge bei der mikrobiellen Stickstoffbindung sind zweifellos noch sehr gering, und wir sind heute noch weit davon entfernt, die komplizierten chemischen Prosesse, die sich etwa in den winzigen Wurzelknöllchen der Leguminosen abspielen, zu erklären, geschweige denn sie nachzuahmen. „Die Stickstoffbakterien lehren, daß die Natur in den verfeinerten Formen der Lebenschemie noch Möglichkeiten kennt und verwirklicht, deren Nachahmung sich unserem Können entzieht" (HABER, Nobelpreisvortrag 1920).

Den stickstoffbindenden Kräften in der Natur stehen ausgleichend gegenüber jene Vorgänge, die den Stickstoff aus chemischen Fesseln wieder lösen und ihn so einschalten in einen steten Stickstoffkreislauf[1], dem das Entstehen und Vergehen belebter Materie den eigentlichen Antrieb gibt. Wie bei der Stickstoffbindung, so sind auch bei der Stickstoffentbindung in erster Linie die Mikrolebewesen die Träger des Geschehens. Neben der bakteriellen Denitrifikation (Nitratgärung), bei der die Nitrate als Sauerstoffquelle für die biologische Kohlenstoffverbrennung dienen, dürfte die rein chemische Denitrifikation, z. B. durch Bildung und Zerfall von Ammoniumnitrit, nur von untergeordneter Bedeutung im Stickstoffhaushalt der Natur sein. Schließlich kehrt auch ein Teil des in jetzt lebenden Organismen wie in fossilen Pflanzenresten gebundenen Stickstoffs mit den Verbrennungsgasen in das Luftmeer als freier Stickstoff zurück.

Die für unsere Ernährung ausschlaggebende Frage der Erhaltung des Stickstoffbestandes[2] im belebten Erdboden wird nicht nur durch die geschilderten Vorgänge der natürlichen Stickstoffbindung und -entbindung beeinflußt, sondern es spielen hierbei auch noch andere Vorgänge eine gewichtige Rolle. Die Verluste des kultivierten Bodens an gebundenem Stickstoff infolge von Ernteentzug und Auswaschungsvorgängen lassen sich auf die Dauer nur durch das Eingreifen menschlicher Tätigkeit ausgleichen, insbesondere durch Düngung. Für den Stickstoff fand dieses wichtige Problem einer Ergänzung des natürlichen Düngers seine befriedigendste Lösung in dem HABER-BOSCH-Verfahren der Ammoniaksynthese – der künstlichen Stickstoffbindung. *R. Lucas.*

---

[1] K. BORESCH, Der Kreislauf des Stickstoffs in HONCAMP, „Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung", Bd. I, 309–315 [1931]; A. RIPPEL, Der Kreislauf des Stickstoffs in BLANCK, „Handbuch der Bodenlehre" 8, 620 [1931].

[2] F. GIESECKE, Das Stickstoffkapital des Bodens in BLANCK „Handbuch der Bodenlehre" 8, 421 [1931].

Herstellung von reinem Stickstoff im Laboratorium. Seitdem Stickstoff in einer Reinheit in den Handel kommt (vgl. S. 715), die bei der Gewinnung nach den üblichen Laboratoriumsmethoden nicht leicht erreicht wird, wird man nur in besonderen Fällen in die Lage kommen, Stickstoff im Laboratorium selbst herzustellen.

Geht man von Luft aus und entfernt daraus Sauerstoff und CO_2 mit den bekannten Absorptionsmitteln (s. z. B. Sauerstoff, Bd. **IX**, 76), so enthält der gewonnene Stickstoff noch die in der Luft vertretenen Edelgase, insbesondere 1,18 *Vol.-%* Argon („atmosphärischer Stickstoff"). Reinen Stickstoff gewinnt man durch chemische Zersetzung von Stickstoffverbindungen. Eine sehr einfache Methode, Stickstoff in hoher Reinheit zu gewinnen, die verhältnismäßig wenig benutzt wurde, besteht in der katalytischen Zersetzung von reinem gasförmigem Ammoniak (aus flüssigem NH_3 oder konzentrierten wässerigen Lösungen dargestellt) durch Erhitzen und nachfolgender Entfernung des gebildeten Wasserstoffes, z. B. mittels erhitzten Kupferoxyds, über welches man auch das Ammoniak direkt überleiten kann. Die im Kupferoxyd etwa adsorbierte Kohlensäure muß vorher ausgetrieben oder durch *KOH* absorbiert werden. Nach HARTECK (*B.* **63**, 427 [1930]) zersetzt man Ammoniak mit einem erhitzten *Ni*-Katalysator und scheidet aus dem resultierenden Gase reinen Stickstoff durch Ausfrieren bei tiefer Temperatur aus.

Das gebräuchlichste Verfahren der chemischen Stickstoffherstellung besteht in der Zersetzung von Ammonnitrit. Man läßt zu einer kalt gesättigten Kalium- oder Natriumnitritlösung, die im Wasserbade erwärmt wird, eine kaltgesättigte Ammonchlorid- (oder besser Ammonsulfat-) Lösung zutropfen: $NH_4 \cdot NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$. Der dabei entwickelte Stickstoff wird mit $FeSO_4$-Lösung und *KOH* zwecks Befreiung von Stickoxyden und etwaigem CO_2 gewaschen und über erhitztes Kupfer geleitet, das die restlichen Stickoxyde sowie Sauerstoff entfernt.

Nach TIEDE (*B.* **49**, 1742 [1918]) zersetzt man Kalium- oder Natriumazid in einem einseitig geschlossenen, vorher evakuierten Rohr durch Erwärmen auf 320—330° und erhält dabei sehr reinen Stickstoff.

Technische Gewinnung von Stickstoff. *A.* Chemische Verfahren. Die Methoden, nach denen man in der Gasanalyse Sauerstoff absorbiert, können im Prinzip auch für die Gewinnung von Stickstoff aus Luft benutzt werden. Praktische Anwendung hat in früheren Jahren lediglich das Verfahren der Sauerstoffabsorption durch auf Rotglut erhitztes Kupfer gefunden. Für die Reduktion des gebildeten Kupferoxydes diente Wassergas, Generatorgas oder Naturgas. Trotz Reinigung von Luft und Reduktionsgas war der Verschleiß an Kupfer bei dem Verfahren nicht unbeträchtlich. Es wurde verlassen, als das Verfahren der Rektifikation verflüssigter Luft weit genug entwickelt war und Anlagen großer Leistungen in Frage kamen, die beim Verflüssigungsverfahren in einer Einheit bewältigt werden können, dagegen bei dem Kupferverfahren, das mit außen beheizten Retorten arbeitet, eine Unterteilung in zahlreiche kleinere Einheiten erforderlich machen würde. Neuerdings ist die Verwendung von Ammonsulfitlösung mit Kobaltisulfito-Ammoniak-Komplexen als Katalysator zur vollständigen Absorption von Sauerstoff aus Luft vorgeschlagen worden (VORLÄNDER und LEINAU, *Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 647); eine Rückkehr zu den chemischen Verfahren der Stickstoffgewinnung ist aber nicht wahrscheinlich.

Das wohlfeilste Mittel zur Bindung des Sauerstoffs ist zweifellos die Kohle, und es lag nahe, zur Gewinnung von Stickstoff die Abgase von Feuerungsanlagen heranzuziehen (*D. R. P.* 215 608 der NITROGEN GES.). Der Verbrennungsprozeß muß für diesen Zweck mit nahezu der theoretischen Sauerstoffmenge durchgeführt werden; ein geringer Sauerstoffüberschuß wird durch erhitztes Kupfer, ein Restgehalt an Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen mit Kupferoxyd entfernt, wobei die Verbrennung so zu regeln ist, daß ein geringer Sauerstoffüberschuß mit einem Überschuß an reduzierendem Gas abwechselt und folglich stets ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd erhalten bleibt. Aus dem verbleibenden Gemisch von Stickstoff und Kohlendioxyd kann letzteres durch Waschung mit Alkalicarbonatlösungen oder mittels Wassers unter Druck entfernt und ev. als Nebenprodukt rein gewonnen werden. Das Verfahren ist einige Zeit in beschränktem Umfange ausgeführt, aber später aufgegeben worden. Heute werden chemische Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff nicht mehr benutzt.

Eine gewisse Bedeutung kommt den chemischen Verfahren lediglich zur Gewinnung von Gemischen aus Stickstoff und Wasserstoff für die Zwecke der

Ammoniaksynthese zu. Bei den Verfahren der *I. G.* wird stickstoffhaltiges Wassergas verarbeitet und daraus durch katalytische Oxydation des *CO* und Absorption des gebildeten CO_2 ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unmittelbar gewonnen (Bd. **I**, 377). In kleineren Anlagen wird mitunter ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durch Verbrennen eines Teiles des Wasserstoffs mit Luft gewonnen (Bd. **I**, 383). Wenn auch für 1 m^3 Stickstoff nur $^1/_2$ m^3 Wasserstoff verbraucht wird, so ist doch das Verfahren im allgemeinen wesentlich kostspieliger als die unmittelbare Gewinnung von Stickstoff aus Luft; es hat aber den Vorteil, die Aufstellung einer besonderen Luftzerlegungsanlage entbehrlich zu machen. — Nach dem Verfahren von FAUSER verwendet man die Restgase, die bei der Oxydation von Ammoniak mit Luft zu Salpetersäure erhalten werden und noch etwa 3% Sauerstoff enthalten, an Stelle von Luft als Zusatz zum Wasserstoff; der Verbrauch an Wasserstoff für die Entfernung des Sauerstoffs ist dann viel geringer (s. Salpetersäure, Bd. **IX**, 19).

B. Gewinnung von Stickstoff durch Rektifikation flüssiger Luft. Die Verfahren zur Zerlegung von Luft durch Verflüssigung und Rektifikation sind im Artikel Sauerstoff, Bd. **IX**, 76, eingehend behandelt worden. Von den dort erwähnten Verfahren ist von historischem Interesse das Verfahren mit Stickstoffkreislauf (S. 84), das in den Jahren 1905—1914 vorzugsweise zur Herstellung von Stickstoff gedient und eine Reihe von Kalkstickstoffwerken lange Zeit mit Stickstoff sehr hoher Reinheit versorgt hat. Dabei wurde die zu zerlegende Luft mit etwa 3 *atü* in den Zerlegungsapparat eingeführt und der im Kreislauf geführte Stickstoff zur gleichzeitigen Deckung der Kälteverluste auf 100—200 *at* komprimiert. Der Sauerstoff wurde mit 50—70% Reinheit abgeschieden. Das Verfahren ist später verdrängt worden durch das wirtschaftlicher arbeitende der Rektifikation in 2 Stufen (S. 85), das heute praktisch ausschließlich für die technische Gewinnung von Stickstoff angewendet wird. Eine Ausnahme machen lediglich Anlagen sehr kleiner Leistung (unter 60 $m^3/^h$), bei denen man sich im Interesse der Einfachheit mit einer geringeren Ausbeute begnügt und lediglich eine unter 2—3 *atü* arbeitende Rektifikationssäule anwendet mit einem darüber angeordneten Rückflußkondensator, der mit dem aus der Rektifikationssäule unten abfließenden flüssigen Sauerstoff von etwa 50% Reinheit beschickt wird. — Ähnlich ist auch das Verfahren, nach welchem kleinere Mengen reinen Stickstoffs als Nebenprodukt in Anlagen zur Gewinnung von reinem Sauerstoff gewonnen werden. Von dem in der Drucksäule abgeschiedenen, mit noch 1—2% Sauerstoff verunreinigten Stickstoff wird ein kleiner Teil unter gleichem Druck (4—5 *atü*) in einer Zusatzsäule nachrektifiziert, deren Kondensator mit unter Atmosphärendruck siedendem, flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Hierbei kann der Stickstoff leicht in sehr hoher Reinheit (mit weniger als 0,1% Sauerstoff) gewonnen werden.

Von den verschiedenen Ausführungsformen der Anlagen mit zweistufiger Rektifikation (s. Sauerstoff, Bd. **IX**, 85) kommen für die Stickstoffgewinnung vorzugsweise 2 Typen in Betracht: Anlagen mit Kompression der Luft auf 60 *at* Maximaldruck und 20—30 *at* Betriebsdruck sowie Anlagen mit Hoch- und Niederdruckluft; erstere werden vorwiegend für mittlere Leistungen von 500—2000 m^3 Stickstoff stündlich, letztere für große Leistungen benutzt. Der Energieverbrauch für 1 m^3 Stickstoff beträgt im ersten Fall 0,28 *PSh* (an den Wellen gemessen), im zweiten Fall etwa 0,2—0,28 *PSh*. Die Tabelle für Sauerstoffanlagen (Bd. **IX**, 96) gilt auch für Stickstoffanlagen, deren Leistung in m^3 das 4fache der Sauerstoffproduktion beträgt.

Die Gestehungskosten des Stickstoffes sind in nachstehender Tabelle, die ähnlich der Tabelle für Sauerstoff, Bd. **IX**, 97, aufgestellt ist, enthalten. In großen Stickstoffanlagen, die in der Regel mit billiger Energie arbeiten, kann man mit einem Gestehungspreis des Stickstoffes einschließlich Abschreibung, Verzinsung und aller Lasten von $^1/_2$—1 Pfg./m^3 rechnen.

Betriebskosten von Stickstoffanlagen.

Typ (vgl. Bd. **IX**, 97)			E	MD	MD	ND	ND
Leistung		m^3/Stunde	40	400	2000		4000
Angenommene tägliche Betriebszeit		Stunden	8	24			
Energiekosten (einschl. Abkühlen und Auftauen)		1 *PSh* = 0,10 RM	2,67	12,48			
		1 „ = 0,02 „			11,32	9,09	17,37
Chemikalien	Ätznatron	100 *kg* = 30 „	0,05	0,25	1,35	1,35	2,70
	Chlorcalcium	100 „ = 23 „	0,02				
Schmieröl	Kompressoröl	100 „ = 105 „	0,01	0,04	0,10	0,12	0,21
	Maschinenöl	100 „ = 52 „	0,01	0,02	0,08	0,08	0,12
	Eismaschinenöl	100 „ = 40 „		0,01	0,02	0,02	0,04
Wasser, Putzwolle, Dichtungsmaterial, Reparaturen u. dgl.			0,20	0,40	1,00	1,00	1,50
Bedienung (einschl. Abkühlen u. Auftauen)	1 Maschinist	Stundenlohn eines Maschinisten = 1,10 RM	1,24				
	1 Masch. u. 1 Helfer	Stundenlohn eines Helfers = 0,80 RM		1,95	2,03	2,01	2,01
Stündliche Betriebskosten		RM	4,20	15,15	15,90	13,67	23,95
Betriebskosten für 1 m^3 Stickstoff (ohne Abschreibung und Verzinsung)		Pfg.	10,5	3,8	0,8	0,7	0,6

Die Abb. 307 stellt eine Anlage von 4 Einheiten zur Gewinnung von je 3000 m^3 Stickstoff, ausgeführt von GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN, Höllriegelskreuth, dar. Die gesamte Luft wird bei dieser Anlage mittels eines auf der Abb. nicht zu sehenden Turbo-Kompressors auf 5 *atü* gefördert. Die im Vordergrund befindlichen Hochdruck-Luftkompressoren saugen einen Teil der Luft unter diesem Druck an und fördern ihn bis auf 200 *atü*. Dahinter sieht man die Ammoniak-Kältemaschinen für die Vorkühlung der Luft. Links vorne stehen die Waschtürme zur Absorption des Kohlendioxyds aus der Luft mittels Natronlauge, die bei dieser Anlage in die Luftsaugleitung eingeschaltet sind. Die eigentlichen Zerlegungsapparate mit den Vorkühleinrichtungen befinden sich in einem durch Glaswände abgetrennten Raum. Die Absonderung wird durchgeführt, um zu verhindern, daß die Schlackenwolle, die für die Kälteisolation der Trennungsapparate verwendet wird, bei einem etwaigen Öffnen des Apparatemantels an die Maschinen gelangen kann. Die Regulierstände

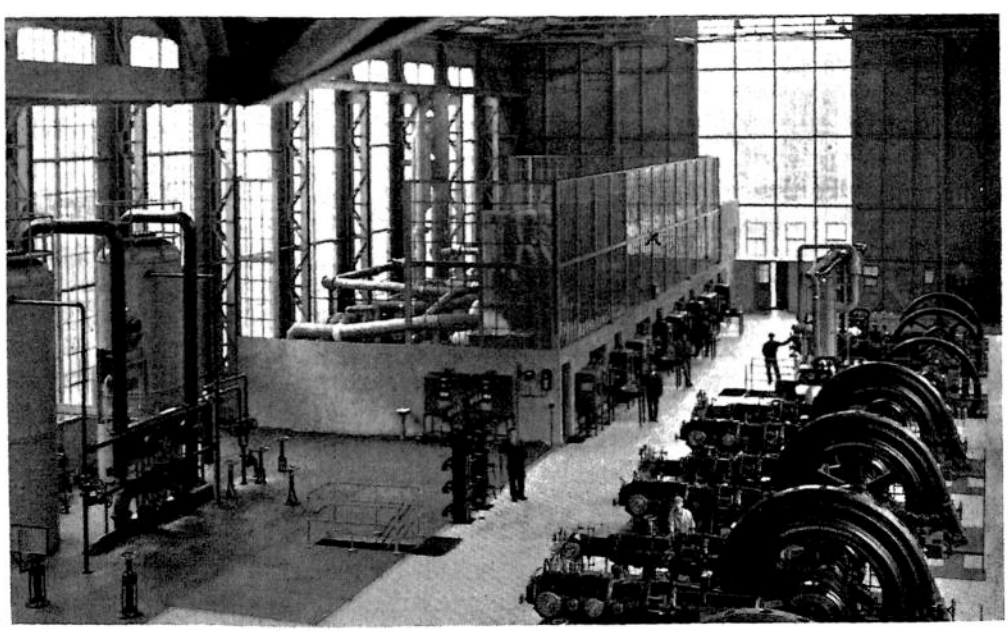


Abb. 307. Anlage zur Gewinnung von Stickstoff (GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN).

sind an der Außenwand angebracht, die Bedienung erfolgt also vom Hauptmaschinenraum aus.

Analytisches. Stickstoff kommt in Deutschland mit einer Reinheit, die mit mindestens 99 *Vol.-%* angegeben wird, in Stahlflaschen komprimiert in den Handel. Gewöhnlich enthält der Stickstoff aber nur 0,1 – 0,2 % Sauerstoff als einzige wesentliche Verunreinigung, während der Gehalt an Argon sowie an Neon und Helium erheblich unter 0,1 % liegt.

Der Stickstoff, der in neueren Großanlagen, wie sie für die Herstellung von Kalkstickstoff oder Ammoniak vielfach betrieben werden, gewonnen wird, enthält in der Regel zwischen 0,05 und 0,2 *Vol.-%* Sauerstoff; sein Argongehalt kann je nach der Durchführung des Rektifikationsvorganges innerhalb weiter Grenzen schwanken und ist insbesondere davon abhängig, mit welcher Reinheit der als Nebenprodukt der Luftzerlegung gewonnene Sauerstoff abgezogen wird. Der Argongehalt im Stickstoff liegt zwischen $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ *Vol.-%*, wenn der Sauerstoff unter 90 % Reinheit aufweist, kann aber auf 1 *Vol.-%* steigen, wenn gleichzeitig sehr reiner Sauerstoff gewonnen wird.

Die Analyse von technischem Stickstoff beschränkt sich im allgemeinen auf die Feststellung seines Sauerstoffgehaltes. Von den verschiedenen hierfür üblichen Methoden (vgl. Sauerstoff, Bd. **IX**, 101) ist die bequemste und verbreitetste die Absorption des Sauerstoffs mit weißem Phosphor, die bis zu 0,05 *Vol.-%* angewendet werden kann. Für geringere Konzentrationen kommen die colorimetrischen oder titrimetrischen Verfahren in Betracht. Auch eine von H. KAHLE ausgearbeitete (noch nicht veröffentlichte) Methode der Bestimmung der Dichtigkeit der Nebel beim Überleiten von Stickstoff über Phosphor unter bestimmten Bedingungen kann für die Bestimmung von Sauerstoffgehalten zwischen 0,01 und 0,1 % verwendet werden. Eine registrierende Messung kleiner Sauerstoffgehalte kann mit dem „Wärmetönungsapparat" der *I. G.* (P. GMELIN, *Ann. Physik* [4] **76**, 198 [1925]) ausgeführt werden, der die Temperaturdifferenz thermoelektrisch mißt, die beim Überleiten des mit einer kleinen Menge Wasserstoffs versetzten Stickstoffes über einen erhitzten Katalysator infolge der Wasserbildung auftritt.

Eine volumetrische Bestimmung von Stickstoff durch chemische Absorption wird mitunter durchgeführt, wenn man z. B. den N_2-Gehalt in Edelgasen bestimmen und hierfür nicht die meist bequemeren physikalischen Methoden (Dichte, Brechungskoeffizient) heranziehen will. Zur Bindung des Stickstoffes verwendet man entweder nach HEMPEL (Gasanalytische Methoden) ein erhitztes Gemisch aus *Mg, CaO* und *Na* oder besser metallisches Calcium bei einer Temperatur von 440 – 500°.

Chemisches Verhalten. Elementarer Stickstoff ist nicht sehr reaktionsfähig und verbindet sich direkt nur mit wenigen Elementen. Diese Trägheit des gasförmigen Stickstoffs beruht darauf, daß die Stickstoffmoleküle N_2 beständiger und widerstandsfähiger als die meisten Verbindungen des Stickstoffs sind. Um die Stickstoffmoleküle zu sprengen, bedarf es der Zuführung großer Energiemengen (s. S. 704), die entweder von außen in Form von Wärme oder Elektrizität zugeführt oder der Verbindungsenergie anderer Elemente entnommen werden. Das Verhalten des freien Stickstoffs gegenüber den einzelnen Elementen ist in dem vortrefflichen Buch von W. MOLDENHAUER: „Die Reaktionen des freien Stickstoffs, Berlin 1920" eingehend unter Beifügung der wichtigsten Literatur beschrieben. Hier kann auf Einzelheiten natürlich nicht eingegangen werden, und es sollen nur kurz diejenigen Reaktionen des Stickstoffs Erwähnung finden, die technisches Interesse beanspruchen.

Über das Verhalten gegen Wasserstoff s. Bd. **I**, 383.

Mit Sauerstoff ist Stickstoff nur schwer in Reaktion zu bringen. NERNST (*Ztschr. anorgan. Chem.* **49**, 213 [1906]) hat festgestellt, daß beim Durchleiten von trockener Luft durch ein auf 2033° absolut erhitztes Iridiumrohr 0,64 *Vol.-% NO* gebildet werden. Ausführliche Angaben über die Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen finden sich im Bd. **IX**, 22, unter Salpetersäure, wo auch die verschiedenen für die Verbrennung des Stickstoffs vorgeschlagenen und benutzten Einrichtungen eingehend beschrieben sind.

Mit Kohlenstoff scheint sich der Stickstoff nur im elektrischen Flammbogen zu Cyan zu verbinden (v. WARTENBERG, *Ztschr. anorgan. Chem.* **52**, 299 [1907]), das aber durch die katalytische Wirkung der den Bogen umgebenden glühenden Kohleteilchen wieder quantitativ zersetzt wird (vgl. auch Bd. **III**, 469). Ist jedoch im Bogen neben Stickstoff auch Wasserstoff anwesend, so verbindet sich letzterer mit dem Cyan zu dem beständigeren Cyanwasserstoff. Nach den Untersuchungen v. WARTENBERGS entstehen bei 2148° abs. 4,7 % *HCN*, und WALLIS (*A.* **345**, 353 [1906]) hat beim Durchleiten eines Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches durch einen Lichtbogen 33,4 *Vol.-% HCN* aus 1 *l* Gemisch innerhalb 120′ erzeugen können (vgl. auch Cyanverbindungen, Bd. **III**, 471). Verwendet man an Stelle von festem Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff ein Gemisch von Stickstoff und Kohlen-

wasserstoffen, durch das man den elektrischen Funken schlagen läßt, so entsteht, wie BERTHELOT (*A.* **150**, 60 [1869]) gezeigt hat, gleichfalls Blausäure: $C_2H_2 + N_2 = 2\,HCN$. Nach HOVERMANN (*Chem.-Ztg.* **1902**, 70) soll eine 65 % ige Ausnutzung des Acetylens hierbei möglich sein. An Stelle von Acetylen lassen sich auch andere Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, verwenden, wie dies bereits Bd. **III**, 472, angeführt ist; vgl. auch F. FISCHER und K. PETERS, *Brennstoff-Chem.* **10**, 112 [1929].

Gute Ergebnisse werden aber erzielt, wenn man Stickstoff auf ein Gemisch von Kohlenstoff und Alkalien einwirken läßt, wobei Cyanide (Bd. **III**, 478) entstehen. Gemische von Kohlenstoff und Alkalien liefern bei der Behandlung mit Stickstoff Cyanide (Bd. **III**, 478). Über das Verhalten der Erdalkalien bei vorstehender Reaktion s. Bd. **III**, 484. Calciumcarbid wird durch Stickstoff in Calciumcyanamid (Bd. **III**, 30) verwandelt. Über das Verhalten der Metalle gegen Stickstoff s. Nitride, Bd. **VIII**, 133.

Aktiver Stickstoff. Die Eigenschaften des Stickstoffs, die bisher besprochen wurden, sind diejenigen, welche dem neutralen Molekül N_2 im normalen Zustande bei Abwesenheit äußerer elektrischer Kräfte zukommen. Nun kann das Stickstoffmolekül, wie alle anderen Gasmoleküle, in verschiedenen, durch verschiedene Energieinhalte gekennzeichneten Zuständen auftreten, welche durch Zusammenstoß des Moleküls mit rasch bewegten Elektronen oder materiellen Teilchen erreicht werden. Haben die stoßenden Elektronen eine Geschwindigkeit, die durch eine beschleunigende Spannung von 7,9 *V* hervorgerufen wird, so reicht ihre kinetische Energie (rund 190 000 *cal.*, bezogen auf 1 Mol) aus, das Stickstoffmolekül in den „angeregten" Zustand überzuführen; bei 16,5 *V* wird ein Elektron aus dem Molekülverband entfernt unter Bildung des einfach positiv geladenen Molions N_2^+; die der angegebenen Spannung entsprechende Ionisierungsenergie beträgt 380 000 *cal.* pro Mol. Das Ion wie auch das angeregte Molekül sind unbeständig; sie geben ihre Überschußenergie beim Zusammenstoß untereinander bzw. mit neutralen Stickstoffmolekülen bald wieder ab, wobei die frei werdende Energie in Form bestimmter Strahlung ausgesendet werden kann. Ganz analoge Erscheinungen beobachtet man bei allen Gasmolekülen. Während aber bei diesen sich nach Ausschalten des erregenden Stromes in der Regel praktisch sogleich der Normalzustand wieder einstellt, kann man bei Stickstoff unter bestimmten Bedingungen den Zustand höheren Energieinhaltes nach Ausschalten des Stromes noch eine gewisse Zeit aufrechterhalten. Wegen der erhöhten chemischen Reaktionsfähigkeit wird der Stickstoff in diesem energiereichen Zustand als aktiver Stickstoff bezeichnet.

Um aktiven Stickstoff herzustellen, setzt man Stickstoff, der unter niedrigem Druck steht (Optimum etwa 2 *mm Hg*), der Entladung eines Funkeninduktors mit parallelgeschaltetem Kondensator aus, wobei der Strom mittels Elektroden unmittelbar durch das Gas geleitet oder eine mit Stickstoff gefüllte Glaskugel der Wirkung eines elektrodenlosen Ringstromes ausgesetzt wird. Im ersten Fall arbeitet man zumeist im strömenden Gas und kann dann das aktivierte Gas ständig hinter der Entladungsstelle untersuchen; im zweiten Falle erfolgt die Beobachtung nach Abschalten des erregenden Stromes.

Die auffälligste Erscheinung des aktivierten Stickstoffes ist ein intensives Nachleuchten mit gelbem Licht, das in der Rohrleitung hinter der Entladungsstelle bzw. bei der zweiten Anordnung nach Ausschalten des elektrischen Stromes auftritt und je nach den äußeren Bedingungen mit verschiedener Geschwindigkeit abklingt. Das Spektrum zeigt nur Banden der ersten positiven Gruppe im Bereiche von 5000 bis 7000 Å. Die Lichtemission ist eine Begleiterscheinung der Entaktivierung des Stickstoffes im freien Gasraum. Daneben tritt auch an der Glaswand eine Entaktivierung der auftreffenden Teilchen ein. Letztere ist stark abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit und der Temperatur der Wand und verläuft ohne Nachleuchten. Durch Abkühlen des Stickstoffes auf die Temperatur der flüssigen Luft, bei der die Wand-

reaktion stark zurücktritt, wird die Intensität des Nachleuchtens stark vergrößert. Bemerkenswert ist, daß der aktive Zustand in ganz reinem Stickstoff nicht auftritt und nur erhalten wird, wenn das Gas durch minimale Mengen anderer Gase, insbesondere H_2S, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, Cl_2 u. s. w., verunreinigt ist.

In seinem chemischen Verhalten zeigt der aktive Stickstoff eine dem normalen Stickstoff gegenüber wesentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit. Mit den Dämpfen verschiedener Metalle (Alkali-, Erdalkali-Metalle u. a.) bildet aktiver Stickstoff Nitride, ebenso mit Brom, Arsen und Schwefel. Nitridbildung tritt auch mit festem Calcium und flüssigem Quecksilber ein.

Mit NO reagiert aktiver Stickstoff unter Bildung von N_2O_3 mit grüner Lumineszenz. Mit Schwefelkohlenstoff, Schwefelchlorid, Schwefelwasserstoff und Schwefel bildet aktiver Stickstoff Sulfide. Mit Acetylen verbindet sich aktiver Stickstoff zu HCN, das auch bei Einwirkung des aktiven Stickstoffes auf andere Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan, Benzol) entsteht. Indigo, der in Schwefelsäure gelöst ist, wird entfärbt. Bei einer Reihe von Reaktionen wird die bei der Entaktivierung frei werdende Überschußenergie des aktiven Stickstoffs zur Lösung anderer Bindungen benutzt. So wird Ammoniak durch aktiven Stickstoff heftig zersetzt, ebenso Jod und Bromwasserstoff; verschiedene feste Körper werden durch aktiven Stickstoff zur Lumineszenz angeregt.

Worin das Wesen des aktiven Zustandes des Stickstoffs besteht und durch welchen Mechanismus das Nachleuchten zustande kommt, konnte noch nicht restlos klargestellt werden. Als sicher kann angesehen werden, daß im aktiven Stickstoff freie N-Atome (bis zu einigen Prozenten) vorhanden sind, daß aber das Nachleuchten unmöglich durch einen direkten Rekombinationsstoß zweier Atome zustande kommen kann. Es ist vielmehr nach H. SPONER (Ztschr. f. Physik **34**, 622 [1925]) wahrscheinlich, daß für das Nachleuchten ein gleichzeitiges Zusammentreffen zweier Stickstoffatome mit einem N_2-Molekül (oder mit dem Molekül eines Fremdgases) im Dreierstoß erforderlich ist. Das am Stoß beteiligte N_2-Molekül nimmt dabei die bei der Reaktion $2\,N = N_2$ freiwerdende Energie auf und geht in den angeregten Zustand über. Wahrscheinlich erfolgt nun der Übergang aus dem angeregten in den normalen Zustand nicht unmittelbar, sondern durch einen ziemlich komplizierten Prozeß, in dem 2 angeregte Moleküle zusammenstoßen müssen, dabei angeregte N-Atome bilden und erst diese beim Zusammentreffen mit einem weiteren angeregten N_2-Molekül unter Emission der Überschußenergie in Form von Strahlung in den normalen Zustand übergehen.

Für diese Auffassung spricht sowohl die relativ lange Dauer des mit dem Nachleuchten verknüpften Entaktivierungsvorganges sowie die Übereinstimmung der Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Zuständen, die durch andere Messungen sich ermitteln lassen, mit den aus dem Nachleuchtspektrum abgeleiteten Werten. — Eine technische Verwertung des aktiven Stickstoffes kommt schon wegen der starken Verdünnung, die zu seiner Bildung notwendig ist, kaum in Frage.

Verwendung. Eine sehr allgemeine Anwendung findet Stickstoff als inertes Schutzgas. Die Lagerung von brennbaren Flüssigkeiten (Bd. **V**, 276) und das Herausdrücken dieser aus den Speicherbehältern wird heute fast überall mit einer Schutzatmosphäre von Stickstoff durchgeführt. Auch zum Abpressen von Leitungen u. a. wird in der chemischen Industrie vielfach Stickstoff verwendet. In der Glühlampentechnik (Bd. **V**, 796) wird Stickstoff als Schutz- und Spülgas sowie als Füllgas für große Halbwattlampen verwendet. In der Gummiindustrie verwendet man Stickstoff zum Füllen von Pneumatiks, für die Herstellung von Schaumgummi u. a. Zu erwähnen ist ferner die Anwendung von Stickstoff für die Oberflächennitrierung von Stählen (Bd. **IV**, 150).

Das wichtigste Anwendungsgebiet von elementarem Stickstoff ist die Herstellung von Stickstoffdüngemitteln.

In großem Maßstabe werden folgende Verfahren durchgeführt:

1. Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak unter Druck und Überführung des Ammoniaks in seine Verbindungen (s. Ammoniak, synthetisch, Bd. **I**, 363 ff., und Düngemittel, künstliche, Bd. **IV**, 65 ff.).

2. Gewinnung von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) durch Behandlung von Calciumcarbid mit Stickstoff (s. Calciumcyanamid, Bd. **III**, 1 ff.).

3. Verbrennung des Stickstoffs im elektrischen Lichtbogen und Umwandlung der entstehenden Stickoxyde in Salpetersäure bzw. salpetersaure Salze (s. Salpetersäure, Bd. **IX**, 22).

Für die synthetische Gewinnung von Ammoniak wird nur zu einem Teil reiner Stickstoff, zum größeren Teil unmittelbar Luft verwendet. Auch bei der direkten Bindung von Stickstoff an Sauerstoff in der Hochspannungsflamme wird Luft verarbeitet, die ev. an Sauerstoff noch angereichert wird (s. Salpetersäure, Bd. **IX**, 22). Dagegen wird sehr reiner Stickstoff für die Herstellung von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff, Bd. **III**, 30) benötigt; hierfür sind die größten Stickstoffanlagen gebaut worden.

Weitere Verfahren zur Bindung des Stickstoffs, z. B. die Einwirkung des Stickstoffs auf Tonerde und Kohle und Zersetzung des entstehenden Aluminiumnitrids durch Wasser oder Alkali (Verfahren von SERPEK, vgl. Bd. **I**, 277) sowie die Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Alkalicarbonaten, Eisen und Kohle, Verseifung der entstandenen Cyanide unter Freisetzung von Ammoniak (Verfahren THORSELL-BUCHER siehe

Tabelle 1. Übersicht der Anlagen zur Gewinnung synthetischen Ammoniaks. Stand 1. Januar 1932 in *t N*.

Land	Anzahl der Werke	HABER-BOSCH	CLAUDE	CASALE	FAUSER	MONT CENIS	N. E. C.[1]	Summe
Belgien	10	—	etwa 55 000	78 150	65 000	—	16 500	214 650
Deutschland	10	etwa 1 000 000	18 000	45 100	4 000	122 000	37 500	1 226 600
Frankreich	21	„ 40 000	„ 55 000	119 350	—	12 000	15 000	241 350
Großbritannien	1	„ 230 000	—	—	—	—	—	230 000
Italien	9	—	„ 5 000	17 150	55 000	—	3 500	80 650
Niederlande	3	—	—	—	100 000	16 000	—	116 000
Norwegen	2	90 000	—	—	—	—	9 000	99 000
Polen	6	—	„ 8 000	—	42 000	—	19 500	69 500
Rußland	3	—	—	14 450	35 000	—	87 000	74 450
Schweden	1	—	—	—	5 000	—	—	5 000
Schweiz	2	—	—	6 900	—	—	—	6 900
Spanien	3	—	„ 3 000	4 500	—	—	—	7 500
Tschechoslowakei	2	—	„ 10 000	—	—	—	3 000	13 000
Ungarn	1	—	—	—	—	—	7 000	—
Japan	8	200	11 000	etwa 100 000	20 000	—	9 000	140 200
Canada	2	—	—	2 400	18 000	—	—	20 400
U. S. A.	6	—	„ 40 000	40 600	—	15 000	13 500	109 100
Summe . .	90	1 360 200	etwa 205 000	etwa 428 600	344 000	165 000	220 500	2 654 300

[1] NITROGEN ENGINEERING CORPORATION (HYDRO-NITRO).

Bd. **III**, 478), haben keine Bedeutung erlangt. Über die Gewinnung von Blausäure s. Bd. **III**, 471.

Zur Orientierung über den Umfang der Gewinnung von Stickstoff dienen folgende Angaben über die Leistungsfähigkeit der von deutschen Firmen bisher ausgeführten Anlagen zur Gewinnung von reinem Stickstoff. Es haben geliefert:

GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN A. G., Höllriegelskreuth .	160	Anlagen	mit	insgesamt	219 000 m^3/h
MESSER & CO., Frankfurt a. M.	34	„	„	„	23 000 „
HEYLANDT GES. F. APPARATEBAU M. B. H., Berlin . . .	18	„	„	„	10 000 „

F. Pollitzer.

Wirtschaftliches. Über Produktion und Preise bis 1927/28 s. Bd. **IV**, 89 ff. Über den Energieverbrauch der verschiedenen Verfahren finden sich einige Angaben in Bd. **I**, 417, und Bd. **III**, 35 (für Kalkstickstoff).

Kapazität der synthetischen Anlagen. Die Erzeugungsmöglichkeit für synthetische Stickstoffverbindungen hat im Laufe der letzten Jahre, namentlich infolge Errichtung zahlreicher neuer Anlagen zur Gewinnung von synthetischem Ammoniak in fast allen Kulturstaaten und infolge Erweiterung schon bestehender Anlagen, außerordentlich schnell zugenommen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über alle synthetischen Ammoniakanlagen nach dem Stande vom 1. Januar 1932, wobei die Kapazitäten nach Verfahren getrennt aufgeführt sind. (Über die Verfahren vgl. Bd. **I**, 377 und 400 ff.)

Über die Kapazität der Kalkstickstoff-Fabriken unterrichtet Tabelle 2.

Die gesamten Erzeugungsmöglichkeiten an Stickstoffverbindungen schätzt WAESER (Metallbörse **21**, 939 [1931]) für 1931/32 auf etwa 4 000 000 *t* Stickstoff, die sich wie folgt verteilen:

Tabelle 2. Kapazität der Kalkstickstoffwerke. Stand vom 1. Januar 1932.

Land	Anzahl der Werke	Kapazität *t N*
Belgien	1	etwa 5 000
Deutschland . . .	4	„ 125 000
Frankreich	6	„ 30 000
Italien	4	„ 20 000
Norwegen	1	„ 15 000
Polen	1	„ 32 000
Rumänien	1	„ 7 000
Schweden	2	„ 5 000
Schweiz	1	„ 4 000
Jugoslawien . . .	2	„ 18 000
Tschechoslowakei .	1	„ 7 000
Canada	1	„ 75 000
Japan	9	„ 35 000
Summe . . .	34	etwa 378 000

Tabelle 3.

	t N	Prozent
Synthetisches Ammoniak .	2 560 760	65,10
Chilesalpeter	500 000	12,72
Nebenproduktenammoniak	472 000	12,00
Kalkstickstoff	361 700	9,19
Lichtbogenverfahren . . .	21 000	0,53
Andere Verfahren	18 000	0,46

Nach einer Schätzung der BRITISH SULPHATE OF AMMONIA FEDERATION (*Chemische Ind.* **1932**, 172) verteilten sich Weltproduktion und Weltverbrauch in *t N* wie folgt:

	1924/25	1928/29	1929/30	1930/31
Produktion:				
Ammoniumsulfat:				
Nebenprodukt	278 300	376 000	424 440	359 594
Synthetisch	255 000	485 000	442 100	349 087
	533 300	861 000	866 540	708 681
Kalkstickstoff	115 000	210 000	263 800	200 932
Kalksalpeter	25 000	136 000	130 500	110 585
Andere *N*-Verbindungen[1]:				
Synthetische	66 100	365 000	427 300	393 150
Nebenprodukte	47 400	51 000	51 400	30 940
Chilesalpeter	367 500	490 000	464 000	250 000
Gesamtproduktion . . .	1 154 300	2 113 000	2 203 540	1 694 288
Verbrauch:				
Fabrizierter *N*	786 800	1 452 630	1 586 904	1 377 005
Chilesalpeter	363 000	419 450	363 893	244 300
Gesamtverbrauch . . .	1 149 800	1 872 080	1 950 797	1 621 305
Landwirtschaftlicher Verbrauch etwa .	1 020 000	1 684 000	1 750 000	1 455 000

Zur Zeit wird also die gesamte Erzeugungsmöglichkeit zu nicht viel über einem Drittel ausgenutzt.

[1] Einschließlich der für industrielle Zwecke verbrauchten *N*-Verbindungen und des N_2 in Mischdüngern.

Tabelle 4. Übersicht über die deutschen Anlagen zur Gewinnung von synthetischem Ammoniak und Kalkstickstoff. Stand 1. Januar 1932.

Werk	Firma	Verfahren	Wasserstoffgewinnung	Kapazität *t N*	Hergestellte Stickstoffprodukte
Oppau	*I. G.*	HABER-BOSCH	Wassergas	etwa 1 000 000	Ammonsulfat, -chlorid, Kalksalpeter, Natronsalpeter, Harnstoff, Ammonsulfatsalpeter, Leuna-Phos, Kaliammonsalpeter, Kalkammonsalpeter, Harnstoff-Kalksalpeter, Nitrophoska, Harnstoff-Kali-Phosphor, ferner Salpetersäure, Ammonsalpeter, Kalisalpeter, Ammoniak, Hirschhornsalz, Natriumnitrit
Leuna	„	„	„		
Piesteritz	GESELLSCHAFT FÜR CHEM. PRODUKTE M. B. H.	FAUSER	elektrolytisch	3 000	
Mont Cenis	GAVEG (an *I. G.* verpachtet)	MONT CENIS	Kokereigas	„ 30 000	Ammonsulfat, Ammonsalpeter, Ammonsulfatsalpeter, Natronsalpeter
Herne	BERGWERKSGESELLSCHAFT HIBERNIA A. G.	„	„	„ 40 000	
Holten Sterkrade	RUHRCHEMIE A. G.	CASALE	„	„ 45 000	
Scholwen	BERGWERKS A. G. RECKLINGHAUSEN	MONT CENIS	„	„ 52 000	Flüssiges Ammoniak zur Weiterverarbeitung auf Ammoniakverbindungen
Oer-Erkenschwick	GEWERKSCHAFT EWALD, Herten	N. E. C.	„	22 500	Ammonsulfat
Waldenburg	STICKSTOFFWERKE A. G., Waldenburg	„	„	22 500	„
Rauxel	GEWERKSCHAFT VICTOR, STICKSTOFFWERKE, Rauxel	CLAUDE	„	„ 20 000	Flüssiges Ammoniak zur Weiterverarbeitung auf Ammoniakverbindungen, unter anderen Ammonsulfatsalpeter und Kaliammonsalpeter
Kalkstickstoff und Lichtbogen					
Trostberg	BAYRISCHE STICKSTOFFWERKE	FRANK-CARO		etwa 50 000	
Piesteritz	„	„			
Knapsack	A. G. für *N*-Dünger, Knapsack (Konzern *I. G.*)	POLZENIUS		„ 40 000	
				„ 20 000	
Waldshut	LONZA-WERKE ELEKTROCHEM. FABRIK G. M. B. H.	FRANK-CARO		„ 14 000	
Rhina	ELEKTRO NITRUM A. G.	Lichtbogen		„ 2 000	

Der Verkauf der von den deutschen Anlagen hergestellten Stickstoffverbindungen einschließlich des Kalkstickstoffs und des Nebenproduktenammoniaks der Kokereien und Gasanstalten erfolgt durch das STICKSTOFFSYNDIKAT, eine im Jahre 1919 gegründete Verkaufsvereinigung, deren Bestehen im Juli 1930 auf weitere 7 Jahre verlängert worden ist. Die einzelnen Gesellschafter sind quotenmäßig am Gesamtabsatz beteiligt, wobei die Erzeuger von Nebenproduktenammoniak gewisse Vergünstigungen hinsichtlich des Absatzes genießen. Das Syndikat erfaßt über 98% der Kapazität aller stickstoffbindenden Anlagen.

Außer diesem innerdeutschen Zusammenschluß der Stickstoffproduzenten bestehen bereits seit einigen Jahren internationale Bindungen. Den Anfang machte 1927 ein Interessengemeinschaftsvertrag zwischen der *I. G.* und der NORSK HYDRO A. S., Oslo, der zu einer Umstellung der Fabrikation der norwegischen Werke auf das HABER-BOSCH-Verfahren und zur Übertragung eines erheblichen Teils der Verkäufe dieser Gesellschaft auf das STICKSTOFFSYNDIKAT führte. Im Frühjahr 1929 kam ein Abkommen der *I. G.* mit der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, London, zustande. Es bedeutete dies ein einheitliches Zusammenwirken von etwa 70% der gesamten synthetischen Kapazität exklusive Kalkstickstoff hinsichtlich des Absatzes, der Preispolitik und der Propaganda. Das Zustandekommen dieses Blocks führte weiterhin im Jahre 1929 zu einer Verständigung mit der Chilesalpeterindustrie

in bezug auf Preisregulierung und Durchführung der Propaganda. Eine Kontingentierung von Produktion und Absatz war dagegen in dieser Vereinbarung noch nicht vorgesehen. Diese Frage stand jedoch bereits im folgenden Jahre infolge des übermäßigen Anwachsens der Erzeugungsmöglichkeit der synthetischen Anlagen im Vordergrund des Interesses. Es gelang den Bemühungen der deutsch-englisch-norwegischen Gruppe nach langwierigen Verhandlungen im August 1930 in Paris, die Mehrzahl der europäischen Stickstoffproduzenten zum Abschluß einer Konvention zu bewegen, der auch die Chilesalpeterindustrie beitrat, die sich ihrerseits unter maßgebender Beteiligung der chilenischen Regierung zu der COMPANIA DE SALITRE DE CHILE (abgekürzt „COSACH") zusammengeschlossen hatte. Diese Konvention, die den Namen CONVENTION DE L'INDUSTRIE DE L'AZOTE (abgekürzt „CIA") trug, wurde zunächst nur auf ein Jahr abgeschlossen. In ihr vertreten waren mit Ausnahme der Vereinigten Staaten und Japans alle wichtigeren Produktionsländer, etwa 80% der Weltkapazität aller Stickstoffanlagen einschließlich Chiles, der Kokereien und Gasanstalten. Hauptzweck des Abkommens war die Regulierung des Marktes und die Verhinderung weiterer Überproduktion. Die Kalkstickstoffindustrie hatte sich ihrerseits im Mai 1930 unter Führung der BAYR. STICKSTOFFWERKE zu einem internationalen Kartell zusammengeschlossen, das über 90% der Weltproduktion kontrolliert. Sie blieb außerhalb der CIA.

Die Bestrebungen, das provisorische CIA-Abkommen durch ein langfristiges zu ersetzen, haben trotz weitgehenden Entgegenkommens der großen synthetischen Gruppen im Sommer 1931 nicht zum Ziele geführt. Auch die weiteren Bemühungen um das Zustandekommen von Teilvereinbarungen innerhalb der europäischen Gruppen sind vorerst gescheitert, so daß seit Juli 1931 ein vertragsloser Zustand eingetreten ist, der bereits zu nicht unerheblichen Preisabschlägen auf den freien Märkten geführt hat.

Sehr bald nach dem Scheitern der Verhandlungen führten die meisten Länder mit größerem Inlandsverbrauch, unter anderen Deutschland, Frankreich, Belgien und die Tschechoslowakei, zum Schutze ihrer synthetischen Industrien Einfuhrzölle ein. Die für das Inland geltenden Preise der Stickstoffdünger sind für das Düngejahr 1931/32 gegenüber 1930/31 fast durchweg erneut ermäßigt worden. Die Preise sind nach der Jahreszeit gestaffelt (s. Tabelle 5 und zum Vergleich die Tabelle in Bd. **IV**, 90).

Tabelle 5. Preise der stickstoffhaltigen Düngesalze für das Düngejahr 1931/32 in Goldmark für 1 *kg* Stickstoff, bei Nitrophoska *I. G.* für 100 *kg* Ware, bei Bezug in ganzen Wagenladungen frachtfrei jeder deutschen Bahnstation.

Erzeugnisse (s. Bd. **IV**, 65 ff.)	RM/*kg N*
Schwefelsaures Ammoniak, Typ I, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 21%, grobkörnig	0,72 – 0,86
Schwefelsaures Ammoniak, Typ II, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 20,8%, mittel- bis feinkörnig	0,66 – 0,80
Salzsaures Ammoniak, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 24%	0,62 – 0,76
Kalkammon, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 17%	0,64 – 0,78
Ammonsulfatsalpeter (Leuna-Montan), mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 26%	0,73 – 0,87
Kalkammonsalpeter *I. G.*, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 20,5%	0,79 – 0,91
Kaliammonsalpeter *BASF*, hergestellt aus Ammonsalpeter und Chlorkalium, mit einem Gehalt von ungefähr 16% Stickstoff und ungefähr 28% Kali (K_2O)	0,77 – 0,91
Harnstoff *BASF*, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 46%	0,80 – 0,95
Kalkstickstoff, Gehaltslage A mit einem Stickstoffgehalt von 20 – 21%	0,67 – 0,81
Kalkstickstoff, Gehaltslage B mit einem Stickstoffgehalt von 23 – 24%, mit einer Sondervergütung von 0,25 GM. je 100 *kg* Ware	0,67 – 0,81
Kalksalpeter *I. G.*, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 15,5% (einschließlich Spezialsack). Preis bis auf weiteres	0,92 – 1,05
Natronsalpeter, mit einem Stickstoffgehalt von ungefähr 16%	1,11 – 1,15
Nitrophoska *I. G.* I, mit einem Gehalt von mindestens 17,5% Stickstoff, mindestens 13% Phosphorsäure (wasserlöslich) und mindestens 22% Kali. Preis bis auf weiteres für 100 *kg* Ware	24,75 – 25,75
Nitrophoska *I. G.* II, mit einem Gehalt von mindestens 15% Stickstoff, mindestens 11,0% Phosphorsäure (wasserlöslich) und mindestens 26,5% Kali. Preis bis auf weiteres für 100 *kg* Ware	23,25 – 24,25
Nitrophoska *I. G.* III, mit einem Gehalt von mindestens 16,5% Stickstoff, mindestens 16,5% Phosphorsäure (wasserlöslich) und mindestens 21,5% Kali. Preis bis auf weiteres für 100 *kg* Ware	25,25 – 26,25

Literatur: W. MOLDENHAUER, Die Reaktionen des freien Stickstoffs. Berlin 1920. – H. O. KNASER, Der aktive Stickstoff in Bd. 8 der Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Berlin 1929. – F. A. ERNST, Fixation of atmospheric Nitrogen, London 1928, sowie Bd. **I**, 427, 455; Bd. **III**, 37; Bd. **IV**, 90; Bd. **IX**, 1 (Salpetersäure), Bd. **IX**, 76 (Sauerstoff).

H. Rötger.

Stickstoffoxyde sind die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff. Hierher gehören Stickoxydul, N_2O, Stickoxyd, NO, Stickstoffsesquioxyd, N_2O_3, dessen Hydrat die salpetrige Säure HNO_2 ist, Stickstoffdioxyd, NO_2, bzw. Stickstofftetroxyd, N_2O_4, und Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, dessen Hydrat die Salpetersäure HNO_3 ist.

Die untersalpetrige Säure $HO \cdot N : N \cdot OH$ ist nur bei äußerlicher Betrachtung als Hydrat des Stickoxyduls anzusehen. Dieses kann nicht in sie übergeführt werden.

Das Gemisch der 3 Oxyde NO, N_2O_3 und NO_2 wird meist mit dem Ausdruck nitrose Gase bezeichnet. Über die Rolle, die sie im Bleikammerprozeß spielen, s. unter Schwefelsäure, Bd. **IX**, 277; über ihre Entstehung aus Luft durch elektrische Entladungen und ihre Überführung in Salpetersäure, Nitrate und Nitrite s. Bd. **VIII**, 82; **IX**, 22; über ihre Bildung aus Ammoniak durch Oxydation s. Bd. **IX**, 22.

Die gewerbliche Vergiftung durch nitrose Gase wurde Bd. **V**, 739, behandelt.

Stickoxydul, Stickstoffmonoxyd, Lachgas, Lustgas, $N_2O = N : N : O$, 1776 von PRIESTLEY entdeckt, von H. DAVY zuerst analysiert, von M. FARADAY 1845 in flüssige und feste Form gebracht, seit 1885 flüssig im Handel, ist ein farbloses Gas von schwachem, angenehmem Geruch und süßem Geschmack. Der *Kp* liegt unter 760 *mm* Druck bei $-89{,}4^0$, der *Schmelzp.* bei $-102{,}3^0$ (die Angaben schwanken zwischen -99^0 und -106^0); die kritische Temperatur ist $+38{,}8^0$, der kritische Druck 77,5 *Atm.*; Verdampfungswärme pro 1 *g* bei -20^0 67 *Cal.* Die Dichte beträgt bei 0^0 und 760 *mm* Druck, auf Luft = 1 bezogen, 1,5229. 1 *l* wiegt bei 0^0 und 760 *mm* Druck auf Meeresniveau unter der Breite von 45^0 1,9777 *g* (PH. A. GUYE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 339 [1909]). Stickoxydul bildet ein Hydrat mit 6 H_2O, das nur unter 0^0 bei Atmosphärendruck beständig ist (P. VILLARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **106**, 1602 [1888]; **118**, 646 [1894]). 1 *Vol.* Wasser absorbiert unter Normaldruck (GEFFKEN, *Ztschr. physikal. Chem.* **49**, 257 [1904]) bei:

0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0
1,3052	1,067	0,9101	0,7784	0,6756	0,5992 *Vol.* Gas.

Die Lösung schmeckt süßlich und gibt beim Kochen das Gas unverändert ab. Über die Löslichkeit in verschiedenen Säuren und Salzlösungen vgl. unter anderm G. LUNGE, *B.* **14**, 2188 [1881]; G. GEFFKEN (l. c.); W. MANCHOT, *Ztschr. anorgan. Chem.* **141**, 38, 45 [1924]. Auch Äther und fette Öle lösen Stickoxydul. Alkohol nimmt bei 18^0 3 *Vol.* auf.

Über die Verflüssigung s. FARADAY, *Ann. Chim.* [3] **15**, 257; L. P. CAILLETET, *Compt. rend. Acad. Sciences* **94**, 623 [1882]; J. THILO, *Chem.-Ztg.* **18**, 532 [1894]; G. S. NEWTH, *Proceed. Chem. Soc.* **16**, 87 [1900] u. a. 1 *kg* flüssiges Stickoxydul gibt 506 *l* Gas bei 0^0 unter Normaldruck. Die Dichte der Flüssigkeit ist bei $-89{,}4^0$ (also dem *Kp*) 1,2257, bei $-20{,}6^0$ 1,002, bei $+6{,}6^0$ 0,849, bei $23{,}7^0$ 0,698. Tension, Ausdehnungskoeffizient und Zusammendrückbarkeitskoeffizient bei verschiedenen Temperaturen sind bereits Bd. **V**, 526, 527, angegeben worden. Die Flüssigkeit bricht das Licht schwächer als alle anderen flüssigen Verbindungen. Sie ist mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther mischbar. Das feste Stickoxydul bildet farblose Nadeln oder eine eisartige Masse.

Stickoxydul zerfällt bei hoher Temperatur in Stickstoff und Sauerstoff. Mit dem gleichen Volumen Wasserstoff gemischt, verpufft es bei der Entzündung: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$, so daß ein dem angewandten Stickoxydul gleiches Volumen Stickstoff hinterbleibt. Die gleiche Reaktion wird durch Platinschwamm, der hierbei ins Glühen kommt, ausgelöst. Stickoxydul ist nicht entzündlich; es vermag aber die Verbrennung zu unterhalten. Glühende Kohle verbrennt in dem Gase lebhafter als in Luft. Wasserstoff und andere Gase, die in Stickoxydul verbrennen, geben eine mehrfach größere und auffällig hellere Flamme als in der Luft. Eine stark erhitzte Stahlfeder verbrennt in Stickoxydul fast so lebhaft wie in Sauerstoff. Auch Phosphor, Magnesium und Alkalimetalle verbrennen in Stickoxydul. Ein Gemisch von Stickoxydul und Ammoniak explodiert bei hoher Temperatur mit gleicher Heftigkeit wie Knallgas (G. P. PAXTER und CH. HICKEY, *Amer. Chem. Journ.* **33**, 300 [1905]). Mit Natriumamid reagiert Stickoxydul glatt zu Natriumazid (W. WISLICENUS, *B.* **25**, 2084 [1892]; L. M. DENNIS und A. W. BROWNE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **40**, 95 [1904]; O. MATTER, *D. R. P.* 302561). Ätzkali liefert bei Rotglut Kaliumnitrit und Ammoniak.

Mit einer Reihe von Stoffen, wie z. B. Fluor, Jod, Jodwasserstoff, findet keinerlei Reaktion statt.

Stickoxydul unterhält die Atmung nicht. Mit Sauerstoff zusammen eingeatmet, ruft es einen rauschartigen Zustand beim Menschen hervor, der sich je nach der Individualität in Heiterkeit, Lachlust, Ideenflug, Tollheit äußert. In der Stickoxydulnarkose kann man kleinere Operationen (an Zähnen u. s. w.) ohne jede Gefährdung des Kranken bequem ausführen (P. BERT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **87**, 728 [1878]; A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 2656 [1882]). Unvermischt eingeatmet, erzeugt das Gas Ohrensausen, Bewußtlosigkeit, Aussetzen des Pulses und der Respiration. Tiere gehen nach längerer Behandlung ein, erholen sich aber völlig, wenn das Gas rechtzeitig durch Sauerstoff ersetzt wird (F. JOLYET und T. BLANCHE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **77**, 59 [1875]). Mit Hämoglobin geht Stickoxydul keine Verbindung ein.

Bildung. Stickoxydul bildet sich aus höheren Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen bei der Reduktion mit Zinkspänen, Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, am glattesten durch Kochen von 1 Tl. Salpetersäure (1,38) mit 10 Tl. rauchender Salzsäure und 5 Tl. Zinnsalz (GAY-LUSSAC, *Ann. Chim.* [3] **23**, 229 [1848]; H. SCHIFF, *A.* **118**, 84 [1861]; F. MARECK, *Chem. Ztrlbl.* 1885, 257). Nitrate reagieren beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure quantitativ unter Bildung von Stickoxydul und Kohlendioxyd: $2\,KNO_3 + 6\,CH_2O_2 = N_2O + 4\,CO_2 + 5\,H_2O + 2\,HCO_2K$ (A. QUARTAROLI, *Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 49, 389). Hydroxylaminnitrit zerfällt beim gelinden Erwärmen seiner Lösung glatt in Stickoxydul und Wasser: $NH_2 \cdot OH \cdot HNO_2 = N_2O + 2\,H_2O$ (V. MEYER, *A.* **175**, 141 [1875]), Hydrazinmononitrit liefert analog Stickoxydul und Ammoniak: $N_2H_4 \cdot HNO_2 = NH_3 + N_2O + H_2O$ (F. SOMMER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **83**, 128 [1913]). Auch Stickstoffwasserstoff kann mit salpetriger Säure unter Bildung von Stickoxydul zur Reaktion gebracht werden: $N_3H + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$.

Darstellung. Verwandt diesen quantitativ verlaufenden Reaktionen ist die Bildung des Gases aus Ammonnitrat, das beim trockenen Erhitzen zwischen 170 und 260° nur Stickoxydul und Wasser als Reaktionsprodukte ergibt: $NH_4 \cdot NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$. Diese Bildung, die auf J. A. DEIMAN und Mitarbeiter (*Ann. Chim. Phys.* [1] **29**, 225 [1798]) zurückgeht, dient bei der Billigkeit des Ausgangsmaterials am besten zur Gewinnung des Gases. 80 Tl. Ammonnitrat können 44 Tl. Stickoxydul geben. Die Zersetzung beginnt bei 170° und verläuft exothermisch, so daß man, wenn der Prozeß begonnen hat, die Heizquelle entfernen muß. Das verwendete Ammonnitrat soll möglichst rein sein. Handelsmarken genügen oft nicht den Anforderungen. Man nimmt die Zersetzung in langhalsigen, gußeisernen Retorten vor, die etwa 30 *l* Inhalt haben und mit 16—18 *kg* Salz beschickt werden. Größere Mengen auf einmal zu verarbeiten, ist nicht angebracht, weil die Zersetzung dann einen explosiven Charakter annehmen kann. Die Gefahr der Explosion besteht besonders dann, wenn das Salz etwas Feuchtigkeit enthält. In diesem Fall verzögert sich der Beginn der Zersetzung, so daß es leicht zu einer Überhitzung kommt. Das Gas kann als Verunreinigungen Chlor, Chlorwasserstoff und höhere Stickoxyde enthalten. Es wird deshalb durch 3 Waschflaschen geleitet, welche mit Wasser, Eisenvitriollösung (für nitrose Gase) und Natronlauge (für Chlor und Chlorverbindungen) beschickt sind. Schließlich passiert es noch ein eisgekühltes leeres Gefäß, in dem es den größten Teil seiner Feuchtigkeit abgibt, um dann in den Gasbehälter zu gelangen (J. THILO, *Chem.-Ztg.* **18**, 532 [1894]). In ununterbrochenem Betrieb kann man das Gas herstellen, wenn man das Ammonnitrat durch eine Zuführungsvorrichtung stetig in ein Zersetzungsgefäß einbringt, in dem sich als Füllmasse geschmolzene Salze oder Salzgemische befinden (Natrium- und Kaliumnitrat, Ammonsulfat) (CH. TORLEY und O. MATTER, *D. R. P.* 276 069). Auch Verdünnen des Ammonnitrats mit trockenem Sande ist zur Mäßigung der Zersetzung empfohlen worden (A. LIDOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **35**, 59; *Chem. Ztrlbl.* **1903**, I, 808) sowie Ersatz des Salzes durch ein Gemisch von 17 Tl. Natriumnitrat (20 Tl. Kaliumnitrat) und 13—14 Tl. Ammonsulfat (W. SMITH, *Journ. Chem. Ind.* **12**, 10 [1893]; *D. R. P.* 71279; W. SMITH und W. ELMORE, *Chem.-Ztg.* **16**, 1695 [1892]). Doch haben diese Vorschläge wohl keine Beachtung gefunden. Ein besonders reines Produkt soll nach VILLARD (*Compt. rend. Acad. Sciences* **118**, 1096 [1892]) dadurch erhalten werden, daß man das Gas erst in das Hydrat überführt und dieses dann wieder zersetzt.

Das Stickoxydul wird dann verflüssigt, was verhältnismäßig leicht gelingt (vgl. Bd. **V**, 522, und J. THILO, a. a. O.).

Über Untersuchung auf Verunreinigungen s. W. R. SMITH und E. D. LEMAN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **33**, 1116 [1911]; CH. BASKERVILLE und R. STEVENSON, *Journ. Ind. engin. Chem.* **3**, 579 [1911]; G. A. BURRELL und G. W. JONES, ebenda 8, 735 [1916]. Das in England erzeugte Stickoxydul ergab einen Gehalt von 95,6–96,2% N_2O, 2% H_2O und etwa 2% Luft.

Verwendung. Hauptsächlich zur Narkose, in Deutschland kaum noch, in England anscheinend noch recht gebräuchlich. Darstellung von Natriumazid aus Stickoxydul und Natriumamid ergibt 90 % Ausbeute der Theorie (O. MATTER, *D. R. P.* 302561; Bd. **VIII**, 3). Über die bakteriologische Verwendbarkeit zur Sterilisation von Nahrungsmitteln, wie Fleisch, Milch, vgl. H. BART, *Arch. Hygiene* **91**, 1 [1922].

Stickstoffmonoxyd, Stickoxyd, NO, ist ein farbloses Gas, von dem 1 *l* bei 0° und 760 *mm* 1,3402 *g* wiegt. Es läßt sich auf bekannte Weise in flüssige und feste Form überführen. Der *Schmelzp.* ist −167°, *Kp* −153,6°, kritische Temperatur −93,5°, kritischer Druck 71,2 *Atm.* Die Werte der thermischen Daten schwanken bei den verschiedenen Autoren nicht unbeträchtlich. Das flüssige Stickoxyd ist farblos, das feste bildet eine schneeweiße Masse. 1 *Vol.* Wasser löst bei 0° 0,074, bei 10° 0,057, bei 20° 0,047 *Vol.* Stickoxyd auf; gesättigte Kochsalzlösung nimmt es nicht auf. 100 *Vol.* 100 %ige Schwefelsäure absorbieren 3,5 *Vol.* Stickoxyd, 65,5 %ige 1,7 *Vol.*, 37,7 %ige 2,7 *Vol.* und 24,3 %ige 4,5 *Vol.* 100 *Vol.* Alkohol lösen bei 2° 30,895, bei 11,8° 28,165, bei 20° 26,573 *Vol.* Gas. Über die Absorption von NO in Lösungen von Eisensalzen s. u.

Stickoxyd zersetzt sich von 700° ab im Sinne der Gleichung: $2\,NO = N_2 + O_2 + 43{,}2$ *Kcal.*, ist also eine endotherme Verbindung. Bei 1600° verläuft die Zersetzung schnell. Elektrische Funken, Katalysatoren, wie glühender Eisendraht, beschleunigen sie erheblich. Bei hohen Temperaturen stellt sich schnell ein Gleichgewichtszustand ein, der sich bei Steigerung der Temperatur zugunsten der Stickoxydbildung verschiebt, während Temperaturerniedrigung zu weiterem Zerfall führt. Je tiefer die Temperatur ist, umsomehr Zeit ist zur Herstellung des Gleichgewichts erforderlich: bei 1500° absoluter Temperatur z. B. $1^1/_4$ Tage, bei 2100° 5″, bei 2500° $^1/_{100}$″, bei 2900° $^{3,5}/_{100000}$″ (s. auch Bd. **IX**, 23). Aus diesem Grunde kommt es bei der Stickstoffoxydation im Lichtbogen hauptsächlich darauf an, die Gase möglichst schnell auf eine Temperatur abzuschrecken, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist, so daß das Gleichgewichtsverhältnis der höheren Temperatur erhalten bleibt.

Die wichtigste chemische Eigenschaft des Stickstoffoxyds ist seine Fähigkeit, sich bei Temperaturen unter 150° mit gasförmigem, molekularem Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd zu verbinden. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht völlig aufgeklärt. Als Zwischenprodukt entsteht zunächst Stickstoffsesquioxyd: $NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$. Über die diesbezügliche Literatur s. Natriumnitrit, Bd. **VIII**, 82, Salpetersäure, Bd. **IX**, 1. Gegenwart von Wasser führt bei überschüssigem Sauerstoff zur Salpetersäure: $4\,NO + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3$, Gegenwart von *konz.* Schwefelsäure nur zur Nitrosylschwefelsäure: $2\,H_2SO_4 + 2\,NO + O = 2\,HO_3S \cdot O \cdot NO + H_2O$. Leitet man das mit Luft entstandene Gasgemisch durch Kalilauge, so bildet sich aus dem Stickstoffsesquioxyd schnell Kaliumnitrit: $N_2O_3 + 2\,KOH = 2\,KNO_2 + H_2O$, während das Stickstoffdioxyd viel langsamer – zu $KNO_2 + KNO_3$ – reagiert. Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert Stickoxyd zu salpetriger Säure und Salpetersäure; Chromsäure, unterchlorige Säure, angesäuerte Permanganatlösung geben gleichfalls Salpetersäure: $10\,NO + 6\,KMnO_4 + 9\,H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 + 4\,H_2O$. Kohle, Phosphor und Magnesium verbrennen im Stickoxyd lebhaft, während brennender Schwefel erlischt. Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd verbrennt langsam mit blendend bläulichweißem Licht. Ein Gemisch von Stickoxyd und Ammoniak reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung

von N_2 und N_2O; bei höherer Temperatur werden nur Stickstoff und Wasser gebildet.

Salzsaure Zinnchlorürlösung reduziert Stickoxyd zu Ammoniak und Hydroxylamin, Chromosalze in neutraler Lösung zu Ammoniak, in saurer zu Hydroxylamin. Mit Schwefeldioxyd setzt sich Stickoxyd bei Gegenwart von Wasser und Abwesenheit von Sauerstoff zu Stickoxydul und Schwefelsäure um, während bei Ausschluß von Feuchtigkeit oder in Schwefelsäure von der *D* 1,32—1,455 selbst bei 60° jede Reaktion ausbleibt (G. LUNGE, *B.* **14**, 2196 [1881]; s. auch *Journ. chem. Ind.* **1904**, 643).

Besonders charakteristisch für Stickoxyd ist die Bildung von Additionsverbindungen mit einer Reihe von Metallsalzen. Eine wässerige Lösung von Ferrosulfat absorbiert leicht und energisch das Gas, intensiv braune bis braunviolette Färbung dabei annehmend. Für gasanalytische Zwecke am wirksamsten ist eine Lösung, die je 15 *Gew.-Tl.* $FeSO_4$ und H_2SO_4 und 70 Tl. Wasser enthält. Die Verhältnisse sind insbesondere von W. MANCHOT und Mitarbeitern (vgl. *A.* **350**, 368 [1906]; **372**, 153, 179 [1910] u. s. w.) geklärt worden. Es bilden sich Nitrosylverbindungen, z. B. $FeSO_4 \cdot NO$, die auch krystallisiert erhalten worden sind. Die Farbe der Lösungen ist bei Gegenwart von viel Schwefelsäure violett bis amethystfarben. Sie ermöglicht den bekannten Nachweis von Stickstoffsesquioxyd (salpetriger Säure) oder Salpetersäure. Man löst die zu prüfende Substanz in *konz.* Schwefelsäure und schichtet über die kalte Lösung eine Eisenvitriollösung. An der Berührungszone erscheint dann bei Anwesenheit genannter Stickstoffverbindungen ein brauner bis braunvioletter Ring, indem das Ferrosulfat sie zu Stickoxyd reduziert, das sich überschüssigem Ferrosalz anlagert. Auf die Existenz verschiedener Nitrosylverbindungen mit Ferro- und Ferri-sulfaten, -chloriden, -bromiden, -selenaten, -phosphaten sei hier nur hingewiesen. Auch entsprechende Verbindungen mit den Salzen von *Cu, Pd, Mn, Co, Ni* entstehen durch Absorption von *NO* in deren Lösungen. *NO* kann auch z. B. *CO* in einer Reihe von Carbonylen ganz oder teilweise ersetzen und bildet zahlreiche organische Nitrosylverbindungen.

Stickoxyd reagiert neutral. Es unterhält natürlich die Atmung nicht, da es in den Luftwegen sofort zu den sauerstoffreicheren Stickstoffoxyden oxydiert wird. Mit Hämoglobin bildet es gleich dem Sauerstoff eine Verbindung (Nitrosylhämoglobin), die dieselbe Krystallform und das gleiche Absorptionsspektrum wie das Sauerstoffhämoglobin zeigt.

Bildung. Stickoxyd entsteht z. B. beim Eintropfen einer Lösung von Kaliumferrocyanid und Natriumnitrit in verdünnte Essigsäure, beim Einleiten von Schwefeldioxyd in warme verdünnte Salpetersäure (*D* 1,15):

$$3\,SO_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO,$$

beim Zutropfen 50%iger Schwefelsäure zu einem Gemisch von Kaliumjodid und Natriumnitrit: $HNO_2 + HJ = NO + H_2O + J$, bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (*D* 1,2) auf Arsentrioxyd, beim Schütteln von Quecksilber mit Salpetersäure und *konz.* Schwefelsäure: $2\,HNO_3 + 6\,Hg + 3\,H_2SO_4 = 2\,NO + 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O$. Nach letzterer Reaktion bestimmt man bekanntlich den Gehalt von Salpetersäure im LUNGEschen Nitrometer. Alle diese Bildungsweisen beruhen auf der Reduktion von Salpetersäure oder salpetriger Säure. Zur Darstellung im kleinen empfiehlt sich die Einwirkung von Salpetersäure (*D* 1,2) auf Kupfer:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

(E. MILLON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **14**, 908 [1842]). Das Kupfer soll in Form dünnen Bleches (nicht Späne) zur Verwendung gelangen. Temperaturerhöhung soll vermieden werden. Man wäscht das entweichende Gas mit Kalilauge und trocknet es durch festes Ätzkali (L. CARIUS, *A.* **94**, 138 [1855]). Die Salpetersäure kann man durch Alkalinitratlösung ersetzen, indem man Schwefelsäure zutropfen läßt (H. KÄMMERER,

B. 18, 3064 [1885]). Weiter erhält man reines Stickoxyd durch Erhitzen von saurer Eisenchlorürlösung mit Kaliumnitrat: $3FeCl_2+KNO_3+4HCl=3FeCl_3+KCl+2H_2O+NO$. J. THIELE (*A.* **253**, 246 [1889]) läßt zu einer heißen Ferrochlorid- oder -sulfatlösung *konz.* Natriumnitritlösung tropfen. Im großen erhält man Stickoxyd aus Ammoniak durch Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Katalysatoren (Bd. **IX**, 5) oder aus Luft durch Einwirkung elektrischer Entladungen (s. auch Bd. **IX**, 22), beides Verfahren, denen größte wirtschaftliche Bedeutung zur Herstellung von Salpetersäure, Nitraten und Nitriten zukommt. Damit ist auch zugleich alles über die Verwendung des Stickoxyds gesagt.

Stickstoffsesquioxyd, Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, d. i. $O:N\cdot O\cdot N:O$, ist bei -10^0 eine tiefblaue Flüssigkeit. Mit steigender Temperatur wird die Farbe blasser und schließlich grüngelb. Die Farbe hängt auch vom Wassergehalt ab. Die grüne Farbe wird auch dahin gedeutet, daß eine Lösung von *NO* in N_2O_4 vorliegt. D^{-8} 1,4640; D^{-4} 1,4555, D^0 1,4490; D^2 1,4470. *Kp* 3,5°. Im festen Zustande ist Stickstoffsesquioxyd ein amorphes, schwach bläulichweißes Pulver vom *Schmelzp.* -111^0. Die Verbindung beginnt schon im flüssigen Zustande — von etwa -10^0 ab — in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zu dissoziieren. Ersteres verflüchtigt sich zunächst, letzteres später. Bei gewöhnlicher Temperatur existiert das Sesquioxyd also nur als Gemisch dieser beiden Gase, einen gelbbraun gefärbten Dampf bildend. Das Absorptionsspektrum ist identisch mit dem eines solchen Gemisches. Nichtsdestoweniger reagiert das Gemisch meist wie eine Verbindung N_2O_3, weil es reaktionsfähiger als die Einzelbestandteile ist. Mit Sauerstoff geht es bei Abwesenheit von Wasser in Stickstoffdioxyd über, bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure. Von *konz.* Schwefelsäure wird es zu Nitrosylschwefelsäure absorbiert: $2H_2SO_4+N_2O_3=$ $=2HO_3S\cdot O\cdot NO+H_2O$. Mit Stickstoffpentoxyd setzt es sich zu Stickstoffdioxyd (-tetroxyd) um.

Bildung. Stickstoffsesquioxyd entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Stickoxyd auf Sauerstoff (W. HASENBACH, *Journ. prakt. Chem.* [2] **4**, 1 [1871]; *Amer. Journ. Science (Silliman)* [3] **2**, 362 [1871]). Diese Reaktion verläuft sehr schnell (F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1777 [1904]; **18**, 1291 [1905]; Bd. **VIII**, 82). Nach FRANCESCONI und SCIACCA (*Gazz. Chim. Ital.* 34, I, 447, 1904) entsteht N_2O_3 bei -110^0, auch wenn Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist. Man erhält es ferner aus Stickoxyd und flüssigem Stickstofftetroxyd bei niedrigster Temperatur (E. PELIGOT, *A.* **39**, 327 [1841]), bei Einwirkung von Wasser auf Stickstofftetroxyd bei 20° (J. FRITZSCHE, *Journ. prakt. Chem.* **19**, 179 [1840]) oder auf Nitrosylschwefelsäure (STREIF, *B.* **5**, 285 [1872]). Zur Darstellung eignet sich die Reduktion von Salpetersäure bestimmter Konzentration durch Arsentrioxyd oder Stärke (G. LUNGE, *B.* **11**, 1229, 1641 [1878]; O. N. WITT, *B.* **11**, 756 [1878]). Man läßt auf grobgepulvertes Arsentrioxyd Salpetersäure (*D* 1,55) tropfen oder erwärmt 1 Tl. Stärkemehl mit 8 Tl. Salpetersäure (*D* 1,30—1,35) gelinde. Im letzteren Falle ist es zweckmäßig, einen Teil der Salpetersäure zufließen zu lassen (s. auch G. LUNGE, *Ztschr. angew. Chem.* **7**, 209 [1894]). Auch aus 20%iger Natriumnitritlösung kann man durch Zutropfen von *konz.* Schwefelsäure das Gas freimachen. Man trocknet es durch Calciumnitrat und Phosphorpentoxyd und verdichtet es schließlich in auf -20^0 gekühlten Vorlagen. Reinigung s. E. LUCK, *Ztschr. analyt. Chem.* 8, 402 [1868]. N_2O_3 wird ferner mit dem Lichtbogen in flüssiger Luft erhalten (HELBIG, *Gazz. Chim. Ital.* **33**, I, 454 [1903]; SCARPA, ebenda **37**, II, 185 [1907]) sowie durch elektrolytische Reduktion von *konz.* Salpetersäure (FRITZSCHE, l. c.).

Das Hydrat des Stickstoffsesquioxyds, die salpetrige Säure, HNO_2, entsteht, wenn man N_2O_3 in kaltes Wasser einleitet; es ist nur in wässeriger Lösung bekannt, weil es bei Ausschluß von Wasser sofort in das Anhydrid übergeht. Auch die Lösung ist nur in stark verdünntem Zustande und in der Kälte einigermaßen beständig. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich schnell im Sinne der

Gleichung: $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$. Die Lösung hat einen schwachen, an Essigsäure erinnernden Geruch und wirkt wie eine mittelschwache Säure. Hinsichtlich der Farbe und deren Änderung mit der Temperatur gilt für die Säure das gleiche wie für das Anhydrid (s. o.). Salpetrige Säure kann sowohl als Reduktions- wie als Oxydationsmittel auftreten. So wird sie z. B. durch Permanganat in saurer Lösung glatt zu Salpetersäure oxydiert, desgleichen von Bleisuperoxyd oder Mangandioxyd in verdünnter salpetersaurer Lösung, wobei sich die Basen als Nitrate lösen. Als Oxydationsmittel tritt salpetrige Säure angesäuerter Kaliumjodidlösung gegenüber auf. Sie macht aus dieser noch in stärkster Verdünnung Jod frei: $HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O$. Sie oxydiert in essigsaurer Lösung Ferro- zu Ferricyankalium und Ferro- zu Ferrisulfat. Mit Ammoniak setzt sie sich zu Stickstoff um. Erhitzt man z. B. Ammoniumnitrit in fester Form oder in Lösung, so tritt glatter Zerfall ein: $NH_4 \cdot NO_2 = N_2 + 2\,H_2O + 71{,}8\,Kcal$. Analog zerfällt Harnstoffnitrit: $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot 2\,HNO_2 = CO_2 + 3\,N_2 + 3\,H_2O$. Hydrazinnitrit liefert beim Zerfall in neutraler Lösung Stickoxydul und Ammoniak, $N_2H_4 \cdot HNO_2 = NH_3 + N_2O + H_2O$, in stark saurer oder alkalischer Lösung aber Stickstoffwasserstoffsäure, die sich mit überschüssiger salpetriger Säure zum Teil zu Stickoxydul, Stickstoff und Wasser umsetzt. Mit Alkoholen liefert salpetrige Säure Alkylnitrite (Äthylnitrit, Isoamylnitrit, Bd. **I**, 463). Mit aromatischen Basen reagiert sie in saurer Lösung zu Diazoniumsalzen: $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = C_6H_5 \cdot N_2Cl + 2\,H_2O$, in neutraler oder essigsaurer Lösung zu Diazoaminoverbindungen: $2\,C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl$.

Über die wichtigen Salze der salpetrigen Säure, die Nitrite, s. Bariumnitrit, Bd. **II**, 112; Kaliumnitrit, Bd. **VI**, 382; Natriumnitrit, Bd. **VIII**, 80.

Ammoniumnitrit erhält man beim Zusammenbringen von Ammoniak, Stickoxyd und Sauerstoff oder beim Überleiten von Ammoniak und Luft über Platinasbest bei möglichst niedriger Temperatur. Das sehr zerfließliche Salz detoniert heftig beim Erhitzen unter Bildung von Stickstoff und Wasser; seine wässerige Lösung zersetzt sich schnell unter Stickstoffentwicklung.

Zum Nachweis von salpetriger Säure bzw. ihren Salzen dient ihr Verhalten gegen angesäuerte Kaliumjodidlösung. Man erhält freies Jod, das anwesenden Stärkekleister tiefblau färbt. Weiter benutzt man zum Nachweis die Bildung von Azofarbstoffen. H. ERDMANNs Reagens (*B.* **33**, 210 [1900]; *Ztschr. angew. Chem.* **13**, 33 [1900]) besteht aus salzsaurem p-Aminobenzoesäureäthylester, der nach der Einwirkung auf salpetrige Säure mit 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure zur Reaktion gebracht wird. Die entstandene Färbung ist bordeauxrot. Man kann durch sie noch 0,01 *g* Nitrit im m^3 Wasser nachweisen und colorimetrisch bestimmen. Die Bildung von Bismarckbraun bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine essigsaure Lösung von m-Phenylendiamin ist gleichfalls von äußerster Empfindlichkeit. 1 Tl. salpetrige Säure in 10 000 000 Tl. Wasser gibt noch deutliche Gelbfärbung (P. GRIESS, *B.* **11**, 624 [1878]; **12**, 426 [1879]). Schließlich sei bemerkt, daß auch Diphenylamin, gelöst in *konz.* Schwefelsäure, zum Nachweis der salpetrigen Säure benutzt wird. Es gibt die bekannte Blaufärbung. Wirklich charakteristisch für die Säure und ihre Salze ist aber nur die Azofarbstoffreaktion. Nachweis im Trinkwasser s. H. BERGER, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **40**, 225 [1920]. Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure mit Permanganat wurde bereits Bd. **VIII**, 84, beschrieben.

Stickstoffdioxyd, NO_2, bzw. Stickstofftetroxyd, N_2O_4, d. i. $ON \cdot O \cdot N_2$, früher auch Untersalpetersäure genannt, ist ein braunrotes Gas, dessen Färbung bei 100—150° am intensivsten ist. Beim Abkühlen wird die Farbe heller; bei 22° verdichtet sich der Dampf unter Atmosphärendruck zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die bei 15° gelbrot, bei 10° gelb erscheint und bei —9° zu farblosen Krystallen erstarrt. Nach anderen Angaben sind die Krystalle beim *Schmelzp.* gelblich und werden erst bei tieferer Temperatur farblos. 1 *l* Gas wiegt bei 0° und 760 *mm* 4,1126 *g*; 1 *kg* Gas entspricht 243 *l* Gas von 0° und 760 *mm*. Die kritische Temperatur des Gases ist 171°. Der Kp_{760} wird mit 20—26° angegeben. D^{-5} 1,504, D^0 1,493, D^5 1,488 (A. GEUTHER, *A.* **245**, 96 [1888]). Der Dampfdruck der Flüssigkeit bei 15° beträgt 0,74 *Atm.*, die Verdampfungswärme bei 20° 94 *Kcal.* pro *kg*. Die Änderung der Farbintensität mit der Temperatur beruht auf einem Zerfall von Doppelmolekülen in einfache Moleküle. In den Krystallen wie auch in der Flüssigkeit unterhalb 0° sind nur N_2O_4-Moleküle vorhanden, die mit steigender

Temperatur fortschreitend in die gefärbten NO_2-Moleküle zerfallen. Der Grad dieser Dissoziation bei den verschiedenen Temperaturen geht aus folgender Tabelle (A. NEUMANN, *A.* Spl. **6**, 203 [1868]) hervor:

Temperatur	Prozente der Zersetzung	Temperatur	Prozente der Zersetzung
26,7°	19,96	80,6°	76,61
35,4°	25,65	90,5°	84,83
39,8°	29,23	100,1°	89,23
49,6°	40,04	111,3°	92,67
60,2°	52,84	121,5°	96,23
70,0°	65,57	135,0°	98,69

Das Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$ hat sich also mit dem Steigen der Temperatur derart nach der rechten Seite verschoben, daß bei etwa 60° schon die Hälfte, bei 135° praktisch alles N_2O_4 in NO_2 zerfallen ist. Oberhalb 150° tritt eine Zersetzung zu Stickstoff und Sauerstoff ein, die bei 620° vollendet ist.

Stickstoffdioxyd ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Es verbrennt in Kontakt mit Platin Wasserstoff, indem es selbst zu Ammoniak reduziert wird. Kohle, Schwefel und Phosphor verbrennen mit heller Flamme in dem Gase. Ein Gemisch von Stickstoffdioxyd und Schwefelkohlenstoffdampf explodiert bei geeigneter Zündung äußerst heftig. Gibt man zu dem festen Stickstofftetroxyd bei −20° etwas Wasser, so tritt eine tiefgrüne Färbung auf. Es bildet sich eine obere Schicht von Salpetersäure und eine tiefgrüne untere Schicht, die bei weiterem Zusatz von Wasser tiefblau wird, indem sie in Stickstoffsesquioxyd übergeht. Schließlich erhält man aus letzterem mit Wasser salpetrige Säure, die bald zu Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt. Endprodukte der Zersetzung durch Wasser sind also Salpetersäure und Stickoxyd: $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$. Da das Stickoxyd durch Sauerstoff wieder zu Stickstoffdioxyd oxydiert wird, so kann man es also über das Dioxyd bei Gegenwart von Luft und Wasser völlig in Salpetersäure überführen. *Konz.* Schwefelsäure absorbiert Stickstoffdioxyd zu Nitrosylschwefelsäure, wobei gleichzeitig Salpetersäure entsteht: $N_2O_4 + H_2SO_4 = HO_3S \cdot O \cdot NO + HNO_3$. Diese Reaktion ist aber umkehrbar. Bei einem Gleichgewicht bestehen alle 4 Glieder obiger Gleichung nebeneinander (s. Schwefelsäure, Bd. **IX**, 284). Alkalilauge absorbiert Stickstoffdioxyd, wobei sich Alkalinitrit und -nitrat bilden: $2\,NO_2 + 2\,KOH = KNO_2 + KNO_3 + H_2O$. Dieser Zerfall war die Veranlassung, das Stickstofftetroxyd als Anhydrid der salpetrigen Säure und der Salpetersäure $ON \cdot O \cdot NO_2$ aufzufassen. Zink, Blei und Quecksilber werden von flüssigem Tetroxyd unter Stickoxydentwicklung in Nitrate verwandelt. Stickstoffdioxyd färbt die Haut gelb.

Bildung. Stickstoffdioxyd entsteht aus Stickoxyd oder Stickstoffsesquioxyd durch Oxydation (DULONG, *Ann. Chim.* **2**, 317 [1816]), aus letzterem durch Vereinigung mit Stickstoffpentoxyd (W. RAMSAY, *Journ. chem. Soc. London* **57**, 590 [1890]), durch Erhitzen von Bleinitrat (GAY-LUSSAC, *Ann. Chim.* [2] **1**, 394 [1816]), aus Salpetersäure beim Erhitzen mit Arsentrioxyd (W. HASENBACH, *Journ. prakt. Chem.* [2] **4**, 1 [1871]; G. LUNGE, *B.* **11**, 1229 [1878]; A. GEUTHER, *A.* **245**, 96 [1888]). Die beiden letzten Bildungen eignen sich auch zur Darstellung kleinerer Mengen. Man mischt das gut getrocknete Bleinitrat mit dem gleichen Volumen ausgeglühten Quarzsandes, erhitzt in einer Retorte und fängt das Gas in einer gut gekühlten Vorlage auf. Das Arsentrioxyd wird in erbsengroßen Stücken mit *konz.* oder roter rauchender Salpetersäure (*D* 1,45 bzw. 1,38) erhitzt. In der Vorlage kondensiert sich eine dunkelgrüne Flüssigkeit, bestehend aus Stickstoffsesqui- und tetroxyd. Zur völligen Oxydation leitet man einen Sauerstoffstrom durch sie. Schließlich wird die Verbindung redestilliert, wobei man sie ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr passieren läßt. Nach L'AZOTE FRANÇAIS S. A. (*Schweiz. P.* 99 037 [1921]) erhitzt man Calciumnitrat in Gegenwart von Luft zwischen 500–650°. Stickstoffdioxyd entsteht ferner bei der Oxydation von Ammoniak mit Rhodium als Katalysator (SOC. D'ÉTUDES MINIÈRES ET INDUSTRIELLES, *E. P.* 237 762 [1924]), durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf ein Gemisch von Natriumnitrat und Natriumnitrit (E. WINAND, *D. R. P.* 193 696 [1907]). Über die Darstellung im großen aus Luft im elektrischen Flammbogen und Ammoniak s. Bd. **IX**, 32. Stickstofftetroxyd wird von der NITRUM A.-G. im großen

aus Luft hergestellt und in Stahlflaschen versendet. Es dient zur Herstellung von Salpetersäure. Über seine Verwendung zur Oxydation aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Fettsäuren s. CH. GRÄNACHEN, *Helv. chim. Acta* **3**, 721 [1920]. Im Weltkrieg hat die Entente ein Gemisch von Stickstoffdioxyd in Benzol oder Benzin zur Füllung von Fliegerbomben benutzt.

Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, d. i. $O_2N \cdot O \cdot NO_2$, bildet harte, rhombische Säulen, die bei tiefer Temperatur farblos sind und sich unter 0° bei Ausschluß direkten Sonnenlichts längere Zeit halten. *Schmelzp.* 2,9–3,0°; beginnt bei 45–50° zu sieden. Die Verbindung zeigt Neigung zu Überschmelzung. Sie zerfließt an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Salpetersäure, wobei als Zwischenprodukt eine Verbindung $2\,HNO_3 + N_2O_5$ auftritt. Salpetersäureanhydrid ist sehr zersetzlich und explodiert leicht, oftmals, ohne daß eine äußere Veranlassung ersichtlich ist, unter Zerfall in Stickstoffdioxyd und Sauerstoff.

Bildung. Stickstoffpentoxyd entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat: $2\,AgNO_3 + 2\,Cl = N_2O_5 + 2\,AgCl + O$ (ST. CLAIRE-DEVILLE, *Ann. Chim.* [3] **28**, 241 [1851]), aus Nitrochlorid und Silbernitrat bei 60–70°: $AgNO_3 + NO_2Cl = N_2O_5 + AgCl$ (ODET und VIGNON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **69**, 1142 [1869]), durch Oxydation von Stickstofftetroxyd mit Ozon u. s. w. Am bequemsten und zur Darstellung geeignet ist die Gewinnung aus Salpetersäure durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentoxyds (R. WEBER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **6**, 342 [1872]; *Poggendorf Ann.* **147**, 113 [1872]). Man versetzt die wasserfreie, von Stickoxyden befreite Säure (6 Tl.) unter starker Kühlung allmählich mit Phosphorpentoxyd (7 Tl.) und erwärmt dann vorsichtig auf etwa 30°. In der gutgekühlten Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit, die sich in 2 Schichten trennt. Die obere ist das Stickstoffpentoxyd, das man abhebt und durch weitere Kühlung zur Krystallisation bringt. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man das Phosphorpentoxyd unter starker Kühlung zugibt und die so erhaltene teigartige Masse langsam in eine eisgekühlte Vorlage destilliert (BERTHELOT, *Bull. Soc. chim. France* [2] **21**, 53 [1874]). Technische Verwendung findet die Verbindung nicht. Die obenerwähnte Substanz $2\,HNO_3 + N_2O_5$ kann manchmal vorteilhaft zur Nitrierung aromatischer Verbindungen gebraucht werden. *W. Siegel (G. Cohn).*

Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, N_3H, d. i. $N:N:NH$ oder



von TH. CURTIUS 1890 entdeckt, *Schmelzp.* −80°, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, bei 37° siedende Flüssigkeit von charakteristischem, intensivem Geruch, mischbar mit Wasser und Alkohol. Ihre Dämpfe explodieren bei Berührung mit einer Flamme oder einem heißen Gegenstande mit größter Heftigkeit. Sie wirken giftig und rufen Schwindel, Kopfschmerz und Entzündung der Nasenschleimhaut hervor. Stickstoffwasserstoffsäure löst manche Metalle, wie Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium, unter Wasserstoffentwicklung auf, wird aber zum Teil hierbei zu Ammoniak und Hydrazin reduziert. Auch Natriumamalgam, Schwefelnatrium und Eisenoxydul reduzieren sie in gleicher Weise; Jod reagiert mit Stickstoffwasserstoffsäure, besonders leicht bei Gegenwart einer Spur Natriumthiosulfat, nach der Gleichung: $2\,N_3H + J_2 = 3\,N_2 + 2\,HJ$. Die Salze der Säure ähneln vielfach denen der Salzsäure, so das Silber- und Bleisalz. Die Salze der Schwermetalle sind äußerst explosiv.

Stickstoffwasserstoffsäure erhält man leicht aus ihrem Natriumsalz (Bd. **VIII**, 3) durch Zutropfen verdünnter Schwefelsäure zu seiner kochenden Lösung. Sie geht sehr leicht mit dem Wasserdampf über (L. M. DENNIS und A. W. BROWNE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **40**, 94 [1904]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **26**, 594 [1904]). Zweckmäßiger arbeitet man nach W. HOTH und S. PYL (*Ztschr. angew. Chem.* **42**, 888) unter vermindertem Druck. Man kann die wässerige Lösung des Natriumsalzes auch mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder Oxalsäure zersetzen (*D. R. P.* 435 654) und die erhaltene wässerige Lösung der Stickstoffwasserstoffsäure von den ausgeschiedenen Natriumsalzen abtrennen. Sie entsteht ferner durch Einwirkung von N_2O auf Dicyandiamid (R. STOLLÉ, *D. R. P.* 415 855).

Stickstoffwasserstoffsäure selbst findet keine Verwendung in der Technik. Schwermetallsalze, namentlich Bleiazid, dienen als Initialzünder. Bleisalz s. Bd. **II**, 519; **IV**, 751; Natriumsalz, Bd. **VIII**, 3; Silbersalz, Bd. **IX**, 477. *F. Ullmann (G. Cohn).*

Stilbengelb 2 G, 8 G (*Clayton*) ist gleich Dianilreingelb (Bd. **III**, 652); S (*Clayton*) ist gleich GPX, GX und RX (*I. G.*) sind neuere Marken ähnlich Dianildirektgelb (Bd. **III**, 651). *Ristenpart.*

Stovarsol (POULENC-RHÔNE, Paris) identisch mit Spirocid.

Straß s. Edelsteine, künstliche, Bd. **IV**, 120.

Streichhölzer s. Zündwaren.

Striaphorin (Dr. Freund und Dr. Redlich, Berlin) ist getrocknetes Corpus striatum, bei Encephalitis und Parkinsonscher Krankheit. *Dohrn.*

Stroh und Strohzellstoff. Das Stroh der Getreidearten wird in erheblichem Maße zur Herstellung von Papierfasern benutzt. Zur technischen Verarbeitung gelangen in Deutschland vorzugsweise Roggen- und Weizenstroh, daneben auch, aber seltener, Gersten- und Haferstroh. In Niederländisch-Indien verarbeitet man Reisstroh, in den Vereinigten Staaten Maisstroh. Zu den Stroharten kann man wohl auch die getrockneten Alfa- oder Espartogräser sowie den Bambus rechnen.

Die chemische Zusammensetzung des Roggen- und Weizenstrohs schwankt in ziemlich weiten Grenzen, je nach der Bodenbeschaffenheit, nach Klima und Witterung. Besonders groß kann die Schwankung bezüglich der anorganischen Bestandteile sein. Es werden Aschengehalte von 1–6% beobachtet. Die Asche besteht vorzugsweise aus Kieselsäure (40–75%). Über die Art des Vorkommens der Kieselsäure in dem Stroh herrscht noch nicht völlige Klarheit. Die Tatsache besteht, daß man durch verdünnte Flußsäure die Kieselsäure recht glatt herauslösen kann, und da verdünnte Natronlauge in der Kälte recht gut entkieselt, erscheint die Annahme berechtigt, daß wahrscheinlich die Kieselsäure als solche vielleicht zum Teil in kolloidem Zustand, jedenfalls leicht angreifbar, vorhanden ist.

Mittlere chemische Zusammensetzung von Weizenstroh ist nach älteren Analysen: 3,6% Rohprotein, 1,78% Fett (Ätherauszug), 26,4% Pentosane, 24% Lignin.

Von den organischen Bestandteilen des Strohs interessiert in erster Linie das Lignin, das in geringerer Menge (24%) als im Holz (30%) vorhanden ist. Das Lignin ist teilweise in verdünnter Natronlauge löslich; noch besser ist das Lösevermögen von methylalkoholischer Natronlauge (Beckmann). Neben Lignin ist bemerkenswert der Pentosanreichtum (24% Xylan). Das Pentosan ist offenbar in verschiedenen Formen vorhanden, von denen eine außerordentlich widerstandsfähig gegen Natronlauge ist. In den Stroharten hatte Cross einen starken Gehalt an „Furoiden" vermutet, eine Feststellung, die von Heuser und Haug bestritten wird. Der Cellulosegehalt wird mit 43% angegeben, jedoch ist zu bemerken, daß die übliche Methode der Chlorierung nach Cross und Bevan ein stark pentosanhaltiges Produkt ergibt. Der eigentliche Cellulosegehalt dürfte nur mit 35% anzunehmen sein. Für die Stroharten ist noch charakteristisch ein gewisser Gehalt an Wachs oder Fett.

Aufschließung. Die Isolierung der Einzelfasern aus dem Rohfaserstoff kann bei den Stroharten in sehr verschiedener Weise vorgenommen werden. Schon durch Kochen mit Wasser ohne Druck, rascher mit Druck, läßt sich das Stroh, indem 8–10% löslich werden, so stark erweichen, daß es zerfasert werden kann. Noch rascher geht dieser Aufschluß vor sich, wenn man unter Druck dämpft. Bei der Dämpfung werden gewisse Mengen von organischen Säuren: Essigsäure, Ameisensäure, abgespalten. Man hat aus diesem Dämpfstroh geringe Pappensorten herstellen können. Die Isolierung von Fasern kann bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Maceration in Kalkmilch (10% Ätzkalk des Strohgewichtes) in Gruben im Verlauf mehrerer Wochen bewerkstelligt werden. Wendet man die Kalkmilch heiß an oder führt man eine Kalkkochung unter Druck durch, so ist eine starke Beschleunigung des Aufschlusses möglich, so daß in 4–5^{h} unter einem Druck von 3–5 *Atm.* ein noch gelb gefärbter Strohfaserstoff in einer Ausbeute von 70–80%, der sog. Gelbstrohstoff, erhalten werden kann. Je nachdem, ob man das Kochgut wäscht oder nicht, verändert sich der Charakter des Fasermaterials. Verzichtet man auf die Auswaschung, so bleiben dem Faserstoff die Zersetzungsprodukte der Hemicellulosen und gewisser Teile des Lignins anhängen. Diese Bestandteile wirken leimend bei der späteren Herstellung von Strohpappen und Strohpapieren. Durch Auswaschen werden diese Stoffe teilweise entfernt, der Faserstoff wird reiner. Es sinkt aber die Ausbeute, die Selbstleimung verschwindet.

Weit rascher und vollkommener als mit Kalkmilch vollzieht sich der Aufschluß mit Natronlauge. Wird jedoch Natriumhydroxyd für sich allein angewendet, so bedingt es verhältnismäßig geringe Ausbeuten und mäßige Qualität des Zellstoffes.

Das Verfahren besitzt aber den großen Vorzug, daß die Wiedergewinnung des Alkalis aus den Ablaugen ohne erhebliche Geruchsbelästigung vor sich geht. Bessere Ausbeuten und bessere Fasergüte erzielt man mit Gemengen von Ätznatron und Schwefelnatrium unter Druck. (Auf 100 *kg* Stroh etwa 200 *l* einer 4—6% Ätznatron und 2% Schwefelnatrium enthaltenden Kochflüssigkeit.) Dieses Gemisch ruft in 4—6^h bei einem Druck von 4—5 *Atm.* völligen Aufschluß hervor. Die Geruchsbelästigung ist jedoch recht stark. Sie ist ungefähr proportional der Menge des verwendeten Schwefelnatriums. Die üblen Gerüche treten besonders bei der notwendigen Wiedergewinnung des Ätznatrons auf. Bei dieser wird, wie das eingehend unter Holzzellstoff (Bd. **VI**, 195) beschrieben ist, durch Eindicken und Verbrennen der organischen Substanz ein Gemenge von Soda und Schwefelnatrium erzeugt. Leitet man die Ofenabgase durch einen Strohkontakt, so nimmt das Stroh die den Geruch bedingenden Mercaptane auf. Man kann die Wirkung des Strohkontaktes durch Zumischen von etwas gasförmigem Chlor zu den Abgasen noch verstärken (SCHWALBE, *D. R. P.* 319 594). Bei dieser Regeneration der Strohzellstoffablaugen treten spezifische Schwierigkeiten auf, die bei den Holzzellstoffablaugen fehlen. Die sich ausscheidende Kieselsäure oder das Calciumsilicat in kolloider Form bedingen nämlich Störungen bei der Kaustifizierung der Sodaasche mit Kalkmilch, schwierige Filtration und Alkaliverluste.

Auch mit Soda läßt sich ein Aufschluß erzielen. Jedoch sind die erhaltenen Zellstoffe nicht so rein und einheitlich, wie sie durch die Natriumhydroxyd-Schwefelnatrium-Kochung erhalten werden können.

Neuerdings hat man dem Ätznatron-Schwefelnatrium-Gemisch noch Natriumsulfit zugesetzt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die gleichzeitige Verwendung von schwefliger Säure und Alkali, wie sie bei Anwendung von Natriumsulfit gegeben ist, den Aufschluß wesentlich erleichtert. Es sind zahlreiche Modifikationen der Natriumsulfitverfahren, insbesondere des Anteils an diesem Salze, in Gemischen von Natriumhydroxyd, Natriumsulfid und Natriumsulfit (BRAUN, *D. R. P.* 401 124) ersonnen worden. Schwierig ist das Problem der Regeneration der Ablaugen.

Man hat auch versucht, durch Salzkochungen (ALTMANN, *Chem.-Ztg.* **48**, 436, 881 [1924]) einen Aufschluß zu erzielen. Diese Salzkochungen mit $NaCl$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 sind im wesentlichen als Wasserkochungen zu werten. Beim Chlormagnesium kommt unter Umständen bei höherer Temperatur eine Abspaltung von Salzsäure in Gegenwart der Faser in Frage, wodurch eine gewisse Hydrolyse des Rohfasergutes hervorgerufen werden kann.

Saure Aufschlußmittel, wie das übliche Calciumbisulfit, versagen im allgemeinen bei den Stroharten. Es scheint dies hauptsächlich durch den Kieselsäuregehalt bedingt zu sein, da die Sulfitkochung leicht gelingt, wenn man die Kieselsäure vorher mit Flußsäure entfernt hat. Nach NEMÉTHY (*Ö. P.* 23376) kann man unter gewissen Bedingungen mit Magnesiumbisulfit gute Aufschlüsse erzielen. Doch hat sich sein Verfahren in der Technik nicht durchsetzen können. In neuester Zeit ist viel versucht worden, den altbekannten Aufschluß von Rohfaserstoffen mit Salpetersäure auf Stroh (SUIDA, *Papierfabrikant* **28**, 345—346 [1930]) zu übertragen. Die hohen Kosten der Salpetersäure und ihre nur teilweise mögliche Wiedergewinnung in Form von Stickoxyden sind kaum überwindliche Mängel eines solchen Verfahrens.

Besonders warm für Stroharten ist als Aufschlußmittel das Chlor (DE VAINS und POMILIO, s. auch Bd. **III**, 231, Bd. **IV**, 199) empfohlen worden. Nach einer alkalischen Vorkochung des Strohs kann durch Chlorgas oder Chlorwasser eine teilweise Oxydation und teilweise Chlorierung des Lignins erreicht werden. Die Oxydations- und Chlorierungsprodukte erweisen sich als löslich in Natronlauge. Sie können also mit diesem Reagens aus dem Rohfasergut entfernt werden. Durch eine Bleiche mit Hypochloriten läßt sich weißer Zellstoff gewinnen. Die erforderlichen

Mengen an Chlor und Ätznatron sind ziemlich bedeutend, und die erhaltenen Zellstoffe befriedigen nicht völlig hinsichtlich der Reinheit. Zu einer allgemeinen Einführung des Verfahrens ist es nicht gekommen; im Gegenteil sind derartige Anlagen auf das Natriumsulfitverfahren umgestellt worden.

Die eben erwähnte mangelnde Reinheit der Zellstoffe liegt hauptsächlich in der Mannigfaltigkeit der Zellelemente im Rohfasergut begründet, ferner in den Unreinigkeiten, welche dem Stroh anhaften, wie z. B. Unkraut, Sand, Spelzen und Knoten. Die Verarbeitung des Kochgutes erfordert deshalb ein sehr eingehendes und mühseliges Sortieren, zum Teil in Sandfängen, um genügende Reinheitsgrade erzielen zu können.

Strohzellstoff. Die unreinen, gelb bis braun gefärbten Halbzellstoffe, wie z. B. der schon erwähnte Gelbstrohstoff, liefern gelbe bis braune Papiere, die zum Teil von erheblicher Festigkeit sind, obwohl die Faserelemente der Stroharten nur eine geringe Länge von 1—2 *mm* und darunter aufweisen. Es liegt dies daran, daß diese zweckmäßig als Halbzellstoff bezeichneten Faserarten, wie schon erwähnt, leimende Stoffe mit sich führen, welche die Festigkeit der Papiergebilde nicht unerheblich erhöhen. Die gebleichten Strohzellstoffe sind charakterisiert durch einen sehr hohen Gehalt an Pentosan, der durchschnittlich 20% beträgt. Sie sind früher als Oxycellulosen aufgefaßt worden, verdanken aber ihr Reduktionsvermögen wohl dem Gehalt an Xylan. Bei der Herstellung der gebleichten Strohzellstoffe bereitet die Bleiche insofern einige Schwierigkeiten, als das Kochgut trotz sorgfältigen Auswaschens noch Alkali zurückhält. Zur Neutralisation dieses Alkalis muß man daher entweder vor oder während der Bleiche entsprechende Zusätze von Schwefelsäure geben, um nicht die Bleichdauer erheblich verlängern zu müssen. Die Güte der gebleichten Zellstoffe wird zum Teil nach ihrem Aschegehalt beurteilt. Ein geringer Aschengehalt von 1% deutet auf einen sehr weitgehenden Aufschluß.

Verwendung. Die Strohzellstoffe werden vor allem zur Herstellung von feineren Schreib- und Druckpapieren verbraucht, denen sie klare Durchsicht, Griff, Härte und eine gleichmäßige Oberfläche verleihen. Strohzellstoff wird meist in Verbindung mit anderen Zellstoffen, vorzugsweise Holzzellstoffen, aber auch Hadernzellstoffen, verwendet. Der halb aufgeschlossene Gelbstrohstoff und die braunen Strohhalbzellstoffe werden für Pappen, Pack- und Einwickelpapiere, ohne Zusatz von Holzzellstoff, verwendet.

Schon vor dem Weltkriege hat man sich bemüht, das Stroh als Futtermaterial durch eine chemische Aufschließung wertvoller zu machen (LEHMANN, Göttingen, Aufschließung mit Ammoniak unter Druck u. s. w.). Im Weltkriege haben die Mittelmächte den hohen Futterwert des Strohzellstoffs ausgenutzt; es sind große Mengen von Stroh mit Alkali auf Strohzellstoff verkocht und mit Melasse zusammen auf Futter verarbeitet worden. Eine Verbilligung des Verfahrens erfolgte durch die Beobachtung von BECKMANN, daß schon in der Kälte eine Behandlung des Strohs mit der Natronlauge einen hochwertigen Futterstoff erzeugt. Das Verfahren, bei welchem das Auswaschen des überschüssigen Alkalis lästig ist, hat sich in der Friedenszeit als unwirtschaftlich erwiesen.

Esparto. In ganz ähnlicher Weise wie Getreidestroh kann Espartogras (Pfriemengras) aus Nordafrika verarbeitet werden. Alfa (Stipa tenacissima) und Esparto (Lygeum Spartum L.) sind grasartige Pflanzen, deren Blätter nach dem Trocknen halmartig zusammengerollt sind. In diesem Zustande werden sie aus Nordafrika (Algier, Tunis und Tripolis), ferner Südspanien nach England gebracht, wo sie in ganz analoger Weise wie Stroh aufgeschlossen werden. Die Fasern des Espartozellstoffes sind länger und dünner als diejenigen der Getreidestroharten und vorzüglich zur Papierbildung geeignet. Man kann insbesondere außerordentlich feine Druckpapiere mit Hilfe von Espartozellstoff herstellen. Die Kochung ist insofern einfacher als beim Stroh, als man sich mit der Anwendung von Ätznatron begnügen, also auch ohne Zusatz von Schwefelnatrium Zellstoffe von hoher Güte erzeugen kann.

Aus Esparto werden aber auch Seilerwaren, Taue, Packtuch, Matten, Sandalen und Körbe hergestellt; ferner benutzt man sie zum Polstern und insbesondere als Durchzugstroh der österreichischen Virginia-Zigarren. Esparto enthält 40 bis 50% Faser.

Bambus. Der eingangs erwähnte Bambus kann nach dem Sulfitverfahren, besser aber noch nach dem alkalischen Verfahren zu Zellstoff aufgeschlossen werden. Dieser Zellstoff muß bei dem außerordentlichen Reichtum der Tropen und Subtropen an Bambus als Papierrohstoff der Zukunft gelten. Allerdings ist es wahrscheinlich zweckmäßiger, in den Tropen nur eine Art Halbstoff herzustellen, ein Material, das sich stark zusammenpressen läßt, möglichst viel Cellulose enthält und den größten Teil seiner Inkrusten schon verloren hat, während die eigentliche Zellstoffabrikation aus diesem Halbstoff in der gemäßigten Zone erfolgen sollte, da sich die Tropen zum Betriebe von Zellstoffabriken in Rücksicht auf Klima und Arbeitsverhältnisse nicht eignen (vgl. C. G. SCHWALBE, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 713 [1929]).

Literatur: Allgemeines: C. G. SCHWALBE, Die Chemie der Cellulose. Berlin 1911. – C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe. Jena 1929 und 1931. – J. v. WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. Bd. I, 4. Aufl. Leipzig 1927. – LUDWIG WALTER, Technik und Praxis der Papierfabrikation. II, 1929. Sonderschriften: A. M. HAUG, Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh mit besonderer Berücksichtigung der Furoide. Berlin 1928. – TH. E. BLASWEILER, *Papierfabrikant* 21, 309ff. [1923].

Carl G. Schwalbe.

Strohblau G (*I. G.*), 1912, ist ein grünstichiges Blau für Stroh und Bast.

Ristenpart.

Stronchin (DR. R. und DR. O. WEIL, Frankfurt a. M.) ist Chinin-Strontiumchlorid-Harnstoff. Anwendung bei Keuchhusten und Pneumonie. Ampullen zu 5 cm^3 mit 0,2 g pro cm^3.

Stronticol (DR. LAVES, Hannover), kolloidales Strontian-Eiweiß-Phosphat, bei Kalkverarmung, bei Asthma bronchiale, Heuschnupfen.

Strontisal (CHEMISCHE WERKE MARIENFELDE bei Berlin) ist salicylsaures Strontium in Tabletten zu 0,5 g und in Ampullen zu 10 cm^3 bei Gicht und Rheumatismus.

Dohrn.

Strontium, *Sr*, Atomgewicht 87,63, metallisches Element, gehört mit Barium und Calcium zur 2wertigen Gruppe der Erdalkalimetalle und wurde mit diesen zusammen zuerst 1807 von DAVY aufgefunden. Es ist in reinem Zustande weiß, gewöhnlich aber gelblich, ziemlich zäh, weicher als Blei, schmilzt bei 800° und verdampft schon beträchtlich bei 950°; sein *spez. Gew.* ist 2,5–2,6 (BUNSEN), 2,63 (BILTZ und HÜTTIG). An der Luft bedeckt sich Strontium bald mit einer grauen Oxydschicht; in trockenem Sauerstoff erhitzt, verbrennt es mit heller rotleuchtender Flamme; auch in trockenem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verbrennt es beim Erhitzen. Chlor greift es erst in der Wärme an. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entsteht Strontiumhydrid, SrH_2. Stickstoff wirkt bei 400° ein unter Bildung von Strontiumnitrid, Sr_3N_2. Wasser zersetzt Strontium ziemlich heftig unter Entwicklung von Wasserstoff. Verdünnte Säuren lösen es stürmisch, *konz.* Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure greifen es in der Kälte wenig oder gar nicht an. Mit Quecksilber amalgamiert es sich leicht; mit einigen Metallen, wie Nickel, legiert es sich beim Erhitzen, mit Zinn sogar unter sehr heftiger Reaktion. Kieselsäure, Glas, Porzellan werden von Strontium bei Rotglut reduziert. Absoluter Alkohol greift es an, nicht aber Ligroin, Toluol, Terpentinöl. Strontium läßt sich durch Elektrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid, ähnlich wie Calcium nach RATHENAU und SUTER, und rein durch Destillation im Hochvakuum (BILTZ und WAGNER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **134**, 1 [1924]) gewinnen. Um jedoch bei der Elektrolyse eine gute Ausbeute zu bekommen, muß der *Schmelzp.* des Bades durch Zugabe von Kaliumchlorid herabgesetzt werden (der *Schmelzp.* von reinem Strontiumchlorid liegt bei 848°, mit 15,9% Kaliumchlorid bei 628°). Über die Herstellung aus *SrO* und *Mg* s. DANNER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2382.

Technische Bedeutung hat Strontium, außer etwa als Zusatz neben anderen Alkali- und Erdalkalimetallen zur Bleihärtung (MATHESIUS, *E. P.* 185 124 [1922]; METALLBANK A. G., *D. R. P.* 386 602), bis jetzt noch nicht gefunden. *F. Regelsberger.*

Strontiumverbindungen. In der Natur finden sich Strontiumverbindungen seltener als Bariumverbindungen. Die wichtigsten Materialien sind Strontianit $SrCO_3$, und Cölestin, $SrSO_4$. Der Strontianit, dessen Name von dem Vorkommen bei Strontian in Schottland abgeleitet ist, bildet rhombische, nadelige Krystalle vom *spez. Gew.* 3,6–3,8, Härte 3,5. Er kommt auf Erzgängen, u. zw. besonders auf Schwerspat, als jüngere Bildung vor sowie auch im Kreidemergel bei Hamm in Westfalen. Seitdem diese westfälischen Strontianitgruben erschöpft sind, dient in Deutschland der Cölestin als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Strontiumverbindungen. Der Name ist abgeleitet von coelestis = himmelblau, wegen der dem Mineral vielfach eigenen blauen Farbe. Es bildet rhombische Krystalle oder faserige Massen vom *spez. Gew.* 3,9 und der Härte 3–3,5. Wichtig waren die Vorkommen in Girgenti; seitdem aber die sizilianischen Lager erschöpft sind, wird hauptsächlich englischer Cölestin, der in der Gegend von Bristol in ziemlicher Reinheit vorkommt, verarbeitet. Er enthält etwa 94,3–95,6% $SrSO_4$, 1,5–1,7% $BaSO_4$, 0,4 bis 0,8% $CaCO_3$, 2–2,4% SiO_2 und 1–1,1% Al_2O_3 und Fe_2O_3.

Die technisch wichtigsten Strontiumverbindungen sind Strontiumoxyd bzw. Strontiumhydroxyd und Strontiumcarbonat. Zur Gewinnung benutzt man die zur Herstellung von reinen Bariumverbindungen (s. Bd. **II**, 104) angegebenen Methoden. Man reduziert Cölestin mit Kohle zu Strontiumsulfid und behandelt dieses mit Wasser. Hierbei findet Hydrolyse statt; es scheidet sich Strontiumhydroxyd aus, während Strontiumsulfhydrat in Lösung bleibt und durch Einleiten von Kohlendioxyd als Strontiumcarbonat abgeschieden wird:

$$SrSO_4 + 2\,C = SrS + 2\,CO_2;\ 2\,SrS + 2\,H_2O = Sr(OH)_2 + Sr(SH)_2;$$
$$Sr(SH)_2 + CO_2 + H_2O = SrCO_3 + 2\,H_2S.$$

Der entstehende Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oder Schwefeldioxyd in den Claus-Öfen (s. Schwefel, Bd. **IX**, 221) verbrannt (Verfahren von Hönningen). Aus den beim Auslaugen hinterbleibenden Rückständen kann durch Erhitzen mit *Mg*-, *Ca*- oder *Fe*-Salzlösungen noch eine gewisse Menge $SrCl_2$ extrahiert werden (Kali-Chemie A.-G., *D. R. P.* 48351). Der gleiche Effekt wird natürlich auch mit verdünnter *HCl* erzielt. Nach dem zweiten, in der Strontianfabrik Roßlau a. d. Elbe der Dessauer Zucker-Raffinerie ausgeführten Verfahren wird Cölestin mit Soda verschmolzen, das gebildete Natriumsulfat mit Wasser ausgelaugt, das zurückbleibende Strontiumcarbonat durch Glühen in Strontiumoxyd verwandelt und dieses mit Wasser als Strontiumhydroxyd ausgezogen:

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4;\ SrCO_3 = SrO + CO_2;\ SrO + H_2O = Sr(OH)_2.$$

Nach dem *D. R. P.* 419717 der *BASF* (vgl. auch Piva, *Giorn. Chim. ind. appl.* **5**, 279) gelingt die Umsetzung auch durch Behandeln mit NH_3 und CO_2 bei Gegenwart von H_2O, wobei als Nebenprodukt $(NH_4)_2SO_4$ entsteht. Cölestin liefert 82,8% $SrCO_3$.

Nach dem *D. R. P.* 443320 von Rhenania-Kunheim wird Cölestin mit SiO_2 in oxydierender Atmosphäre bei etwa 1100° und bei Gegenwart von H_2O-Dampf erhitzt und das gebildete Strontiumsilicat dann mit Säure zersetzt. Vgl. auch *D. R. P.* 444861.

Die Strontiumsalze wirken zum Unterschiede von den Bariumsalzen nicht giftig; sie setzen die Erregbarkeit des Nervensystems herab, wirken entzündungswidrig bei Asthma (s. auch Stronticol, Strontisal, Strontiuran, Bd. **IX**, 733).

Bestimmung. Man führt zur Bestimmung von Strontium neben Barium und Calcium die in bekannter Weise abgeschiedenen Carbonate in die neutralen Chloride über und fällt nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Zusatz von Ammoniumchromat das Bariumchromat aus, das als Bariumsulfat zur Wägung gelangt. Aus dem essigsauren Filtrat werden *Sr* und *Ca* als Carbonate gefällt, nach dem Auswaschen in die Nitrate verwandelt, diese bei 110° getrocknet und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther behandelt, wobei Strontiumnitrat ungelöst bleibt, das wie das in Lösung gegangene Calciumnitrat als Sulfat zur Wägung gebracht wird.

Strontiumacetat s. Bd. **IV**, 680.

Strontiumbromid, $SrBr_2 + 6\,H_2O$, wird durch Neutralisieren von Bromwasserstoffsäure mit Strontiumcarbonat oder -hydroxyd und Eindampfen der Lösung hergestellt. Es ist in Alkohol

und Wasser leicht löslich. 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 87,7 Tl. Bromid, bei 20° 99 Tl. und bei 110° 250 Tl. Es findet als Beruhigungsmittel, besonders gegen Epilepsie, Verwendung (s. auch Ekzebrol, Bd. **IV**, 372).

Strontiumcarbid, SrC_2, von MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **118**, 683 [1894]) aus Strontiumoxyd oder -carbonat und Kohle im elektrischen Ofen hergestellt, liefert bei der Zersetzung mit Wasser Strontiumhydroxyd und Acetylen. Das Carbid dürfte sich daher zur Gewinnung des Hydroxyds aus dem Carbonat eignen.

Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, in der Natur als Strontianit vorkommend (s. o.), entsteht beim Versetzen wässeriger Strontiumsalzlösungen mit Alkalicarbonaten als weißer amorpher Niederschlag. Es bildet sich auch beim Kochen von Strontiumsulfat mit Ammoniumcarbonatlösung (MEBUS und DECASTRO, *D. R. P.* 31668; *BASF* 419717; Unterschied von Bariumsulfat). Es wird technisch durch Verschmelzen von Cölestin mit Soda (s. u.) oder durch Zersetzung von Strontiumsulfhydratlaugen (s. u.) mit Kohlendioxyd gewonnen. Es enthält dann aber immer geringe Mengen Bariumcarbonat, herrührend von dem bariumhaltigen Cölestin, und etwas Schwefel. Bei 18° lösen sich 11 *mg* $SrCO_3$ in 1 *l* Wasser; die Lösung reagiert infolge der Hydrolyse alkalisch. Strontiumcarbonat dient als Zwischenprodukt zur Gewinnung von Strontiumhydroxyd und anderen löslichen Strontiumsalzen sowie zur Herstellung von Leuchtfarben (Bd. **VII**, 309).

Strontiumchlorat, $Sr(ClO_3)_2 + 5\,H_2O$, darstellbar durch Neutralisation von Chlorsäure oder Einleiten von Chlor in eine heiße wässerige Lösung von Strontiumhydroxyd oder Suspension von Strontiumcarbonat. Ist im Wasser sehr leicht löslich und dient in der Feuerwerkerei zum Rotfärben von Alkoholflammen (s. Bd. **V**, 334).

Strontiumchlorid, $SrCl_2$, entsteht beim Glühen von Strontiumoxyd im Chlorstrom oder durch Lösen von Strontiumcarbonat in Salzsäure. Beim Eindampfen krystallisieren lange zerfließliche Nadeln, die 6 *Mol.* H_2O enthalten, aus. Sie lösen sich in 116 Tl. kaltem und 262 Tl. siedendem Alkohol; 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 44,2 Tl. $SrCl_2$, bei 20° 53,9 Tl., bei 100° 101,9 Tl.

Das Verfahren des *D. R. P.* 162913 des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, Nürnberg, wonach Strontiumsulfid durch Erhitzen im Chlorstrom in Strontiumchlorid umgewandelt wird, ist ohne Bedeutung. Strontiumchlorid bildet sich ferner nach den Angaben des *D. R. P.* 150543 aus den Strontianrückständen durch Erhitzen mit Magnesiumchlorid, wobei durch Behandeln mit Wasser Strontiumchlorid in Lösung geht, während Magnesia zurückbleibt. Diese soll mit Kohlendioxyd in lösliches Magnesiumbicarbonat verwandelt werden, womit das Strontiumchlorid wieder in Strontiumcarbonat übergeführt wird. Das Verfahren ist ohne Bedeutung, da die Löslichkeit des Magnesiumbicarbonats in Wasser viel zu gering ist und infolgedessen in zu verdünnter Lösung gearbeitet werden muß. Auch greift das Magnesiumchlorid nicht das in den Strontianrückständen enthaltene Strontiumsulfat an.

Nach dem *D. R. P.* 394051 der RHENANIA, Aachen, sollen Lösungen von Strontiumchlorid, die $CaCl_2$ enthalten, mit Strontiumsilicat (Strontiumschlamm) unter Druck erhitzt werden, wodurch die Calciumverbindung als unlösliches Calciumsilicat ausgeschieden wird.

Strontiumfluorid, SrF_2, durch Neutralisieren von Flußsäure mit Strontiumcarbonat oder -hydroxyd darstellbar, bildet ein weißes, in Wasser wenig lösliches Pulver (0,117 *g* in 1 *l* bei 18°), das als Antisepticum vorgeschlagen wurde.

Strontiumjodid, $SrJ_2 + 6\,H_2O$, aus Jodwasserstoff durch Neutralisation hergestellt, in Wasser zerfließlich, dient an Stelle von Kaliumjodid bei Herzkrankheiten.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$, wird am zweckmäßigsten durch Neutralisation von in heißem Wasser aufgeschlämmtem Strontiumcarbonat mit Salpetersäure, Filtrieren und Eindampfen der Lösung erhalten, wobei sich das Salz wasserfrei ausscheidet, während beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung ein Salz mit 4 *Mol.* H_2O entsteht, das leicht verwittert und das Krystallwasser bei 100° völlig verliert. Über die technische Herstellung aus Strontiumhydroxyd s. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **52**, 466.

100 Tl. Wasser lösen bei 5° 47,3 Tl. $Sr(NO_3)_2$, bei 20° 70,8 Tl. und bei 107,9° 102,9 Tl., wobei die Lösung gesättigt ist. Im absoluten Alkohol ist das Salz nur sehr wenig löslich.

Über die Reinigung von $Ca(NO_3)_2$-haltigem $Sr(NO_3)_2$ durch Erhitzen mit H_2O und Strontiumsilicat s. *D. R. P.* 402056 der RHENANIA. Nach den Angaben des *D. R. P.* 198861 soll Strontiumcarbonat durch Erhitzen mit Calciumnitrat in Calciumcarbonat und Strontiumnitrat umgewandelt werden, ein Verfahren, das wohl niemals calciumfreien Strontiansalpeter liefert. Das gleiche ist über das *D. R. P.* 205167 zu sagen, wonach das Strontiumsulfid mit Kalksalpeter umgesetzt werden soll. Über die Umsetzung von *SrS* mit $Mg(NO_3)_2$ s. *Agfa, D. R. P.* 406412, 408116.

Strontiumnitrat dient in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von Rotfeuer (Bd. V, 334) und wurde für Leuchtspurmunition (Gemisch von Magnesiumpulver, Strontiumnitrat und Schellack) während des Krieges benutzt.

Strontiumoxalat s. Bd. VIII, 227.

Strontiumoxyde. Zu diesen gehört das Strontiumoxyd, *SrO*, sein Hydrat, $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$, und das Strontiumsuperoxyd, SrO_2, das in der Sprengstofftechnik verwendet wird (*Chemische Ind.* **1928**, 284).

Strontiumoxyd, *SrO*, bildet eine weiße Masse vom *spez. Gew.* 3,9—4,6, die durch starkes Erhitzen des Carbonats oder Nitrats entsteht. Es schmilzt bei 2430°. Die technische Herstellung erfolgt ausschließlich durch Glühen des Carbonats und ist nachstehend beschrieben. Nach den Untersuchungen von HERZFELD und STIEPEL (*Chem.-Ztg.* **1898**, Rep. 298) entweicht das Kohlendioxyd bei 1250° ziemlich rasch. Etwas leichter soll sich das Kohlendioxyd aus dem Carbonat durch Erhitzen im Wasserdampfstrom austreiben lassen (s. auch unter *F. P.* 687 995) (UNGERER in A. W. HOFMANNS Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie, Braunschweig 1875, Bd. III, Abt. I, 352). Auch durch Reduktion von Strontiumcarbonat mittels Strontiumcarbids (A. FRANK, *D. R. P.* 135 330) läßt sich das Oxyd gewinnen.

Herstellung. Der Cölestin wird zur Abtrennung von seinen Begleitmaterialien (taubes Gestein) in Setzmaschinen aufbereitet und dann gemahlen. Hierauf wird er mit 2 Tl. calcinierter Soda in Revolveröfen verschmolzen (*D. R. P.* 26241), wobei sich Strontiumcarbonat und Natriumsulfat bilden. Die glühende, feurig-flüssige Schmelze läßt man zum raschen Abkühlen direkt in Wasser laufen, wodurch gleichzeitig eine außerordentlich feine Zerkleinerung stattfindet. Die Masse wird hierauf durch Filterpressen filtriert und das gebildete Natriumsulfat durch Auswaschen völlig entfernt. Die Natriumsulfatlaugen werden eingedampft und daraus krystallinisches Glaubersalz gewonnen.

Das in den Filterpressen zurückbleibende Strontiumcarbonat wird mit Bindemitteln (Wasser, Sägespänen) in Ziegeleimaschinen zu Steinen gepreßt, diese werden erst etwas getrocknet und dann in MENDHEIMschen Glühöfen zum Brennen eingesetzt. Die Dauer des Brennprozesses beträgt 15—18^h und die Temperatur 1400—1500°, also helle Weißglut. Wichtig ist die Verwendung von schwefelarmem Brennmaterial, um die Bildung von Strontiumsulfat während des Brennprozesses zu vermeiden, und ferner darf zur Ausfütterung der Öfen nur hartgebranntes Schamottematerial verwendet werden, auf das Strontiumoxyd nur wenig einwirkt.

Nach dem *D. R. P.* 417 019 der CHEM. FABRIK COSWIG-ANHALT G. M. B. H. soll das Brennen zweckmäßiger in einem elektrisch beheizten Vakuum-Drehrohrofen erfolgen. Nach dem *F. P.* 687 995 der *I. G.* wird mit H_2O befeuchtetes $SrCO_3$ etwa 1^h auf 1200° erhitzt.

Das gewonnene rohe Strontiumoxyd, die technische Glühmasse, enthält 90—92% *SrO*, 3% $SrCO_3$, wechselnde Mengen Strontiumsulfat, Silicat, Eisenoxyd und Tonerde. Das Löschen des Strontiumoxyds wird in horizontal gelagerten Eisentrommeln (3 *m* lang und 2 *m* Durchmesser) oder in drehbaren Kugelkochern unter Zugabe von Wasser bzw. zurückgewonnenen dünnen Strontiumhydroxydlaugen durchgeführt. Man erhält hierbei eine trübe Lösung, die auf etwa 30—38% Strontiumhydroxyd eingestellt wird. Die Abtrennung des Schlammes (Rückstand) von dem gelösten Strontiumhydroxyd erfolgt in Überlaufscheidezentrifugen, wobei der Schlamm in der Trommel zurückbleibt, während die klare Strontiumhydroxydlauge über den Rand der Zentrifuge abläuft. Der zurückbleibende Schlamm besteht aus Strontiumcarbonat und Strontiumsulfat, welches sich am Boden bis zur Mitte der Zentrifuge abscheidet, und aus dem spezifisch leichteren kalkhaltigen Schlamm, der sich oben ablagert. Eine Trennung der Bestandteile auf mechanischem Wege erfolgt nicht, sondern man entfernt die löslichen Anteile durch nochmaliges Auslaugen in einer besonderen Batterie. Die erhaltenen klaren Strontiumhydroxydlaugen werden in eisernen Kästen zum Abkühlen gebracht, in denen sich dann das Hydroxyd in schuppigen Krystallen ausscheidet. Die hierbei anfallenden dünnen Mutterlaugen

dienen zum Einlöschen der Glühmasse (s. o.). Der in Wasser unlösliche Schlammrückstand wird behufs Umsetzung des darin enthaltenen Strontiumsulfats in Strontiumcarbonat mit Soda gekocht unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd behufs Umwandlung des vorhandenen Calciumoxyds in Calciumcarbonat. Die Masse wird in Filterpressen ausgewaschen, zu Ziegeln geformt und als sog. regenerierter Rückstand zu Rückstandsglühmasse gebrannt und wie oben ausgelaugt. Der hierbei anfallende Rückstand wird z. Z. nicht weiter verarbeitet.

Die Verwendung des Strontiumoxyds beruht auf seiner Überführung in Strontiumhydroxyd durch Behandeln mit Wasser, die unter lebhafter Wärmeentwicklung erfolgt und oben beschrieben wurde. Auch durch Behandeln von Strontiumsulfid mit Wasser entsteht Strontiumhydroxyd, das sich aus der Lösung ausscheidet, während Strontiumsulfhydrat gelöst bleibt (s. u.). Es bildet sich ferner auf Zusatz von Ätzalkalien zu wässerigen *konz.* Strontiumchlorid- oder -nitratlösungen.

Nach dem *D. R. P.* 404 769 der RHENANIA wird die *SrS*-Lauge mit NH_3 behandelt, wobei sofort $Sr(OH)_2$, das frei von *S*-Verbindungen ist, gewonnen wird. Das NH_3 kann aus der $Sr(SH)_2$-Lauge durch Erhitzen wieder gewonnen werden. Versetzt man die *SrS*-Lauge mit der berechneten Menge $NaOH$, so wird die Gesamtmenge des Strontiums als $Sr(OH)_2$ gewonnen: $SrS + 2\,NaOH = Sr(OH)_2 + Na_2S$. Auch hier ist der Zusatz von NH_3 vorteilhaft (*D. R. P.* 432 114).

Das Strontiumhydroxyd krystallisiert mit 8 *Mol.* H_2O in durchsichtigen tetragonalen Krystallen, die an der Luft unter Verlust von 7 H_2O verwittern und bei 100° in $Sr(OH)_2$ übergehen.

100 Tl. wässeriger Lösung enthalten nach SCHEIBLER (*Chem. Ztrlbl.* **1882**, 33) bei 0° 0,90 Tl. $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$, bei 20° 1,74 Tl., bei 50° 5,46 Tl., bei 70° 11,16 Tl., bei 100° 49,75 Tl. Die Löslichkeit in Zuckerlösung beträgt nach SCHEIBLER (Ztschr. Ver. Rübenzuckerind. **10**, 229 [1883]) auf 10 *g* Zucker bei 3° 3,10 *g*, bei 15° 3,79 *g*, bei 40° 9,10 *g* $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$. Vgl. auch D. SIDERSKY, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 1271.

Das Strontiumhydroxyd wird seit 1871 zur Entzuckerung der Melasse nach dem von M. und E. FLEISCHER ausgearbeiteten Verfahren benutzt, das auf der Abscheidung von Bistrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$, beruht. Durch kaltes Wasser wird das Saccharat langsam zersetzt; der Zucker geht mit einem Teil des Strontiums als Monostrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$, in Lösung, während sich etwa die Hälfte des Ätzstrontians, in kaltem Wasser schwer löslich, ausscheidet. Aus der strontiumhaltigen Zuckerlösung wird dann durch Saturieren (Einleiten von Kohlendioxyd) das Strontiumcarbonat ausgefällt, das wieder geglüht wird (vgl. Zucker). Neben der Verwendung des Ätzstrontians zur Melasseentzuckerung tritt seine Anwendung zur Herstellung anderer Strontiumverbindungen an Bedeutung zurück.

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, findet sich in der Natur als Cölestin (s. o.), das wichtigste Rohmaterial zur Herstellung von löslichen Strontiumverbindungen. Seine Löslichkeit in Wasser ist geringer als die von Gips, aber größer als die des Bariumsulfats. Nach WALTMANN (Öst. ungar. Ztschr. f. Zuckerind. **25**, 986 [1897]) lösen sich in 100 *g* H_2O bei 5° 0,0983 *g* $SrSO_4$, bei 20° 0,1479 *g*, bei 98° 0,1789 *g*. Es geht zum Unterschiede vom Bariumsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Strontiumcarbonat über, wenn es längere Zeit mit einer Lösung von Natrium- oder Ammoniumcarbonat in Berührung gelassen, schneller, wenn es mit ihr gekocht wird. Man benutzt diese Eigenschaft zur Regenerierung des Strontiumcarbonats aus den bei seiner Darstellung (s. o.) anfallenden strontiumsulfathaltigen Schlämmen. Es dient zur Herstellung von Strontiumcarbonat und Strontiumsulfid.

Strontiumsulfid, *SrS*, wird durch Reduktion von Cölestin mit Kohle technisch hergestellt und hierbei als graue amorphe Masse erhalten. Das reine Produkt, das ohne technisches Interesse ist, kann durch Glühen von Strontiumcarbonat im Schwefelkohlenstoffdampf oder von Strontiumoxyd im Schwefelwasserstoffstrom als weiße Masse erhalten werden. Die technische Herstellung erfolgte früher durch Reduktion von Cölestin in Flammöfen, wie sie im LEBLANC-Soda-Betrieb üblich war. Heute benutzt man aber Drehöfen, die mit Kohlenstaubfeuerung geheizt werden, und verfährt im übrigen genau wie bei der Reduktion des Schwerspats (Bd. **II**, 121). Das Rohprodukt enthält

etwa 80 % SrS, daneben bei Anwendung von aschenarmer Reduktionskohle und Bristoler Cölestin etwa 1,5 % BaS, 3,5 % $SrSO_4$, 0,5 % $BaSO_4$, 2,5 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 2 % $SrCO_3$ und $CaCO_3$, 2 % Koks und 8–13 % $SrSiO_3$, herrührend von der Kieselsäure der Steinkohle. Über die Analyse des rohen Strontiumsulfids s. W. FELD, *Chemische Ind.* **1898**, 32. Das rohe Strontiumsulfid wird dann behufs Gewinnung von Strontiumhydroxyd mit siedendem Wasser behandelt. Dieses Auslaugen kann in den in der Sodaindustrie üblichen BUFF-DUNLOPP-Apparaten erfolgen, die Bd. **VIII**, 12, Abb. 5, dargestellt und beschrieben sind. Nach HÄUSSERMANN (MUSPRATT, Bd. **8**, 226) werden hierfür schmiedeeiserne, mit Rührwerk versehene Druckkessel gebraucht, die mit der nötigen Menge Wasser bzw. dünner Lauge und Strontiumsulfid gefüllt sind und in denen die Zersetzung bei etwa 135° (2 *Atm.* Überdruck) erfolgt. Der Kesselinhalt wird dann durch eine Filterpresse gedrückt, deren Platten mit Stahldrahtgewebe bedeckt sind, falls man nicht vorzieht, Rückstand und Lauge durch Dekantation zu trennen, was entschieden zweckmäßiger sein dürfte. Das Ungelöste wird dann systematisch mit dünner Lauge bzw. Wasser erschöpfend ausgelaugt; aus dem Rückstand kann durch Erhitzen mit Ferrochloridlösung (s. o.) noch $SrCl_2$ gewonnen werden. Die *konz.* heiße Lösung, die mindestens 120 *g* SrS in 1 *l* enthalten soll, läßt man in eisernen Kästen abkühlen; dabei scheiden sich $^5/_{12}$ des Strontiums als Strontiumhydroxyd ab. Die schuppigen Krystalle werden zentrifugiert und durch Decken mit dünnen Laugen und Wasser von der anhaftenden Strontiumsulfhydratlauge befreit und bei niederer Temperatur getrocknet. Sie enthalten etwa 92,5 % $Sr(OH)_2 + H_2O$, 0,5 % $Sr(SH)_2$, 2 % $SrCO_3$, 1 % $SrSO_4$, 4 % H_2O, sind durch Spuren von Eisensulfid schwach grünlich gefärbt und werden in dieser Form an die Melasseentzuckerungsanstalten geliefert.

Die von dem Strontiumhydroxyd abgetrennte, durch Polysulfide gelbgefärbte Mutterlauge enthält $^6/_{12}$ des Strontiums als Strontiumsulfhydrat $Sr(SH)_2$ und $^1/_{12}$ als Strontiumhydroxyd gelöst. Sie wird in Hönningen mit Kohlendioxyd zersetzt unter Benutzung der Bd. **VIII**, 15, Abb. 8, wiedergegebenen Apparate; der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird in den CLAUS-Öfen (s. Bd. **IX**, 221, Abb. 137) entweder zu Schwefel oxydiert oder direkt zu Schwefeldioxyd verbrannt und dieses zur Herstellung von arsenfreier Schwefelsäure benutzt. Das ausgefällte Strontiumcarbonat wird auf Filterpressen abfiltriert und in THELEN-Pfannen erhitzt, um den Schwefel zu entfernen. Es enthält etwa 96% $SrCO_3$, 2 % $BaCO_3$, 1 % Thiosulfat und Schwefel und 1 % Unlösliches. Auf die Verwendung von Strontiumsulfid als Enthaarungsmittel (Bd. **VI**, 784) sei hingewiesen und ebenso auf die mit ihm bzw. mit Strontiumoxyd hergestellten Leuchtfarben (Bd. **VII**, 597).

Wirtschaftliches[1]. Die deutsche Strontianitgewinnung hatte 1884 mit 7883 *t* ihren höchsten Punkt erreicht. Sie betrug von 1910–1912 700–1100 *t* jährlich und schwankte in den letzten Jahren zwischen 800 und 900 *t* im Jahre. Der deutsche Strontianitbergbau kam Mai 1930 zum Erliegen. Von der Produktion wurden durchschnittlich 400 *t* im Jahre ausgeführt. Eingeführt wird Cölestin, u. zw. fast ausschließlich aus Großbritannien. In der deutschen Ausfuhr haben eine Bedeutung künstliche Strontiumverbindungen (Carbonat, Chlorid und Oxyd), die hauptsächlich nach Amerika gehen.

Deutscher Außenhandel mit Strontiumverbindungen in *dz*:

Jahr	Cölestin-einfuhr	Strontianit-ausfuhr	Ausfuhr von künstlichen Strontiumverbindungen
1925	23 384	2615	4 358
1926	7 379	9645	13 178
1927	37 900	9511	12 332
1928	54 553	5114	3 353
1929	36 720	3972	7 427
1930	31 464	2184	4 541

In Großbritannien wurden vor dem Kriege jährlich rund 20 000 *t* Cölestin gefördert. Die nach dem Kriege stark zurückgegangene Förderung wurde in den letzten Jahren wieder erhöht, erreichte aber nur wenig mehr als ein Viertel der Vorkriegsmenge.

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

Englische Cölestin-Förderung und -Ausfuhr.

Jahr	Fördermenge long tons	Ausfuhr cwts.	Jahr	Fördermenge long tons	Ausfuhr cwts.
1924	1450	60 116	1928	4536	95 909
1925	1072	53 507	1929	5329	60 003
1926	–	42 525	1930	5141	64 227
1927	–	81 046			

Frankreich fördert jetzt jährlich 2500–3000 *t* Cölestin.

Die Vereinigten Staaten von Amerika haben während des Krieges die Förderung von Strontianmineralien aufgenommen; sie erreichte 1918 mit 4000 *t* ihren Höhepunkt und wurde nach dem Kriege wieder aufgegeben. Seinen Einfuhrbedarf an Strontiummineralien und Strontiumverbindungen deckte Amerika wie vor dem Kriege wieder aus Deutschland und Großbritannien.

Amerikanische Einfuhr in 1000 lbs.

Jahr	Strontianit und Cölestin	Strontium-carbonat	Strontium-nitrat	Strontium-oxyd
1925	2264	95,0	2467	0,66
1926	4399	0,0	1027	6,60
1927	2711	13,0	1509	–
1928	1518	92,9	1768	2,21
1929	1946	61,1	2509	2,21

Der Wert der amerikanischen Eigenproduktion von Strontiumverbindungen betrug 296 000 $ 1927 und 203 000 $ 1929.

Literatur: Syst. Nr. 29. Strontium in GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin 1931. *F. Ullmann.*

Strontiuran (DR. R. und DR. O. WEIL, Frankfurt a. M.), Strontiumchlorid-Harnstoffverbindung in Ampullen zu 5 cm^3 einer 10%igen Lösung. Bei Asthma, Heufieber, juckenden Hauterkrankungen.

Bromo-Strontiuran (Natriumbromid-Strontiumchlorid-Harnstoff), Injektion intravenös und intramuskulär.

Strophalen (TOSSE & CO., Hamburg) enthält Strophanthin. *Dohrn.*

Strophanthin ist die Bezeichnung für Glucoside verschiedener Strophanthussamen, die nach THOMS unterschieden werden durch Buchstaben, welche den Namen der Stammpflanze entnommen sind: k-Strophanthin aus Strophanthus Kombé, h-Strophanthin aus S. hispidus und g-Strophanthin aus S. gratus, S. glaber und dem Ouaboioholz (Ouabin). Nur g- und k-Strophanthin haben praktische Bedeutung.

g-Strophanthin, $C_{30}H_{46}O_{22}+9\,H_2O$, wird aus entölten Samen von Strophanthus gratus durch heiße Extraktion mit 70%igem Alkohol hergestellt. Der Destillationsrückstand des filtrierten Auszuges wird in Wasser gelöst und mit geringen Mengen Bleiessig und Bleioxyd digeriert. Die filtrierte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und bei 50° zu einem dünnen Sirup konzentriert, worauf das g-Strophanthin allmählich auskrystallisiert. Es wird aus heißem Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle umkrystallisiert. Bei 105° verliert es das Krystallwasser; wasserfrei schmilzt es bei 187–188°. Es löst sich in 100 Tl. Wasser von 15°, in heißem Wasser, in 30 Tl. absol. Alkohol, schwer in Äther, Essigäther und Chloroform; $[\alpha]_D^{20}-31^0$.

Von Säuren wird es in der Wärme hydrolysiert zu Rhamnose und g-Strophanthidin, $C_{24}H_{36}O_8$. Unterschichtet man die abgekühlte Lösung von 0,05 *g* g-Strophanthin in 5 cm^3 warmem Wasser mit 1 cm^3 *konz.* Schwefelsäure, so tritt eine rotbraune Zone auf, während bei anderen Strophanthinen sich eine grüne Zone bildet; schüttelt man die Flüssigkeit durch, so färbt sie sich gelbgrün unter Abscheidung von Flocken.

k-Strophanthin, $C_{40}H_{66}O_{19}+3\,H_2O$, wird ähnlich dem g-Strophanthin, jedoch aus den Samen von Strophanthus Kombé, dargestellt; das Glucosid wird aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt und ist amorph. *Schmelzp.* unscharf 170°. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Weingeist, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die wässerige Lösung ist schwach rechtsdrehend. Die Farbreaktion mit *konz.* Schwefelsäure ist smaragdgrün. Durch Gerbsäurelösung wird k-Strophanthin gefällt. Von verdünnten Säuren (0,5%iger Salzsäure) wird es bei 70° zerlegt in Strophanthin und Strophanthobiosemethyläther.

Anwendung. k- und besonders g-Strophanthin sind starke Herzmittel; sie dienen als Ersatz für Digitalispräparate und werden meist intravenös in Dosen bis zu $^1/_2$ *mg*, aber auch in Tabletten in mehrfacher Dosis benutzt. *Herm. Emde.*

Strychnosalkaloide. In den Samen von Strychnosarten kommen hauptsächlich 2 Alkaloide vor, Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, und Brucin, $C_{23}H_{26}O_4N_2$. Ausgangsmaterial für die technische Herstellung sind ostindische Brechnüsse von Strychnos Nux vomica, mit 2–3% Gesamtalkaloiden, davon weniger als die Hälfte Strychnin, und philippinische Ignatiusbohnen von Strychnos Ignatii mit ebensoviel Gesamtalkaloiden, wovon bis zu $^2/_3$ Strychnin.

Für die Alkaloidbestimmung der Strychnossamen geben die Arzneibücher Vorschriften, die zum Teil nicht nur, wie die des *D. A. 6*, den Totalalkaloidgehalt betreffen, sondern Strychnin gesondert bestimmen lassen, z. B. Brit. Pharm. 1914: 7,5 *g* Samen, fein gepulvert, werden während einer $^1/_2$ h häufig mit einer Mischung von 25 cm^3 Chloroform, 50 cm^3 Äther und 5 cm^3 Ammoniaklösung geschüttelt; 50 cm^3 der filtrierten Lösung werden 3mal mit je 10 cm^3 n-H_2SO_4 ausgeschüttelt. Den vereinigten Ausschüttelungen werden nach dem Übersättigen mit Ammoniak die Alkaloide mit 10,5 und 5 cm^3 Chloroform entzogen. Der Destillationsrückstand der Chloroformauszüge wird in 15 cm^3 5%iger Schwefelsäure gelöst, auf 50° erwärmt, zur Zerstörung des Brucins mit 3 cm^3 20%iger Salpetersäure versetzt und nach 10', nach dem Übersättigen mit Ammoniak, mit 10,5 und 5 cm^3 Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit 5 cm^3 Wasser gewaschen; dann wird das Chloroform abdestilliert, gegen Ende der Destillation mit 5 cm^3 Alkohol versetzt, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht, multipliziert mit 20, gibt das Gewicht des Strychnins in 100 *g* Droge.

Die Wertbestimmung der Brechnüsse nach ihrem Strychnin- und Brucingehalt, wie sie bei Einkaufsanalysen zu Fabrikationszwecken üblich ist, stützt sich auf die Eigenschaft des Strychnins, durch Ferrocyankalium ausgeschieden zu werden, wobei unter Einhaltung besonderer Bedingungen das Brucin nicht mit abgeschieden wird, und auf das Verhalten des Brucins, durch Salpetersäure zerstört zu werden, wobei das Strychnin unangegegriffen bleibt. In dem ersten Falle wird in der sauren Lösung der Gesamtalkaloide durch eine 5%ige Ferrocyankaliumlösung Ferrocyanstrychnin frei von Brucin abgeschieden, wenn die Alkaloidlösung nicht zu konzentriert ist und man mit dem Abfiltrieren des Strychninniederschlags nicht zu lange wartet. Man bereitet sich ein möglichst reines Alkaloidgemisch, löst dieses in stark salzsäurehaltigem Wasser auf und fügt zu der Lösung, welche etwa 1% Alkaloid enthalten muß, so lange 5%ige Ferrocyankaliumlösung, bis eine filtrierte Probe mit verdünnter Eisenchloridlösung die Berlinerblaureaktion gibt. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl + K_4Fe(CN)_6 + 3\,HCl = C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 4\,KCl$; 224 Tl. Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$, fällen 334 Tl. Strychnin. Zunächst ermittelt man die Gesamtmenge der Alkaloide volumetrisch, berechnet die dem Strychnin entsprechende Menge Salzsäure und findet aus der Differenz die für Brucin verbrauchte Salzsäuremenge (Analyst **39**, 81 [1914]).

Zur Zerstörung des Brucins im Alkaloidgemisch mit Salpetersäure vgl. oben die Methode der Brit. Pharm. 1914. Nach GEROCK (*Arch. Pharmaz.* **227**, 158 [1889]) werden die Gesamtalkaloide zunächst als Pikrate gefällt und dann das Brucinpikrat mit Salpetersäure zerstört; das unangegriffene Strychninpikrat, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, kommt zur Wägung.

Zur technischen Darstellung von Strychnin mit Brucin werden die kornartigen Strychnossamen durch Dämpfen erweicht, dann in Walzengängen zerquetscht, hierauf mit etwa $^1/_4$ des Gewichtes an Kalkpaste gemischt und ähnlich wie Chinarinde (s. Bd. **III**, 186) mit warmem Toluol extrahiert. Dem Lösungsmittel werden die Alkaloide in Wäschern mit verdünnter Schwefelsäure entzogen; aus der sauren Lösung werden die Basen mit Soda gefällt und mit 25%igem Alkohol getrennt, der Brucin löst, während die Hauptmenge des Strychnins ungelöst bleibt. Strychnin wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, Brucin und seltene Nebenalkaloide, wie Vomicin, bleiben in den Mutterlaugen. Über die Trennung von Strychnin und Brucin mittels der Hydrochloride s. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **1926**, 845. 1000 *kg* Brechnüsse geben etwa 9 *kg* Strychnin und 16 *kg* Brucin.

Strychnin krystallisiert in farblosen Rhomben, *Schmelzp.* 268°, $[\alpha]_D$ −132° in Alkohol. Die freie Base ist wenig löslich in Wasser (1 : 6400 bei 25°, 1 : 3000 bei 80°)

oder Äther (1 : 5500 bei 25°), besser in 90%igem Alkohol (1 : 110 bei 25°, 1 : 68 bei 60°) oder Benzol (1 : 150 bei 25°), leicht in Chloroform (1 : 6 bei 25°). Die wässerige Lösung ist alkalisch und schmeckt anhaltend bitter, selbst noch bei 1 Tl. Strychnin in 700 000 Tl. Wasser. Strychnin ist eine einwertige Base. Von den Salzen werden das Nitrat, Sulfat und Hydrochlorid arzneilich angewendet.

Strychninnitrat, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HNO_3$, ist 1 : 42 in Wasser, 1 : 20 in Alkohol löslich; es ist das meistbenutzte Salz. Strychninsulfat, $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2H_2SO_4$, $5\,H_2O$, ist 1 : 31 in Wasser, 1 : 65 in Alkohol löslich. Das selten benutzte Hydrochlorid, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$, hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Sulfat.

Eine charakteristische Farbreaktion auf Strychnin ist die mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure, die von Blau über Rot und Violett zu Gelb geht.

Brucin, $C_{32}H_{26}O_4N_2$, $4\,H_2O$, wird aus den Mutterlaugen des Strychnins als neutrales Oxalat isoliert; Alkohol entzieht ihm Strychninoxalat. Die mit Ammoniak gefällte rohe Brucinbase wird mit Aceton oder starkem Alkohol aufgenommen, in dem Strychnin weniger löslich ist. Brucin wird schließlich als freie Base aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 105° oder 178° (wasserfrei), $[\alpha]_D$ – 119 bis – 127° in Chloroform. Es ist ziemlich löslich in Wasser (1 : 320 bei 15°, 1 : 150 bei 100°), leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Amylalkohol, fast unlöslich in Äther. Wie das Strychnin ist es eine einwertige Base. Vom Strychnin unterscheidet es sich dadurch, daß es die obige Farbreaktion mit Chromsäure-Schwefelsäure nicht gibt, während es sich mit Salpetersäure intensiv gelb färbt.

Brucin ist Dimethoxystrychnin, die Konstitution ist für Brucin und Strychnin trotz zahlreicher Arbeiten noch nicht vollständig geklärt. Strychnin und Brucin sind ähnlich in der Wirkung; doch ist Brucin etwa 6mal schwächer. Beide sind höchst toxisch; sie bewirken erhöhte Erregbarkeit des Rückenmarks und Gehirns und sind krampferregend, in sehr kleinen Dosen anregend. Die für arzneiliche Zwecke benötigten Mengen sind gering; größte Einzelgabe bei Strychninnitrat 0,005 *g*, größte Tagesgabe 0,01 *g*, bei Brucin 0,1 *g* bzw. 0,2 *g*.

Bei weitem die Hauptmenge der Produktion wird zur Schädlingsbekämpfung (Bd. **IX**, 119), zum Vergiften von schädlichen Nagern (Mäusen, Kaninchen) und Raubzeug (Füchsen) verbraucht. Für 1930 wurde die Weltproduktion an Strychnin (als Base berechnet) zu 30 000 *kg* im Werte von 1 500 000 M. geschätzt.

Literatur: SCHWYZER, Fabrikation der Alkaloide. Berlin 1927; Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1923. *Herm. Emde.*

Styphnon (CHEMOSAN-FRITZ PETZOLDT, Wien), Methylaminoacetobrenzcatechin, Adrenalon. Weißes, wasserlösliches Pulver, weniger wirksam als Adrenalin. *Dohrn.*

Stypticin (*Merck*), salzsaures Kotarnin, *D. R. P.* 58394, s. Opium-Alkaloide, Bd. **VIII**, 196.

Styptol (*Knoll*), neutrales, phthalsaures Kotarnin, hergestellt nach *D. R. P.* 175 079 und 180 395 durch Einwirken von Phthalsäure bzw. Phthalsäureanhydrid auf Kotarnin oder dessen Salze. Gelbes, krystallinisches Pulver, löslich in Wasser. Anwendung bei Dysmenorrhöe.

Styracol (*Knoll*), Zimtsäureguajacolester, nach *D. R. P.* 62176 aus Zimtsäurechlorid und Guajacol. Geruchlose, weiße Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, *Schmelzp.* 142°. Bei Lungenleiden angewendet, Tabletten zu 0,8 *g*. *Dohrn.*

Styrol s. Riechstoffe, Bd. **VIII**, 781.

Subcutin (DR. E. RITSERT, Frankfurt a. M.), p-phenolsulfosaurer p-Aminobenzoesäureäthylester. Weißes Krystallpulver, *Schmelzp.* 195°, löslich in Wasser, zur Infiltrationsanästhesie. *Dohrn.*

Suberit s. Kunstkorke, Bd. **VI**, 773.

Sublamin (SCHERING-KAHLBAUM A. G.), Quecksilbersulfat-Äthylendiamin, Darstellung aus den Komponenten nach *D. R. P.* 74634. Weiße, leicht in Wasser lösliche Nadeln, 44% *Hg*. Desinfektionsmittel, vor Sublimat Vorzug der Reizlosigkeit und stärkeren Tiefenwirkung. Tabletten zu 1 *g*. *Dohrn.*

Sublimat s. Quecksilberverbindungen, Bd. **VIII**, 623.

Sublimation ist die Bezeichnung für einen Vorgang, bei welchem ein Körper aus dem festen Zustand durch Verdampfen erst in den gasförmigen und dann durch Kondensation wieder in den festen Zustand übergeht, ohne daß hierbei die flüssige Phase auftritt. Hierdurch unterscheidet sie sich scharf von der Destillation (Bd. **III**, 598). Die bei der Sublimation sich abspielenden Vorgänge hat M. STRUBIN (*Chem. Apparatur* **1929**, 141 ff.) rechnerisch erfaßt.

Sublimieren lassen sich nur Substanzen, die schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur eine beträchtliche Dampfspannung besitzen. Ebenso wie bei der Destillation kann auch bei der Sublimation eine Druckverminderung angewendet werden, um die Operation bei niederen Temperaturen durchführen zu können. Der Sublimationsprozeß wird beschleunigt durch Anwendung eines indifferenten Gases, wie Kohlensäure, Stickstoff, hie und da Luft oder Wasserdampf. Die Sublimation wird technisch angewendet, um flüchtige Stoffe aus unreinen Substanzen rein abzuscheiden. Ein Vorteil vor der Destillation besteht darin, daß die Sublimation meist bei viel niederer Temperatur als die Destillation durchgeführt werden kann und daß ferner die festen Körper zum Unterschied von den Flüssigkeiten eine viel geringere Fähigkeit haben, sich gegenseitig aufzulösen. Während bei der Destillation die gebildeten Dämpfe bekanntlich verflüssigt werden, wird bei der Sublimation das Endprodukt, welches man zu erhalten wünscht, aus dem Gasstrom heraus meistens durch Abkühlung und Expansion in fester Form niedergeschlagen. Es sind also im Gegensatz zum Destillationsverfahren bei der Sublimation immer zwei feste Körper vorhanden, nämlich der unreine bzw. das unreine Gemenge und der durch Sublimation gereinigte. Man hat also zu unterscheiden zwischen Sublimationsgut und Sublimationsprodukt.

Die Sublimation setzt ebenso wie die Destillation Erwärmung des Sublimationsgutes voraus. Die Zuführung der Wärme an das Sublimationsgut wird durch die verschiedensten Überträger vorgenommen. Es gilt, bei der Sublimation die einmal erreichten Temperaturen genau einzuhalten, unter denen sie glatt verläuft. Schwankungen in der Temperatur können Zersetzungen des Sublimationsguts oder des Sublimationsprodukts zur Folge haben. Deshalb wird die direkte Beheizung mit Ausnahme einiger weniger Fälle ausgeschaltet. Die Überträger sind insbesondere Sand, Öl, überhitzte Luft, flüssige Metalle, Chlormagnesiumlauge, Eisenfeile u. a. m. Alle diese Überträger werden meistenteils durch direktes Feuer erhitzt. In gewissen Fällen wird mit gespanntem Dampf oder überhitztem Wasserdampf gearbeitet.

In der einfachsten Form besteht ein Sublimierapparat aus 2 Teilen, einer Sublimier-Blase und einer Sublimier-Vorlage. In der Blase wird das Einschmelzen des Sublimationsgutes vorgenommen, während in der Vorlage sich das Sublimationsprodukt aus dem Gasstrom ausscheidet. Die Vorlage hat stets ein mehrfach größeres Volumen als die Blase. Die Ausscheidung des Sublimierprodukts aus dem Gasstrom wird beschleunigt durch natürliche Abkühlung oder durch künstliche, z. B. durch Berieselung der Vorlage mit Wasser, gekühlter Salzsole und in einzelnen Fällen gekühlter Luft, je nachdem sich der feste Körper leicht oder schwer niederschlagen läßt. Handelt es sich um in Wasser unlösliche Körper, wie z. B. Anthracen, so kann das Sublimationsprodukt durch einen Sprühregen von Wasser niedergeschlagen werden. Vgl. Reinigung des Anthracens, Bd. **I**, 198, 199, Abb. 92.

Grundsätzlich ist zu unterscheiden zwischen der Sublimation bei gewöhnlichem Druck und der Vakuumsublimation. Hiernach sind auch die zur Anwendung kom-

menden Apparate konstruktiv verschieden. In vielen Fällen besitzt der Aufnahmebehälter für das Sublimationsgut, also die Blase, eine Rührvorrichtung, die dazu dient, eine bessere Wärmeübertragung zu bewirken und die schmelzende Masse gleichmäßig durchzuarbeiten. Bei manchen Gemengen ist es nicht möglich, das reine Produkt in genügender Ausbeute durch eine ununterbrochene Sublimation zu erhalten. Vielmehr ist es erforderlich, absatzweise zu arbeiten, also die fraktionierte Sublimation anzuwenden, bei der in den verschiedenen Sublimationsphasen verschiedene Temperaturen angewendet werden müssen, sowie angepaßte Mengen inerten Gases. Hierdurch wird sowohl die Sublimiergeschwindigkeit als auch die Geschwindigkeit der Abtrennung des festen Körpers aus den Begleitgasen beeinflußt. Während man früher die Sublimation meist in zylindrischen, mit halbkugelförmigen Böden versehenen Apparaten vornahm, die direkt erhitzt wurden, benutzt man heute möglichst flache, indirekt geheizte Apparate und arbeitet entweder unter Vakuum oder unterstützt die Sublimation durch Einführung eines inerten Gases. Derartige Anordnungen sind unter Pyrogallol (Bd. **VIII**, 579ff.) beschrieben. Aus den daselbst

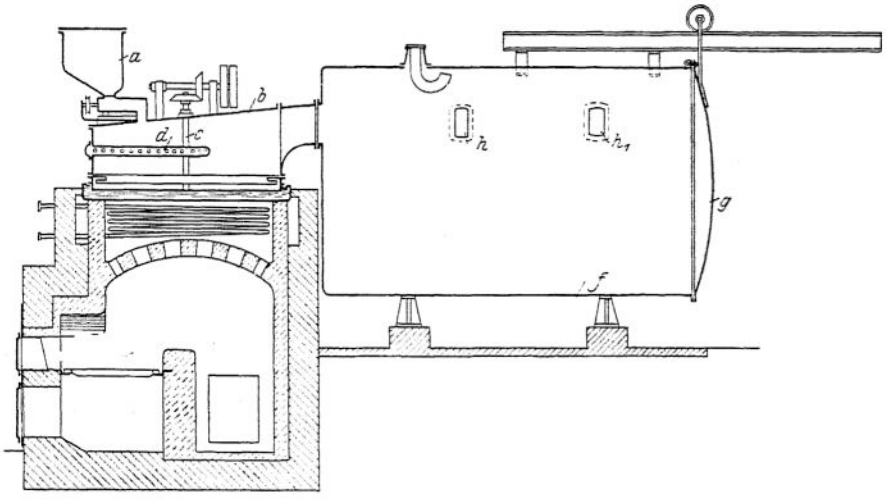


Abb. 308. Sublimierapparat für Salicylsäure.

gemachten Angaben ist auch ersichtlich, daß man leichtes voluminöses Pyrogallol erhält bei der sog. feurigen Sublimation (Bd. **VIII**, 579, Abb. 195), während beim Arbeiten im Gasstrom (ebenda Abb. 196, 197) schwere, sehr gut ausgebildete Nadeln entstehen.

Anlagen zur Sublimation von Salicylsäure, die mit Luftzirkulation unter Zusatz von CO_2 oder Wasserdampf arbeiten, sind Bd. **II**, 240ff., beschrieben. Eine etwas abweichende Anordnung ist aus Abb. 308 ersichtlich. Durch die Beschickvorrichtung *a* wird das Sublimationsgut unter Luftabschluß der Sublimierblase *b* zugeführt, die mit der Rührvorrichtung *c* ausgestattet ist. Der ebene Boden der Blase wird von einem Mantel umschlossen, in welchem sich ein Wärmeüberträger befindet. Durch ein Ringrohr *d* wird inertes Gas in die Blase eingeführt. Diese erhält als Kontrollinstrumente Thermometer und Vakuummeter. Eine Vorlage *f* nimmt das sublimierte Produkt auf. Durch die Reinigungstür *g* wird die reine Salicylsäure entfernt. Die Schaugläser *h* und h_1 dienen zur Beobachtung.

Einen Apparat ähnlicher Konstruktion verwendet man zur Sublimation von Benzoesäure. (Über eine andere Anordnung s. Bd. **II**, 229, Abb. 102.) Der Apparat (Abb. 309) besteht aus der Sublimierblase *a*, deren Boden gleichfalls durch einen Wärmeüberträger erhitzt wird, und der Vorlage *b* mit den Reinigungsöffnungen *c* und c_1. Die Sublimation wird beschleunigt durch die injektorartige Wirkung der

Düse *d*, durch welche inertes Gas eingeführt wird. Diese Konstruktion ist unter Einschaltung eines Kühlapparats auch noch für andere Zwecke zu verwenden.

Eine wesentlich andere Gestaltung zeigt der Apparat Abb. 310, der zur Sublimation von synthetischem Campher dient. Der Rohcampher wird im Vorschmelzapparat *a* unter Luftabschluß geschmolzen. Zur Verteilung des Materialkernes dient ein entsprechend ausgebildetes Rührwerk. Eine Verarbeitungsschnecke *b* trägt das Gut in die Sublimierblase *c*, die zylinderförmig gestaltet und ebenfalls mit Heizvorrichtungen versehen ist. Die Misch- und Rührvorrichtung *d* arbeitet den geschmolzenen Campher kräftig durch. Durch den Stutzen *g* wird sein Dampf

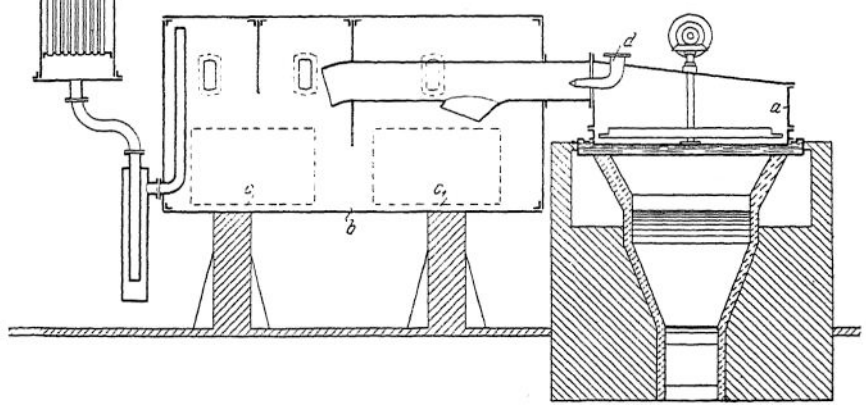


Abb. 309. Sublimierapparat für Benzoesäure.

in die Vorlagen *h* und h_1 geblasen, die künstlich gekühlt werden. Der sublimierte Campher setzt sich als fester Kuchen an den Wänden der Vorlage an und wird durch die Türen *i* entfernt. Die Sublimation geschieht ebenfalls unter Luftleere. Über die Raffination des Naturcamphers s. Bd. **III**, 65.

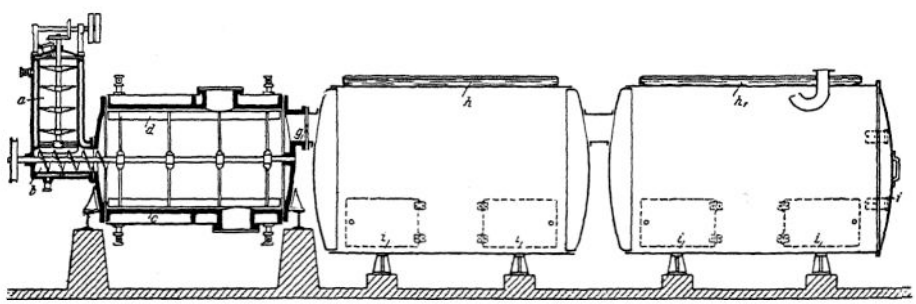


Abb. 310. Sublimierapparat für synthetischen Campher.

Über die Sublimation von Naphthalin s. *Chem.-Ztg.* **1910**, 749. Die Sublimation von Jod behufs Reinigung ist in Bd. **VI**, 280, 283, beschrieben. Über die Herstellung von sublimiertem Salmiak s. Bd. **I**, 434, von sublimiertem Schwefel s. Bd. **IX**, 227. Über die Herstellung von Magnesium von 99,99% *Mg* durch Sublimation bei 600° und 0,15 *mm* Druck s. *Chem. Apparatur* **1930**, 102.

Hingewiesen sei ferner darauf, daß die Sublimation nicht nur zur Reinigung der verschiedenartigsten Substanzen benutzt wird, sondern daß auch hie und da bei der Darstellung gewisser, meist anorganischer Substanzen von der Sublimation

Gebrauch gemacht wird, so z. B. bei der Gewinnung von Arsen (Bd. **I**, 580), von Quecksilberchlorür (Bd. **VIII**, 622) und Quecksilberchlorid. In Ergänzung der in Bd. **VIII**, 623 ff. gemachten Angaben zur Herstellung von Sublimat ist in Abb. 311 ein Sublimierofen zur Gewinnung von Sublimat in Stücken nach J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin 1931, wiedergegeben.

Die Sublimierkolben von 25 *l*, die mit einer durchlochten Tonscheibe verschlossen sind, werden mit 30–35 *kg Hg* beschickt und im Sandbade erhitzt. Bei etwa 320° entzündet sich das *Hg* im Chlorstrom und verbrennt zu Sublimat, das sich allmählich als harte Kruste im gewölbten Teil des Kolbens festsetzt. Nach etwa 22 h ist die Umsetzung beendet; die Kolben werden zerschlagen und das $HgCl_2$ entfernt.

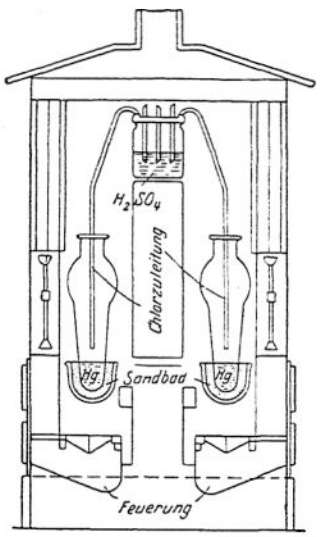


Abb. 311. Sublimierofen für Sublimat in Stücken.

Die kontinuierliche Herstellung von Sublimat in Form eines voluminösen Krystallpulvers nach *D. R. P.* 258 432 von FAHLBERG, LIST & Co. ist aus Abb. 312

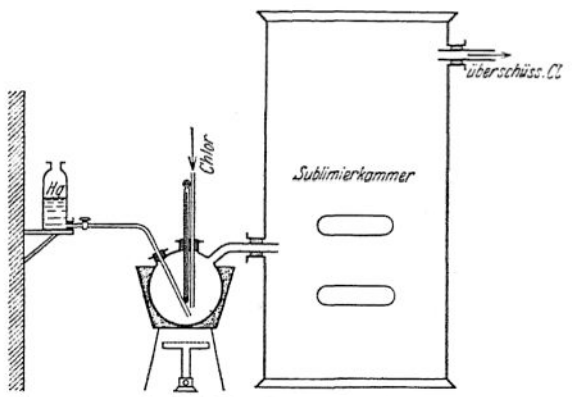


Abb. 312. Apparat für die kontinuierliche Sublimation von Sublimat.

ersichtlich (nach SCHWYZER). Die Verbrennung des *Hg* erfolgt in 5-*l*-Kolben aus Quarzglas, die in einem durch einen Rundbrenner geheizten Sandbade stehen. Das gebildete Sublimat wird durch ein weites Ableitungsrohr von dem Chlorstrom in eine mit Kacheln ausgekleidete Sublimierkammer geleitet. *P. Hadamovsky.*

Substantive Farbstoffe ist die Bezeichnung für Baumwollfarbstoffe, deren Affinität zur Baumwollfaser so groß ist, daß sie sich auf dieser ohne Beize fixieren lassen (s. Färberei, Bd. **IV**, 43).

Subtonin (SANOBO-CHINOIN-FABRIK, Wien), A enthält Calcium chloraceticum, Theobromin-Natrium salicylicum, Atropin, Thymus, Hypophysenvorderlappen, Digitalis in Tabletten — B die gleichen Bestandteile ohne Digitalis. Anwendung bei erhöhtem Blutdruck. *Dohrn.*

Sudanfarbstoffe (*I. G.*) sind öl- und fettlösliche Pulverfarbstoffe.

Im Handel sind: Sudan-blau G; -braun B, BB, 3 B, 5 B, G, GG, 3 G, R, 2 R; -echtlichtgrün G; -gelb G, GG, 3 G, GR, R, RR; -grün BB; -orange G, R, RR; -rot B, BB, 5 B, 7 B, G, GG, R, 3 R; -schwarz B, G, RT; -violett BR, G, R. Sie dienen z. B. zum Färben von Kerzen und Wachsen. Über Sublimier-, Säure- und Alkaliechtheit s. Musterkarte *I. G.* 308/Dd. *Ristenpart.*

Sufrogel (*Heyden*) ist eine 0,3 %ige sterile Aufschwemmung von fein verteiltem Schwefel. Zur intraglutäalen Injektion bei Gelenkerkrankungen, Ischias, Asthma; in der Dermatologie. Ampullen zu 1 und 5 cm^3. *Dohrn.*

Sulfanilsäure s. Bd. **I**, 472.

Sulfidal (*Heyden*), kolloider Schwefel in Mischung mit 25 % Eiweiß als Schutzkolloid. Darstellung nach *D. R. P.* 164 664, indem man Schwefel aus seinen Verbindungen, z. B. Schwefelnatrium, auf nassem Wege bei Gegenwart von Eiweißstoffen

abscheidet, die Lösung ansäuert und den entstehenden Niederschlag nach dem Abfiltrieren wieder in Wasser bei neutraler oder alkalischer Reaktion löst und diese Lösung mit Alkohol fällt. Gelblichweißes Pulver, das sich in Wasser kolloidal milchähnlich löst. Pulver, Tabletten und Paste. Sulfur colloidale pro injectione mit 6% Schwefel zu parenteraler Anwendung bei Gicht und Hautleiden. *Dohrn.*

Sulfitablauge, Sulfitcellulose s. Holzzellstoff, Bd. **VI**, 196.

Sulfite s. Schwefeldioxyd, Bd. **IX**, 232.

Sulfoderm (*Heyden*) ist ein Puder, der nach *D. R. P.* 438 985 hergestellt wird, indem eine Aufschwemmung von Kalkschwefelleberlösung mit Bolus durch Schwefelsäure zersetzt wird. Enthält 1% Schwefel an kolloidale Kieselsäure gebunden.

Sulfoform (Dr. L. Kaufmann, Berlin-Wilmersdorf), Triphenylstibinsulfid. Darstellung nach *D. R. P.* 223 694, indem man Schwefelwasserstoff auf die halogenierten Triphenylstibine einwirken läßt. Geruchlose, weiße Krystalle, unlöslich in Wasser. Wirkt in der Dermatologie als Salbe oder Paste unter Abspaltung von Schwefel. Sulfoformöl enthält 10% in Olivenöl gelöst; Sulfoformspiritus. *Dohrn.*

Sulfoharnstoff s. Thioharnstoff, Bd. **VI**, 117.

Sulfonal, Bis-äthylsulfon-dimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, bildet farb- und geruchlose, in der Wärme vollkommen flüchtige Krystalle vom *Schmelzp.* 125–126°, löslich in 500 Tl. kaltem, 15 Tl. kochendem Wasser, 65 Tl. Weingeist und 135 Tl. Äther. Siedet bei 300° unter geringer Zersetzung.

Darstellung. Man kondensiert Äthylmercaptan, $C_2H_5 \cdot SH$, mit Aceton zu dem Mercaptol, $(CH_3)_2C(S \cdot C_2H_5)_2$, und oxydiert dieses mit Permanganat zum Sulfon (E. Baumann, *B.* **18**, 887; **19**, 2808).

Äthylmercaptan s. Bd. **I**, 760.

Zur Herstellung des Mercaptols wird in einem im Kühlwasserbad stehenden, bleiernen oder ausgebleiten eisernen Zylinder, der mit gläsernem Rückflußkühler und der notwendigen Einfuhr- und Sicherheitsöffnung versehen ist, unter guter Kühlung ein Gemisch von 25 *kg* Äthylmercaptan und 13 *kg* Aceton mit Chlorwasserstoff gesättigt. 1–2 h nach Erreichung dieses Punktes wäscht man das gebildete Mercaptol mit verdünnter Natronlauge und Wasser und bewahrt es über Chlorcalcium an dunklem Ort bis zum weiteren Gebrauch auf. Ausbeute 28 *kg*.

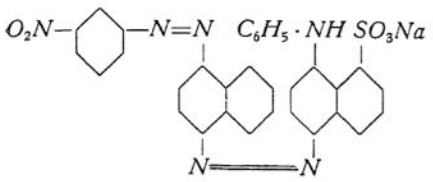
Die Oxydation des Mercaptols zum Sulfonal wird in einem hölzernen, mit Rührwerk versehenen Holzbottich von etwa 1500 *l* Inhalt, der eine bleierne Kühlschlange enthält, vorgenommen. Man beschickt ihn mit 500 *l* Wasser und läßt 20 *kg* Mercaptol und gleichzeitig eine 5%ige Lösung von 65 *kg* Permanganat, welche mit 60 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) versetzt ist, zufließen. Es soll stets ein kleiner Überschuß vom Oxydationsmittel vorhanden sein; durch gute Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur von 45° nicht überschritten wird. Nach beendigter Operation, die etwa 4 h dauert, rührt man noch 1 h lang, wobei die Farbe des Permanganats nicht verschwinden darf, andernfalls noch etwas Permanganat zuzusetzen ist, und entfärbt dann annähernd durch Einleiten von Schwefeldioxyd. Hierbei tritt starke Erwärmung – oft bis 70° – ein, und das vorher zum Teil ausgeschiedene Sulfonal geht wieder in Lösung. Man verbraucht etwa 300 *g* Schwefeldioxyd auf 1 *kg* angewendeten Permanganats. Man läßt die Flüssigkeit dann in ein kupfernes, mit Dampfschlange versehenes Abdampfgefäß fließen und engt sie auf $^1/_3$ ihres Volumens ein. Nach völligem Erkalten, das 2–3 Tage beansprucht, filtriert man das auskrystallisierte Sulfonal ab, schleudert es und trocknet es bei 60–70°. Ausbeute 19 *kg*. Zur Reinigung wird das Sulfonal aus der doppelten Menge 96%igem Sprit umkrystallisiert. Ausbeute an reiner Ware 95%.

Ausführliche Angaben über die technische Herstellung von Sulfonal finden sich in Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931. Schwyzer verwendet bei der Herstellung des Mercaptols Schwefelsäure als Kondensationsmittel und oxydiert das Mercaptol mit $KMnO_4$ und Essigsäure, wobei er Braunstein als Nebenprodukt erhält. Die Krystallisation des Rohsulfonals erfolgt aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas SO_2.

Verwendung. Als Schlafmittel in Dosen von 1–2 *g*, jetzt meist, obschon völlig unschädlich und gut wirkend, durch andere Mittel (Veronal u. s. w.) ersetzt (s. Bd. **I**, 624). *Ullmann (Knecht†).*

Sulfonfarbstoffe (*I. G.*) sind saure Disazofarbstoffe für Wolle, gut walk-, schwefel-, carbonisier- und dekaturecht.

Sulfoncyanin G, GR extra, 3 R, 5 R, 1892 nach *D. R. P.* 118 655 dargestellt



aus Metanilsäure → 1-Naphthylamin → Phenyl-1,8-naphthylaminsulfosäure oder entsprechenden Verbindungen. GRT extra, 1912, zeichnet sich durch besondere Deckkraft aus. Sulfoncyaninschwarz B, 2 B, 1902 ist gleich Säurewalkschwarz (Bd. **IX**, 119).

Sulfongelb 5 G, R, 1904. Sulfonorange G, 1905, 5 G, 1912.

Sulfoninfarbstoffe (*Sandoz*) sind wasch- und lichtechte Säurefarbstoffe für Wolle. Im Handel sind:

Sulfonin-blau B, R, 5 R extra; -braun 2 R, -brillantrot BG *konz.*, 3 B *konz.*; -gelb G, 2 G, PG, 5 G, GS, PR, R; -grau G, 2 G, -grün B, -orange R *konz.*, GS; -rot B, 3 B, G, GRS, R, RS; -rotbraun V, -schwarz B und V.

Sulfonsäurefarbstoffe (*I. G.*) färben Wolle im schwach sauren Bade. Sie sind gut licht-, walk-, dekatur-, carbonisier- und schwefelecht und lassen Baumwolleffekte rein weiß.

Sulfonsäureblau B und R sind gleich Neutralblau B und R (*Ciba*), Bd. **VIII**, 106. Sulfonsäurebraun 2 R, 1909. Sulfonsäuregrün B, 1908.

Sulforhodamin B (*I. G.*) ist gleich Brillantkitonrot (Bd. **II**, 663). Neue Marken sind 3 B und G. *Ristenpart.*

Sulfosot (CHEMISCHE WERKE, Grenzach in Baden) ist eine 10%ige Lösung eines Gemisches von guajacol- und kreosolsulfosaurem Kalium in Sirup. Dunkelbraune Flüssigkeit zur Anwendung bei Tuberkulose. *Dohrn.*

Sulfoxyl-Salvarsan s. Bd. **I**, 608.

Sulfurierung nennt man die Einführung der Sulfogruppe $-SO_3H$ in organische Verbindungen, gleichgültig, ob sie an Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff tritt. Sulfurierungsmittel sind bei direkter Sulfurierung die gewöhnliche Schwefelsäure von 66° *Bé*, Monohydrat, rauchende Schwefelsäure verschiedenster Konzentration, Chlorsulfonsäure. Eine indirekte Sulfurierung kann auf mannigfache Weise ausgeführt werden, so durch Oxydation von Mercaptanen oder Sulfinsäuren $R—SH \rightarrow R—SO_2H \rightarrow R—SO_3H$, ferner durch Einwirkung von Schwefeldioxyd oder Bisulfat auf chinoide Substanzen, wie z. B Nitrosonaphthole, die in Aminonaphtholsulfosäuren verwandelt werden.

Die Sulfurierung aliphatischer Verbindungen erfolgt nur in geringem Ausmaße. Erwähnt sei die Herstellung der Alkylschwefelsäuren (Bd. **I**, 237) aus den Alkoholen und Schwefelsäure bzw. aus Äthylen (Bd. **I**, 717), die Umwandlung des Ricinusöls in Türkischrotöl (s. Textilöle), die Herstellung der Fettspalter (Bd. **V**, 263).

Die Sulfurierung aromatischer Verbindungen in der Seitenkette, die bei Aminen zu Sulfaminsäuren ($C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H$), bei Phenolen zu sauren Schwefelsäureestern ($C_6H_5 \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$) führt, ist ohne praktische Bedeutung. Umso wichtiger ist aber die direkte Kernsulfurierung aromatischer Verbindungen. Durch Wahl der Operationsbedingungen, Zusatz von Katalysatoren, Temperatur, Konzentration der Säure, Dauer ihrer Einwirkung hat man es hie und da in der Hand, die Sulfogruppe in bestimmte Stellungen des aromatischen Kernes zu dirigieren. Unabhängig aber von diesen äußeren Einflüssen und von größerer Wichtigkeit ist die Eigenart der Seitengruppen, der Sulfogruppe eine bestimmte Stellung im Kerne zuzuweisen. So lenken die Nitro-, Carboxyl- und die Sulfogruppe selbst letztere in die m-Stellung, die Methyl- und Hydroxylgruppe sowie die Halogene in die p- und o-Stellung. Aus dem Benzol bildet sich demgemäß nach Entstehung der Benzolsulfosäure in weit überwiegender Menge m-Benzoldisulfosäure und

späterhin 1,3,5-Trisulfosäure; Nitrobenzol liefert Nitrobenzol-m-sulfosäure; Benzoesäure (und Benzaldehyd) nehmen gleichfalls die Sulfogruppe in m-Stellung auf. Ganz anders verhält sich das Toluol. Aus ihm entstehen o- und p-Sulfosäure. Phenol liefert, in der Kälte sulfuriert, gleichfalls o- und p-Sulfosäure, von ersterer etwa 40% (J. OBERMILLER, *B.* **40**, 3637 [1907]; **41**, 698 [1908]; *A.* **381**, 114 [1911]), während energischere Sulfurierung zur 2,4-Disulfosäure und schließlich zur 2,4,6-Trisulfosäure führt (Bd. **VIII**, 350). Anilin (Bd. **I**, 472) gibt ausschließlich p-Sulfosäure (Sulfanilsäure), während alkylierte Aniline (Dimethyl- und Diäthylanilin) in m-Stellung die Sulfogruppe aufnehmen (Bd. **VIII**, 347). Von besonderer Wichtigkeit ist die Kenntnis des Sulfurierungsvorgangs beim Naphthalin, den Naphtholen und Naphthylaminen, weil hier die Möglichkeit zur Entstehung zahlreicher Isomeren gegeben ist (vgl. Naphthalin, Bd. **VII**, 792ff). Die Sulfurierung des Anthrachinons liefert unter normalen Bedingungen erst fast nur 2-Sulfosäure, dann 2,6- und 2,7-Disulfosäure, während Anthrachinon-1-sulfosäure (s. u.) in 1,6- und 1,7-Disulfosäure übergeht.

In manchen Fällen gelingt es, durch Zusatz von Quecksilber als Katalysator die Sulfogruppe vorzugsweise in eine anormale Stellung zu drängen. Das bekannteste Beispiel bietet das Anthrachinon. Es gibt bei der Sulfurierung in Gegenwart von 0,5—1% Quecksilber oder Mercurosulfat fast ausschließlich die 1-Sulfosäure, dann 1,5- und 1,8-Disulfosäure neben nur wenig 1,7-Disulfosäure (Bd. **I**, 488). Bei energischer Sulfurierung des Benzols unter Zusatz von Quecksilber kann man bis 34% der p-Disulfosäure, die sonst stark zurücktritt, gewinnen (R. BEHREND und M. MERTELSMANN, *A.* **378**, 352 [1911]).

Eine Beschleunigung des Sulfurierungsprozesses läßt sich auf verschiedene Weise erreichen, so durch Zusatz von Kieselgur, deren Wirkung wohl auf Oberflächenvergrößerung beruht (G. WENDT, *D. R. P.* 71556). Vanadinsalze kürzen katalytisch den Sulfurierungsprozeß ab und sollen auch unerwünschte Nebenreaktionen zurückdrängen (F. THUMMLER, *D. R. P.* 214156). Beide Verfahren sind jedoch technisch ohne Bedeutung.

Die Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure liefert bei bestimmten Körperklassen neben den Sulfosäuren auch Sulfone und deren Sulfosäuren; als wichtig sei die Benzidinsulfonmono- und -disulfosäure genannt, die Bd. **II**, 224, behandelt wurden.

Mit Chlorsulfonsäure kann man verschiedene Wirkungen erzielen; man kann die Sulfogruppe oder auch ihr Chlorid — SO_2Cl in das Molekül einführen. Nitrobenzol liefert z. B. mit 1 *Mol.-Gew.* Chlorsulfonsäure Nitrobenzol-m-sulfosäure: $C_6H_5 \cdot NO_2 + ClSO_3H = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + HCl$, mit 2 *Mol.-Gew.* aber deren Chlorid: $C_6H_5 \cdot NO_2 + 2\,ClSO_3H = HCl + H_2SO_4 + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. Auch Toluol gibt beim Eintragen in viel überschüssige Chlorsulfonsäure nur Toluolsulfochloride in quantitativer Ausbeute, u. zw., wenn man die Temperatur möglichst niedrig hält, etwa 40% der o-Verbindung, die zur Darstellung von Saccharin dient (Bd. **II**, 247). Nimmt man dagegen nach dem *D. R. P.* 385 049 (*t. Meer*) die Umsetzung bei Gegenwart von rauchender H_2SO_4 vor, so kommt man mit 1 *Mol.* Chlorsulfonsäure aus. $RH + HSO_3Cl + SO_3 = RSO_2Cl + H_2SO_4$. Auf ähnliche Weise kann man Benzol in Benzolsulfochlorid überführen. Von diesen Spezialfällen abgesehen, ist aber die Bildung von Sulfochloriden unerwünscht, und Chlorsulfonsäure ist deshalb ein relativ selten benutztes Sulfurierungsmittel. Man kann meist mit gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure bessere Resultate erzielen.

Ausführung der Sulfurierung. In der aromatischen Reihe werden besonders 3 Verfahren praktisch ausgenutzt. Das erste, weitaus wichtigste, ist das der direkten Sulfurierung. Das zweite ist das sog. Backverfahren, d. h. das Erhitzen von Sulfaten primärer Amine, die in Aminosulfosäuren verwandelt werden. Eben diese entstehen auch nach dem dritten Verfahren, das auf der Behandlung von Nitrosoverbindungen mit schwefliger Säure oder Sulfiten beruht.

1. Direkte Sulfurierung mit Schwefelsäure von 66° *Bé*, Monohydrat, rauchender Schwefelsäure u. s. w. ist bei Benzolsulfosäure, Bd. **II**, 279, Bd. **VIII**, 336, Naphthalinsulfosäuren, Bd. **VII**, 792, Naphtholsulfosäuren, Bd. **VII**, 835, Naphthylaminsulfosäuren, Bd. **VII**, 820, Phenolsulfosäuren, Bd. **VIII**, 350 u. s. w. beschrieben. Ebenda auch meist die Abscheidung der Sulfosäuren durch Ausfällen mit Natriumchlorid oder Behandlung mit Kalk und Umwandlung des Calciumsalzes mittels Soda in das Natriumsalz.

Die Sulfurierung von Farbstoffen sei durch folgende Beispiele erläutert:

Säurefuchsin. 10 *kg* bei 110° getrocknetes Rosanilin werden in 40 *kg* rauchende Schwefelsäure mit 20% Anhydrid unter gutem Rühren allmählich eingetragen, wobei man die Temperatur nicht unter 120° sinken und nicht über 170° steigen läßt. Sobald eine Probe in verdünnter Alkalilauge blank löslich ist, trägt man die Schmelze in Wasser ein, kalkt und sodet und dampft schließlich nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne, um das saure Natriumsalz der Trisulfosäure zu gewinnen (*BASF, D. R. P.* 2096).

Alkaliblau und Wasserblau. Man löst 1 Tl. Spritblau (Triphenylrosanilin) in 5–6 Tl. gewöhnlicher *konz.* Schwefelsäure, gibt weitere 4–5 Tl. Säure hinzu und erwärmt auf 35°, bis sich eine Probe in kochendem 3%igen Ammoniak klar löst. Man gießt in Wasser, filtriert die unlösliche Monosulfosäure ab und führt sie in das Natriumsalz über, das bei 60° getrocknet wird (Alkaliblau).

Erhitzt man das Spritblau mit der 4fachen Menge Schwefelsäure auf 60–65°, bis sich ein Muster in kaltem 2%igen Ammoniak blank löst, so erhält man die Disulfosäure, welche mit Wasser ausgefällt und nicht völlig von anhaftender Schwefelsäure durch Auswaschen befreit werden darf, da sie in reinem Wasser löslich ist. Man neutralisiert die Säure mit Natronlauge oder Ammoniak und dampft die Salzlösung ein (Wasserblau).

Erhitzt man schließlich das Spritblau mit 3 Tl. Schwefelsäure etwa 2^h auf 100°, bis sich eine Probe in kaltem Wasser leicht löst, so entsteht die Trisulfosäure, die man durch Kalken und Soden in das Natriumsalz verwandelt (Wasserblau, *E. P.* 1857 [1862]).

Alizarinsaphirol. Man löst 30 *kg* Anthrarufin in 120 *kg* rauchender Schwefelsäure mit 20% Anhydrid und erwärmt auf 100–120°, bis sich eine Probe in Wasser leicht löst. Die Disulfosäure scheidet sich zum Teil schon in der Wärme krystallinisch aus. Man gießt die Schmelze in 4000 *l* Wasser und fällt mit Kaliumchlorid das Kaliumsalz aus (*Bayer, D. R. P.* 96364).

2. Das sog. Backverfahren, das im Erhitzen saurer Sulfate primärer aromatischer Basen besteht, die unter Wasserabspaltung in Aminosulfosäuren übergehen. Der große Vorteil des Prozesses besteht darin, daß man keinen nennenswerten Überschuß von Schwefelsäure anwendet und daher die Isolierung der entstandenen Sulfosäure sehr einfach ist; dagegen ist das Anwendungsgebiet sehr beschränkt. Man dampft die Base meist mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure zur Trockne und erhitzt das gepulverte Salz in dünner Schicht auf Blechen in Backöfen auf die erforderliche Temperatur, die in jedem Falle durch Versuche ausprobiert wird und meist zwischen 180–200° schwankt, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Die Öfen können unter Vakuum gesetzt werden, um das Wasser schneller zu entfernen und so den Prozeß abzukürzen. Man stellt nach diesem Verfahren z. B. Sulfanilsäure aus Anilin dar (Bd. **I**, 472), Naphthionsäure aus α-Naphthylamin (Bd. **VII**, 823).

3. Öfters führt man Nitrosoverbindungen durch Behandlung mit schwefliger Säure oder Bisulfit in Aminosulfosäuren über. So gewinnt man z. B. aus 2-Nitroso-1-naphthol durch Kochen mit 35%iger Natriumbisulfitlösung die 2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure (Bd. **VII**, 848), aus 1-Nitroso-2-naphthol mit Natriumbisulfit und Salzsäure die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure (Bd. **VII**, 847).

4. Es seien schließlich einige Sulfurierungsverfahren erwähnt, die gelegentlich in Spezialfällen ausgeführt werden. So tauscht die Nitrogruppe mit der Sulfogruppe ihren Platz, wenn man α-Nitro-anthrachinon (10 *kg* als Teig) mit Natriumsulfitlösung (50 *kg* + 500 *kg* Wasser) 48^h auf Siedetemperatur erhitzt (K. THUN, *B.* **37**, 68 [1904]). Völlig analog reagieren 1,8-Dinitroanthrachinon und α-Nitroalizarin. Aus o-Chlorbenzaldehyd erhält man durch Erhitzen mit Bisulfitlösung im Autoklaven auf 190–200° Benzaldehyd-o-sulfosäure (Bd. **II**, 215). Die 1,3-Dinitrobenzol-4-sulfosäure entsteht aus 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und Bisulfit (Bd. **VIII**, 354). Wichtig ist schließlich die Aminodimethylanilinthiosulfosäure $NH_2 \cdot C_6H_3(S \cdot SO_3H) \cdot N(CH_3)_2$, also eine Verbindung, welche die Sulfogruppe nicht im Kern, sondern in einer Seitenkette enthält. Sie entsteht aus dem Oxydationsprodukt des Dimethyl-p-phenylendiamins mit Natriumthiosulfat (Bd. **VIII**, 356). Die Gewinnung von Sulfosäuren durch Oxydation von Mercaptanen und Sulfinsäuren hat nur wissenschaftliches Interesse.

Verwendung. Sulfurierte aromatische Kohlenwasserstoffe dienen zur Herstellung von Phenol, Resorcin, Naphthol u. s. w., sulfurierte Amine, Phenole, Naphthole sind

die wichtigsten Ausgangsmaterialien für Azofarbstoffe (Bd. **II**, 24). Aber auch bei der Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen (Bd. **I**, 505), gewissen Triphenylmethanfarbstoffen u. s. w. spielt die Sulfurierung eine Rolle. Gewisse sulfurierte Verbindungen dienen ferner als künstliche Gerbstoffe (Bd. **V**, 686), als Netzmittel in der Textilindustrie, wie z. B. Nekal (s. Textilöle). Alkylsulfate und Arylsulfosäureester dienen als Alkylierungsmittel (Bd. **I**, 236).

Literatur: H. WICHELHAUS, Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. Leipzig 1911.

F. Ullmann (G. Cohn).

Sulfurylchlorid s. Schwefelsäureanhydrid, Bd. **IX**, 347.

Sumac Extract (*Geigy*) ist der wässerige Auszug der Sumachblätter und dient in der Gerberei als Baumwollbeize und zur Herstellung von Tannin, vgl. Bd. **V**, 670.

Ristenpart.

Supercel (Celite) ist eine durch wiederholtes Glühen von californischen Guren und vorherige Behandlung mit *NaCl* (CELITE Co., Los Angeles, *D. R. P.* 449 608) präparierte Kieselgur (s. Infusorienerde, Bd. **V**, 259), die als Mittel zum Klären (Bd. **V**, 556) und damit auch praktisch zur Erleichterung der Filtration in vielen Industrien dient (s. Bd. **V**, 360). Die filtrationsfördernde Eigenschaft erlangt Supercel durch seine sehr feine Porosität und durch seine zellige Struktur. Es ist sehr leicht und von hoher Reinheit. Infolge der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und durch die nachfolgende Behandlung ist es praktisch frei von organischen Substanzen. Da es außerdem unlöslich ist, beeinflußt es nicht die Flüssigkeiten (Säfte).

Celite wird in 3 Sorten geliefert: Filtercel, das genannte Supercel-Standard und Supercel-Hyflo (high flow). Die 3 Sorten unterscheiden sich durch ihre Porenfeinheit. Dementsprechend bewirkt die Anwendung von Filtercel schärfste Feinfiltration und zugleich eine gewisse Vergrößerung der Filtermengenleistung und Filterlaufdauer, Supercel größere und Hyflocel noch größere Filtermengenleistung und -laufdauer bei entsprechend weniger scharfer Filtration. Alle 3 Sorten werden mit der zu filtrierenden Flüssigkeit innigst vermischt, etwa in der Art des Einmaischverfahrens bei Aktivkohlen in der Zuckerindustrie (s. Zucker). Celite wird entweder trocken, also in Pulverform, oder noch besser in nassem Zustande als Aufschlämmung (angerührt mit Wasser oder Saft) zugefügt. Hierauf erfolgt Filtration über irgend ein Filter (Beutelfilter, Filterpresse u. dgl.). Beim Anstellen eines frischen Filters empfiehlt es sich, zunächst eine Schicht von Celite an das Filtermedium (Filtertuch, Beutel u. s. w.) anzuschwemmen, u. zw. auf jeden Fall dann, wenn hauptsächlich eine Verbesserung des Filtrats und nicht so sehr eine Verbesserung der Filterlaufdauer angestrebt wird. Celite wird also in Form kontinuierlicher Zugabe oder in Form des Anschwemmverfahrens angewendet oder in beiden Formen zugleich. In jedem Falle wird das Filtermedium geschont, die Mengenleistung und Laufdauer des Filters mehr oder weniger verbessert und ein bedeutend besseres Filtrat gewonnen.

Über die Menge des anzuwendenden Celites können allgemeine Angaben nicht gemacht werden, da diese wiederum von der Art und Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Trübungen abhängt, welche während der Filtration durch die Adsorptionswirkung von Celite entfernt werden müssen. Celite wird unter anderm stark gebraucht in der Zuckerindustrie, besonders in der amerikanischen, in der pharmazeutischen Industrie, in der Nahrungsmittel-, Mineralöl- und Ölindustrie u. a. m. Zusammen mit Entfärbungskohlen wird es wahrscheinlich noch viel Anwendung finden in Industrien, die zu entfärben und zu filtrieren haben. Hersteller in Amerika: JOHNS MANVILLE CORPORATION. Vertrieb in Deutschland: JOHNS MANVILLE CORPORATION G. M. B. H., Berlin, und F. SCHEIBLER, Wuppertal-Elberfeld.

Literatur: F. KRCZIL, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptivstoffe. Leipzig 1931.

O. Wohryzek.

Superphosphat s. Düngemittel, Bd. **IV**, 27.

Suppenwürzen (Speisewürzen) dienen dazu, den Geschmack von Suppen, Saucen, Salaten, Gemüsen und verschiedenen anderen Speisen zu verbessern. Sie sollen so beschaffen sein, daß sie den Eigengeschmack dieser Speisen trotz ganz geringen Zusatzes nicht überdecken, sondern eher hervorheben und verfeinern. Diese Wirkung beruht in erster Linie auf der Tatsache, daß sich durch die Hydrolyse von Proteinen Aminosäurengemische erzielen lassen, die einen würzigen fleischbrühähnlichen Geschmack ergeben. Daher stellen diese Eiweißspaltprodukte auch den wichtigsten Bestandteil der Würzen dar.

Schon BERZELIUS beobachtete 1831 bei der Hydrolyse von Fleischeiweiß und Neutralisierung mit Calciumcarbonat das Auftreten eines fleischbrühähnlichen Geruchs. Die wissenschaftlichen Grundlagen dieser Vorgänge schufen trotz aller Vorarbeiten

über die Spaltungsprodukte der Eiweißkörper aus der 2. Hälfte des vorigen Jahrhunderts erst die Arbeiten von EMIL FISCHER, der bei der Hydrolyse des Caseins durch Salzsäure und später auch des Seidenfibroins Körper mit fleischextraktähnlichem Geruch feststellte. Er spricht die Ansicht aus, daß die Gemische der Aminosäuren die Träger dieses Aromas sind (E. FISCHER, Untersuchungen über Aminosäuren. Berlin 1906). Die Suppenwürzen weisen tatsächlich einen hohen Gehalt an Aminosäuren auf. Die praktische Verwertung der erwähnten Eigenschaften der Eiweißspaltprodukte begann aber schon in den Achtzigerjahren, als JULIUS MAGGI die seither so bekanntgewordene MAGGI-Würze auf den Markt brachte, die als Prototyp dieser Erzeugnisse gilt. Im Einklang mit der wissenschaftlichen Forschung zeigte auch die Praxis der Suppenwürzenherstellung, daß tierische und pflanzliche Eiweißstoffe dieselben Abbauprodukte ergeben.

Zur Herstellung der Suppenwürze kann jedes tierische oder pflanzliche Eiweiß benutzt werden, soweit es den Anforderungen der Lebensmittelgesetzgebung entspricht. Einer der meist gebrauchten Rohstoffe ist das Casein (Bd. **III**, 110). Aber außer diesem werden vielfach auch pflanzliche Proteine und Bierbrauereihefe benutzt. Als Zersetzungssäure dient gewöhnlich reine Salzsäure. Als Hydrolysiergefäße benutzt man entweder Steinzeuggefäße mit Deckeln, die in einem Wasserbad stehen, oder auch Autoklaven. Man arbeitet dann mit einem schwachen Überdruck von $^1/_2-1$ *Atm.*, wodurch die Verarbeitung eine wesentliche Beschleunigung erfährt. Die Beendigung der Hydrolyse wird durch Prüfung mit Phosphorwolframsäure festgestellt, wobei nur noch eine geringe Ausfällung von Peptonen entstehen darf. Dann wird mit einer Natronbase annähernd neutralisiert und dadurch zugleich das zur Geschmacksbildung und Erzielung der Haltbarkeit erforderliche Kochsalz gebildet. Darauf wird blank filtriert und die so gewonnene Rohwürze mit Auszügen aus Suppenkräutern aromatisiert. Die Zusammensetzung solcher Essenzen ist verschieden. Nach J. SCHWYZER (s. Literatur) werden beispielsweise Mischungen aus Blumenkohl, Sellerie, Spargel, Tomaten, Zwiebeln, Lorbeerblättern, Knoblauch, Muskat, Karotten und Petersilie mit Salzsäure langsam bis zur beginnenden Bräunung erhitzt, mit Wasser verdünnt und neutralisiert (Küchenkräuter-Extrakt), oder es werden zerkleinerte Pilze mit Salzsäure und Wasser 8—10 h bei mäßiger Temperatur digeriert, aufgekocht und bis zur Bildung eines gelatinösen Sirups neutralisiert, heiß filtriert und im Vakuum eingedampft (Pilz-Extrakt).

Außer dieser Herstellungsweise benutzt man noch die proteolytische Aufschließung von Proteinen, wie bei der in Amerika weitverbreiteten Sojawürze (s. Bd. **IX**, 525).

Ferner werden Suppenwürzen auch durch einfaches Ausziehen von Suppenkräutern, Gewürzen, Pilzen u. a. mit Wasser und Eindunsten unter Zusatz von Kochsalz gewonnen (KÖNIG, 3, II, 148, und Codex Alimentarius Austriacus). Diese Erzeugnisse haben aber außer den in England und Amerika beliebten stark pikanten Saucen eine weit geringere Verbreitung.

Die durch Hydrolyse gewonnene Suppenwürze wird auch, u. zw. in pastöser Form und in entsprechend geringer Menge, bei der Herstellung von Suppenwürfeln, den sog. Suppen in trockener Form, benutzt. Weiter wird Suppenwürze neben der erforderlichen Menge Fleischextrakt, dem Fett, Kochsalz und Gemüseauszügen bei der Herstellung der bekannten Fleischbrühwürfel benutzt.

Für diese hat die Verordnung vom 25. Oktober 1917 über Fleischbrühwürfel und deren Ersatzmittel einen Mindestgehalt an Gesamtkreatinin von 0,45% (entsprechend etwa 7,5% Fleischextrakt) und an Stickstoff als Bestandteil der den Genußwert bedingenden Stoffe von 3% festgesetzt. Die Verordnung trägt also der Zusammensetzung einer aus Fleisch, Knochen und Gemüsen hergestellten Fleischbrühe Rechnung, wie sie im Privathaushalt üblich ist. Die Fleischbrühwürfel des Handels überschreiten meistens die genannten Grenzzahlen. Ein wesentlich höherer Gehalt von Fleischextrakt würde den Wert dieser Erzeugnisse geschmacklich und auch als Anregungsmittel nicht verbessern; die anregende Wirkung dieser Fleischbrühen wird vielmehr durch den Gehalt an Würzepaste wesentlich bestimmt bzw. erhöht.

Zur Frage der Untersuchungsmethoden der Suppenwürze muß auf die betreffenden Spezialwerke verwiesen werden (KÖNIG, BEYTHIEN, s. Literatur). Die im deutschen Nahrungsmittelbuch, 3. Auflage, S. 200, aufgeführten Mindestwerte (18 *Gew.-%* organische Stoffe, 2,5% Gesamtstickstoff) können als Richtlinien gelten; sie werden aber meistens wesentlich überschritten. So enthält z. B. MAGGIS Würze bei einem Wassergehalt von etwa 50% etwa 30% organische Substanz, 4,4% Gesamtstickstoff und 17% Kochsalz.

Literatur: KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Berlin 1923. – BEYTHIEN, HARTWICH und KLIMMER, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung. Leipzig 1914. – BEYTHIEN, Laboratoriumsbuch für den Nahrungsmittelchemiker. Dresden 1931. – Codex Alimentarius Austriacus. – SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931. – JUCKENACK, Die Volksernährung. Berlin 1924. – HILDEBRAND, Herstellung von Fleischextrakt, Bouillonwürfeln, Suppenwürfeln und Suppenwürzen. Leipzig-Wien 1923. *W. Schellens.*

Supradroserin (DR. R. und DR. O. WEIL, Frankfurt a. M.), Lösung von Adrenalin (1 : 10 000) mit 1% Novocain, 5% Droserin und etwas Menthol in glycerinhaltigem Wasser. Verwendung bei Heufieber. *Dohrn.*

Supraminfarbstoffe (*I. G.*) sind saure Wollfarbstoffe (Bd. **II**, 30). Sie färben aus essigsaurem Glaubersalzbade, dem Schwefel- oder Ameisensäure zum Schluß zugegeben wird, gut gleich und sind gut licht-, wasch- und schweißecht, halten auch eine leichte Walke aus. Sie dienen besonders zum Färben von Strickgarnen. Im Handel sind: Supramin-blau FB und R, -bordeaux B; Supramin-braun G und R, 1909; -gelb G, 1910, 3 G, R, 1909; -grün BL, G, 1921; -rot B, 1921, 3 B, 2 G, 1910; -schwarz BR, 1909 und violett B, R, 1928. Das Gelb und das Rot sind mit Rongalit weiß ätzbar. Über die Echtheitseigenschaften s. Musterkarte (*I. G.*) 164/C.

Supramin AC (*Ciba*) wirkt leicht quellend auf Acetatseide und erhöht ihre Aufnahmefähigkeit für basische Farbstoffe.

Supranolfarbstoffe (*I. G.*) sind saure Wollfarbstoffe. Sie färben aus essigsaurem Glaubersalzbade gut gleich und eignen sich infolge der guten Walkechtheit zum Färben von loser Wolle, Kammzug und Wollgarn, auch für Wollstücke und Seide. Im Handel sind Supranol-bordeaux B, 1928; -brillantrot B, 1929; -orange RR, 1928; -rot BB und R, 1928 und -scharlach G, 1929. *Ristenpart.*

Suprarenin s. Organpräparate, Bd. **VIII**, 207.

Surfin D, sol. (*Geigy*) soviel wie Blau BES, Bd. **II**, 398. *Ristenpart.*

Süßstoffe, künstliche, s. Benzoesäuresulfinid, Bd. **II**, 246; Dulcin, Bd. **IV**, 24.

Sylvinit s. Kaliindustrie, Bd. **VI**, 316.

Synthalin (SCHERING-KAHLBAUM A. G.), Dekamethylendiguanidinsulfat, nach *D. R. P.* 466 879 hergestellt, indem Methylisothioharnstoffsulfat in Wasser mit Dekamethylendiamin umgesetzt wird. Das Chlorhydrat, aus heißem Wasser krystallisiert, schmilzt bei 199–200°, Synthalin-B nach *D. R. P.* 466 879. Beide Präparate setzen beim Diabetiker die Hyperglykämie und den Harnzucker herab. *Dohrn.*

Synthetische Harze s. Kunstharze, Bd. **VII**, 1.

Synthol (SYNTHOL-GES., Berlin), eine subkolloidale Lösung von Guajacol und Chloral in 33%igem Alkohol. Äußerlich anzuwenden bei Gicht, Rheumatismus u. s. w.

Syrgol (A. G. VORM. B. SIEGFRIED, Zofingen), kolloidales Silberoxyd mit Eiweiß als Schutzkolloid. Darstellung nach *D. R. P.* 179 980. Braunschwarze, glänzende Lamellen mit 20% Silbergehalt. Reizloses Silberpräparat bei Gonorrhöe in 0,1- bis 0,4%iger Lösung. *Dohrn.*

T

Tabak ist die Bezeichnung für die Blätter der Tabakpflanze.

Botanisches. Die Tabakpflanze (Nicotiana L.) gehört zur Familie der Solanaceen. Die Gattung Nicotiana umfaßt eine überaus große Anzahl von Arten, Unterarten und Spielarten (Bastarde). Feldmäßig angebaut werden vornehmlich 3 Arten, N. macrophylla Spr. (Marylandtabak), N. tabacum (virginischer Tabak) und N. rustica (Veilchentabak). Von weniger verbreiteten Nicotianaarten seien noch angeführt N. crispa (Levantetabak), N. paniculata (Jungferntabak, aus Peru stammend), N. glutinosa (Soldatentabak), N. repanda (aus der Havaña stammend), N. persica (Schirastabak). Alle jetzt im Handel befindlichen Tabaksorten entstammen Spielarten. Die Struktur der Oberhaut des Tabakblattes ist für seine Verwendungsfähigkeit von großer Bedeutung; sie beeinflußt die in dieser Hinsicht wichtigsten Eigenschaften, die Zugfestigkeit, die Glimmfähigkeit und den Duft, das Aroma.

Geschichtliches. Als Heimatland des Tabaks betrachtet man Zentralamerika. Der Name „Tabak" (tabacco) stammt aus Westindien (St. Domingo); er ist in alle Sprachen übergegangen. Auf COLUMBUS' zweiter Reise (1496) hat dessen Begleiter, der Mönch PANE, die Tabakpflanze kennengelernt und ihre Verwendung als Rauchkraut bei den Indianern beobachtet. Die ersten genaueren Nachrichten über die Tabakpflanze und der erste Tabaksamen gelangten um die Mitte des 16. Jahrhunderts nach Europa. JEAN NICOT, französischer Gesandter am portugiesischen Hofe (1558–1561), sandte einige Pflanzen an FRANZ II. und dessen Mutter KATHARINA VON MEDICI. Infolgedessen erhielt die neue Pflanze den wissenschaftlichen Namen „Herba Medicea seu Nicotiana". Trotz vielfacher, äußerst strenger obrigkeitlicher Verbote fand die Sitte des Tabakgenusses schnelle Verbreitung, u. zw. zunächst die des Pfeifenrauchens und Schnupfens. Die ersten Zigarren wurden in Deutschland, u. zw. in Hamburg, erst im Jahre 1788 fabriziert. Die erste deutsche Zigarettenfabrik („Laferme") wurde 1862 in Dresden gegründet; in anderen Ländern Europas, zumal in Spanien, war die Zigarette schon weit früher bekannt.

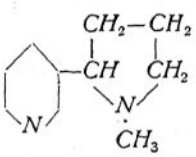
Geographisches. Das Verbreitungsgebiet des Tabakbaues ist außerordentlich groß. Amerika steht sowohl hinsichtlich der Menge wie der Güte des Erzeugnisses an erster Stelle, u. zw. liefert jedes der 3 Glieder dieses Erdteils eine wegen ihrer besonderen Eigenschaften hochgeschätzte Tabaksorte: Nordamerika den für manche Zwecke unersetzlichen Virginia- und Kentuckytabak, Westindien den Havanatabak und Südamerika den Brasiltabak. In hoher Blüte steht der Tabakbau ferner in den nordamerikanischen Staaten Maryland und Tennessee sowie in Columbien. Die zweite Stelle nimmt Asien ein. Die in Vorderindien erzeugte Tabakmenge kommt der nordamerikanischen nahe; doch wird sie fast gänzlich im Lande selbst verbraucht. Hochgeschätzt sind ferner die in Persien, auf Sumatra, Java und den Philippinen gebauten Tabaksorten. In Europa liegt der Schwerpunkt des Tabakbaues in den Gebieten des Ostens, Rußland und dem Balkan, nebst Griechenland, während in den Ländern des äußersten Westens, Großbritannien, Skandinavien und der iberischen Halbinsel, nur wenig oder gar kein Tabak gebaut wird. In den Niederlanden und in Deutschland (Pfalz, Uckermark) steht die Tabakkultur auf verhältnismäßig hoher Stufe. Afrika und Australien liefern nur geringe Tabakmengen.

Chemische Zusammensetzung. Das getrocknete Tabakblatt ist reich an Mineralstoffen; es enthält durchschnittlich 17% Reinasche und darin 5% Kali, 6% Kalk, 1,26% Magnesia, 0,55% Natron, 0,34% Eisenoxyd, 0,80% Phosphorsäure, 1,04% Schwefelsäure, 1,15% Chlor, 0,99% Kieselsäure; der hohe Gehalt an Kali und Kalk ist von besonderer Bedeutung (s. u.). Als wichtigere flüchtige und verbrennliche Bestandteile des Tabakblattes sind — abgesehen von den allgemein verbreiteten Pflanzenbestandteilen — zu nennen an Säuren: Salpetersäure (0,1–1,0%), Äpfelsäure (4–8%), Citronensäure (3–9%), Oxalsäure (1–3%) und die niederen Glieder der Fettsäurereihe; an Basen: Ammoniak (im Mittel 0,5%) und Nicotin (1–5%) sowie eine Reihe von Nebenalkaloiden, an anderen organischen Bestandeilen Tabakharze (5–10%) und das auch als Tabakcamphor bezeichnete problematische Nicotianin, das wahrscheinlich als harzsaures Nicotin anzusprechen ist. Ferner der neuerdings aufgefundene Methylalkohol (etwa 0,8% in frischen, 0,1% in fermentierten Tabakblättern), der aus den Pektinen stammt.

Für die Glimmfähigkeit des Tabakblattes ist der hohe Gehalt an organischsauren Kalium- und Calciumsalzen von Bedeutung. Den Duft des Blattes bestimmen neben dem Nicotin besonders die Tabakharze und die niederen Glieder der Fettsäurereihe. Für das Aroma des Tabakrauches kommen wohl in erster Linie die Verbrennungsprodukte der Harze in Betracht; doch spielt hier auch der Grad der Glimmfähigkeit eine Rolle, insofern als der Rauch schlecht glimmenden Tabaks stets einen unangenehmen Geruch besitzt, während gute Glimmfähigkeit und feines Aroma natürlich nicht Hand in Hand zu gehen brauchen. Ein harmonisches Verhältnis zwischen den verschiedenen aromabildenden Stoffen und eine gute Glimmfähigkeit sind die Hauptbedingnisse für eine angenehm empfundene Reizung der Geruchs- und Geschmacksnerven durch den Tabakrauch. Inwieweit gewisse Riechstoffe, wie das Tabakoresen und das ätherische Tabaköl, als Träger des „feinen" Aromas der hoch- und höchstgeschätzten Tabaksorten anzusprechen sind, darüber herrscht noch Unklarheit.

Was die Beziehungen zwischen Nicotingehalt und sog. „Stärke" einer Tabaksorte betrifft, so wirkt im allgemeinen der Tabakrauch umso kräftiger auf die Nerven, je höher sein Nicotingehalt bzw. der des ihn erzeugenden Tabaks ist; indessen enthält der Tabakrauch außer Nicotin auch andere nervenreizende und giftig wirkende Stoffe, und ferner sind Nervenreizung, Bekömmlichkeit und Giftwirkung nicht notwendig parallel gehende Begriffe. Der Rauch mangelhaft verglimmenden Tabaks übt stets stärkere, u. zw. unangenehmere Reizwirkung, wird also als kräftiger schmeckend empfunden als der gut verglimmenden Tabaks. Beim Verrauchen einer Zigarre geht das Nicotin zum weitaus größten Teil unzersetzt in den Rauch über; doch findet auch eine Anhäufung des Nicotins im nichtverrauchten Teil der Zigarre statt.

Das Nicotin ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit (D_{20} 1,0097, Kp 238—240°), die das polarisierte Licht stark nach links ablenkt ($[\alpha]_{D20}$ 169,0).



Es besitzt basische Eigenschaften, fällt Schwermetalle aus ihren Lösungen und bildet gut charakterisierte Salze und Doppelsalze, z. B. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$, $(C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2\,PtCl_4$. Das durch Kaliumquecksilberjodid (MAYERsches Reagens) gefällte Doppelsalz $(C_{10}H_{14}N_2HJ)_2HgJ_2$ ist so wenig löslich und von so voluminöser Beschaffenheit im Entstehungszustande, daß dieses Reagens in einer Nicotinlösung von 1 : 50 000 noch eine deutliche Trübung hervorruft. Gerbsäure erzeugt bei 3000facher Verdünnung des Nicotins noch einen Niederschlag. An der Luft wird Nicotin braun, dickflüssig und schließlich harzartig. Durch geeignete Lösungsmittel (Äther, Chloroform, Äthylenchloride u. s. w.) kann das Nicotin seiner alkalischen wässerigen Lösung durch Ausschüttlung entzogen werden, während es sich hinwiederum den genannten Lösungsmitteln durch Ausschüttlung mittels verdünnter Säuren entziehen läßt.

Darstellung. Nach SCHWYZER (Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931) werden die Tabakabfälle mit Kalkmilch, der etwa 5% $NaOH$ zugefügt sind, befeuchtet und in Diffuseuren (vgl. Bd. **V**, 666) mit Trichloräthylen systematisch extrahiert; die Auszüge werden bei 35—40 mm Druck im Vakuum konzentriert und der Rückstand mit 10%iger H_2SO_4 3mal extrahiert. Auszug 2 und 3 wird zum Extrahieren von neuen Mengen von Nicotin-Trichloräthylen-Lösung benutzt, Auszug 1, der die Hauptmenge des Nicotins enthält, wird mit einem Gemisch von Petroläther und Äther überschichtet und dann mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Durch Rühren geht das Nicotin in das Äthergemisch und wird durch wiederholtes Ausziehen mit neuen Mengen Gemisch der wässerigen Lauge völlig entzogen. Nach dem Trocknen der Auszüge mit entwässertem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am besten im Stickstoffstrom abdestilliert. Das zurückbleibende Nicotin ist 96—98%ig. Über eine andere Herstellungsmethode s. B. **I**, 224. Nicotin dient zur Schädlingsbekämpfung (Bd. **IX**, 130, 146); es wird gehandelt als Roh- bzw. Reinnicotin (95—98%), als Nicotinsulfat, enthaltend 400—600 g Nicotin im l, ferner in Mischung mit Schmierseife.

Nicotinbestimmung im Tabak nach TOTH. 6 g Tabakpulver werden innig mit 20 cm^3 einer Natronlauge von 20% verrieben und nach Ablauf von 15' mit so viel Gips versetzt, daß ein trockenes Pulver entsteht. Dies wird in einer Schüttelflasche mit einem Gemisch von 50 cm^3 Äther

und 50 cm^3 Petroläther übergossen und während 1 h häufig durchgeschüttelt. Man filtriert 20 cm^3 ab, versetzt mit 50 cm^3 H_2O, 5 cm^3 $^n/_{10}$-H_2SO_4 und titriert die überschüssige Säure mit $^n/_{10}$-Alkali zurück unter Verwendung von Jodeosin als Indicator: 1 cm^3 $^n/_{10}$-$H_2SO_4 = 0{,}0162\,g$ Nicotin.

Außer dem Nicotin hat man noch eine Reihe ähnlich zusammengesetzter Alkaloide im Tabak aufgefunden; sie sind aber nur in sehr kleinen Mengen vorhanden. Hier seien angeführt das Nicotein ($C_{10}H_{12}N_2$), das Nicotellin ($C_{10}H_8N_2$) (?), das Nicotinin oder Nicotinein ($C_{10}H_{14}N_2$), ferner das Nicotoin ($C_8H_{11}N$) (?) und das Isonicotein ($C_{10}H_{12}N_2$), endlich das Pyrrolidin (C_4H_9N), das einfachste der bisher bekannten pflanzlichen Alkaloide. Von diesen Nebenalkaloiden ist nur das Nicotinin gleich dem Nicotin flüchtig.

Tabakbau. Der Tabaksame, von dem etwa 12000 Körner 1 g wiegen, wird, mit Gips oder Asche vermischt, auf Saatbeete (Mistbeete) ausgesäet, die hinsichtlich der Lockerheit, des Humusgehalts und des Düngungszustandes des Bodens sowie der Reinhaltung von Unkräutern sehr sorgfältig behandelt werden müssen. Auf 1 *ha* kommen 30000–50000 Pflanzen, entsprechend 3–4 g Samenkörner; doch sät man sicherheitshalber 10–12 g aus und benötigt hierzu einer Beetfläche von 2–3 m^2. Nach etwa 2 Monaten werden die Pflänzchen in 30–40 *cm* Abstand aufs Feld ausgesetzt. In den nächsten Wochen müssen sie wiederholt sorgsam behackt werden; dann folgt das Köpfen (Beseitigung des Blütenstandes) und das Entgeizen oder Geizen (Ausbrechen der Seitensprossen), Maßregeln zur Erzielung möglichst großer Blätter. Den Reifezustand erkennt man daran, daß die frische, grüne Farbe der Blätter in eine gelbe überzugehen beginnt. Zur Erzielung hellfarbiger Blätter soll man sie frühmorgens ernten, da die Stärke — stärkereiche Blätter färben sich bei der Trocknung und Fermentation dunkler als stärkearme — während der Nacht veratmet wird. Man schneidet entweder die ganze Pflanze ab und trocknet die Blätter am Stamme, oder man bricht die Blätter einzeln ab und trocknet sie nach der Aufreihung auf Schnüre. Der durchschnittliche Ernteertrag berechnet sich zu etwa 25 Zentner pro 1 *ha*, unterliegt aber natürlich erheblichen Schwankungen.

Bekanntlich liefern tropische und subtropische Gebiete (Cuba, Brasilien, Sumatra, Java) den wertvollsten Tabak. Es beruht dies einerseits auf den klimatischen Bedingungen, unter denen die Pflanze heranwächst, andererseits auf der günstigen Bodenbeschaffenheit. Bester Tabakboden soll eine gleichmäßig lockere Krümelstruktur und einen hohen Gehalt an Humus und an in Ammoniak löslichen Humaten besitzen, ferner reich sein an Stickstoff (0,2–0,3%), Phosphorsäure (0,15–0,20%), an assimilierbarem Kali (0,1 bis 0,15%) sowie endlich an kolloidalen, in Salzsäure löslichen Silicaten (50–70%). Da die rapide Entwicklung eine charakteristische Eigenschaft der Tabakpflanze ist, sie also in kurzer Zeit große Nährstoffmengen aufnimmt, so ist reichliche Düngerzufuhr ein Haupterfordernis des Tabakbaues, u. zw. soll man sowohl durch Verwendung von Stallmist oder durch Unterpflügen einer geeigneten Vorfrucht für eine Anreicherung des Bodens an Humus sorgen, wie auch Kunstdünger in bedeutenden Mengen – 200 *kg* Kaliumsulfat (48%ig), 100 *kg* Thomasschlacke (15–17%ig), 150 *kg* Chilesalpeter pro 1 *ha* – zuführen.

Kurz erwähnt sei noch, daß man früher auf Sumatra besonders hochwertigen Tabak auf frisch gerodetem Waldboden ohne Zufuhr von Kunstdünger erzielt und daher bis vor einigen Jahrzehnten mit einer 8jährigen Brache zur Erzeugung einer Wiederbewaldung gearbeitet hat. Ferner hat man die Erfahrung gemacht, daß im tropischen und subtropischen Klima die Beschattung der Tabakpflanze in der Wachstumsperiode eine sehr günstige Wirkung auf die „Qualität" des Tabaks ausübt; man hat daher vielfach den Tabak unter riesigen Zeltdächern gezüchtet.

Ob man bei der Aberntung die Blätter am Stamme sitzen lassen und mit diesem trocknen soll oder nicht, darüber sind die Ansichten geteilt; für manche Tabaksorten scheint das eine, für manche das andere Ernteverfahren geeigneter zu sein.

Trocknung und Fermentation. In Deutschland und vielen anderen Tabak erzeugenden Ländern trocknet man die auf Schnüre aufgereihten geernteten Blätter in luftigen Schuppen und bringt die getrockneten Blätter zur Fermentation (Gärung), indem man sie in Bündeln zu rechteckigen Haufen (Bänken) von 1,5–2 *m* Höhe und Breite zusammenlegt. Diese Haufen, in deren Innerem alsbald eine lebhafte Selbsterwärmung stattfindet, werden nun häufig „umgesetzt", damit einerseits die Wärme nicht zu hoch, nicht über 60° steige und andererseits sämtliche Tabakbüschel zur Erzielung einer gleichmäßigen Fermentation einige Zeit im Innern der Haufen verweilen.

In Nordamerika steht vielfach ein anderes Trocknungs- und Fermentationsverfahren in Gebrauch. Man trocknet und fermentiert dort die noch am Stamme sitzenden Blätter in geheizten Räumen, deren Temperatur sehr sorgfältig geregelt werden muß, nämlich anfänglich schnelle Steigerung der Temperatur auf 25–30°,

dann allmähliche Steigerung (während 24—40^h) auf 40°, schließlich Innehaltung dieser Temperatur während 10—12^h. Bei diesem Verfahren wird mithin im Gegensatz zum zuvor geschilderten dem Luftsauerstoff ausgiebiger Zutritt verstattet, und außerdem findet bei den am Stamme getrockneten und fermentierten Blättern eine Wanderung zahlreicher Stoffe aus den Blättern in den Stamm statt. Wanderungslustig sind in erster Linie die Phosphor-, Chlor-, Schwefelsäure- und Kaliumverbindungen, von organischen Stoffen Stärke, Zucker, Aminoverbindungen. Geringe Wanderlust zeigen die Nitrate, die Eiweißkörper und vor allem das Nicotin.

Ob es sich bei der Tabakgärung um Reduktions- oder Oxydationsvorgänge handelt, darüber herrscht noch Unklarheit; ebenso harrt die Frage, ob es sich um einen bakteriellen, einen enzymatischen oder einen rein chemischen Vorgang handelt, noch der Beantwortung. Vermutlich leitet die bakterielle Lebenstätigkeit den Fermentationsvorgang ein; die enzymatische Einwirkung führt ihn fort, und die chemischen Umsetzungen beendigen ihn. Neuere Forschungen auf diesem Gebiete deuten darauf hin, daß es sich in erster Linie um einen enzymatischen Prozeß handelt, daß also die wiederholt unternommenen Versuche, den zu fermentierenden Tabak durch Impfung mit Edelbakterien, die von hochwertigen Tabaksorten stammen, zu verbessern, wenig Aussicht auf Erfolg haben. Man hat andererseits beobachtet, daß die oxydierend wirkenden und Eiweiß abbauenden Fermente das Aroma des Tabaks im günstigen Sinne beeinflussen.

Tabakfabrikate. Man unterscheidet 6 verschiedene Tabakfabrikate: Zigarren und Zigarillos, Zigaretten, Pfeifentabak, Schnupftabak, Kautabak und Tabakextrakt.

Zigarrenfabrikation. Die Zigarre besteht aus Einlage, Umblatt und Deckblatt. Der Wickelmacher — es handelt sich hier ausschließlich um Handarbeit — fertigt den aus Einlage und Umblatt bestehenden Wickel an, indem er in die linke Hand so viel von dem zur Einlage bestimmten „kurzen“ Tabak nimmt, wie für die herzustellende Zigarrengröße erforderlich ist. Er muß es im Griff haben, die Blattstücke der Einlage so zurechtzulegen, daß die fertige Zigarre die gewünschte Form erhält und dem Durchsaugen der Luft kein Widerstand bereitet wird. Nach dem Umlegen des Umblattes kommt dann der Wickel meistens in die Wickelpresse. Dem Roller fällt die hinsichtlich der Auswahl und des Zurechtschneidens des Deckblattes und der akkuraten Arbeit ungleich bedeutsamere Aufgabe zu, das Deckblatt um den Wickel zu legen und den Kopf der Zigarre zu formen, welchem Zwecke heizbare Formapparate („Tüllmaschinen“) dienen. Neuerdings werden auch Zigarren mittels maschineller Einrichtungen hergestellt.

Zigarettenfabrikation. Auf diesem Gebiete herrscht ausschließlich die Maschine. Zigaretten ohne Mundstück lassen sich in einer Operation anfertigen, bei solchen mit Mundstück treten 2 Maschinen in Tätigkeit. Bei diesen sehr sinnreich konstruierten Maschinen bewegt sich das Zigarettenpapierband unter Stempeln, die Firma und Marke aufdrucken, Golddruckwalzen und Bürsten hindurch, wird dann zwischen Klammern, die das Papierband seitlich fassen, zu einer Röhre geformt, die mittels Zahnrädchen zusammengenutet und durch ein Messer in Stücke von der erforderlichen Länge zerschnitten wird. Hülsen mit Mundstücken werden von Maschinen angefertigt, die auch mit Spulen für die Kartonstreifen versehen sind. Bei den Maschinen, die Zigaretten ohne Mundstück in einer Operation anfertigen, wird auf den Papierstreifen vor seiner Einführung in die Klammern (s. o.), die ihn zur Röhre formen, ein mittels walzenartig wirkender Räder durch einen langen Zylinder gepreßter Tabakstrang geführt, um den dann das zur Röhre sich formende Papier sich legt. Eine solche Maschine vermag stündlich 20 000 Zigaretten anzufertigen. Die Stopfmaschinen zur Füllung der mit Mundstück versehenen fertigen Hülsen bestehen aus den Zuführungstrichtern für Hülsen und Tabak und aus der Stopfvorrichtung, mittels deren die Hülse über ein den Tabak aufnehmendes Röhrchen gestreift wird. Durch einen Stift wird der Tabak in die Hülse gedrückt, eine Schere

schneidet den überstehenden Tabak ab, und ein Transportband nimmt die fertige Zigarette mit. Erwähnt sei schließlich noch die Zigarettenausschuß-Aufreißmaschine, mittels deren der Tabak aus nicht versandfähigen Zigaretten wieder entfernt wird. Bei dieser Maschine, der auch „endlose" Zigarettenstränge zugeführt werden können, durchschneiden Messer nur das Papier, nicht den Tabak; es findet ferner eine Scheidung zwischen Papier, Tabak und Tabakstaub sowie eine Zerreibung vorhandener Tabakklümpchen statt.

Die Maschinen und Verfahren der Zigarettenfabrikation sind in neuerer Zeit noch wesentlich vervollkommnet worden; hier sei nur erwähnt, daß man auf die Beschaffenheit des Tabaks, zumal hinsichtlich seines Feuchtigkeitsgehaltes, größeren Wert als früher legt; auch eine Saucierung des Zigarettentabaks ist vielfach in Gebrauch.

Pfeifen- (Rauch- oder Schneidetabak-) Fabrikation. Man unterscheidet hier als vorbereitende Arbeiten das Sortieren der Blätter, das Anfeuchten und Auflockern der Tabakbüschel, das Entrippen des Tabaks, das Plätten der Rippen, das Saucieren (Beizen), d. h. das Imprägnieren des Tabaks mit Tabakextrakt (Tabaklauge), endlich ev. das Färben bzw. Schwefeln, um dem Tabak eine sattgelbe Farbe zu verleihen. Die eigentliche Herstellung des Pfeifentabaks gliedert sich in die Arbeiten des Schneidens, des Röstens, des Verkühlens und Siebens des Tabaks. Die Herstellung von gesponnenem Tabak (Tabakrollen) und Karotten (gepreßten Tabakrollen), die auch in der Schnupf- und Kautabakfabrikation Verwendung finden, wird nur noch in geringem Umfange betrieben. Für alle diese Zwecke sind maschinelle Vorrichtungen, wie Anfeuchtungs- und Auflockerungsapparate, Rippenwalzwerke, Auslaugevorrichtungen, Schneidemaschinen, drehbare Rösttrommeln mit Feuer- und Dampfheizung, Verkühlungs- und Siebungsmaschinen u. s. w. in Gebrauch.

Schnupftabakfabrikation. Auch hier unterscheidet man die vorbereitenden Arbeiten des Sortierens, Saucierens (Beizens) und Karottierens (Herstellung der durch Pressung des saucierten Tabaks erzeugten Karotten, Endouillen, Skolten oder Puppen) von der eigentlichen Fabrikation, die in einer Zermahlung des Tabaks, einer Zerlegung des Mehles in verschiedene Feinheitsgrade durch Siebapparate und in einer nochmaligen Saucierung (Beizung) des Fabrikats besteht.

Kautabakfabrikation. Kautabak kommt in dreierlei Gestalt in den Handel, entweder in stark gepreßten Tafeln (amerikanische Art), in gesponnenen Röllchen (skandinavische Art) oder in geschnittener und gekräuselter Form (deutsche Art). Als Rohmaterial dient fast ausschließlich der nicotin- und harzreiche Kentucky- und Virginiatabak, der einer ausgiebigen Imprägnierung (Saucierung) mit Tabakextrakt und aromatischen Stoffen unterworfen und dann entweder gepreßt, versponnen oder geschnitten und durch (Erwärmung) gekräuselt wird.

Tabakextraktfabrikation. Man hat hier zu unterscheiden den zur Imprägnierung von Tabakfabrikaten dienenden Tabakextrakt von der zur Vertilgung von Ungeziefer verwendeten „Tabaklauge". Andererseits ist zu unterscheiden zwischen dem Auslaugungsverfahren, dessen Zweck die Verbesserung, d. h. teilweise Entnicotinisierung nicotinreicher Tabake ist, und der Herstellung des Tabakextrakts als eigentlichem Fabrikationszweig. Im letzteren Falle unterwirft man die Tabakabfälle einer systematischen Auslaugung nach dem Gegenstromprinzip, führt die angereicherte Tabaklauge in Absitzbehälter über und dampft sie nach Abscheidung der festen Stoffe unter vermindertem Luftdruck ein.

Nach *Chem. Apparatur* **14**, 116 [1927] läßt man die Lauge aus den Diffuseuren (5° *Bé*) ausfrieren, trennt die Eisschollen durch Zentrifugieren ab und dampft dann die 19° *Bé* starke Lauge in Vakuumverdampfern auf 39° ein. Eisschollen und Brüdendämpfe dienen zur Extraktion von frischen Tabakblättern.

Betreffs der Verwendung des Tabakextraktes zur Schädlingsbekämpfung vgl. Bd. **IX**, 146. Erwähnt sei, daß mit Tabakextrakt hie und da auch Roh- und Reinnicotin bzw. Nicotinsulfat bezeichnet wird, deren Herstellung S. 754 angegeben ist.

„Verbesserung" des Tabaks. Den Bestrebungen, durch chemische Eingriffe (Behandlung mit verdünnten Lösungen) oder auf physikalischem Wege (Einwirkung von gespanntem Wasserdampf u. s. w.; s. auch *Ö. P.* 110 885 [1927] der GEN.-DIR. der ÖSTERR. TABAKREGIE, Erhitzen auf über 150° und Behandeln mit Luft oder trockenem Wasserdampf, ferner die ähnlichen *D. R. P.* 178 962, 197 159) dem Tabak eine bessere Beschaffenheit zu verleihen, ist bisher kein nennenswerter Erfolg beschieden gewesen, abgesehen von der seit langer Zeit üblichen Auslaugung gewisser harz- und nicotinreicher Tabaksorten und der Aromatisierung von Zigaretten-, Pfeifen-, Kau- und Schnupftabak durch Saucierung (vgl. oben). Dagegen haben einige der zahlreichen, zur Entnicotinisierung des Tabaks vorgeschlagene Verfahren — es handelt sich meistens um die Entziehung des Nicotins mittels flüchtiger Lösungsmittel oder wässeriger Flüssigkeiten — zu befriedigendem Ergebnis geführt. Die hierfür brauchbaren Verfahren werden geheimgehalten, eine Zusammenstellung der vorgeschlagenen Verfahren findet sich im Handbuch der Tabakkunde von R. KISSLING, Berlin 1925, S. 324. Vgl. auch RUNDSHAGEN, *Chem.-Ztg.* **53**, 717 [1929], der eine Umwandlung des Nicotins in Nitrate durch Bakterien bei geeigneter Lagerung des Tabaks empfiehlt. Übrigens sei erwähnt, daß es P. KÖNIG gelungen ist, durch geeignete Düngungs- und Zuchtverfahren einerseits fast nicotinfreien, andererseits sehr nicotinreichen Tabak zu züchten. Von anderer Seite wird mitgeteilt, daß man bereits Tabakpflanzen mit einem Nicotingehalt von 13% geerntet habe.

Tabakgenuß. Die Frage nach dem Verhältnis zwischen nützlicher und schädlicher Wirkung des Tabakgenusses auf den menschlichen Organismus ist noch immer Gegenstand lebhaften Meinungsstreites. Der in erster Linie physiologisch wirksame Bestandteil des Tabaks ist das Nicotin, dessen anregende und bei zu hoher Dosierung, d. h. zu reichlichem Tabakgenuß, giftige Wirkung auf das Nervensystem erwiesen ist. Was im besonderen den Rauchgenuß betrifft, so hat man als giftig wirkende Bestandteile des Tabakrauches aufgefunden außer dem Nicotin ein Brenzöl unbekannter Zusammensetzung, Pyridinbasen, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und neuerdings Methanol. Die letztgenannten fünf Stoffe sind in zu geringer Menge im Tabakrauch enthalten, um bei der Art des Rauchgenusses eine nennenswerte Giftwirkung entfalten zu können. Die Frage, welche Bedeutung in dieser Hinsicht dem Brenzöl zukomme, ist noch unbeantwortet. Beim Verrauchen einer Zigarre findet innerhalb dieser eine Destillation und teilweise Kondensation des Nicotins statt, so daß das nicht verrauchte Zigarrenende relativ umso nicotinreicher wird, je kürzer es ist. Von ausschlaggebendem Einfluß auf den Duft des Tabakrauches sind die Verbrennungsprodukte der Tabakharze.

Um die schädliche Wirkung des Tabakrauches zu paralysieren, versieht man die Zigarre, das Zigarettenmundstück oder die Pfeife mit einer nicotinbindende Stoffe enthaltenden Filtereinlage, die der angesogene Tabakrauch durchstreichen muß. Meist wird Watte benutzt, die mit 50% $FeCl_3$ (*D.R.P.* 145 727) oder Tannin (*D.R.P.* 124 523) getränkt ist. Auch molybdänsaure oder phosphorwolframsaure Salze (*D.R.P.* 105 197, 123 208) sind vorgeschlagen. Bisher sind mittels derartiger Verfahren befriedigende Erfolge in keinem Falle erzielt worden. Neuerdings haben J. TRAUBE und K. SKUMBRUDIS (*Ztschr. angew. Chem.* **44**, 881 [1931], *D. R. P.* 518 903) hierfür Silicagel vorgeschlagen.

Wirtschaftliches. Von den 5 Erdteilen hat pro Jahr in Million. *kg* erzeugt:

Durchschnitt	Amerika	Asien ohne Türkei	Afrika	Australien	Europa einschließlich asiatischer Türkei
1909 bis 1913	600	485	43	1,6	310
1923 „ 1926	800	760	78	0,6	433

Die jährliche Gesamterzeugung an Tabak ist von 1440 im Durchschnitt der Jahre 1909 bis 1913 auf 2080 Million. *kg* im Durchschnitt der Jahre 1923 bis 1926 gestiegen.

Von den wichtigeren Tabakländern erzeugten im Durchschnitt der Jahre 1923 bis 1926: Nordamerika 630, Britisch-Ostindien 340, Kuba 24, Brasilien 63, Holländisch-Ostindien 80, China 190, Japan 64, Philippinen 41, Griechenland 52, Türkei und Bulgarien 92, Rußland 131, Italien 40, Frankreich 31, Deutschland 17, Algier und übrige französische Besitzungen 65 Million. *kg* jährlich.

Von Interesse ist auch die gewaltige Entwicklung der Tabakerzeugung auf Sumatra und Java sowie in Brasilien im Verlaufe der letzten sieben bzw. sechs Jahrzehnte. Es sind geerntet auf Sumatra und Java (in 1000 Packen zu 78 *kg*) im Jahre 1870: 133, 1900: 462, 1910: 692, 1920: 1025, 1926: 1260. In Brasilien im Jahre 1860: 71, 1880: 186, 1890: 234, 1910: 532, 1926: 809. Übrigens sind die Schwankungen der Ernteerträge in den einzelnen Jahren sehr erheblich, u. zw. ist dies in erster Linie auf den Einfluß der Witterung zurückzuführen.

Eine rückläufige Bewegung hat dagegen der deutsche Tabakbau genommen. Die Zahl der Tabakpflanzer betrug im Erntejahr 1871/72 179 000, 1881/82 247 000, 1891/92 163 000, 1910/11 86 000, 1925 nur noch 43 150 und sank im Jahre 1926 sogar auf 34 400. Die Anbaufläche betrug 1881/82 27 000, 1910/11 17 000 *ha*. Der Ernteertrag betrug 1881/82 61 000, 1891/92 35 000, 1910/11 29 000 *t*. Die Kriegsverhältnisse haben eine Zunahme herbeigeführt, an deren Stelle aber nach dem Kriege eine rasche Abnahme trat: die Anbaufläche betrug 1925 8000, 1926 6600 *ha*, stieg dann im Jahre 1928 wieder auf fast 10 000 *ha*. Der Ernteertrag betrug in den vorgenannten Jahren 1925, 1926 und 1928 19 000, 14 400 und 23 000 *t*. Es sei übrigens bemerkt, daß im Jahre 1926 von 34 400 Tabakpflanzern 33 500, im Jahre 1927 von 45 400 Tabakpflanzern 43 600 weniger als 1 *ha* mit Tabak bebaut haben.

In bezug auf den Umfang der Tabakindustrie ist Deutschland allen anderen Ländern, selbst Nordamerika, überlegen. Die Zahl der industriellen Tabakarbeiter betrug vor dem Weltkriege in Deutschland 136 000, in Nordamerika 126 000, in Frankreich 18 000, in England 13 000. Im Jahre 1929 waren in Deutschland 140 000 Personen in der Tabakindustrie beschäftigt; dank der neuerlichen hohen Belastung dieser Industrie hat eine wesentliche Verringerung der Zahl der Betriebe und besonders der Arbeiter stattgefunden.

In wie verschiedener Weise die verschiedenen Staaten das Tabakbedürfnis ihrer Angehörigen belastet haben, darüber gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß. Die aus dem Tabakverbrauch erzielten Staatseinkünfte betrugen pro Kopf der Bevölkerung in:

Staat	Jahr	Reichsmark	Jahr	Reichsmark	Staat	Jahr	Reichsmark	Jahr	Reichsmark
Deutschland . . .	1913	2,77	1928	15,02	Jugoslawien . . .	1926	7,98	1928	11,02
Frankreich	1913	8,93	1928	12,96	Schweden	1924	12,34	1928	12,60
England	1913	8,–	1928	25,92	Norwegen	1924	6,57	1928	9,59
Holland	1924	3,85	1928	5,26	Dänemark	1924	7,65	1928	12,43
Österreich	1925	14,89	1928	17,89	Türkei	1925	2,06	1928	3,53
Italien	1913	6,11	1928	14,34	Japan	1925	4,37	1927	5,64
Spanien	1924	6,62	1928	8,84	Belgien	1924	2,73	1928	3,15
Ungarn			1928	7,34	Schweiz	1913	0,66	1928	4,34
Polen	1924	3,94	1928	5,98	Vereinigte Staaten	1913	3,30	1928	13,82
Tschechoslowakei .	1924	10,65	1928	12,48					

Der prozentische Anteil der nachstehenden Tabakfabrikate am Gesamtverbrauch an Tabak betrug in den Staaten:

Staat	Jahr	Zigaretten	Zigarren	Pfeifentabak	Staat	Jahr	Zigaretten	Zigarren	Pfeifentabak
Österreich	1929	43,38	8,21	29,46	Holland	1927	13,32	35,92	50,75
Frankreich	1928	25,09	2,88	64,44	Dänemark	1927	24,52	32 41	30,20
Schweden	1928	14,48	8,07	12,30	England	1924	58,18	1,58	39,86
Italien	1929	43,65	19,75	22,78	Norwegen	1928	18,32	2,13	33,73
Spanien	1928	23,91	7,08	69,01	Ver. Staaten . . .	1927	35,76	19,45	31,18
Polen	1927	27,67	2,26	67,62	Ungarn	1928	19,64	4,68	75,68
Deutschland . . .	1929	30,01	37,13	29,84					

Der Verbrauch an Tabakfabrikaten betrug im Jahre 1928 auf den Kopf der Bevölkerung in:

Staat	Zigarren Stk.	Zigaretten Stk.	Pfeifentabak *kg*	Staat	Zigarren Stk.	Zigaretten Stk.	Pfeifentabak *kg*
Österreich	31	719	0,570	Deutschland	103	497	0,585
Tschechoslowakei . .	26	850	0,614	Holland	167	368	1,551
Ungarn	22	272	1,051	Belgien	70	693	1,603
Jugoslawien	3	313	0,527	Dänemark	121	447	0,658
Polen	2	338	0,457	Norwegen	7	183	0,372
Italien	28	344	0,166	England	4	811	0,560
Frankreich	13	281	0,832	Schweiz	124	301	–
Spanien	19	294	0,808	Griechenland	–	686	–
Schweden	33	254	0,176	Bulgarien	–	912	–
Japan	27	518	0,389	Vereinigte Staaten .	61	950	0,875

Literatur: K. BÖNING, Krankheiten des Tabaks. Freising-München 1928. – P. DARMSTÄDTER, Die geographische Verbreitung und die Produktion des Tabakbaues. Halle a. d. S. 1896, Inaugural-Dissertation. – A. FLÜGLER, Tabakindustrie und Tabaksteuer. Jena 1931. – CHR. GROTEWOLD, Die Tabakindustrie. Stuttgart 1907. – V. BABO und PHIL. HOFFMANN, Der Tabak und sein Anbau. Berlin 1911. – PH. HOFFMANN, Der Anbau von Rauchtabak in Deutschland. Berlin 1918. – R. KISSLING, Handbuch der Tabakkunde, des Tabakbaues und der Tabakfabrikation. Berlin 1925. – C. J. KONING, Der Tabak. Leipzig 1912. – G. LEWINSTEIN, Die deutsche Tabakindustrie. Berlin 1897. – J. NESSLER, Der Tabak, seine Bestandteile und seine Behandlung. Mannheim 1867. – K. PREISSECKER, Der Tabakbau und Ausbildung des Tabaks zum industriellen Rohstoff. Wien 1914. – R. STEPPES, Der deutsche Tabakbau. Stuttgart 1921. – L. V. WAGNER, Tabakkultur, Tabak- und Zigarrenfabrikation. 5. Aufl., Weimar 1888. – J. WOLF, Der Tabak und die Tabakfabrikation. Leipzig 1922. – P. ZIMMERMANN, Tabakforschung in aller Welt. Dresden 1926. *R. Kissling.*

Tachalgan (LABOFORMA, Charlottenburg). Kombinationspräparat aus Coffein, Antipyrin, Salicylsäure und Hexamethylentetramin. Anwendung als Antipyreticum und Analgeticum. Tabletten und Ampullen. *Dohrn.*

Takadiastase (PARKE, DAVIS & CO; INTERNATIONAL TAKAMINE FERMENT CO; *Merck*; F. WITTE) ist ein Enzympräparat, das die Enzyme des Schimmelpilzes Aspergillus Oryzae, vornehmlich Diastasen und Proteasen, enthält. Daneben kommen in dem Produkt, je nach den Nährsubstraten, mehr oder minder große Mengen anderer Enzyme vor. Das Handelsprodukt ist ein gelblichweißes, hygroskopisches, geschmackloses Pulver.

Der Aspergillus Oryzae wird bei 25–40° auf mit Dampf sterilisiertem Reis oder Weizenkleie gezüchtet (ev. in drehbaren Trommeln) und die Takadiastase aus dem hierbei entstehenden sog. Koji oder Taka-Koji (Taka-hoch) nach 48^{h} durch Extraktion mit Wasser und Fällen mit Alkohol, Lösen in Wasser, Fällen mit $CaCl_2$, nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol als trockenes Pulver erhalten. Koji wird in ähnlicher Weise seit alters her in Ostasien gewonnen und bei der Herstellung von Reisbranntwein und Reisbier (Saké) zur Verzuckerung von Reisstärke verwendet. (Diastase und Protease des Koji bzw. der Takadiastase werden in Ostasien bei Herstellung von Soja-Sauce, Bd. **IX**, 525, verwendet.) Die Herstellung und Anwendung von Takadiastase für andere technische Zwecke wurde in Amerika begonnen von JOKICHI TAKAMINE, der zahlreiche Patente (s. in der angeführten Literatur) erhielt.

Takadiastase kann für jene Zwecke verwendet werden, bei denen Diastase und (oder) Proteasen benötigt werden (vgl. Bd. **V**, 168). In England und Amerika soll Takadiastase bei mangelhafter Speichelsekretion, da sie auch im sauren Magensaft noch die Stärke verdauen kann, ausgedehnte pharmazeutische Verwendung finden.

Literatur: C. OPPENHEIMER, Die Fermente. Leipzig 1925. – A. HESSE, Fermente in der Textilindustrie in C. OPPENHEIMER, Technologie der Fermente. Leipzig 1929. – LAFAR, Handbuch der technischen Mykologie. 2. Aufl., Jena 1905–1911. – H. C. GORE, H. G. TURLEY, L. WALLERSTEIN und J. TAKAMINE jr., Starch-converting enzymes used in the textile industries, in R. P. WALTON, A comprehensive survey of starch chemistry. New-York 1928. *A. Hesse* (*L. Krall*†).

Talg s. Bd. **V**, 249 ff.

Talk s. Bd. **VII**, 435, und Bd. **IX**, 518 (Magnesiumsilicate).

Talmigold ist die Bezeichnung für vergoldete Tombakgegenstände (85 bis 90% *Cu*, 15–10% *Zn*). Es wird zu Schmucksachen, Beschlägen u. s. w. verwendet. *E. H. Schulz.*

Tampospuman (LUITPOLD-WERK, München) enthält Cotarninchlorhydrat, Ferripyrin, Chininsulfat, Antipyrin, Suprarenin nebst Weinsäure und Bicarbonat in Stäbchen als blutstillendes Mittel bei genitalen Blutungen.

Tampovagan (A. G. FÜR MEDICINISCHE PRODUKTE, Berlin) sind Glycerin-Gelatine-Vaginalkugeln oder -stäbchen, teils mit Ichthyol, Jodkalium, teils mit Silbernitrat u. s. w. *Dohrn.*

Tamtam ist außer als Bezeichnung für die Musik- oder Signalinstrumente in Beckenform auch gebräuchlich als Benennung für die Legierungen, aus denen diese Gegenstände hergestellt werden. Es sind normalerweise Zinn-Kupfer-Legierungen mit 74–78% *Cu*, die häufig noch kleine Mengen anderer Metalle, wie *Pb*, *Ni* oder *Ag*, enthalten. Zur Herstellung der Klangwerkzeuge werden die Gußblöcke bei einer bestimmten Temperatur (ganz dunkle Rotglut) zu Platten ausgehämmert (s. auch Gongong, Bd. **VI**, 59). *E. H. Schulz.*

Tanesco (*Geigy*) ist ein chromhaltiger synthetischer Gerbstoff für Leder. *Ristenpart.*

Tannalbin (*Knoll*), Tannineiweiß. Darstellung nach *D. R. P.* 88029 durch Fällen einer wässerigen Eiweißlösung mit 10% iger Tanninlösung und Erhitzen des Niederschlages bei 110–120°; oder an Stelle des Erhitzens nach *D. R. P.* 90215 Behandlung des Niederschlages mit Alkohol oder Säure; nach *D. R. P.* 312602, indem man Molkeneiweiß nach eventueller Vorbehandlung mit Natronlauge und Tanninlösung fällt. Bräunliches, geruch- und geschmackloses Pulver mit etwa 50% Gerbsäure, unlöslich in Wasser, leicht löslich in 1% iger Sodalösung. Anwendung als Darmadstringens. Tabletten zu 0,3 *g*.

Genaue Angaben über weitere technische Darstellungsmethoden s. SCHWYZER, Herstellung pharmazeutischer und chemischer Produkte. Berlin 1931. *Dohrn.*

Tannastrol GO (*Sandoz*) ist gleich Thioninblau GO (Bd. **IX**, 818); NSJ gleich Neumethylenblau N (Bd. **VIII**, 104), dessen Zinkchlorid-Doppelsalz NS ist. TOJ und TO sind ebenfalls Thiazinfarbstoffe.

Tannat SX pur (*Geigy*) ist reines Tannin für Baumwollbeize, Zeugdruck und Leder. *Ristenpart.*

Tannigen (*I. G., D. R. P.* 78879), Diacetyltannin, hellgraues, leichtes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Alkalien leicht lösliches, fast geschmack- und geruchloses Pulver, das im Darm verseift wird und als Darmadstringens wirkt. Tabletten zu 0,5 *g*.

Herstellung nach SCHWYZER, Herstellung pharmazeutischer und chemischer Produkte. Berlin 1931. 100 *g* Tannin, *D. A. B.*, werden mit 120 *g* Essigsäureanhydrid gemischt und langsam auf 90° während einer halben Stunde erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 30° gießt man die Masse in 2 *l* Wasser, filtriert das krümelige Rohprodukt ab, verreibt es mit Wasser zu einem feinen Brei, nutscht ab, wäscht neutral und trocknet bei 30°. *Dohrn.*

Tannin, Gallusgerbsäure, bildet ein amorphes, weißlichgelbes Pulver oder kleine Schuppen von herbem, zusammenziehendem Geschmack. 100 Tl. Wasser lösen bei Zimmertemperatur 253 Tl., in der Hitze 300 Tl. trockenes Tannin, 100 Tl. absoluter Alkohol 120 Tl. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Tannin ist das Acetin. Es st ferner in Essigester und Glycerin löslich, nicht nennenswert aber in absolutem Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Durch verdünnte Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und viele Salze, wie Natrium- und Kaliumchlorid Kaliumacetat u. s. w., wird es aus der wässerigen Lösung ausgefällt. Tannin ist optisch-aktiv, u. zw. findet man als maximale Drehung etwa $[\alpha]_D + 76{,}5^0$ ($c = 1{,}0852$) (L. F. ILJIN, *B.* **42**, 1731 [1909]). Doch hat man gelegentlich auch noch höhere Drehungswerte beobachtet, so $\alpha_D^{20,5} + 137{,}85$ (ILJIN, *B.* **47**, 985 [1914]). Tannin besitzt in wässeriger Lösung ein äußerst geringes elektrisches Leitvermögen.

Beim Erhitzen zersetzt sich Tannin unter Abspaltung von Pyrogallol. Alkalische Tanninlösungen färben sich an der Luft dunkel. In ammoniakalischer Lösung bildet sich unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs Ellagsäure (J. HERZIG und J. POLAK, *Monatsh. Chem.* **29**, 279 [1908]; P. SISLEY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 728 [1908]). Tannin reduziert Edelmetallösungen sowie alkalische Kupferlösung.

Über Hydrolyse des Tannins und Bildung von Gallussäure s. Bd. **V**, 468. Mit Formaldehyd gibt Tannin bei Gegenwart von Salzsäure unlösliche Kondensationsprodukte (M. NIERENSTEIN und T. A. WEBSTER, *B.* **41**, 81 [1908]).

Tannin ist durch einige charakteristische Farbreaktionen ausgezeichnet. Mit oxydfreier Eisenoxydulsalzlösung gibt es einen gallertartigen Niederschlag, der sich an der Luft schnell blau färbt, mit Eisenoxydsalzen einen blauschwarzen Niederschlag, in starker Verdünnung eine ebenso gefärbte Lösung. Mit Jodlösung gibt Tannin nach Zusatz schwachalkalischen Wassers eine intensive Rotviolettfärbung.

Eine wichtige Eigenschaft des Tannins ist sein Fällungsvermögen für ganze Gruppen chemischer Verbindungen. Es fällt Metallsalze, wie die des Bleies, Kupfers,

Quecksilbers, Antimons, Wismuts u. s. w. Es gibt mit zahlreichen organischen Basen, besonders auch Alkaloiden und Farbstoffen, unlösliche Niederschläge. Es fällt Eiweiß, Leim, Stärke und viele Glucoside aus ihren wässerigen Lösungen. Es wird von tierischer Haut, von Baumwolle u. s. w. seiner wässerigen Lösung entzogen. Alle Niederschläge sind amorph und im allgemeinen von inkonstanter Zusammensetzung. Es liegen keine chemisch einheitlichen Verbindungen, sondern Adsorptionsprodukte vor. Tannin besitzt zwar gerbende Eigenschaften (J. PAESSLER, *Chem.-Ztg.* **18**, 363 [1894]), es wird indessen zum Gerben nicht verwendet, und man versteht unter Tannin (Acidum tannicum der Pharmakopöe) ein Feintannin, welches hauptsächlich pharmazeutischen und färbereitechnischen Zwecken dient.

Verhalten im Organismus s. E. HARNACK, *Ztschr. physiol. Chem.* **24**, 115 [1898].

Konstitution. Tannin wurde lange Zeit für Digallussäure gehalten. Aber durch Arbeiten von E. FISCHER und K. FREUDENBERG (*B.* **45**, 915 [1912]) wurde mit größter Wahrscheinlichkeit dargetan, daß der wesentlichste Bestandteil eines sorgfältig gereinigten Tannins eine Pentadigalloylglucose, $C_3H_7O_6[C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO]_5$, ist, also kein eigentliches Glucosid, sondern eine Glucose, deren 5 Hydroxylgruppen mit Digallussäure verestert sind. Diese Formel erklärt die optische Aktivität des Produkts, die Hydrolyse zu Gallussäure und Glucose, sowie das quantitative Verhältnis, in welchem diese beiden Körper gebildet werden. Auch die analytischen Ergebnisse, das hohe Molekulargewicht, die geringe Leitfähigkeit, die geringe Acidität und der kolloidale Charakter des Tannins stehen mit der angegebenen Konstitutionsformel im Einklang (s. auch FISCHER und FREUDENBERG, *B.* **45**, 2709). Schließlich gelang es E. FISCHER und M. BERGMANN (*B.* **51**, 1760 [1918]), durch Kondensation der Chloride der Pentacetyl-m-digallussäure mit α- und β-Glucose und nachfolgende Abspaltung der Acetylgruppen Penta-(m-digalloyl)-α- bzw. -β-glucose synthetisch herzustellen, Verbindungen, welche, wenn auch nicht mit Tannin identisch, ihm doch in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr ähnlich sind (vgl. auch E. FISCHER und M. BERGMANN, *B.* **52**, 829 [1919]).

Rohmaterialien. Für die Tanninfabrikation kommen als Ausgangsmaterialien nur Gallen chinesischer, japanischer und kleinasiatischer Herkunft in Betracht. Es sind dies krankhafte, durch schmarotzende Insekten hervorgerufene Umbildungen der Blattzellen gewisser Baumarten. Die chinesischen Gallen werden auf Rhus javanica und Rhus semialata von der Blattlaus Aphis chinensis erzeugt. Die Gallen hängen in großen Mengen wie Nüsse an dem Laub dieser in China, Japan und im nördlichen Indien häufigen Bäume und werden besonders in den Provinzen Schansi und Kuantung gesammelt. Man unterscheidet mehrere Abarten. Die geschätztesten sind die Rundgallen oder Plumshaped Gallnuts, vollkommen glatte Gebilde von Farbe und Gestalt der Welschnüsse oder der Gestalt großer Pflaumen. Sie sind hohl, und ihre spröden etwa 1 *mm* dicken Schalen bergen einen ranzig riechenden, schwarzen, feuchten Staub, der aus dem Kot des Insekts bestehen soll. Der Tanningehalt, der, je nachdem die Gallen früher oder später gesammelt werden, schwankt, beträgt etwa 60%, jedoch findet man auch wesentlich höhere Tanningehalte. Die gewöhnlichen oder zackigen Chinagallen, usual oder ordinary Gallnuts, haben spitz verlaufende Höcker und einen durchschnittlichen Tanningehalt von 50—56%. Japangallen sind kleiner als die chinesischen Zackengallen; ihre Höcker sind weicher geformt. Eine Abart sind die Koreagallen, die aber einen störenden rötlichen Farbstoff enthalten. Neben den Vereinigten Staaten von Nordamerika ist Deutschland der bedeutendste Abnehmer von Chinagallen. Die kleinasiatischen oder türkischen Gallen entstehen durch den Stich und die Eiablage von Gallwespen auf Blättern und Fruchtbechern verschiedener levantinischer Eichenarten. Für die Tanninfabrikation werden hauptsächlich die Bussorahgallen verwendet, u. zw. die grünen und weißen, während sich die blauen und schwarzen wegen ihres Farbstoffgehalts nicht eignen, ferner die Aleppogallen und die Smyrnagallen. Die kleinasiatischen Gallen ergeben ein weniger einheitliches Tannin als die chinesischen, da sie außer Tannin und Gallussäure auch Ellagsäure enthalten. Die europäischen Galläpfel kommen wegen ihres geringen Tanningehalts für die fabrikmäßige Verarbeitung nicht in Frage. Dagegen stellen die Tanninfabriken meist Extrakte von Myrobalanen und Sumach her (Bd. **III**, 733; Bd. **V**, 670, 671, 680, 681), welche zu Gerbereizwecken Verwendung finden.

Technische Herstellung. Bei der Herstellung des Tannins handelt es sich in der Hauptsache um eine Extraktion des bereits fertig in den Gallen vorhandenen Tannins, Reinigung des Extraktes und Gewinnung eines Trockenproduktes daraus. Für die Extraktion müssen die Gallen in geeigneter Weise zerkleinert werden. Dies geschieht am zweckmäßigsten in einer Exzelsiormühle (Bd. **V**, 190, Abb. 47), in welcher das Material in kleine Stückchen von etwa 5 *mm* Durchmesser gebrochen wird. Der Inhalt der Gallen wie auch der durch die Zerkleinerung entstehende Staub wird durch einen Windseparator und ein feinmaschiges Sieb entfernt. Kistennägel und andere Eisenteile werden durch einen Elektromagneten zurückgehalten. Die wässerige, alkoholische oder alkoholisch-ätherische Extraktion erfolgt in 6—12 zu einer Batterie vereinigten Extrakteuren aus Kupfer, die kommunizieren und in welchen der jeweils stärkste Extrakt von unten auf das frische Gallenmaterial in den Extrakteur eintritt und von oben abgedrückt wird, so daß der Extrakt das Extraktionsgut 2mal passiert. Über das Wesen des Extraktionsvorgangs selbst s. Bd. **IV**, 796, über die in der Tanninfabrikation gebräuchlichen Extraktionssysteme E. KNAPE, *Chem.-Ztg.* **49**, 53 [1925] (s. auch Gerbextrakte, Bd. **V**, 666 ff., und W. TORWALD, *Chem.-Ztg.* **48**, 853, 874 [1924]).

Jede Fabrik hat ihre eigenen Arbeitsmethoden und stellt ihre besonderen Sorten her. Die im folgenden beschriebenen Arbeitsweisen sind deshalb nur Beispiele und nicht als Standardmethoden anzusehen.

Es ist vorteilhaft, für jedes Rohmaterial eine eigene Extraktionsbatterie zu verwenden und zur Vermeidung unangenehmer Verstopfungen die Extrakteure zuerst mit dem Lösungsmittel zu füllen und dann erst die Gallen einzutragen, nicht umgekehrt das Lösungsmittel auf die Gallen fließen zu lassen. Für die wässerige Extraktion läßt man am besten die Gallen 24^h in kleinen Trögen aufquellen und füllt sie erst dann in die Extrakteure ein. Damit sich die am Boden der Extrakteure befindlichen Schlitzsiebe nicht verstopfen, wird auf die Siebe ein Bett für das Extraktionsmaterial aus Holzwolle oder Rohr gelegt. Die Auslaugung verläuft in der gleichen Weise wie die sog. Diffusion in der Zuckerfabrikation. Das reine Wasser oder Lösungsmittel fließt über das am meisten ausgelaugte Material, die dünne Lösung reichert sich der Reihe nach in jedem nächsten Extrakteur mehr an, so daß die konzentrierteste Lauge über das frisch eingefüllte Material die Batterie verläßt. Ist das Material in einem Extrakteur erschöpft, so wird er entleert, mit frischem Extraktionsgut beschickt und als letzter in den Kreisprozeß wieder eingeschaltet. So macht jeder Extrakteur der Reihe nach sämtliche Stadien der Extraktion durch.

Bei der wässerigen Extraktion erhält man auf diese Weise eine Tanninlauge von $10—11^0$ *Bé*, die direkt auf Wassertannin verarbeitet werden kann. Die Tanninlauge wird entweder vor oder nach Konzentration durch vorsichtigen Zusatz von Blankit (Bd. **VI**, 216) gebleicht. Andere Fabriken ziehen es vor, die Tanninlauge mit Zink und Oxalsäure zu entfärben und gelöstes Zink durch Zusatz von Ferrocyankalium zu entfernen. Auch kann mit Natriumbisulfit oder wässeriger schwefliger Säure gebleicht werden. Die Tanninlauge wird einige Tage absitzen gelassen und nach Filtration durch ein dickes Flanellfilter im Vakuumapparat bis zur Sirupkonsistenz eingedickt. Die dickflüssige Tanninlösung wird dann auf Kupferblechen im Vakuumtrockenschrank getrocknet und das Trockentannin nach dem Erkalten von den Kupferblechen abgekratzt und gesiebt oder auf Kollergängen gepulvert.

Reine Tanninsorten werden nur selten gehandelt. Namentlich die Wassertannine werden mit Dextrin und Glucose verschnitten. Die verschiedenen Marken enthalten 10—80% dieser Surrogate. Sie werden den eingedampften Laugen in Lösung zugesetzt. Das zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser muß absolut eisenfrei sein. Dies gilt auch für das Extraktionswasser selbst.

Bei längerem Lagern zersetzen sich die Tanninlaugen unter dem Einfluß verschiedener Pilze. Dies zu verhindern, setzt man Ameisensäure, Essigsäure oder schweflige Säure zu.

Zur Herstellung von Alkohol- und Alkohol-Äther-Tanninen kann man entweder die Gallen direkt mit verschiedenen Verdünnungen und Mischungen dieser Lösungsmittel extrahieren, oder man schüttelt wässerige Tanninlaugen mit Alkohol-Äther-Gemischen aus. Durch Abkühlung einer wässerigen Tanninlauge von 10° *Bé* auf −3° tritt Scheidung in eine obere helle und eine untere dunkle Schicht ein. Die dunkle Schicht wird auf Wassertannin verarbeitet. Die helle Schicht wird im Vakuum auf 32° *Bé* eingedampft und nach Abkühlung mit einer Mischung von 20 Tl. Alkohol und 80 Tl. Äther ausgeschüttelt. Als Schüttelapparat hat sich die Konstruktion BÖCKENHAGEN (Abb. 313) bewährt. Dieser Mischapparat enthält einen Glockenrührer mit Öffnungen *L* und *L'*. Der Äther wird durch die Öffnungen *L'* eingesaugt, bei *L* ausgeworfen und durchdringt in feinen Perlen die wässerige Tanninlösung, worauf sich das Spiel wiederholt. Die Ausschüttelung ergibt wiederum 2 Schichten. Aus der oberen erhält man durch Verdampfen und Ersatz des Lösungsmittels durch Wasser eine wässerige Lösung von 30° *Bé*, deren Trockenprodukt Tannin *D. A. B.* ist.

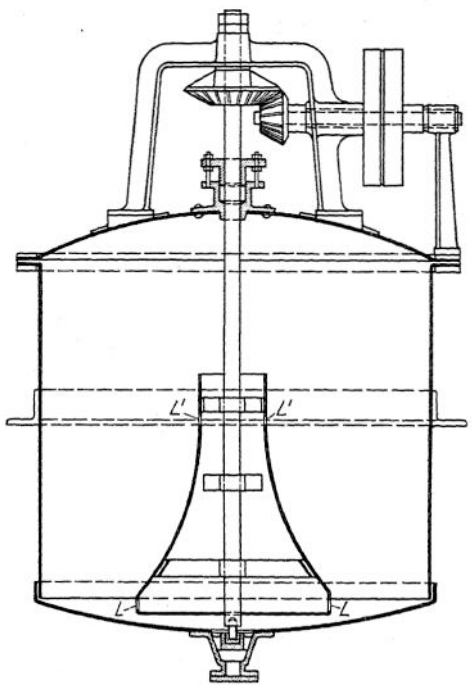


Abb. 313. Kupferner Mischapparat von W. BÖCKENHAGEN, NACHF. AUG. BOHSTADT & SOHN, Güstrow in Mecklenburg.

Bei der direkten Extraktion von Gallen mit verdünntem Alkohol oder Alkohol-Äther-Gemischen gehen naturgemäß die harzigen Bestandteile der Gallen ebenfalls in Lösung. Zu ihrer Entfernung werden die Extrakte zunächst mit Wasser verdünnt und die flüchtigen Lösungsmittel abgetrieben. Die letzten Spuren Alkohol lassen sich nur durch Anwendung von Vakuum entziehen. Die Entharzung erfolgt, indem man die Lauge im offenen Bottich erhitzt und dann rasch abkühlt, was man durch Zulaufenlassen von kaltem Wasser fördern kann. Das Harz sammelt sich dann an der Oberfläche und läßt sich abschöpfen. Nach mehrtägigem Stehenlassen und Filtration durch ein Flanellfilter erhält man blanke Tanninlaugen, die im Vakuum konzentriert werden. Alle Tanninlösungen haben beim Eindampfen die Neigung, stark zu schäumen und überzukochen. Dies zu verhindern, bezweckt die Schaumplatte von NEUBÄCKER, Danzig (Abb. 314), deren Einbau in die Eindampfapparate sich außerordentlich bewährt hat.

Die Schaumplatte besteht der Hauptsache nach aus einem in den Dampfraum eingebauten Zwischenboden *TT* mit einer Anzahl federbelasteter Schleuderventile *GGG* und einem zentralen Rücklaufrohr *R*. Sobald die Verdampfung und damit die Schaumentwicklung einsetzt, öffnen sich die Schleuderventile *G* durch Heben der Deckel *K*, die Schaumbläschen treten hindurch, expandieren um die Federspannung und platzen, die Dämpfe entweichen trocken nach oben, die abgeschleuderten Flüssigkeitsteile fließen durch das Rücklaufrohr *R* wieder zurück.

Zur Herstellung von Schaumtannin levissimum, Biscuitschaum, kann man wässerige, blanke Tanninlaugen von 11° *Bé* mit der gleichen bis anderthalbfachen Menge Äther ausschütteln. Dabei bildet sich eine schwere, helle, ätherische Schicht, welche langsam zu Boden sinkt, während eine sehr unreine wässerige Tanninlösung, sog. Rest- oder Mutterlaugentannin, obenauf schwimmt. Die ätherische Lösung läßt man mindestens 8 Tage in hohen, schmalen, mit Standglas versehenen Blech-

zylindern stehen und zieht den hellgelben, vollkommen blanken Sirup durch seitliche Zapfstellen ab. In einer liegenden, mit Rührwerk versehenen Blase destilliert man ungefähr die Hälfte des Äthers ab. Man treibt das Abdestillieren des Äthers so weit, bis eine Probe des Sirups beim Aufstreichen auf ein Zinkblech nicht mehr breit läuft. Mittels eines Pinsels oder Streichapparates wird der Sirup alsdann auf Zinkbleche gestrichen und in einem geheizten Raum langsam an der Luft getrocknet. Das eingetrocknete Tannin soll das Aussehen eines durchsichtigen, keinesfalls opaken Lackanstrichs haben, andernfalls wird kein einwandfreies Levissimum erhalten. Die getrockneten Zinkbleche werden in einen mit Deckel verschließbaren flachen Kasten gebracht, dessen Boden aus einer dampfgeheizten Platte besteht. Hier wird das Tannin kurz gebacken, und man erhält es durch ruckweises 3—4maliges Darüberleiten von direktem Dampf in leichter, heller, aufgeblähter Form als Schaumtannin, welches abgekratzt und durch ein grobes Sieb gedrückt wird. Bei der beschriebenen Arbeitsweise geht fast der ganze Äther verloren. Die Apparatkonstruktionen, die die Ätherverluste verhindern sollen, ergeben indessen kein ebenso schönes Schaumtannin (s. *D. R. P.* 281 419 der NITRITFABRIK A. G., ferner *D. R. P.* 249 134).

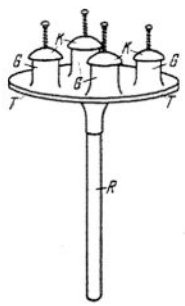


Abb. 314. Schaumplatte für Vakuumverdampfer von P. NEUBÄCKER, Apparatebauanstalt, Danzig.

Schuppentannin wird durch Eintrocknen wässeriger Tanninlaugen von 18 bis 24° *Bé*, je nach dem Ausgangsmaterial, auf rotierenden Trommeln, welche innen mit Dampf beheizt sind, gewonnen. Die beste Konstruktion solcher Trommeln ist der Dünnschichttrockner von P. NEUBÄCKER, Danzig (Bd. V, 123; Abb. 28). Das getrocknete Tannin wird ununterbrochen mit Bronzeschabern abgeschabt. Die Leistung einer solchen Trommel ist abhängig von dem Ausgangsmaterial und von der Viscosität der Lauge und schwankt zwischen 140—200 *kg* Trockenprodukt in 8^{h} (s. auch *D. R. P.* 249 134 von P. NEUBÄCKER).

Zur Herstellung von Nadeltannin füllt man einen mit Heizmantel ausgestatteten Topf, dessen Boden siebartig durchlöchert ist, mit einer wässerigen heißen Tanninlösung von 28 bis 30° *Bé* und läßt die Lösung durch die Löcher von 2,5 *mm* Durchmesser auslaufen. Die entstehenden Tanninfäden fallen in einem etwa 15 *m* hohen Turme herab, werden durch entgegenströmende Heißluft getrocknet und dann zu Nadeln zerkleinert.

Trockengehalt der Laugen von Gallen, Myrobalanen und Sumach:

24° *Bé*	42,8% Tannin	28° *Bé*	50,0% Tannin
25° „	44,6% „	29° „	51,8% „
26° „	46,4% „	30° „	53,6% „
27° „	48,2% „		

Über andere Herstellungsarten der verschiedenen Tanninsorten s. E. SCHMIDT, *Arch. Pharmaz.* [2] **133/134**, 213ff. [1868]; E. KNAPE, *Chem.-Ztg.* **45**, 239 [1921]; F. CHEMNITIUS, Zur Technik der Tanninfabrikation. *Journ. prakt. Chem.* **1927**, 83ff. sowie J. SCHWYZER (s. Literatur).

Für wissenschaftliche Zwecke kann man das Tannin nach verschiedenen Verfahren weiter reinigen, insbesondere durch Behandlung mit Aceton (O. ROSENHEIM und P. SCHIDROWITZ, *Journ. Soc. chem. Ind.* **77**, 882; vgl. E. FISCHER und K. FREUDENBERG, *B.* **45**, 919 [1912]), durch Fällung aus amylalkoholisch-ätherischer Lösung mit Petroläther (P. WALDEN, *B.* **31**, 3167 [1898]; vgl. H. THOMS, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **15**, 303 [1905]; L. F. ILJIN, *B.* **42**, 1731 [1909]), durch Lösen in einem Gemisch von Essigester und Äther und Fällen mit Chloroform u. s. w. (s. ILJIN).

Analytisches. Der Nachweis des Tannins wird durch sein Verhalten gegen Eisenoxydul- und -oxydsalze geführt, wobei zu bemerken ist, daß Schwefelsäure die Färbung durch die Oxydsalze verhindert, ferner durch die Fällung von Metallen, Eiweiß, Leim, Alkaloiden u. s. w., durch die Hautpulverreaktion, die Reduktion von Edelmetallsalzen und FEHLINGscher Lösung.

Prüfung auf Reinheit. Das therapeutischen Zwecken dienende Tannin soll beim Verbrennen von 4 *g* höchstens 5 *mg* Asche geben, die, in 2 *cm*^{3} Essigsäure und 8 *cm*^{3} Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff nur schwache Opalescenz (Schwefelzink) erzeugen dürfen. Mischt man 10 *cm*^{3} Tanninlösung (10+50) mit 10 *cm*^{3} 90%igem Alkohol, so muß die Mischung klar bleiben, desgleichen bei weiterem Zusatz von 5 *cm*^{3} Äther (Zucker, Dextrin, Extraktivstoffe!). 1 *g* Tannin, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, soll mindestens 0,88 *g* hinterlassen, also höchstens 12% Wasser enthalten, Die Handelstannine haben zwischen 4,38 und 12,91% Wassergehalt (H. THOMS, *Chem. Ztrlbl.* **1906**,

I, 291) (Tannin kann, ohne sein pulveriges Aussehen einzubüßen, bis 20% Wasser aufnehmen). Gallussäure, welche spurenweise auch in den meisten Sorten vorkommt, erkennt man durch die Rotfärbung, welche Kaliumcyanidlösung erzeugt.

Quantitative Bestimmung. In den Gallen und Extrakten bestimmt man den Tanningehalt nach dem sog. Hautpulververfahren, das (Bd. **V**, 616, 682) bereits beschrieben wurde. Ein zweites, jetzt nur noch selten benutztes Verfahren ist die Titrierung nach LÖWENTHAL und v. SCHRÖDER, durch die man das Reduktionsvermögen einer gerbsäurehaltigen Flüssigkeit gegen Permanganat vor und nach der Behandlung mit Hautpulver feststellt. Als Vergleichsobjekt dient reinstes Tannin. Das Verfahren ist von PROCTER-HIRST modifiziert worden (s. auch *Chem.-Ztg* **47**, 165 [1923]). Annähernd und in praktisch befriedigender Weise kann man auch aus dem *spez. Gew.* einer Gerbstofflösung, die man aus dem Ausgangsstoff unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln hergestellt hat, mit Hilfe von Tabellen, die für jedes Material (Sumach, Myrobalanen, Gallen) ausgearbeitet sind, den Gerbstoffgehalt ersehen. Für die Zwecke der Färberei und Druckerei wird jetzt vielfach die WILHELMsche Methode benutzt, die auf der Fällung des Tannins mit einem basischen Farbstoff (Methylenblau) beruht. Tannin neben Gallussäure bestimmt man zweckmäßig nach dem Verfahren von W. P. DREAPER (*Journ. Soc. chem. Ind.* **12**, 412 [1893]; *Chem.-Ztg.* Rep. **28**, 270 [1904]), bei dem man das Tannin als Kupferverbindung ausfällt.

Eine ausführliche Beschreibung sämtlicher Methoden findet man in *Lunge-Berl* **3**, 1140. Auf die Ausführung der Verfahren kann hier nicht näher eingegangen werden. Sie erfordert äußerste Sorgfalt und peinlichste Beobachtung zahlreicher vereinbarter Maßnahmen.

Verwendung. Weitaus das meiste Tannin wird zur Befestigung basischer Farbstoffe auf der Faser benutzt, u. zw. sowohl in der Färberei (Bd. **V**, 3ff.) wie in der Druckerei (Bd. **III**, 747ff.), in der Papierfärberei (Bd. **V**, 72), ferner zur Metallfärbung (Bd. **VII**, 495). Gleichzeitig mit dem Farbstofftannat kann man auch Metallacke, z. B. des Antimons, auf der Faser niederschlagen (s. auch *Chem.-Ztg.* **55**, 694 [1931]). (Für Farbstofftannate ist Resorcin ein vorzügliches Lösungsmittel, s. N. WOSNESSENSKY, *D. R. P.* 308815.) Tannin dient ferner zur Tintenfabrikation und zur Erzeugung von Gallussäure (Bd. **II**, 209; **V**, 467).

Die Leimfällung benutzt man zur Erzeugung von Leimformen, für galvanoplastische Zwecke, zum Festmachen von Papiergewebe (unter Zusatz von Wasserglas), zur Imprägnierung von Geweben (unter Zusatz von Aluminiumacetat und -formiat) (Bd. **VI**, 226).

Bedeutend ist die Verwendung des Tannins in der Therapie, wo es als Adstringens und Stypticum dient; es wird gleich all seinen Derivaten als Gallussäure vom Organismus ausgeschieden. Es ist also ausgeschlossen, durch interne Verabreichung eine adstringierende Wirkung außerhalb des Darmkanals zu erzielen. Tannin wirkt blutstillend, weil es das Eiweiß zum Gerinnen bringt, und gleichzeitig antiseptisch. Doch ist beim Gebrauch zu berücksichtigen, daß es in *konz.* Lösung Haut und Schleimhäute ätzt. Es dient ferner als Gegenmittel bei Vergiftungen durch Metallverbindungen und Alkaloide.

Außerordentlich groß ist die Zahl der medizinischen Präparate, in denen man Tannin mit anderen Verbindungen kombiniert hat, teils um seine ätzenden Eigenschaften abzuschwächen, teils um es in unlösliche Form zu bringen, wodurch es erst im Darmkanal zur Wirkung gelangt und sein unangenehmer Geschmack weniger hervortritt. Durch Verbindung mit Tannin gelingt es auch, andere Heilmittel (Alkaloide) in unlösliche (nicht bitter schmeckende) Präparate zu überführen oder kombinierte Heilwirkungen zu erzielen.

Erwähnt seien Optannin, Multannin, Tannalbin, Tannyl, Tannoform, Tannigen, Tannismut.

Literatur: K. FREUDENBERG, Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Berlin 1920. – G. GRASSER, Synthetische Gerbstoffe. 1920. – A. GANSWINDT, Die Gerb- und Farbextrakte. Wien und Leipzig 1916. – J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931.

A. Wirsing (Patek u. G. Cohn).

Tanninätzblau B und R (*Geigy*) sind lebhafte, ziemlich lichtechte basische Farbstoffe für den Tanninätzartikel.

Tanninfarbstoffe (*Geigy*) sind basische Acridinfarbstoffe für Leder, tannierte Baumwolle, Baumwolldruck und Halbseide. Im Handel sind: Tanninorange A und 5 G und Tanninphosphin G und R. *Ristenpart.*

Tannismut (*Heyden*), Wismutgallat. Darstellung nach *D. R. P.* 172933, indem in Soda gelöstes Tannin mit Wismutnitrat in saurer Lösung kalt gefällt wird. Man kann auch nach J. SCHWYZER Wismutnitratlösung mit Soda fällen und das Wismutcarbonat mit Tanninlösung verreiben. Leichtes, graues Pulver von schwach säuerlichem Geschmack, schwer löslich in Wasser. Etwa 20% Bi_2O_3. Darmadstringens in Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Tannoflavin T (*Sandoz*) ist gleich Rhodulingelb T (Bd. **VIII**, 729); TR ist ebenfalls ein Thiazolfarbstoff. *Ristenpart.*

Tannoform (*Merck*), Methylenditannin. Darstellung nach *D. R. P.* 88082, indem eine heiße, wässerige Lösung von alkohollöslichem Tannin mit Formaldehydlösung und Salzsäure behandelt wird. Vgl. auch J. SCHWYZER, Fabrikation pharmazeutischer Produkte. Berlin 1931. Leichtes, bräunliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Innerlich als Darmadstringens, sonst als Wundstreupulver, auch in Salbenform.

Tannyl (GEHE & CO., Dresden), Oxychlorcaseintannat. Darstellung nach *D. R. P.* 202791 und 204290, indem durch Behandlung von Caseinalkalilösungen mit Chlor gechlorte und gleichzeitig oxydierte Caseinabkömmlinge entstehen, die in alkalischer oder alkoholischer Lösung mit Gerbsäure behandelt werden. Leicht nach Hypochlorit riechendes, gelbliches Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. Anwendung bei Darmkatarrhen. Tabletten zu 0,3 *g*. *Dohrn.*

Tantal, *Ta*, Atomgewicht 181,80, Wertigkeit 5, gehört mit Niob und Vanadin in die 6. Gruppe des periodischen Systems. Das metallische Tantal ist glänzend, platingrau und so duktil, daß es sich zu feinstem Bleche auswalzen und zu Draht von 0,02 *mm* Durchmesser ausziehen läßt. *Schmelzp.* des reinen Tantals 3150°; *spez. Gew.* 16,6. Die spezifische Leitfähigkeit ist im Vergleiche zu Quecksilber 6,85. Zugfestigkeit im Draht von 1 *mm* Durchmesser 93 kg/mm^2. Die Härte des auf Rotglut erhitzten, etwas oxydhaltigen und unter dem Dampfhammer geschmiedeten Tantals gleicht derjenigen des sorgfältigst gehärteten Stahls; oxydhaltiges Tantal ist stets härter als reines, dafür aber auch weniger duktil als letzteres; mit der weiter fortschreitenden Reindarstellung läßt die Härte nach; dafür nimmt die Duktilität zu.

Gegen chemische Einflüsse ist Tantal außerordentlich widerstandsfähig; mit Ausnahme von Flußsäure wird es von den Säuren nicht angegriffen. Die *konz.* wässerige Natron- und Kalilauge greifen bei 100° merklich an. An der Luft erhitzt, beginnt das Metall schon bei wenigen 100° sich zu oxydieren. Es läuft zuerst gelb, dann blau und bei 600° grauschwarz an. Wird es noch höher erhitzt, so überzieht es sich mit einer weißen Schicht von Tantaloxyd und verbrennt allmählich. Fein verteiltes Tantal oder dünne Tantaldrähte verbrennen an der Luft unter glänzender Lichterscheinung. Das Verhalten von Tantal gegen Wasserstoff wurde von PIRANI untersucht (*Ztschr. Elektrochem.* **2**, 555 [1895]). Beim Erhitzen auf Rotglut absorbiert Tantal leicht Wasserstoff und hält ihn sehr fest; das mit Wasserstoff gesättigte Metall behält seine weiße metallglänzende Farbe, wird aber krystallinisch und spröde; aber auch bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasserstoff vom Tantal aufgenommen. Bei Temperaturen über 350° absorbiert es vorhandene Gase, auch Stickstoff, verliert seine Festigkeit und wird brüchig (CH. H. JONES, *Chem. metallurg. Engin.* **36**, 551). Mit Schwefel reagiert Tantal unter Feuererscheinung. Spuren von Kohlenstoff sowie von Bor und Silicium machen das Tantal härter, ohne seine Dehnbarkeit zu schädigen; bei mehr als 1% Kohlenstoffgehalt wird es spröde und läßt sich nicht mehr zu Draht ausziehen. Im allgemeinen verhält sich das Tantal wie ein edles Metall; es zeigt fast dieselben Reaktionen wie Niob, scheint aber träger als dieses zu reagieren. Mit Eisen verschmolzen, gibt Tantal einen harten Regulus. Mit Aluminium, Molybdän und Wolfram gibt es Legierungen in jedem Verhältnis. Mit Silber und Quecksilber konnten keine Legierungen erhalten werden (vgl. auch

HEINRICH und PETZOLD, Chemische Fabrik **1928**, 689, sowie *Engin-Mining Journ.* **123**, 888).

Geschichtliches. Im Jahre 1801 fand zuerst HATCHETT in einem aus Nordamerika stammenden Mineral des Britischen Museums das Oxyd eines neuen Metalls und nannte dieses Columbium. Ein Jahr später fand EKEBERG in 2 damals neuen Mineralien (aus Finnland und Schweden) ebenfalls ein neues Metalloxyd, das er Tantalum nannte. 1809 gelang es WOLLASTON, zu beweisen, daß Columbium und Tantalum identisch sind. Später bemühte sich eine Anzahl Chemiker und am erfolgreichsten H. ROSE (*Poggendorf Ann.* **63**, 317 [1844]; *Journ. prakt. Chem.* **74**, 63) um die Erforschung dieser beiden Oxyde; aber erst 1824 erhielt BERZELIUS zum ersten Male metallisches Tantal in Form eines schwarzen unschmelzbaren Pulvers, welches kaum 60% reines Metall enthielt. 1902 gelang es MOISSAN, Tantal durch Reduktion der Tantalsäure mit Kohle auf elektrochemischem Wege darzustellen. Das so erhaltene Metall enthielt aber noch 0,5% Kohle und war zu spröde und hart, um in der Technik Verwendung finden zu können. Völlig reines, bearbeitungsfähiges Metall wurde erst von W. v. BOLTEN 1903 durch eine Modifikation des von BERZELIUS und ROSE angegebenen Verfahrens (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 45, 722 [1905]) erhalten, u. zw. durch Erhitzen von Kaliumtantalfluorid $TaF_5 \cdot 2\,KF$ mit Natrium. Der Forscher hat dann bei der SIEMENS & HALSKE A.-G. das Metall für verschiedene Zwecke der Technik nutzbar gemacht.

Vorkommen. Die große Ähnlichkeit der Eigenschaften von Niob (Bd. **VIII**, 132) und Tantal ließen von vornherein erwarten, daß diese in der Natur fast stets zusammen vorkommen würden; und in der Tat finden sich Niob und Tantal in allen natürlichen Verbindungen zusammen vor; es gibt nur einige sehr seltene Niobmineralien, welche tantalfrei sind. Je nach dem Überwiegen von Niob oder Tantal bezeichnet man die Erze dieser Elemente als Niobite oder Tantalite. Ergiebigere Fundorte sind hauptsächlich in Australien. Von geringerer Bedeutung sind die Vorkommen in Südwestafrika, Nordamerika, Grönland, Finnland und Skandinavien. Das Tantal findet sich in diesen Erzen vorzugsweise als tantalsaures Eisen und tantalsaures Mangan. Aber auch Calcium sowie die Metalle der seltenen Erden können die Rolle der Basis spielen. Früher wurden die tantalhaltigen Erze, die besonders in Zinnminen als Nebenprodukt gefunden wurden, weggeworfen, bis man die technische Bedeutung des Metalls gewahr wurde. Die australischen Tantalite haben mit 50–70% den höchsten Prozentsatz an Tantalsäure (Ta_2O_5). Die amerikanischen Tantalerze (Columbite) enthalten 10–40% Tantalsäure. Beide Erze sind dunkelgraue, schwere Gesteine, häufig mit Quarz oder Glimmer durchsetzt. Über Tantalerze s. P. PRENIT, Le Génie Civil **57**, 7, 25; *Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **57**, 27, 45 [1909]; W. P. HEADDEN, *Amer. Journ. Science (Silliman)* [5] **3**, 293.

Gewinnung. Das allgemein gebräuchliche Verfahren, das sich am besten eignet, wenn man in größerem Maßstabe arbeiten will, besteht darin, das fein zerkleinerte Erz (Tantalit) im eisernen Gefäß mit Kaliumbisulfat zu schmelzen. Die Schmelze wird dann mit Wasser gekocht; hierbei bleiben Tantal und Niob in Form von unlöslicher schwefelsäurehaltiger Tantal- bzw. Niobsäure zurück. Durch längeres Behandeln mit Flußsäure in Bleischalen gehen die Metalle als Fluoride in Lösung. Durch Zusatz von Kaliumfluorid erhält man Kaliumtantalfluorid als unlöslichen Niederschlag, während Kaliumniobfluorid in der Lauge verbleibt. Durch mehrfache Umkrystallisation des Tantaldoppelfluorids kann man anhaftendes Niobsalz völlig entfernen. Zur Reduktion des Kaliumtantalfluorids wird es in Nickeltiegeln mit Natriumstückchen bis zur beginnenden Reaktion erhitzt, die dann unter heftigem Erglühen erfolgt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt erst mit Wasser und dann mit Salpetersäure ausgekocht und gewaschen. Man erhält auf diese Weise das Metall als schwarzgraues, metallisches Pulver, das aber noch etwas Oxyd enthält. Zu seiner Reinigung und Schmelzung dient die „Schwingende Elektrolyse" nach W. v. BOLTEN (SIEMENS & HALSKE A.-G., *D. R. P.* 152848, 152870, 153826, 155548 [1903]) oder mehrfaches Umschmelzen des durch starken hydraulischen Druck zu Pastillen gepreßten Metalls im Vakuumlichtbogen (SIEMENS & HALSKE A.-G., *D. R. P.* 397641). Diese letzte Methode ist zur Herstellung größerer Metallmengen brauchbarer als die erste und dürfte wohl ausschließlich Verwendung finden. Das so gewonnene Metall enthält 99,5% *Ta* (s. auch W. BALKE, *Chem. metallurg. Engin.* **27**, 1271). Nach *A. P.* 1728941 der WESTINGHOUSE LAMP CO. soll die Reduktion von Ta_2O_5 mit *Ca* bei

Gegenwart von $CaCl_2$ und etwas *Na* bei 900—1000° in verschlossenen eisernen Gefäßen vorgenommen werden.

Analytisches. Man schmilzt 20 *g* Tantalite mit 200 *g* Kaliumbisulfat etwa 1 h erst bei mäßiger Hitze, dann über dem Gebläse, kocht die Schmelze mit viel Wasser aus, sammelt den Rückstand und löst ihn in 20%iger Flußsäure. Etwa ungelöst gebliebene Substanz muß erneut mit Bisulfat verschmolzen werden. Dann folgt die Trennung von Niob und Tantal durch Zusatz von saurem Kaliumfluorid, wobei Kaliumtantalfluorid ausfällt. Man zersetzt es durch Erhitzen mit der gleichen Menge *konz.* Schwefelsäure auf 400° und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Die erhaltene rohe Tantalsäure wird nochmals als Kaliumfluoriddoppelsalz zur Abscheidung gebracht, dieses wieder in Tantalsäure verwandelt, die unter Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht und als Ta_2O_5 gewogen wird.

Niobsäure kann man aus dem Filtrat vom Tantaldoppelsalz mit Ammoniak ausfällen. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser ausgekocht, geglüht und als Nb_2O_5 gewogen.

Anwendung. Der hohe *Schmelzp.* und die große Duktilität des Tantals macht es zu Fäden für elektrische Glühlampen geeignet. Die Tantallampe, von SIEMENS & HALSKE 1905 in großen Mengen auf den Markt gebracht, war die erste technisch brauchbare Lampe mit gezogenem Glühdraht (Bd. **V**, 789). Jetzt ist sie durch die Wolframdrahtlampe fast völlig verdrängt worden und wird nur noch für Lampen, die starken Erschütterungen ausgesetzt sind (Automobil, Eisenbahn), benutzt. Tantal dient zur Herstellung zahnärztlicher und chirurgischer Instrumente. Es wird für Spinndüsen, Elektronenröhren, Radioröhren (SIEMENS & HALSKE, *Schweiz. P.* 128 079) als gasabsorbierendes Metall benutzt. Da Tantal, als Anode benutzt, sich mit einer isolierenden Oxydschicht bedeckt, so ist es zum Bau von elektrolytischen Gleichrichtern (elektrolytische Ventilzelle *Ta—Pb*) besser geeignet als alle anderen Metalle.

Über die Verwendung von Tantal als hochfeuerfestes Material s. *D. R. P.* 469 433 der STAHLWERKE RÖCHLING BUDERUS A. G. und A. KROPF.

Auf Kathoden aus Tantalblech oder -gewebe lassen sich Silber, Kupfer, Platin, Zink, Nickel und Antimon tadellos niederschlagen. Normalgewichte aus Tantal sind solchen aus Platin-Iridium völlig gleichwertig.

Verbindungen. Tantalcarbid (Bd. **III**, 103) findet unter der Bezeichnung Ramet (Chemische Fabrik **1931**, 394) infolge seiner großen Härte Verwendung in der Metallbearbeitung an Stelle der Drehstähle sowie in der Drahtzieherei (vgl. auch FANSTEEL PRODUCTS CO, *E. P.* 9096/97 [1931] sowie *Iron Age* **1931**, 714).

Tantalpentachlorid, $TaCl_5$, ist eine weiße, krystallinische, sehr hygroskopische Masse, schmelzend bei 211,3°; *Kp* 241,6°; D^{27} 3,68; löslich in absolutem Alkohol. Wasser zerlegt sie in Salzsäure und Tantalsäure. Man erhält die Verbindung, indem man über gut entwässerte Tantalsäure bei dunkler Rotglut Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff leitet (DEMARCAY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **104**, 111; RUFF, *Ztschr. anorgan. Chem.* **72**, 329 [1911]) oder *HCl* auf *Ta* bei 700° einwirken läßt (SPITZIN, ebenda **182**, 207; BILTZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **120**, 71 [1921]).

Tantalpentafluorid, TaF_5, bildet farblose, hygroskopische Krystalle vom *Schmelzp.* 97°, *Kp* 229°, die durch Wasser sofort zersetzt werden. Darstellung aus dem Metall durch Einwirkung von Fluor, besser durch Erhitzen von Tantalchlorid mit wasserfreier Flußsäure (RUFF, *Ztschr. anorgan. Chem.* **72**, 329 [1911]).

Tantalpentaoxyd, Tantalsäure, Ta_2O_5, ist ein weißes geschmackloses, gegen Lackmus indifferentes Pulver vom *spez. Gew.* 7,05—7,53, unlöslich in Wasser und den meisten Säuren, löslich in Flußsäure und überschüssigem schmelzenden Kaliumbisulfat. Die Darstellung ist bereits angegeben worden. Von Salzen seien das Kaliumsalz, $K_8Ta_6O_{19} + 16\,H_2O$, in Wasser ziemlich leicht löslich, und das Natriumsalz, $Na_8Ta_6O_{19} + 25\,H_2O$, erwähnt. Letzteres löst sich erst in 493 Tl. Wasser von 15°, in 162 Tl. bei 100°, gar nicht bei Gegenwart von Natronlauge oder Soda.

Kaliumtantalfluorid, $TaF_5 \cdot 2\,KF$, bildet feine Nädelchen des rhombischen Systems, in Wasser kaum löslich, bei Glühhitze merklich flüchtig. Seine Darstellung s. o. Es ist für die Isolierung und analytische Bestimmung des Tantals wichtig.

Wirtschaftliches[1]. Das größte Tantalvorkommen der Welt befindet sich in der Nähe von Wodgina (Westaustralien). Es sind von dort über 100 *t* Manganotantalitkonzentrat mit 64—68% Ta_2O_5 ausgeführt worden. Im Jahre 1927 betrug die westaustralische Tantalerzausfuhr 17 *t* im Werte von 3746 £. Die amerikanischen Columbitvorkommen werden in Süddakota abgebaut; die Produktion betrug 1926 2100 lbs. und 1927 1100 lbs. 1928 wurde die Produktion auf 34 899 lbs. und 1929 auf 22 170 lbs. erhöht.

Literatur: C. G. FINK und L. G. JENNESS, Extraktion von Tantal und Niob aus ihren Erzen. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng. 379, 1931. — F. HEINRICH und F. PETZOLD, Tantal als Werkstoff für chemische Apparate. Chem. Fabrik **1**, 689 [1928]. — H. REINHOLDT, Tantal. Metall-

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

wirtschaft Nr. 32 vom 12. Aug. 1927. – M. M. AUSTN, Arbeitseigenschaften des Tantals. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng. **1930**, Nr. 278, S. 6. – Tantal, Gewinnung, Verwendung. Metallbörse **19**, 595 [1929]; **21**, 221 [1931]. – SIEMENS & HALSKE A. G., Charlottenburg, Das Tantalmetall und seine Verwertung in Industrie und Wissenschaft. – FANSTEEL PRODUCTS CO., North Chicago, Illinois, Rare Metals, The History, Properties and Uses of the Metals Tantalum, Tungsten, Molybdänum. 1931. – SPITZIN und KASHTANOV, Die Chemie des Tantals. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **1929**, 207. *Ullmann.*

Tantiron ist eine säurefeste Silicium-Eisen-Legierung mit etwa 15 % *Si* (s. Bd. **IV**, 177). *E. H. Schulz.*

Targesin (GOEDECKE & CO., Berlin-Charlottenburg), kolloidale komplexe Diacetyltanninsilberverbindung mit 6 % Silber. Metallischglänzende, dunkle Lamellen, leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion, reizlos und bactericid, daher bei Gonorrhöe verwendet. *Dohrn.*

Tartrazin (*Ciba, Geigy*) O (*I. G.*), Tatraphenin (*Sandoz*), ist gleich Echtwollgelb G (Bd. **IV**, 103). *Ristenpart.*

Teere sind in der Hauptsache die künstlich erzeugten, schwarzen oder dunkelbraunen, größtenteils dickflüssigen, öligen Sammeldestillate, die neben wässerigen Flüssigkeiten im Anfangsstadium der destruktiven Destillation organischer Stoffe entstehen (Industrieteere). Präparierte Teere werden durch Verflüssigen von Pech mit Schwerölen gewonnen.

Bei der Entstehung der Teere spielen sich zum Teil recht komplizierte chemische Vorgänge ab, die insbesondere von den bei der Destillation angewandten Hitzegraden, von der Natur des zu destillierenden Rohstoffs, der Zeitdauer des Destillierens und der Art und Form des Destilliergefäßes abhängig sind. Wird die Zersetzungsdestillation bei Temperaturen unterhalb 750° in besonderen Öfen oder Vorrichtungen durchgeführt, die eine Überhitzung des Rohstoffs ausschließen, so entstehen die Tieftemperatur- oder Urteere (Bd. **VI**, 806). Neben Paraffinkohlenwasserstoffen, Olefinen und Naphthenen finden sich darin reichlichere Mengen von sauren Ölen (Phenolen); Benzolkohlenwasserstoffe und Benzolhomologe fehlen fast gänzlich. Bei der Destillation organischer Stoffe oberhalb 750° bilden sich die Hochtemperaturteere, die sekundär aus den Urteeren entstehen. Bei den meist zwischen 900 und 1100° liegenden Temperaturen der Entstehung jener Teere gehen aus den primär gebildeten Paraffinkohlenwasserstoffen teils durch Vercrackung, teils durch Wasserstoffabspaltung aus Naphthenen und einem Teil der Phenole aromatische Kohlenwasserstoffe als charakteristische Bestandteile hervor (s. Steinkohlenteer, Bd. **IX**, 846).

Als Rohstoffe für die verschiedenen Industrieteere kommen fossile Brennstoffe, Holz und andere vegetabilische Naturprodukte, tierische Produkte, in Betracht.

Man kann die Teere in folgende Gruppen einordnen: I. Industrieteere. 1. Teere aus fossilen Brennstoffen (Steinkohlen-, Braunkohlen-, Torf-, Schieferteer); 2. Teere aus rezenten Vegetabilien (Holzteer); 3. Teere aus animalischen Stoffen (Knochenteer).

II. Teerartige Destillationsrückstände (Braunkohlenschwelteerrückstand, Petroleumteer, Stearinteer, Säureteer u. s. w.).

III. Kunstteere (Straßen-, Dach-, Stahlwerksteer).

Die Gewinnung der eigentlichen Teere erfolgt durch trockne Destillation oder Verkokung des betreffenden Rohstoffs bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck, ev. unter Mithilfe von gespanntem Wasserdampf, inerten Gasen u. s. w. Als Destillationsvorrichtungen werden für die Gewinnung von Hochtemperaturteeren teils Retorten, teils Kammeröfen verschiedener Konstruktion, für die Gewinnung von Tieftemperaturteeren Drehöfen, Schwelöfen und Generatoren mit besonderen Einrichtungen verwendet. Kleinere Teermengen werden als Kondensate bei einzelnen Feuerungs- und Ölvergasungsanlagen, auch bei Gasentteerungsverfahren gewonnen.

Für seine Weiterverarbeitung und sonstige Verwendung muß der Teer von den oft erheblichen eingeschlossenen oder in emulsionsartiger Bindung vorhandenen Wassermengen befreit werden. Die Entwässerung geschieht durch längeres Stehenlassen des Rohteers und Abziehen der abgesonderten Wasserschicht, durch Abdestillieren des Wassers aus schmiedeeisernen Kesseln, deren unterer Boden kugelförmig gestaltet und nach innen eingebaucht ist, ferner durch Erhitzen mit Druck, durch Zentrifugieren, durch Schleudern oder Spritzen des Teerstroms gegen Prallflächen, durch wasserentziehend wirkende feste Salze u. s. w. (vgl. *D. R. P.* 231 222, 322 895, 335 705, 336 772, 338 818, 354 202, 377 200, 378 293, 384 634, 403 925, 406 658). Außer Wasser werden den Rohteeren auch andere für viele Verwendungszwecke störende Verunreinigungen und sonstige Bestandteile, wie Flugasche, freier Kohlenstoff, nach verschiedenen Verfahren entzogen bzw. werden die Teere durch Behandlung mit Lösungsmitteln teilweise gereinigt oder veredelt (*D. R. P.* 359 442, 392 095).

I. Die hauptsächlichsten Eigenschaften der Industrieteere sind folgende: Mehr oder weniger dickflüssig, auch halbfest, butterartig (z. B. Braunkohlenschwel- und Generatorteer, Torf- und Schieferteer), tiefschwarz, schwarzbraun bis hellbraun, jede Teerart charakteristisch, meist phenol- oder petroleumartig riechend, von schwankendem D_{15}, etwa zwischen 0,865 und 1,200, Reaktion häufig alkalisch, auch bei einzelnen Teertypen schwach sauer oder neutral.

In ihrer Zusammensetzung zeigen die Teere viele gemeinsame Merkmale. Vor allem beteiligen sich dabei ölige Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, Olefine, aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthene, auch Terpene, in erheblichen Prozentsätzen. Fast nie fehlende Bestandteile sind ferner Phenole, ein-

und mehrwertige, sowie deren Derivate, ferner niedere und höhere Fettsäuren, Basen, insbesondere Pyridin- und Chinolinbasen und deren Abkömmlinge, außerdem asphaltbitumenartige Stoffe in reichlichen Mengen. In kleineren Mengen treten noch organische Schwefelverbindungen, Alkohole, Aldehyde, Ketone u. s. w. auf. Sog. freier Kohlenstoff (in Pyridin nichtlösliches Asphaltbitumen mit hohem Kohlenstoffgehalt) ist besonders in den Teeren der älteren Fossilien anzutreffen. Der Wassergehalt in den Rohteeren schwankt in weiten Grenzen; manche Generatorteere können 40% und mehr Wasser enthalten.

Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der verschiedenen technisch wichtigen Teere s. Braunkohlenteer, Bd. **II**, 601; Holzteer; Bd. **VI**, 188; Knochenteer, Bd. **VI**, 624; Ölgasteer, Bd. **VIII**, 186; Schieferteer, Bd. **IX**, 149; Steinkohlenteer, Bd. **IX**, 846; Torfteer s. Torf; Urteer, Bd. **VI**, 808. Über andere Industrieteere, z. B. Melasseteer, Schlempeteer, Bagasseteer, Celluloseteer, Korkteer, s. E. J. FISCHER, Industrieteere, in Teer und Bitumen, 1929, S. 17, 33, 69, 125.

II. Teerartige Destillationsrückstände. Bei der Destillation von rohen Fettsäuren, Schwerölen von Erdöl, Kohlenteeren, Säureteeren von der Mineralöl- und Teerölraffination verbleiben als Zwischenstufe vor der Pechbildung teerartige Rückstände, z. B. Rohölrückstände (Masut, Heizöle) beim Erdöl (Bd. **IV**, 546, 591), Stearinteer bei rohen Fettsäuren (Bd. **V**, 269), Blasenteer beim Holzteer (Bd. **VI**, 186).

III. Kunstteere. Zu diesen zählen besonders die präparierten Teere, die in der Dachpappenindustrie und im Teerstraßenbau Verwendung finden. Sie werden durch Verflüssigen von Steinkohlenteerpech mit Anthracenöl durch Erwärmen und inniges Verrühren hergestellt (s. Steinkohlenteer, Bd. **IX**, 846). Ähnlich ist auch der Stahlwerksteer hergestellt, der als Bindemittel für Dolomit zur Herstellung von basischen Konverterböden u. s. w. dient.

Literatur: *Lunge-Berl*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., Bd. III. Berlin. – H. MALLISON, Teer, Pech, Bitumen und Asphalt. Halle 1926. – Zeitschriften: Asphalt und Teer (Berlin), Teer und Bitumen (Halle a. d. S.), Erdöl und Teer (Berlin). *E. J. Fischer.*

Teerfarbstoffe s. Farbstoffe, künstliche, Bd. **V**, 99.

Tellur, *Te*, Systemzahl 52 (Isotopen 126, 128, 130), Atomgewicht 127,5, in Form von reduziertem Pulver voluminös-braun und anscheinend amorph, wird beim Erhitzen oder beim Erstarren der Schmelze krystallinisch (hexagonal-rhomboedrisch), isomorph mit der grau-metallischen *Se*-Modifikation, ist dann silberweiß-metallischglänzend, pulverisierbar-spröde, hat MOHS-Härte 2–3, eine von der thermischen Vorbehandlung abhängige *D* 6,19–6,24, *Schmelzp.* 450–453°, mit Volumvergrößerung erstarrend und darum z. B. zuweilen Glasröhren zersprengend, spezifische Wärme 0,0475–0,0487, siedet unter Atmosphärendruck bei 1390°, einen goldgelben Dampf bildend, und ist in der elektrischen Leitfähigkeit wie *Se*, jedoch wesentlich geringer photosensibel.

Das chemische Verhalten des *Te* erinnert mehr oder weniger stark an das des *Se*. Das *Te* entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit blauer, grüngesäumter Flamme unter Bildung eines starken weißen Rauches von TeO_2 und Verbreitung eines unangenehmen, kratzend-sauren Geruches, der faulrettigartigen Gestank annimmt, wenn *Se* in der Probe mitenthalten ist. Im *O*-Strom ist die Verbrennung des *Te* noch lebhafter als an der Luft. *Te*-Pulver oxydiert sich, schon zum Teil an der Luft, bei gelinder Wärme häufig bis zu 2% an Gewicht zunehmend (A. BRUCKL und W. MAXYMOWICZ, *Ztschr. analyt. Chem.* **68**, 14 [1926]). Verdünnte Säuren greifen *Te* nicht an, HNO_3 und $HClO_3$ oxydieren, Königswasser gibt ein Gemisch von TeO_2 oder H_2TeO_3 und $TeCl_4$. *Konz.* H_2SO_4 und H_2SeO_4 lösen *Te* mit charakteristischer Farbe (R. AUERBACH, *Ztschr. physikal. Chem.* **121**, 337 [1926]). Konzentrierte Alkalien geben intensiv rote Lösungen von Alkalitellurid; beim Verdünnen erfolgt unter gegenseitiger Oxydation *Te*-Abscheidung. *Te* halogenisiert sich unmittelbar; die entstehenden Chloride sind weniger feuchtigkeitsempfindlich als die Chloride des *S* und *Se*, worin der etwas metallischere Charakter des *Te* sich bemerkbar macht. Beim Erhitzen von *Te* mit Metallen entstehen unter zuweilen bis zur Explosion sich steigernder Exothermie Telluride, z. B. *FeTe*, *PbTe* u. s. w., wie solche in Tellurerzgemischen vorkommen. Edelmetalle vermag das *Te* aus ihren wässerigen Lösungen auszuscheiden. Ein Gehalt der Metalle an *Te* macht diese brüchig, Gold z. B. schon bei 0,05% *Te*. Wie *Se* und *S* ist auch *Te* ein bei *Pt*- oder *Ni*-Kontakten mehr oder weniger unangenehm in Erscheinung tretendes Kontaktgift. Für den tierisch-menschlichen Organismus ist das elementare oder gebundene *Te*, auch in relativ beträchtlichen Dosen, kein direktes Gift, jedoch tritt ein ekelerregender, anhaltender Knoblauchgeruch der Exspiration und des Exsudates der mit *Te*-Material Arbeitenden oder auch nur in einige Berührung damit Kommenden auf. Diese geruchvolle Ex- und Transpirationswirkung des *Te* soll letztens auf Bildung von Methyltellurid, $(CH_3)_2Te$, im Zellkern des Organismus zurückgehen. Genuß von Alkohol erhöht den *Te*-Geruch bei den mit diesem Element Operierenden.

Geschichtliches. MÜLLER V. REICHENSTEIN mutmaßte als erster 1782, daß das von älteren Mineralogen als aurum paradoxum oder metallum problematicum bezeichnete Tellurerz von Siebenbürgen ein Element sei. KLAPROTH gab ihm den Namen, abgeleitet von Tellus, Erde. BERZELIUS studierte genauer das chemische Verhalten (s. auch *Chem.-Ztg.* **44**, Rep. 301 [1920]; *Ztschr. angew. Chem.* **33**, I, 299 [1920]).

Vorkommen. Die Massenhäufigkeit des *Te* ist nach J. und W. NODDACK (*Naturwiss.* **18**, 757 [1930]) entsprechend 1×10^{-8}. Das *Te* kommt in vielen Sulfiden, besonders denen des *Cu* und des *Mo*,

ferner in fast allen *Se*-Mineralien vor. Bemerkenswerterweise ist in dem Mansfeldschen Selenausbringen Tellur bisher nicht nachgewiesen worden (O. BARTH, K. WANGENMANN, Die Entwicklung der Gewinnung einiger Mansfeldscher Nebenprodukte, Halle a. d. S., 1923). Das *Te* ist nur an wenigen Orten in Siebenbürgen, Ungarn und der Slowakei, den klassischen Vorkommen, ferner in Sachsen, Colorado, Californien, Ontario, Mexiko, Südamerika und Westaustralien zu finden. Eine Zusammenstellung der 11 hauptsächlichsten Tellurerze Ungarns gab S. KOCH (Bányászati és Kohászati Lapok **62**, 425, 449 [1929]; *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 2872). Darnach gibt es die Erze: Gediegenes *Te*, mit 0,15–2,78% *Au*; Tetradymit = (Bi_2Te_2S), mit 35,56–36,67 *Te*, 4,11–4,47 *S*, 59,0–60,34 *Bi*, 0,00–0,19 *Fe* und 0,00–0,03 *Cu*; Wherlit, mit 35,47 *Te*, 59,47 *Bi*, 0,29 *Fe* und 4,37 *Ag*; Hessit, mit 37,76–37,77 *Te*, 61,52–61,55 *Ag*, 0,69–1,01 *Au*, Spuren von *Fe*, *Pb* und *S*; Pezrit, mit 34,98 *Te*, 46,76 *Ag*, 18,26 *Au*, Spuren von *Fe*, *Pb* und *S*; Muthmannit, mit 46,44 *Te*, 26,36 *Ag*, 22,80 *Au* und 2,58 *Pb*; Krennerit = ([*Au*, *Ag*] Te_2), mit 58,60 *Te*, 34,77 *Au*, 5,87 *Ag*, 0,34 *Cu*, 0,59 *Fe* und 0,65 *S*; Sylvanit (Schreibererz), mit 61,98–62,45 *Te*, 25,87–26,08 *Au*, 11,57–11,90 *Ag*, 0,09–0,10 *Cu*, 0,30–0,40 *Fe* und Spuren von *Pb*; Stützit = (Ag_4Te)?; Nagyágit (Blatterz), mit 18,99–29,88 *Te*, 51–53,55 *Pb*, 0,00–6,05 *Sb* und 10,83–11,90 *S*, und endlich Tellurit = TeO_2. Die Telluride sind weiße bis graue Mineralien. Über Ätzfiguren mit HNO_3 und Königswasser auf *Te*-Erzen s. H. BORCHERT, Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläont., Abt. A **61**, 101 [1930]. Als einziges der *Te*-Erze enthält der Nagyágit einen erheblichen *Sb*-Gehalt. Der hauptsächlichste Unterschied zwischen Telluriden und Sulfiden ist der *Au*-Gehalt der *Te*-Erze. Diesen *Au*-Gehalt extrahiert man z. B. im WRIGHT-HARGREAVES-Prozeß bei Telluridkonzentraten durch Bromcyanbehandlung, indem man zu den *Te*-Konzentraten *KCN*, dann *KBr*, $KBrO_3$ und H_2SO_4 zugibt, worauf sich das *Au* gut lösende *BrCN* bildet (J. T. WILEY, *Engin-Mining Journ.* **126**, 16 [1928]).

Gewinnung. Das ergiebigste Rohmaterial stellen die *Cu*- und *Pb*-Raffinadenschlämme und der Golderzflugstaub, woraus es in der beim *Se* (Bd. **IX**, 398) angegebenen Weise in der Hauptsache gewonnen wird. Man kann das *Te*-Material aber auch mit $Na_2CO_3 + KNO_3$ schmelzen, laugt dann mit Wasser das gebildete $Na_2SeO_3 + Na_2TeO_3$ aus und fällt durch vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 das TeO_2 aus, das man dann entweder in *HCl*-Lösung mit SO_2 oder trocken mit Holzkohle oder Ruß zu Rohtellur reduziert (H. MERRIS und A. T. BINDER, *Engin-Mining Journ.* **106**, 443 [1918]). Nach den besonders in den RARITAN COPPER WORKS und in der U. S. LEAD REFINERY INC. ausgeübten Verfahren röstet man entweder *Te*-Schlamm in einem starken Luftstrom, wobei das TeO_2 mit As_2O_3 und Sb_2O_3 in die Flugkammern geht, und schmelzt dieses dort aufgefangene rohe Oxyd mit Holzkohle zu Metall von 72–85% *Te*. Man kann den Schlamm oder anderes *Te*-Gut, wie Tellurreicherz (Nagyágit), auch mit Oleum (20% SO_3) erhitzen, bis kein SO_2 mehr entweicht, gießt vom Unlöslichen ab, verdünnt, fällt mit *HCl* das *Ag* und scheidet im Filtrat mit SO_2 das *Te* ab (G. MALCOLM DYSON, *Chem. Age* **19**, Monthly Metallurg. Sect. 17 [1928]). Vgl. auch *Chem. Trade Journ.* **69**, 496 [1921] und Canadian Mining Journ. **51**, 816 [1930]. Das nach irgend einem der Verfahren erhaltene Rohtellur enthält eine Reihe von Verunreinigungen, die man am besten durch erneute Oxydation des *Te*, z. B. mit HNO_3 (1,255), bei etwa 60–70° zu basischem Tellurnitrat ($2\ TeO_2 \cdot HNO_3$) und mehrfaches Umkrystallisieren beseitigen kann (KÖTHNER, *A.* **319**, 15 [1901]). Auch die Reinigung über die Tellursäure, wie man sie z. B. nach J. MEYER und MOLDENHAUER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **119**, 132 [1921]) erhält, deren mehrmaliges Umkrystallisieren, Ausfällen mit HNO_3 aus der Lösung, Erhitzen zu TeO_2, Reduktion mit SO_2 oder *H* und Destillation im Vakuum führt zu reinem Tellur. Im Vakuum siedet das *Te* schon bei 550°.

Analytisches. *Te* und seine Verbindungen geben grüne Bunsenreduktionsflamme, scheiden hierbei auf kaltem Porzellan od. dgl. glänzenden Metallspiegel ab. Die Trennung des *Te* von *Se* s. o.; über Bestimmung im *Cu*-Anodenschlamm V. LEUBER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **21**, 347 [1899]; Fällung aus sulfalkalischer Lösung durch $Na_2S_2O_3$ s. BRUCKL und W. MAXYMOWICZ, *Ztschr. analyt. Chem.* **68**, 14 [1926]; über elektrolytische Abscheidung des *Te* s. F. C. MATHERS und H. L. TURNER, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **54** [1928]; über potentiometrische Bestimmung des *Te* mit *KJ* s. KIN'ICHI SOMEYA, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **187**, 337 [1930].

Verwendung. Tellur, das nutzlosere der beiden „nutzlosen Elemente", mit deren Verwertungsstudium vom NATIONAL RESEARCH INSTITUT in den U. S. A. ein Ausschuß betraut war (G. H. CLEVENGER, *Mining and Metallurgy* **4**, 15 [1923]), hat bisher in keiner Form eine nennenswerte Verwendung finden können.

Es ist vorgeschlagen worden als: Antiklopfmittel (Diäthyltellurid) (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 278; Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**, 244 [1927]; *Chem. Age* **19**, Monthly metallurg. Sect. 17–19), Vulkanisationsmittel (BRITISH THOMSON-HOUSTON CO. LTD., das *E. P.* 290 602 [1928]), lichtempfindliches Präparat (T. PAVOLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **12**, 72 [1930]),

als Katalysator bei Dehydrierung von Alkoholen in Form von Tellurid, z. B. *ZnTe* (*I. G., E. P.* 262 120 und 263 877 [1927]), bei der Druckhydrierung von Kohlen (dieselbe, *E. P.* 299 020 [1927]), zur Färbung von Glassätzen (P. FENAROLI, *Chem.-Ztg.* **38**, 873; *Kolloid-Ztschr* **16**, 53 [1915]) auf Rot bis Blau und Braun, in Legierung des *Si* mit 5% *Te* als gutes elektrisches Widerstandsmaterial, als Antiluetikum (A. D. FRAZER, Lancet **219**, 133 [1930]; C. LEVADITI und Mitarbeiter, Ann. Inst. Pasteur **42**, 105 [1928], und *Umschau* **35**, 270 [1931]), als Lepraheilmittel (R. STANZIALE, Journ. trop. Medicine Hygiene **32**, 33 [1929]). Im Jahre 1922 wurden in den Vereinigten Staaten etwa 450 *kg* Tellur zu Krystalldetektoren für Radioapparate verbraucht; jedoch hat diese Verwendung aufgehört. Die Produktion an *Te* betrug 1928 etwa 2650 lbs, der Absatz 1060 lbs, im Werte von 1960 $.

Von Tellurverbindungen sei das Tellurdioxyd, TeO_2, erwähnt, eine farblose, in Oktaedern sublimierende Krystallmasse, durch Verbrennung oder Oxydation mit Salpetersäure aus dem Element erhalten. D^{15} 5,67. Die Substanz wird bei jedesmaligem Erhitzen gelb. Tellurdioxyd bildet Salze mit Säuren, z. B. das basische Nitrat $2\,TeO \cdot HNO_3$, und Alkalien (Tellurite), z. B. die Kaliumsalze $K_2TeO_3 + 3\,H_2O$, $K_2Te_2O_5$, $K_2Te_4O_9 + 4\,H_2O$ u. s. w. Tellursäure, $Te(OH)_6$, bildet farblose hexagonale Krystalle, die bei 160° in das gelbe Trioxyd, TeO_3, übergehen. Das Kaliumsalz $K_2TeO_4 + 5\,H_2O$ entsteht aus dem Tellurdioxyd durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge, das entsprechende Natriumsalz enthält 2 *Mol.* Krystallwasser. Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$, bildet farblose Krystalle, *Schmelzp.* 214°; *Kp* 414°.

Literatur: A. GUTBIER, Studien über das Tellur. Leipzig 1902. – J. MEYER (und LOTTERMOSER) in ABEGGs Handbuch der anorganischen Chemie IV, 1. Abt., 1. Hälfte, Leipzig 1927 (Literaturangaben nur bis 1925). – J. N. FRIEND, Text-Book of Inorg. Chemistry Vol. VII, Part II, London 1931, S. 350.

Max Speter.

Temperaturmessungen dienen zur Bestimmung des Wärmezustandes eines Körpers. Die hierfür benutzten Vorrichtungen sind Thermometer und Pyrometer.

A. Temperaturskala. Die ersten Temperaturmeßinstrumente des 17. Jahrhunderts benutzten die Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen als Maß für die Temperatur. Da die Ausdehnung des Meßkörpers im allgemeinen keine lineare Funktion der Temperatur ist, war die Definition der Temperaturskala ziemlich willkürlich. Erst thermodynamische Betrachtungen zeigten, daß die Temperatur unabhängig aus verschiedenen Eigenschaften jedes Körpers übereinstimmend abzuleiten ist.

Eine besonders einfache Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur, den thermodynamischen Zustandskoordinaten, ergibt sich für ideale Gase; es ist das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz $p \cdot V = R(t + \frac{1}{a})$ (das Produkt aus Druck p und Volumen V ist eine lineare Temperaturfunktion). Bei Angabe der Zahl der Grade, die zwischen zwei festgelegten Fixpunkten gezählt werden sollen, ist die Temperaturskala festgesetzt. Die Konstante R hat bei Betrachtung eines Moles und bei der Gradintervallgröße nach Celsius den Wert 1,985 $cal \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die Konstante a hat den Wert 0,00366, also $\frac{1}{a} = 273$. Man erhält bei Verlegung des Anfangspunktes der Temperaturzählung auf −273° das Gesetz in der einfachen Form $p \cdot V = RT$. (Zählt man die Temperaturgrade von diesem Punkt, dem sog. absoluten Nullpunkt, an, so fügt man der Zahlenangabe die Bezeichnung $^0abs.$ oder in der englischen Literatur ^0K (KELVIN) bei.)

Die gewöhnlichen Gase befinden sich bei normalem Druck nicht im idealen Gaszustand, folgen also nicht dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz. Thermodynamische Betrachtungen zeigten jedoch, daß man die Versuchsbedingungen so wählen kann, daß der ideale Gaszustand angenähert erreicht wird. Die Temperaturskala wurde auf den Angaben des idealen Gasthermometers aufgebaut. Mittels Gasthermometer sind aus Materialgründen nur Temperaturen von etwa −200° bis 1600° festlegbar.

Für höhere Temperaturen bieten Messungen der Hohlraumstrahlung – man kann die Strahlung der Beobachtung zugängig machen durch Anbringung eines kleinen Loches in der Wand eines allseitig geschlossenen, gleichmäßig temperierten, zweckentsprechend gestalteten Hohlraumes – die Möglichkeit, die Temperaturskala auf thermodynamischer Grundlage fortzusetzen. Die Gesetze für die Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von der Temperatur sind thermodynamisch (2. Hauptsatz) abgeleitet. Die strahlungstheoretische Skala ist nicht wie die gasthermometrische durch 2 Fixpunkte festgelegt, sondern es muß noch der Absolutwert der Strahlungs-

intensität bei einem Fixpunkt festgelegt sein. Der Grund liegt in der Art der Messung. Es werden infolge der gegenseitigen Zustrahlung von Strahler und Meßgerät nur Strahlungsdifferenzen gemessen.

Die Abhängigkeit der Intensität der Hohlraumstrahlung von der Temperatur wird für die Gesamtstrahlung durch das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz und für die spektrale Strahlung durch das WIEN-PLANCKsche Gesetz wiedergegeben.

Das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz sagt aus, daß die Größe der Gesamtstrahlung mit der 4. Potenz der Temperatur (gerechnet in absoluter Zählung) ansteigt.

Hat die Energie, die ein Oberflächenelement df des schwarzen Körpers in der Zeit dt in den Raumwinkel $d\omega$ senkrecht zur Fläche ausstrahlt, die Größe $S \cdot d\omega \cdot df \cdot dt$, dann ist $S = \frac{\sigma}{\pi} T^4$. Die Gesamtstrahlung der Flächeneinheit des schwarzen Körpers in den Halbraum in der Zeiteinheit ist entsprechend $S = \sigma \cdot T^4$ (der Zahlenwert von σ ist $5{,}73 \cdot 10^{-12}$ Watt $\cdot cm^{-2} \cdot$ Grad^{-4}). Einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Gesamtstrahlung gibt die folgende Skala (Abb. 315).

Das WIEN-PLANCKsche Gesetz besagt, daß, wenn man mit $E_\lambda \cdot d\lambda \cdot ds$ diejenige unpolarisierte Strahlung bezeichnet, die in der Zeiteinheit von der Fläche ds in dem Wellenlängenbereich zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ in den Raumwinkel 1 ausgestrahlt wird,

$$E_{\lambda T} = \frac{2\, c_1}{\lambda^5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1} \text{ ist.}$$

Die Werte der Konstanten sind nach den neuesten Bestimmungen

$$c_1 = 5{,}88 \cdot 10^{-13} \text{ Watt } cm^2,$$
$$c_2 = 1{,}432\ cm \text{ Grad.}$$

Ein Blick über die Strahlungsverteilung auf die einzelnen Gebiete vermittelt Abb. 316. Früher wurden andere Werte für die Konstante c_2 benutzt. Die mit abweichenden Werten berechneten Temperaturen müssen für ev. Vergleiche umgerechnet werden. Ist (c_2') der zur Temperaturberechnung benutzte Wert und T' die sich bei Benutzung dieses Wertes ergebende Temperatur, so ist die dem Wert von $c_2 = 1{,}432\ cm \cdot$ Grad entsprechende Temperatur aus der Formel

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Au}} = \frac{c_2'}{c_2}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_{Au}}\right), \text{ wobei } T_{Au} = 1336^0 \text{ abs. ist,}$$

zu berechnen. Für verhältnismäßig niedrige Temperaturen sind die Korrektionen nur gering. (Vgl. GEIGER und SCHEEL, Handbuch der Physik. Bd. XIX, S. 1 u. f.)

Zur praktischen Herstellung und Aufrechterhaltung der Temperaturskala benutzt man sekundäre Normalien, bei denen Eigenschaftsänderungen, die meist nicht linear mit der Temperatur verlaufen, zur Messung benutzt werden.

Seit dem 7. August 1924 besteht in Deutschland ein Gesetz über die Temperaturskala[1], dessen § 1 folgenden Wortlaut hat:

„Die gesetzliche Temperaturskala ist die thermodynamische Skala mit der Maßangabe, daß die normale Schmelztemperatur des Eises

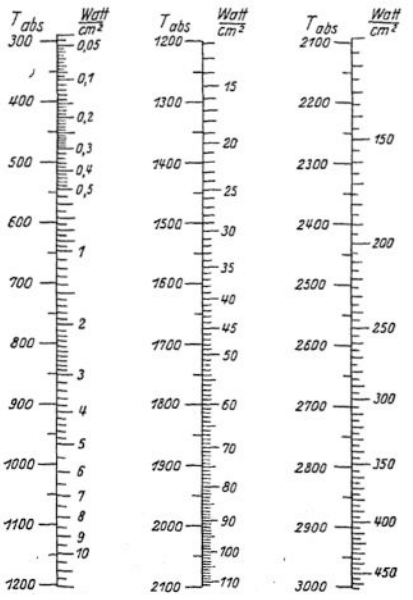


Abb. 315. Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz: $S = \sigma T^4$.

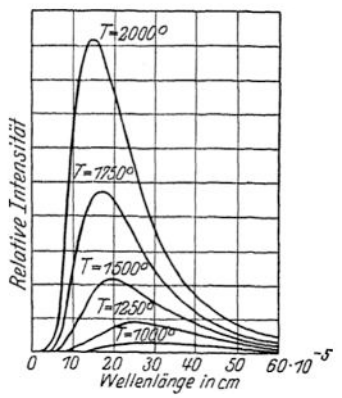


Abb. 316. Relative Intensität der Strahlung des schwarzen Körpers in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschiedene Temperaturen.

[1] Reichsgesetzblatt 1924, Nr. 52, S. 679/80, und Reichsministerialblatt 1928, Nr. 17.

mit 0° und die normale Siedetemperatur des Wassers mit 100° bezeichnet wird[1]. – Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat diese Temperaturskala festzulegen und bekanntzumachen."

Diese Bekanntmachung ist im Anschluß an die frühere Skala der Reichsanstalt und unter Berücksichtigung der neuesten Messungen 1924 erfolgt. Ergänzt ist sie nach den internationalen Vereinbarungen 1928.

Die Bekanntmachung der Reichsanstalt sei in gekürzter Form im folgenden wiedergegeben:

„1. Die gesetzliche Temperaturskala beruht einerseits auf einer Anzahl fester und stets wiederherstellbarer Gleichgewichtstemperaturen, denen bestimmte Zahlenwerte zuerteilt werden, andererseits auf den Angaben von Interpolationsinstrumenten, die nach bestimmten Vorschriften bei den Festpunkten geeicht werden.

2. Die folgende Zusammenstellung enthält die grundlegenden Festpunkte und die ihnen für den Druck einer normalen Atmosphäre zuerteilten Zahlenwerte nebst den Formeln, welche die Temperatur t_p in Abhängigkeit von dem Druck p im Bereich von 680–780 *mm* Quecksilber darstellen.

a) Gleichgewichtstemperatur zwischen flüssigem und dampfförmigem Sauerstoff bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Sauerstoffpunkt) −182,97°

$$t_p = t_{760} + 0{,}0126\,(p - 760) - 0{,}0000065\,(p - 760)^2.$$

b) Gleichgewichtstemperatur zwischen Eis und luftgesättigtem Wasser bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Eispunkt) 0,000°.

c) Gleichgewichtstemperatur zwischen Wasser und seinem Dampf bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Dampfpunkt) 100,000°

$$t_p = t_{760} + 0{,}0367\,(p - 760) - 0{,}000023\,(p - 760)^2.$$

d) Gleichgewichtstemperatur zwischen flüssigem Schwefel und seinem Dampf bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Schwefelpunkt) 444,60°

$$t_p = t_{760} + 0{,}0909\,(p - 760) - 0{,}000048\,(p - 760)^2.$$

e) Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Silber bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Silberpunkt) 960,5°.

f) Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Gold bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Goldpunkt) 1063°.

Als Druck einer normalen Atmosphäre gilt der Druck, den eine Quecksilbersäule von 760 *mm* Höhe bei einer Dichte des Quecksilbers von 13,5951 g/cm^3 an einem Ort mit Schwerebeschleunigung 980,665 cm/sec^2 ausübt. Dieser Druck ist gleich 1013250 dyn/cm^2.

3. Entsprechend den Methoden für die Interpolation wird die Temperaturskala in 4 Teile zerlegt.

a) Zwischen dem Eispunkt und 660° wird die Temperatur t aus dem Widerstand R_t eines normalen Platin-Widerstandsthermometers mittels der Beziehung: $R_t = R_0\,(1 + A \cdot t + B \cdot t^2)$ abgeleitet.

b) Zwischen −190° und dem Eispunkt wird die Temperatur aus dem Widerstand R_t eines normalen Platin-Widerstandsthermometers mit Hilfe der Beziehung: $R_t = R_0\,[1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C\,(t - 100)\,t^3]$ abgeleitet.

c) Zwischen 660° und dem Goldpunkt wird die Temperatur aus der elektromotorischen Kraft e eines normalen Thermoelementes mit Schenkeln aus Platin und Platin-Rhodium abgeleitet, dessen eine Lötstelle sich auf der Temperatur 0° befindet, während die andere Lötstelle der Temperatur t ausgesetzt wird, die nach der Beziehung $e = a + bt + ct^2$ zu bestimmen ist.

d) Oberhalb des Goldpunktes wird die Temperatur durch das bei der Wellenlänge λ sichtbaren Lichtes beobachtete Intensitätsverhältnis $\frac{J}{J_{Au}}$ der Strahlung eines schwarzen Körpers bei den Temperaturen t und der Temperatur des Goldpunktes nach der Beziehung:

$$log\ nat\ \frac{J}{J_{Au}} = \frac{c}{\lambda}\left[\frac{1}{1336} - \frac{1}{t + 273}\right]$$

bestimmt, falls $\lambda \cdot (t + 273)$ kleiner als 0,3 *cm*/Grad ist. Die Konstante c hat den Wert 1,432 *cm*/Grad."

Eine Reihe weiterer mit großer Sicherheit bereits festgelegter Fixpunkte, die zur Eichung bzw. zur Nacheichung von Temperaturmeßinstrumenten benutzt werden können, ist in Tabelle I gegeben.

Tabelle I. Thermometrische Festpunkte in °C.

E. Erstarrungspunkt; Sm. Schmelzpunkt; Sd. Siedepunkt bei 1 *Atm.*; Sb. Sublimationspunkt bei 1 *Atm.*; U. Umwandlungspunkt.

Wasserstoff	Sd.	−252,78°	± 0,02	Benzophenon	Sd.	+305,9°	± 0,08
Stickstoff	„	−195,81°	± 0,02	Cadmium	E.	+320,95°	± 0,03
Sauerstoff	„	−183,00°	± 0,02	Zink	„	+419,45°	± 0,04
Äthyläther, instabile Form	E.	−123,5°	± 0,4	Schwefel	Sd.	+444,60°	± 0,05
Schwefelkohlenstoff	„	−112,0°	± 1	Antimon	E.	+630,5°	± 0,2
Toluol	„	−95,0°	± 0,7	Silber	„	+960,5°	± 1,5
Kohlendioxyd	Sb.	−78,51°	± 0,01	Gold	„	+1063°	± 0,8
Chloroform	E.	−63,5°	± 0,3	Palladium	„	+1557°	± 2
Chlorbenzol	„	−45,5°	± 0,3	Platin	Sm.	+1770°	± 4
Quecksilber	„	−38,87°	± 0,03	Molybdän	„	+2620°	± 30
Natriumsulfat	U.	+32,38°	± 0,02	Wolfram	„	+3380°	± 50
Naphthalin	Sd.	+217,96°	± 0,1	Kohlenstoff	„	+3490°	± 50
Zinn	E.	+231,85°	± 0,05				

[1] Bei Benutzung dieser Gradeinteilung wird zum Unterschied gegen eine andere Zählung dem Gradzeichen der Buchstabe C (Celsius) hinzugefügt.

Für die Siedepunkte von Naphthalin und Benzophenon sind die Korrektionen für Drucke zwischen 750 *mm Hg* und 760 *mm Hg* folgende: Naphthalin $217{,}96 + 0{,}058\ (p - 760)$; Benzophenon $305{,}9 + 0{,}063\ (p - 760)$.

Es sei noch kurz auf andere Temperaturskalen hingewiesen, die Zählung nach RÉAUMUR (°R) und die nach FAHRENHEIT (°F). Die Fixpunkte sind die gleichen. Das Intervall wird jedoch in 80 bzw. 180 Teile eingeteilt. Der Eisschmelzpunkt ist bei RÉAUMUR ebenfalls der Nullpunkt. In der FAHRENHEITschen Skala liegt er bei 32°. Der Wassersiedepunkt liegt in der RÉAUMURschen Skala bei 80°, in der FAHRENHEITschen bei 212°.

$$\text{Umrechnung: } x^\circ C = \frac{4}{5} x^\circ R = (32 + \frac{9}{5} x)^\circ F.$$

B. Temperaturmeßmethoden. Für praktische Thermometrie kann man jede Eigenschaft von Körpern verwenden, die sich in meßbarer und reproduzierbarer Weise in dem Meßbereich mit der Temperatur verändert.

Zusammenstellung der angewandten Temperaturmeßmethoden.

1. Feststellung einzelner Temperaturpunkte durch Beobachten von Schmelzvorgängen fester Substanzen.
2. Temperaturmessung durch Druckmessung.
a) Gasdruckthermometer. *b)* Dampfdruckthermometer.
3. Thermometer, die auf Längenausdehnungsmessung beruhen.
a) Flüssigkeitsthermometer. α) Quecksilberthermometer. β) Galliumthermometer. γ) Thermometer für tiefere Temperaturen.
b) Ausdehnung fester Körper als Temperaturmaß. α) Bimetallfederthermometer. β) Ausdehnungsthermometer.
4. Widerstandsthermometer.
5. Thermoelektrische Pyrometer.
6. Strahlungspyrometer. *a)* Gesamtstrahlungspyrometer. *b)* Teilstrahlungspyrometer. *c)* Farbpyrometer.

1. Festlegung einzelner Temperaturpunkte durch Beobachten von Schmelzvorgängen fester Substanzen.

Will man nicht fortlaufend den Temperaturgang verfolgen, sondern nur einzelne Punkte durch eine Temperaturmessung festlegen, so kann man in einfacher Weise das Schmelzen von Probekörperchen aus Salzen oder Metallen beobachten. Man bringt sie an die Stelle, deren Temperatur gemessen werden soll. Bequem lassen sich auf diese Weise die Temperaturen von Oberflächen messen. Man benutzt dafür häufig Salze, denen man einen organischen Farbstoff, der den Schmelzfluß färbt, beifügt; ev. bettet man beide Substanzen in Filtrierpapier ein und beobachtet die Färbung des Papiers. Tabelle II gibt als Beispiel einige Zusammenstellungen.

Tabelle II.

Schmelzkörper	Farbstoff	Schmelzp. in °C	Farbe
Vanillin	Eosin	82°	Rosa
Äthylharnstoff	Eosin + Metanilgelb	92°	Orange
Phenanthren	Chinolingelb	100°	Gelb
Antipyrin	Chinolingelb + Methylenblau	113°	Hellgrün
Benzilsäure	Methylenviolett	150°	Violett
Arabinose	Eosin	160°	Purpurrot

In der keramischen Industrie ist die Messung der Temperatur durch Beobachtung von Schmelz- und Erweichungsvorgängen sehr gebräuchlich. Es werden sog. SEGER-Kegel benutzt. Es sind dies keramische Schmelzkörper in Form von abgestumpften 3seitigen Pyramiden. Sie bestehen aus einer Reihe von 60 Silicatgemengen mit Schmelzpunkten zwischen 600° (SEGER-Kegel 022) bis 2000° (SEGER-Kegel 42) (vgl. Bd. **X**). Die Erweichungspunkte der einzelnen Kegel liegen 20—30° auseinander. Die Temperatur der Erweichung der einzelnen Kegel ist je

nach der Länge der Anheizzeit verschieden. Da es jedoch bei dem keramischen Brennprozeß nicht nur auf die erreichte Temperatur, sondern gleichzeitig auf den Verlauf des Temperaturanstieges ankommt, so eignen sich SEGER-Kegel gut zur Kontrolle. Man benutzt meist 3 Kegel, deren Schmelztemperatur unterhalb, innerhalb und oberhalb derjenigen des Garbrandes liegt. Abb. 317 zeigt das Bild einer Gruppe von SEGER-Kegeln, die zu einer Garbrandbestimmung gedient haben und deren mittlere Schmelztemperatur von links nach rechts 1320, 1300, 1280° beträgt.

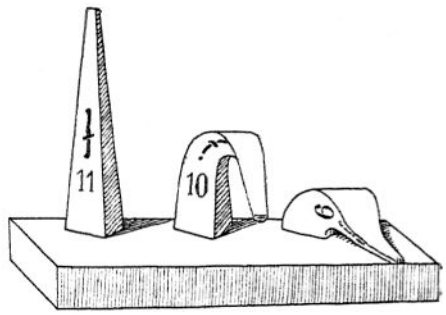


Abb. 317. SEGER-Kegel, die zu einer Garbrandbestimmung gedient haben. Schmelztemperaturen von links nach rechts 1320, 1300, 1280°.

Mit den SEGER-Kegeln gemessene Temperaturen können nur untereinander verglichen werden, wenn unter genau gleichen Verhältnissen gearbeitet wird.

2. Temperaturmessung durch Druckmessung.

a) Gasdruckthermometer. Meßbereich −200 bis 1600°, Anwendung nur bei wissenschaftlichen Arbeiten. Beim Gasthermometer bestimmt man die Temperatur meist aus der Druckzunahme bei konstantem Volumen. Die Druckänderung beträgt pro Grad $\frac{1}{273}$, bei einem Anfangsdruck von 760 *mm Hg* die Änderung pro Grad 2,8 *mm*. Als Gefäßmaterial benutzt man von den tiefsten Temperaturen bis etwa 450° Jenaer Glas 59 III. Quarzglas wird, da es für Helium und Wasserstoff durchlässig ist, nur für andere Gase benutzt. Für hohe Temperaturen, bis höchstens 1600°, nimmt man Gefäße aus Platin-Rhodium. Als Füllgas kann für den ganzen Temperaturbereich Helium Verwendung finden. Wasserstoff kann bei tiefen, Stickstoff bei hohen Temperaturen gebraucht werden (HENNING, Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Braunschweig 1915). Die Hauptschwierigkeiten bei der Messung beruhen in der richtigen Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung des Gefäßes, des „schädlichen", d. h. nicht mehr erwärmten Volumens und bei hohen Temperaturen der Gasdurchlässigkeit der Gefäße für einzelne Gase.

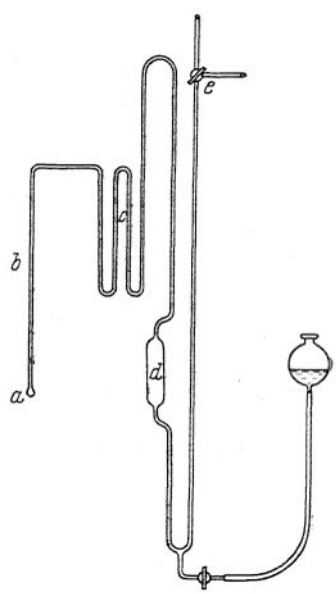


Abb. 318. Dampfdruckthermometer.

b) Dampfdruckthermometer (Literatur, S. 792). Anwendungsgebiet ohne Heizvorrichtung von den tiefsten Temperaturen bis zur Zimmertemperatur. Meist als empfindliches Laboratoriumsgerät gebaut, erlaubt es eine sehr genaue Temperaturmessung. Bei Dampfdruckthermometern, die viel empfindlicher als Gasthermometer sind, wird die Änderung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunktes beobachtet. Ein von STOCK und NIELSEN angegebenes Thermometer (Abb. 318) dieser Art für tiefe Temperaturen ist mit flüssigem Sauerstoff gefüllt, dessen Sättigungsdruck sich in der Nähe seines normalen Siedepunktes um mehr als 60 *mm*/Grad ändert. Statt mit Sauerstoff kann man das STOCKsche Thermometer mit anderen Gasen oder Flüssigkeiten füllen, die einen höheren Siedepunkt haben als Sauerstoff; man erhält dann andere Meßbereiche. Tabelle III gibt die Substanzen und Meßbereiche an. Als Füllstoffe kommen nur Flüssigkeiten, die bei Zimmertemperatur

Tabelle III. Gase zur Füllung von Dampfdruckthermometern.

Gas	*Siedepkt.* in °C	Bereich
Schwefelkohlenstoff . . . . . CS_2	–	+ 12 bis – 25°
Schweflige Säure . . . . . SO_2	– 9,99	– 11 „ – 62°
Ammoniak . . . . . NH_3	– 33,36	– 35 „ – 80°
Kohlendioxyd . . . . . CO_2	– 78,52	– 80 „ – 110°
Chlorwasserstoff . . . . . HCl	– 85,03	– 87 „ – 118°
Phosphorwasserstoff . . . . . PH_3	– 87,43	– 90 „ – 132°
Äthylen . . . . . C_2H_4	– 103,72	– 110 „ – 141°
Methan . . . . . CH_4	– 161,37	– 162 „ – 170°
Sauerstoff . . . . . O_2	– 183,00	– 183 „ – 205°
Stickstoff . . . . . N_2	– 195,81	– 195 „ – 205°

gasförmig sind, in Frage. Da jede Flüssigkeit stets an die Stellen niedrigsten Dampfdruckes destilliert, sind ohne besondere Vorrichtungen (Einbau in Öfen oder Beheizung des Thermometers) nur Temperaturen unterhalb von Zimmertemperatur meßbar. Vielfach werden Dampfdruckthermometer, bei denen sich die Flüssigkeit in einem mit einer Membran abgeschlossenen Metallgefäß befindet, zu Signalvorrichtungen benutzt. Bei einem bestimmten Druck wird durch die Spannung der Membran ein Signal ausgelöst (Verwendung in Luftverflüssigungs- und Kühlanlagen).

3. Thermometer, die auf Ausdehnungsmessung beruhen.

a) Flüssigkeitsthermometer. α) Das Quecksilberthermometer. Bei den Flüssigkeitsthermometern wird bis 750° die Ausdehnung einer in einem Gefäß eingeschlossenen Flüssigkeit als Temperaturmaß benutzt. Da der Vergleich mit dem Gasthermometer zeigt, daß es keine Flüssigkeit mit gleichmäßigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gibt, so müssen entweder bei gleichmäßiger Einteilung der Skala entsprechende Korrektionen angebracht werden oder die Skaleneinteilung muß unregelmäßig hergestellt werden. In der Praxis wählt man den ersten Weg nur für sehr genaue Temperaturmessungen, bei denen die Skalen- und Kaliberkorrektionen unabhängig voneinander bestimmt werden sollen, den zweiten für alle übrigen Instrumente.

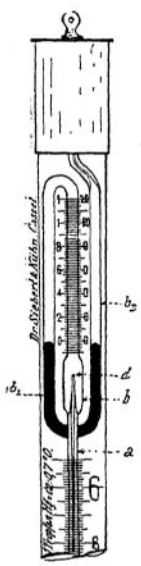


Abb. 319. Beckmann-Thermometer nach Kühn.

Das verbreitetste Temperaturmeßinstrument, welches auf der Beobachtung der Ausdehnung einer Flüssigkeit beruht, ist das Quecksilberthermometer. Man unterscheidet Einschluß- und Stabthermometer. Bei den erstgenannten ist die Capillare mit dem Quecksilberfaden und einer Glasskala in einem Glasrohr eingeschlossen, welches mit dem Quecksilbergefäß verschmolzen ist. Die letzteren bestehen aus einer dickwandigen Glascapillare, die mit der Teilung versehen ist, und an deren unterem Ende das Quecksilbergefäß angesetzt ist. Bei Thermometern für Temperaturen bis höchstens 300° ist der von Quecksilber nicht erfüllte Raum der Capillare luftleer. Oberhalb der genannten Temperatur tritt eine schnelle Destillation des Quecksilbers ein (*Kp* des *Hg* 357°). Bei Thermometern für höhere Temperaturen wird daher die Capillare mit Stickstoff oder Kohlenoxyd gefüllt. Der Druck dieser Gase muß je nach der Temperatur, bis zu welcher man messen will, zwischen 12 und 70 *Atm.* liegen. Thermometer bis 600° können aus Jenaer Spezialgläsern hergestellt werden; darüber hinaus bis etwa 750° findet Quarzglas Verwendung. Die Empfindlichkeit des Quecksilberthermometers, wie die aller Flüssigkeitsthermometer, läßt sich beliebig steigern. Sie ist proportional der Flüssigkeitsmenge und umgekehrt proportional der Weite der Capillare. Dementsprechend kann man bei gleicher Skalenlänge einen Meßbereich für einige Grade bis zu mehreren 100° herstellen. Ein besonders empfindliches Instrument zur Messung von ganz kleinen Temperaturdifferenzen ist das Beckmannsche Thermometer (Abb. 319). Es ist mit

einer Vorrichtung versehen, um Teile des Quecksilberfadens in eine oberhalb der Teilung befindliche Erweiterung abzuwerfen, so daß man, je nach der vorhandenen Quecksilbermenge, in einem verschiedenen Temperaturbereich messen kann. Gleichzeitig mit dem Meßbereich ändert sich, wie aus den obigen Angaben zu sehen ist, die Empfindlichkeit. Gebräuchliche Konstruktionen (Skalenteilung in etwa $^1/_{100}{}^0$) haben bei 30° einen Meßbereich von etwa 6°. Über die beim Gebrauch von Quecksilberthermometern unerläßlichen Vorsichtsmaßregeln und über die wichtigsten Fehlerquellen s. OSTWALD LUTHER und F. KOHLRAUSCH (Literatur, S. 792).

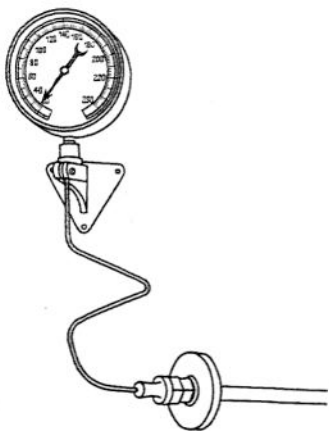


Abb. 320. Quecksilberthermometer mit Capillarrohr und Tauchschaft des CHEMISCHEN LABORATORIUMS FÜR TONINDUSTRIE, Berlin.

Im folgenden werden eine Anzahl von Spezialthermometern, die besonderen technischen Zwecken angepaßt sind, erwähnt.

Für Messungen der Abgastemperatur von Gasöfen und Regenerativöfen werden vom CHEMISCHEN LABORATORIUM FÜR TONINDUSTRIE, Berlin, sog. Schmauchthermometer geliefert, welche Skalen bis 360° bzw. bis 600° haben und Metallschutz, Anhängering und Kette zum Hinablassen auf die Sohle des Fuchses besitzen.

Abb. 320 stellt ein Capillarstahlthermometer, auch Quecksilberfederthermometer genannt, mit Quecksilberfüllung der gleichen Firma dar. In der unteren Stahlblase, welche mit der Capillarwellenfeder in Verbindung steht, ist Quecksilber eingeschlossen, welches sich bei Erwärmung ausdehnt und die Wellenfeder streckt. Diese Bewegung der Feder wird durch Zahnradsegment und Trieb auf das Zeigerwerk übertragen. (Gleiche Thermometer stellen auch v. SCHÄFFER & BUDENBERG, Magdeburg-Buckau, her.) Instrumente dieser Art können mit Registriervorrichtung versehen und auch als Temperaturregler ausgebildet werden.

Für technische Öfen mit schwerzugänglicher Öffnung werden Winkelthermometer, für thermometrische Fernmeldeanlagen und Temperaturregelung Kontaktthermometer (Abb. 321) gebaut.

Die Capillare der letztgenannten Instrumente enthält eine oder mehrere (bis 10) Sonden, welche bei den gewünschten Gradzahlen angebracht sind. Sobald der Quecksilberfaden die Sonde berührt, wird ein elektrischer Kontakt geschlossen, welcher seinerseits durch Vermittlung einer Batterie ein Relais betätigt, durch das die Meldevorrichtung in Tätigkeit gesetzt wird.

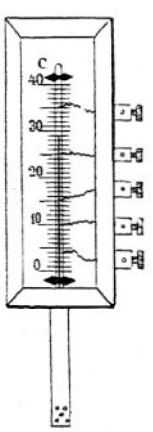


Abb. 321. Kontaktthermometer.

Eine andere Klasse von Spezialthermometern sind die Maximum- und Minimumthermometer. Zu den ersteren gehört das bekannte Fieberthermometer, das an einer Stelle der Capillare, kurz hinter dem Gefäß, eine Verengung hat, die bewirkt, daß das Quecksilber bei Abkühlung des Thermometers dort abreißt, so daß der erreichte Stand so lange angezeigt bleibt, bis man durch Schütteln den abgerissenen Quecksilberfaden wieder in das Gefäß befördert hat.

Andere Thermometer dieser Art haben als Anzeigevorrichtung ein feines Glasröhrchen mit eingeschlossenem Stahlstift in der Capillare. Dieses wird von dem Quecksilber vorgeschoben und kann mittels eines Magneten zurückgeholt werden.

β) Galliumthermometer. Meßbereich 50—1000°. Für höhere Temperaturen, bei denen Quecksilberthermometer nicht mehr brauchbar sind, kann man Flüssigkeitsthermometer mit einer Füllung aus Galliummetall (*Schmelzp.* 29,7°, *Kp.* oberhalb 1500°, bei großer Reinheit bis zu −20° unterkühlbar) verwenden. Das Thermometergefäß besteht hier aus Quarzglas.

γ) Thermometer für tiefe Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen unter -39^0, bei denen das Quecksilber fest wird, müssen andere Flüssigkeiten als Thermometerfüllung benutzt werden. Meist benutzt man Alkohole, denen zur Erleichterung des Ablesens Färbemittel zugesetzt werden. Für Temperaturen unter -78^0 kann man Pentan benutzen, das, wenn auch zähflüssig, doch noch bis -190^0 verwendbar ist.

Über Vorsichtsmaßregeln beim Gebrauch von Flüssigkeitsthermometern s. KOHLRAUSCH (Literatur, S. 792).

b) Ausdehnung fester Körper als Temperaturmaß. α) Bimetallfederthermometer. Walzt man 2 der Länge nach aufeinandergelegte Metallstreifen mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten herunter und rollt das Band in Form einer Spirale auf, so wird, wenn der Streifen mit dem größeren Ausdehnungskoeffizienten auf der Außenseite der Spirale ist, der Krümmungsradius der Spirale kleiner, d. h. die Spirale enger, wenn die Temperatur sich erhöht, und umgekehrt. Verbindet man mit der Spirale ein Zeigerschreibwerk bzw. elektrische Kontaktvorrichtungen, so kann man mit diesem Instrument Temperaturschwankungen feststellen und regeln.

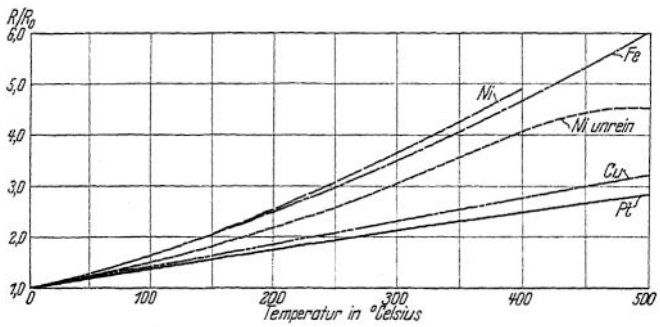


Abb. 322. Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses R zu R^0 von der Temperatur für Platin, Kupfer, Nickel und Eisen.

Derartige Thermometer sind nur bei relativ niedrigen Temperaturen brauchbar, da dauernde Erhitzung der Metalle zu Strukturänderungen und damit verbunden zur Änderung der Temperaturanzeige führen würde. Das Prinzip dieser Thermometer wird bei einem Gesamtstrahlungsthermometer von KAISER & SCHMIDT, Berlin, dem sog. Taschenpyrometer, s. u., benutzt.

β) Ausdehnungsmessung an stabförmigen Metallthermometern. Meßbereich ist etwa -35 bis $+600^0$. Von größerer Wichtigkeit als das beschriebene Thermometer sind die sog. Ausdehnungsthermometer, die in mit niedrigen Temperaturen arbeitenden Betrieben benutzt werden. Sie beruhen auf Messungen der Ausdehnung eines Metalles, z. B. eines Messingtauchrohres, oder auf Messung der Ausdehnungsdifferenz von 2 Metallen oder von einem Metall und Graphit. Die Ausdehnung wird auf ein Anzeigeinstrument mit Federkontakt übertragen. Die Instrumente werden auch zum Registrieren und ev. mit elektrischer Fernübertragung geliefert. Hergestellt werden solche Thermometer z. B. von J. C. ECKHARDT, Stuttgart-Cannstadt; DREYER, ROSENKRANZ und DROOP, Hannover; HAENNI, Stuttgart-Cannstadt.

4. Widerstandsthermometer.

Meßbereich -200 bis 1000^0, in den technisch durchgebildeten Formen Eisenwiderstandsthermometer bis 150^0 und Nickelwiderstandsthermometer bis 100^0, Platinwiderstandsthermometer bis 500^0.

Die Änderung des elektrischen Widerstandes von Metallen beträgt im Gebiete von $0-100^0$ 0,4—0,6 % pro Grad; es ist deshalb zur Temperaturmessung eine genaue Bestimmung der Widerstandsänderung nötig. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes der Metalle ist stark von Verunreinigungen abhängig (Abb. 322). Man verwendet zwecks besserer Reproduzierbarkeit zur Herstellung von Widerstandsthermometern äußerst reine Metalle. Bei der Herstellung von Widerstandsthermometern muß man dafür sorgen, daß die mechanische Empfindlichkeit und die Gefahr der Verunreinigung durch Gase oder Dämpfe ausgeschlossen sind, und daß durch

gute Wärmeleitung der Umhüllung die Trägheit herabgedrückt wird. Man verwendet zweckmäßig eine Einschmelzung in Quarzglas. Der Platindraht wird auf eine Quarzcapillare gewickelt und dann in eine dünne Quarzglashülse eingeschmolzen (Konstruktion HERAEUS, verwendet bei den *Pt*-Widerstandsthermometern von SIEMENS & HALSKE). Bei einem Widerstand von 100 Ohm ist das Thermometer 6 *cm* lang und 3—4 *mm* dick (Abb. 323). Durch Schutzhülle aus Stahl oder Nickel wird es gegen mechanische Verletzungen geschützt. Technische Widerstandsthermometer werden von SIEMENS & HALSKE mit *Pt*- und *Ni*-Wickelung und von HARTMANN & BRAUN mit *Pt*- und *Fe*-Wickelung hergestellt. Die Widerstandsänderung dieser Metalle ist aus Abb. 322 zu ersehen. Der Meßwiderstand wird auf 25—200 Ohm bei 0° festgelegt. Für die Widerstandsmessungen wird ein kleiner Strom durch das Metall geschickt, der eine geringe zusätzliche Erwärmung hervorruft. Man kann ev. bei Gleichstromnetz dem Netze den Strom entnehmen; bei Wechselstromnetz muß man einen Gleichrichter verwenden oder mit Batterie arbeiten. Neuerdings wird von HARTMANN & BRAUN auch ein Wechselstrom-Widerstandsthermometer geliefert.



Abb. 323*a*.



Abb. 323*b*.

Abb. 323*a* und *b*. Platinwiderstandsthermometer. *a* Flachthermometer von HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. M., mit Bandwicklung; *b* Quarzglasthermometer von HERAEUS, Hanau; SIEMENS & HALSKE A.-G., Berlin.

Bei Gleichstrom sind 2 Meßanordnungen gebräuchlich, die einfache Brückenschaltung (Abb. 324) und Messung mit einem Kreuzspuleninstrument (Abb. 325). Bei der Brückenschaltung ist die Empfindlichkeit groß. Man kann die Instrumentskala mit z. B. 10° Temperaturdifferenz ausfüllen, muß jedoch stets mit gleichem Meßstrom arbeiten, also auf Spannungskonstanz achten. Bei Verwendung des Kreuzspuleninstrumentes (HARTMANN & BRAUN) kann der Meßbereich nicht ganz so eng gewählt werden. Jedoch ist man praktisch von Netzschwankungen unabhängig. Die Schaltung der Spulen des Instrument es geht aus Abb. 325 hervor. Die eine Spule liegt in Reihe mit einem unveränderlichen Widerstand *W*, die andere in Reihe mit dem temperaturveränderlichen Widerstand *X*. Wird der Strom eingeschaltet, so erzeugt jede Spule ein Drehmoment, dessen Größe von dem jeweils vorgeschalteten Widerstand *W* oder *X* abhängt. Die Doppelspule mit dem Zeiger stellt sich dann ein entsprechend dem Verhältnis der Drehmomente, also auch entsprechend dem Verhältnis der Widerstände. Da der Widerstand *W* unveränderlich ist, hängt der Zeigerausschlag also nur von der

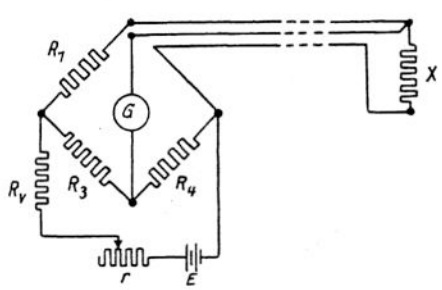


Abb. 324. Kompensationsschaltung für Widerstandsthermometer.

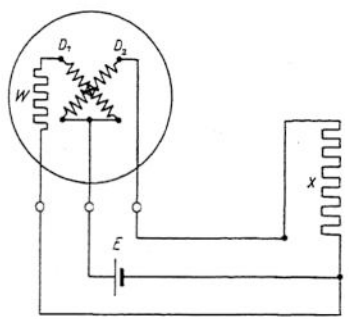


Abb. 325. Widerstandsthermometer für Kreuzspuleninstrumente.

Änderung des Widerstandes *X* ab. Bei der Brückenschaltung wird man ebenfalls von der Netzspannung unabhängig durch Verwendung eines Galvanometers mit gekreuzten Drehspulen (Brückenkreuzspuleninstrument S. & H.), bei dem in ähnlicher Weise Netzschwankungen kompensiert werden; man hat dann den Vorteil der größeren Empfindlichkeit dieser Methode.

In der Wechselstromschaltung von HARTMANN & BRAUN wird ein sog. Wechselstromohmmeter benutzt, das dem Prinzip nach ein Induktionsdynamometer ist, mit Differentialdrehspule. Gemessen wird die Differenz des Widerstandes des Thermometers gegenüber dem festen Widerstand.

Die Genauigkeit der Temperaturmessung mit Widerstandsthermometer wird durch die Widerstandsänderung der Zuleitung beeinflußt. Man bemißt deshalb, um den Fehler gering zu machen, den

Widerstand der Leitung so klein, daß auch bei größten Temperaturschwankungen ihre Widerstandsänderungen gegenüber der des Thermometers zu vernachlässigen sind. Für Fernleitungen wird ev. eine Kompensationsschaltung verwendet. Über Registrierung, Fernmeldung und Ausbildung für Regler s. späteren Abschnitt.

Die mit einem Widerstandsthermometer erzielbare Genauigkeit ist vom Meßbereich abhängig. Bei Einstellung für sehr kleine Bereiche ist sie z. B. bei 500^0 $\pm 1{,}5^0$.

5. Thermoelektrische Pyrometer.

Ihr Meßbereich geht bis 1600^0.

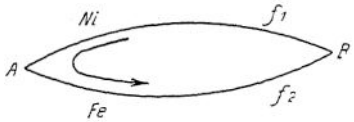


Abb. 326.
Schema der Thermokraft.

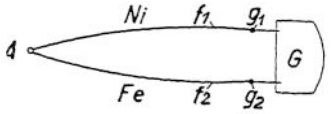


Abb. 327.
Schema eines Thermoelements.

Wird in einer aus 2 Metallen, z. B. Nickel und Eisen, zusammengesetzten, in sich geschlossenen Leitung die eine der beiden Lötstellen, z. B. *A*, erwärmt, so fließt ein Strom (Abb. 326) (im vorliegenden Falle im Sinne des Pfeiles) von *A* nach *B*. Wird *B* erwärmt oder *A* abgekühlt, so fließt der der Strom in umgekehrter Richtung. Erwärmt man *A* und *B* gleichzeitig auf die gleiche Temperatur, so entsteht kein Strom. Die Größe des Stromes ist von der Temperaturdifferenz der Lötstellen abhängig. Als Ursache für diese zuerst von SEEBECK 1821 gefundenen Erscheinungen nimmt man die Entstehung einer elektromotorischen Kraft, der „Thermokraft", in der Lötstelle an.

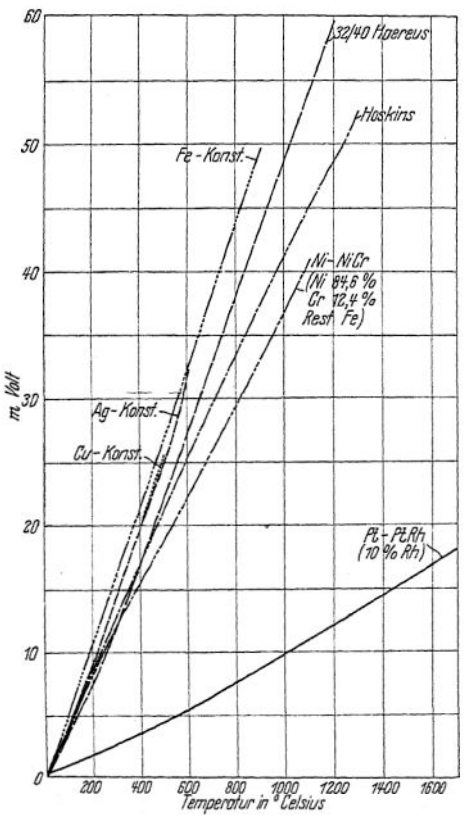


Abb. 328. Thermokraft verschiedener Elementpaare in Abhängigkeit von der Temperatur.

Um diese Thermokraft zu messen, lötet man die Metalle nur bei *A* zusammen und schließt die beiden „freien" Enden f_1 und f_2 des „Thermoelementes" *Ni-Fe* an die Klemmen g_1 und g_2 eines für Spannung empfindlichen elektrischen Meßinstrumentes *G* an (Abb. 327).

Sind in einem Stromkreise mehr als 2 Metalle und befinden sich alle Lötstellen auf gleicher Temperatur, so entsteht nach dem vorher Gesagten keine Spannung und daher auch kein Strom. Befinden sich aber die Lötstellen auf verschiedener Temperatur, so wird die Größe und Richtung des entstehenden Stromes von der Art der Metalle und der Höhe der Temperaturen der einzelnen Lötstellen abhängen, u. zw. setzen sich die Thermokräfte wie alle elektrischen Spannungen additiv zusammen. Es ist also z. B. sehr wohl möglich, daß in einem aus 3 Metallen zusammengesetzten Stromkreise trotz verschiedener Temperatur der 3 Lötstellen kein Strom zustande kommt, weil die entstehenden Thermokräfte einander entgegen gerichtet sind und sich gerade aufheben.

Wendet man die angestellten Überlegungen auf den in Abb. 327 skizzierten Stromkreis an und bedenkt man, daß an der einen Messingklemme g_1 des Instrumentes Nickel und Messing zusammenstoßen, an der anderen g_2 Eisen und Messing, und daß die stromführende Spule des Instrumentes *G* meist aus Kupfer besteht, so ist es nach dem vorher Gesagten klar, daß der durch die Erwärmung der Lötstelle *A* im Stromkreis hervorgerufene Strom nicht nur durch die Temperatur der Lötstelle *A*, sondern auch durch die Temperaturen der Stellen g_1 und g_2 beeinflußt werden wird. (Praktische Folgerungen hieraus s. u.)

Die Thermokräfte hängen nicht nur in hohem Maße von dem Reinheitsgrad des betreffenden Metalles, sondern auch von seinem Bearbeitungszustand ab (so liefern z. B. ein hart gezogener und ein ausgeglühter Kupferdraht eine Thermokraft).

Bei der praktischen Auswahl einer Metallkombination als Thermoelement sind außer der Größe der Thermokraft noch folgende Punkte zu berücksichtigen: 1. Das Material muß sich bequem mechanisch bearbeiten lassen (leichte Herstellung in Drahtform; dies trifft z. B. für die Kombination Antimon-Wismut nicht zu). 2. Die Thermokraft muß in einem möglichst großen Intervall einen gleichmäßigen Verlauf zeigen. 3. Das Material darf seine die Thermokraft bedingenden Eigenschaften in dem Temperaturintervall, in welchem es benutzt werden soll, nicht durch physikalische oder chemische Einflüsse verändern (Oxydation des Kupfers, Herausstäuben des Iridiums aus *Pt-Ir*-Drähten weit unter-

halb des *Schmelzp.*). 4. Die Drähte dürfen nicht durch kleine mechanische Beanspruchungen thermoelektrisch unhomogen werden (gefährlich bei Nickellegierungen). Außerdem spielt der Preis der Metalle natürlich auch eine Rolle.

Der Verlauf der Thermokraft der gebräuchlichsten Kombinationen mit der Temperatur ist aus Abb. 328 zu ersehen. Man kann den Verlauf der Thermokraft irgend einer Metallpaarkombination mit nur geringen Abweichungen durch andere Kombinationen, die Legierungen benutzen, nachahmen. Die gleiche Thermokraft wie das *Pt-Pt Rh*-Element läßt sich z. B. durch ein Elementenpaar aus *Cr-Ni*-Legierungen herstellen. Die Thermokraft des *Pt-Pt Rh*-Elementes ist gering. Es wird deshalb meist nur bei höheren Temperaturen verwertet. Da man zur Messung von niedrigeren Temperaturen zweckmäßig Elemente mit höherer Thermokraft benutzt, andererseits aber gerne den Vorteil des Edelmetalles haben möchte, sind von HERAEUS Edelmetall-Legierungen mit hoher thermoelektrischer Kraft entwickelt worden. Auf der Abb. 328 ist die Thermokraft eines Elementes für die vom Hersteller mit 32 und 40 bezeichneten Legierungen angegeben. Die Temperaturen, bis zu denen die Elemente gebraucht werden können, sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Thermoelement aus Kupfer-Konstantan bis etwa	400°
„ „ Silber-Konstantan „ „	600°
„ „ Eisen-Konstantan „ „	800°
„ „ Nickel-Nickelchrom „ „	1000°
vorübergehend bis .	1300°
HOSKIN-Thermoelement (2 Nickelchromlegierungen) bis . .	1000°
Thermoelement aus Platin-Platinrhodium	1500°
Im Höchstfall	1600°

Für Messungen über 1600° können bei Verwendung indifferenter Atmosphäre Thermoelemente aus *Mo-W* benutzt werden.

Temperatur der zweiten Lötstelle. Um die Temperatur der zweiten Lötstelle möglichst konstant zu halten, ist erforderlich, das Meßinstrument an einem Ort möglichst konstanter Temperatur aufzubauen. Dies ist z. B. bei der Temperaturmessung an großen Öfen notwendig. Man benutzt dann, um das Entstehen von Thermokräften an der meist noch hochtemperierten Anschlußstelle am Thermoelementschenkel zu vermeiden, anfänglich zur Leitungsverlegung Drähte aus demselben Material bzw. von der gleichen gegenseitigen Thermokraft (bei dem *Pt-Pt Rh*-Element die sog. PAECschen Legierungen) wie das Thermoelement. Diese sog. Kompensationsleitungen werden von den Herstellerfirmen mitgeliefert. Trotzdem ist es nicht immer möglich, das Instrument so aufzustellen, daß seine Temperatur keinen Schwankungen unterliegt. Man ist dann genötigt, Korrektionen anzubringen. Im allgemeinen beziehen sich die Eichungen auf eine zweite Lötstellentemperatur von 0° oder von Zimmertemperatur (20°). Ist die Temperatur davon verschieden, so müssen bei der Ablesung Korrektionen angebracht werden, die für jedes Thermoelement besonders bestimmt werden müssen (Hinzuzählen oder Abziehen der Temperatur der zweiten Lötstelle ist nicht richtig).

Zur Messung der erzeugten elektromotorischen Kraft wird entweder direkte Ablesung an einem Zeigergalvanometer oder Abgleichung mit einer Potentiometerschaltung benutzt. Bei direkter Messung muß der Widerstand des Instrumentes hoch sein, damit Änderungen des Zuleitungswiderstandes, die z. B. durch Temperaturänderung der Drähte auftreten, nicht ins Gewicht fallen. Man muß im anderen Fall eine Umrechnung vornehmen, um die wahre Thermokraft und damit die Temperatur zu finden.

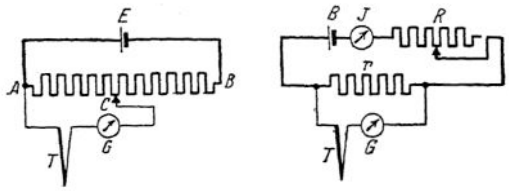
Ist E die wahre Thermokraft des Elementes bei irgend einer Temperatur, R der Widerstand des Spannungszeigers, r der des Thermoelements und r_1 der der Zuleitungen, J_1 der Strom, der durch den Spannungszeiger fließt, so ist $\frac{E}{J_1} = R + r + r_1$ und da $\frac{E_1}{J_1} = R$, wo E_1 die vom Instrument angezeigte Spannung ist, so ist $E = E_1 \frac{(R + r + r_1)}{R}$, d. h., die abgelesene Spannung muß mit dem Verhältnis des Gesamtwiderstandes des Kreises zum Galvanometerwiderstand multipliziert werden, um die wahre Spannung zu erhalten.

Unabhängig vom Widerstand ist die Potentiometerschaltung. Man mißt die Thermokraft durch Abgleichung gegen eine bekannte elektromotorische Kraft. Die 2 Hauptschaltungen zeigen Abb. 329 *a* und *b*.

Bei Abb. 329 *a* ist ein Normalelement zum Abgleichen benutzt. Man kann die Potentiometerschaltung auch bei Benutzung einer Batterie benutzen. Es wird dann noch ein Regelwiderstand und ein Strommesser eingeschaltet (Abb. 329 *b*).

Kompensation für die Temperatur der 2. Lötstelle kann bei direkter Messung der Thermokraft durch Anbringung einer Feder aus Bimetall, die die Einstellung des Zeigers je nach der Temperatur reguliert, erfolgen.

Man kann auch noch auf andere Weise kompensieren, z. B. durch Anwendung einer Brückenschaltung. Man schaltet das Thermoelement in den Galvanometerzweig und ordnet die Brücke so an, daß die 2. Lötstelle die gleiche Temperatur wie die Brückendrähte besitzt. Von den Brückenzweigen sind 3 aus Drähten mit verschwindend kleinen Temperaturkoeffizienten. Für den 4. Zweig wählt man die Drähte so aus, daß der Temperaturkoeffizient so groß ist, daß seine Änderung dem Galvanometerzweig einen zusätzlichen Strom zufließen läßt, der gerade die durch die Temperaturänderung der 2. Lötstelle ausfallende Thermokraft kompensiert. Eine andere Schaltung, die vor allem bei Benutzung verschiedener Temperaturbereiche, bei denen an und für sich die Skala des Instrumentes überschritten würde, benutzt wird, ist die halbpotentiometrische Schaltung. Man schaltet der Thermokraft eine bekannte elektromotorische Kraft entgegen und unterdrückt so einen Teil des Thermostromes (Empfindlichkeitserhöhung durch kleineren Meßbereich). Zugleich kann man hier wieder durch Anbringung von temperaturempfindlichen Widerständen eine Korrektion für die Temperaturänderung der 2. Lötstelle anbringen.

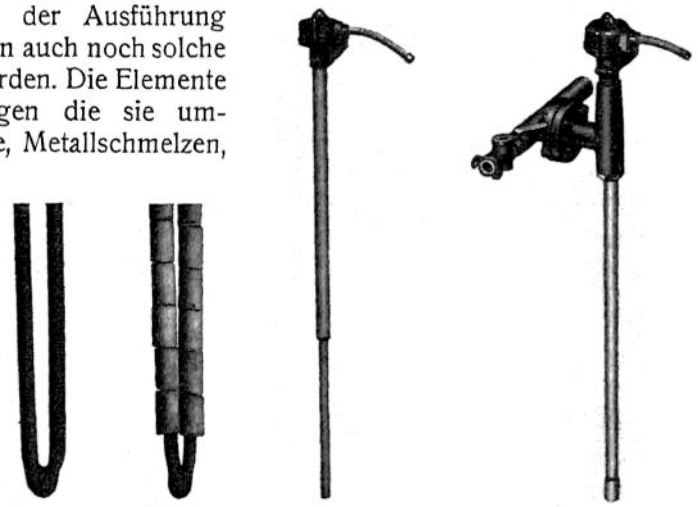


a *b*

Abb. 329. Messung der elektromotorischen Kraft bei Thermoelementen.
a Vergleich mit Normalinstrumenten; *b* Vergleich mit Strommesser *J*.

Technische Montage der Thermoelemente. Bei den technisch hergestellten Thermoelementen werden Drähte von 1—3 *mm* Durchmesser für die aus unedlen Metallen hergestellten Elemente und 0,5 *mm* für die Edelmetalle benutzt.

Neben rein thermischen und elektrischen Überlegungen müssen bei der Ausführung thermoelektrischer Messungen auch noch solche chemischer Art angestellt werden. Die Elemente müssen gegebenenfalls gegen die sie umgebenden Verbrennungsgase, Metallschmelzen, Metalldämpfe u. s. w. geschützt werden, da sich sonst ihre chemische und physikalische Beschaffenheit und damit ihre Thermokraft ändert. Man verwendet zu diesem Zweck Schutzrohre, die zugleich die Elemente gegen mechanische Einwirkungen schützen. Bei den sog. Eintauchpyrometern mit nackten Schenkeln, die für kurzzeitige Messungen in Metallschmelzen benutzt werden (z. B. das unter dem Namen Gispo von Dr. R. HASE, Hannover, hergestellte Thermoelement), und bei Oberflächenpyrometern werden Schutzrohre nicht verwendet. Bei einem sehr robust gebauten Kupferrohr-Konstantan-Element dient das außen liegende Kupferrohr schon als Schutz. Die elektrische Isolierung des innen liegenden Konstantandrahtes wird durch Emaillierung und Asbestumwickelung vorgenommen. Bei den



a *b* *c*

Abb. 330. *a* Thermoelemente mit und ohne Isolierröhrchen; *b* Thermoelement mit Eisenrohr und angesetztem Nickel-Chrom-Schutzrohr; *c* Durchflußpyrometer für Messungen von Abgasen.

Eisen-, Konstantan-, Nickel-, Nickel-Chrom- und anderen Elementen benutzt man kurze Steatitröhrchen, Glasperlen oder ähnliches, die über die Schenkel gezogen werden, zur Isolierung. Das *Pt-Pt-Rh*-Element wird meist in einem keramischen Zweilochrohr isoliert. Als Schutzrohr verwendet man für die Elemente Spezialstähle, emaillierte Eisenrohre, nahtlose Chromanrohre, Rohre aus Armco-Eisen, Nichrotherm, Mannesmann-Stählen und anderen Metallen und weiter feuerfeste keramische Spezialmassen. Über die zulässige Höchsttemperatur sowie über die Hauptanwendungsgebiete der einzelnen Schutzrohre werden von den Herstellern der Thermoelemente Angaben gemacht. Technisch montierte Elemente zeigt Abb. 330.

An besonderen Ausführungsformen seien noch die Thermoelemente zur Oberflächenmessung erwähnt. Meist besteht hier das Thermoelement aus einem Streifen, der aus den beiden Metallen so zusammengesetzt ist, daß die Lötstelle in der Mitte liegt. Der Streifen ist über eine Gabel gespannt. Man drückt die Lötstelle an die Oberfläche an. Die Berührung ist bei konvexen Flächen leicht gut herzustellen. Bei ebenen Flächen kann man, wie dies z. B. bei dem von SIEMENS & HALSKE gebauten Oberflächenthermoelement der Fall ist, einen Tasthebel zum Andrücken benutzen (Abb. 331). Bei anderen Konstruktionen können die Thermoelemente mit Stützen versehen werden. Ein Oberflächenpyrometer von R. HASE hat ein kleines scheibenförmiges Thermoelement am Ende eines mit Griff versehenen Stieles (Abb. 332). Bei diesen Meßinstrumenten ist vielfach das anzeigende Instrument direkt mit dem Anlegethermoelement verbunden. Um die 2. Lötstelle auf einer konstanten Temperatur zu halten, hat PAUL BRAUN, Berlin, diese Lötstellen an den Handgriff gebracht, so daß beim Halten des Pyrometers mit der rechten Hand die 2. Lötstelle immer der Handwärme ausgesetzt ist. Bei allen Temperaturmessungen an Oberflächen wird durch Anlegen eines Meßkörpers die Temperatur an der Stelle geändert, deshalb ist sorgfältige Eichung nötig, die je nach der Wärmeleitfähigkeit des Materials verschieden ausfällt (W. CLAUS und R. HASE, *Ztschr. Metallkunde* **23**, 122 [1931]).



Abb. 331. Oberflächenpyrometer von SIEMENS & HALSKE A. G., Berlin.

Eine Ausführungsform, die zur Messung von Abgastemperaturen benutzt wird, hat eine besondere Ansaugvorrichtung (Abb. 330*c*). Um besseren Wärmekontakt zu gewähren, wird das Thermoelement mit einem den Rohrdurchmesser ausfüllenden keramischen Körper, der mit vielen kleinen Längskanälen versehen ist, umgeben und mittels einer Pumpe der Abgasstrom durch das Rohr gesaugt. Hat der keramische Körper und damit das Thermoelement die Temperatur des Gases angenommen, so bleibt bei einer Änderung der Durchsaugegeschwindigkeit die Temperaturangabe unverändert. Diesen Punkt stellt man ein. Man kann auch ohne keramischen Körper arbeiten, umgibt aber dann das Thermoelement mit einem Heizbügel: Abb. 333 (*Ztschr. techn. Phys.* **7**, 520 [1926]). Durch den Heizbügel schickt man einen elektrischen Strom, dessen Größe so lange variiert wird, bis eine Änderung der Durchflußgeschwindigkeit des Gases keine Änderung der Thermokraft bewirkt.

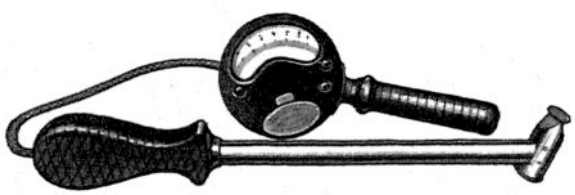


Abb. 332. Scheibenförmiges Thermoelement von R. HASE.

Es sei noch auf die Methoden der Messungen von Gastemperaturen oberhalb von 1600° kurz hingewiesen. Man muß in den Gasstrom ein hochfeuerfestes Stäbchen bringen, für Temperaturausgleich sorgen und die Temperatur dieses Stäbchens mittels Glühfadenpyrometers (s. später) messen. Ein weiteres Pyrometer beruht auf calorimetrischer Messung des Wärmeinhalts einer bestimmten abgezogenen Gasmenge, aus der die Temperatur errechnet werden kann. Hersteller ASKANIA-WERKE, Berlin-Friedenau.



Abb. 333. Thermoelement zur Messung von Gastemperaturen mit Zusatzheizung.

Registrierung. Bei allen mit objektiven Anzeigern arbeitenden Meßinstrumenten, wie Längenausdehnungsthermometer, Widerstandsthermometer, Thermo-

elemente und Gesamtstrahlungspyrometer, können die Anzeigen fortlaufend registriert werden und Fernanzeigevorrichtungen betätigt werden. Die Temperaturfernschreiber sind meist so eingerichtet, daß der Zeiger des Anzeigeinstrumentes intermittierend, z. B. alle 20″, durch einen Fallbügel niedergedrückt wird. Dabei markiert sich auf dem Registrierstreifen, unter dem ein Farbband angeordnet ist, jedesmal ein Punkt. Der Fallbügel wird durch eine fremde Kraft betätigt. Mit einem Registrierapparat können bis zu 12 verschiedene Messungen aufgezeichnet werden. Die Begrenzung ist durch die Einstellgeschwindigkeit des Instrumentes gegeben. Um Tintenschreiber, die fortlaufend Kurven aufzeichnen, zu betätigen, muß man durch Relaiswirkung eine zusätzliche Kraft auslösen. Alle objektiv anzeigenden Meßinstrumente können auch als Regler ausgebildet werden. Auch hier muß man im allgemeinen zur Fallbügelkonstruktion wegen der Kleinheit der Kräfte greifen. Abb. 334 zeigt einen einfachen Regler mit Grenzkontakten. Fällt beim Niederdrücken des Fallbügels *F* der Zeigerstift auf einen dieser Kontakte *E*, so werden die Steuerorgane für die Energiezufuhr der Öfen betätigt. Will man einen Vorgang nach einer bestimmten vorgegebenen Temperaturzeitkurve regulieren, so werden die Grenzkontakte durch einen Programmgeber, mit einer ablaufenden Kurvenscheibe, die der vorgegebenen Kurve entspricht, gesteuert. Abb. 335 zeigt einen Programmgeber mit Kurvenscheibe (*Stahl u. Eisen* **51**, 650 [1931]).

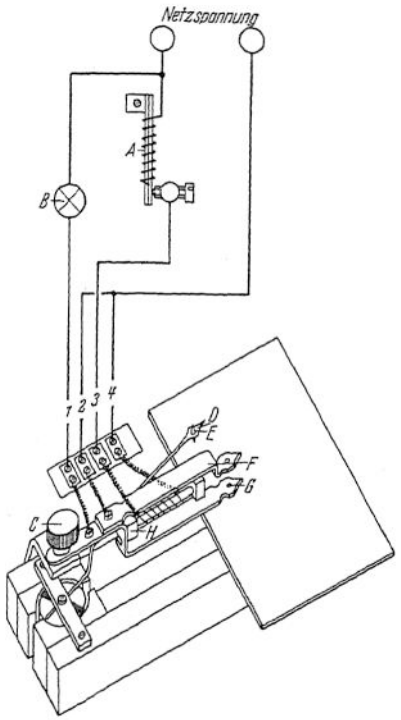


Abb. 334. Schema eines Pyrometer-Anzeigeinstrumentes mit Maximal- und Minimalkontakt von KEISER & SCHMIDT. *A* Heizspirale über Bimetallstreifen; *B* Signalanzeiger; *C* Einstellknopf für den Markierzeiger *G*; *D* Instrumentenzeiger; *E* Kontakt; *F* beweglicher Anker; *G* verstellbarer Markierzeiger; *H* Relais.

6. Strahlungspyrometrie.

Bei allen bisher besprochenen Temperaturmeßinstrumenten wurde das Thermometer an den Ort, dessen Temperatur bestimmt werden sollte, gebracht. Man maß also im Wärmegleichgewicht zwischen Thermometer und Versuchskörper. Allen diesen Temperaturmeßmethoden sind deshalb durch die Hitzebeständigkeit des Thermometers Grenzen gesetzt (Zerstörung der Schutzrohre durch Metallschlacken u. a. m.). Bei Strahlungsmessungen befindet sich das Meßorgan des Strahlungsmeßinstrumentes nicht in Berührung mit dem Versuchskörper. Man kann deshalb beliebig hohe Temperaturen messen und jederzeit durch Schwächung der Strahlung auf dem Wege zum Empfänger dafür sorgen, daß das Strahlungsthermometer nicht zerstört wird.

Die Grundlage für die Strahlungsmessungen geben, wie anfangs erwähnt, thermodynamische Betrachtungen. Die abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gelten jedoch nur für den idealen schwarzen Körper. Die Strahlung des schwarzen Körpers verwirklicht man in einem allseitig geschlossenen gleichmäßig temperierten Hohlraum. Mißt man in dem Gebiete bis 1600°, in dem noch andere Meßmethoden zur Temperaturbestimmung anwendbar sind, gleichzeitig die Temperatur des Hohlraumes und stellt die Strahlungsanzeige eines Strahlungsempfängers fest, so hat man den Empfänger als Temperaturmeßinstrument geeicht.

Alle frei strahlenden Oberflächen haben ein kleineres Emissionsvermögen als der schwarze Körper; für diesen ist die Leistungsabgabe aus Abb. 315, S. 774, zu ersehen. Die Größe des Emissionsvermögens wechselt von Substanz zu Substanz,

ist außerdem von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Das Emissionsvermögen ist ferner für die einzelnen Spektralbereiche verschieden und meist eine Temperaturfunktion (Handbuch d. Physik, GEIGER-SCHEEL, Bd. XXI, S. 190–272). Nur sog. graue Strahler haben im ganzen Spektralbereich das gleiche Emissionsvermögen. Die Verschiedenheit der Emissionsvermögen verschiedener Körper kann man leicht durch einen Versuch zeigen. Erhitzt man ein Platinblech, auf dem sich ein kleiner Eisenoxydfleck befindet, so beginnt bei wachsender Temperatur zunächst der Fleck sichtbar zu glühen. Dann erst fängt die Lichtstrahlung des Bleches an merklich zu werden. Auch bei weiterer Temperatursteigerung erscheint der Fleck stets heller als das Blech. Dabei haben sicherlich beide gleiche Temperaturen. Dieser Versuch zeigt auch zugleich, daß man aus Messungen der Strahlungsintensität sicherlich nicht für Eisenoxyd und Platinblech die gleiche Temperatur erschließen würde. Man bestimmt immer scheinbare Temperaturen.

Strahlungsmessungen zur Bestimmung der Temperatur erstrecken sich entweder auf die Gesamtstrahlung oder auf bestimmte Spektralbereiche. Das Instrument gibt dann als Temperatur diejenige an, die der schwarze Körper bei gleicher Strahlungsintensität hätte. Man ordnet sie der Körperstrahlung zu, indem man sagt, der Körper hat eine „schwarze Temperatur" in bezug auf die Gesamtstrahlung von so und so viel Grad oder eine „schwarze Temperatur" für einen bestimmten Spektralbereich. Will man die wahre Temperatur durch Strahlungsmessungen erschließen, so muß man sich einen Hohlraum aus dem Stoffe herstellen; in vielen Fällen wird bei rohrförmigen und stabförmigen Körpern das Anbringen eines kleinen Loches in der Querwand genügen. Infolge der Kleinheit des Loches — es darf der Durchmesser nur etwa $^1/_{10}$ so groß wie die Tiefe sein — kann man hierbei meist nur mit optischen Mikropyrometern arbeiten. Es sind so z. B. die Temperaturen der *Schmelzp.* einer großen Anzahl hochschmelzender Stoffe, wie Wolfram und Kohle, bestimmt worden (C. AGTE und H. ALTERTHUM, *Ztschr. techn. Phys.* **11**, 182 [1930]). Bei niedrigeren Temperaturen kann man in Schmelzen Schaurohre einführen; die Strahlung in diesen ist zwar größer als die der Oberfläche der Schmelze, doch sind die Dimensionen dieser nie so, daß man vollkommen schwarze Strahlung erhält. Kennt man das Gesamtabsorptionsvermögen des Körpers, so läßt sich aus der schwarzen Temperatur der Gesamtstrahlung über die Strahlungsintensitätswerte der Strahlung des schwarzen Körpers die wahre Temperatur errechnen. Man nimmt den Wert bei der schwarzen Temperatur, multipliziert ihn mit dem reziproken Gesamtemissionsvermögen und sucht die Temperatur, bei der der schwarze Körper diesen Intensitätswert hat, auf. Es ist hier davon abgesehen, Umrechnungstabellen für diesen Fall zu bringen, da die meisten Meßinstrumente für die Gesamtstrahlung infolge von Linsen oder Spiegeln zur Strahlungssammlung nicht die Strahlung aller Wellenlängen gleichmäßig bewerten; außerdem liegen Messungen des Gesamtemissionsvermögens in Abhängigkeit von der Temperatur nur für einige Metalle vor.

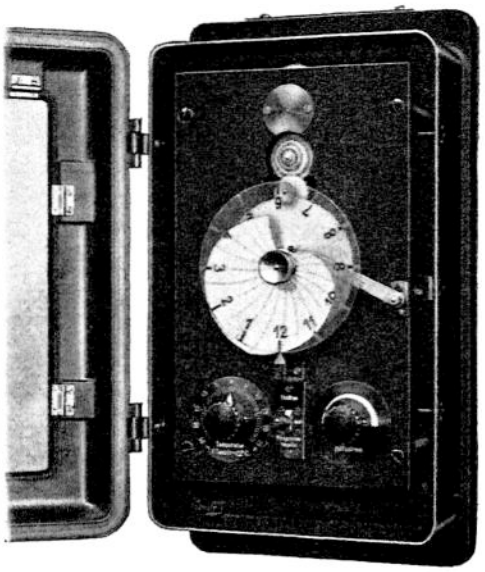


Abb. 335. Programmregler mit Kurvenscheibe. SIEMENS & HALSKE A. G. Berlin.

Messungen der spektralen schwarzen Temperatur werden nur im sichtbaren Gebiet ausgeführt; es wird meist nicht objektiv die Strahlungsintensität, die viel zu gering

zum Nachweis mit einfachen Apparaten wäre, gemessen, sondern visuell durch eine Helligkeitsabgleichung zwischen der Strahlung des Körpers und der in meßbarer Weise veränderlichen Strahlung einer Lichtquelle die Messung ausgeführt. (Über Messungen mit Photozelle später.) Meist wird durch ein Rotfilter mit engem Durch-

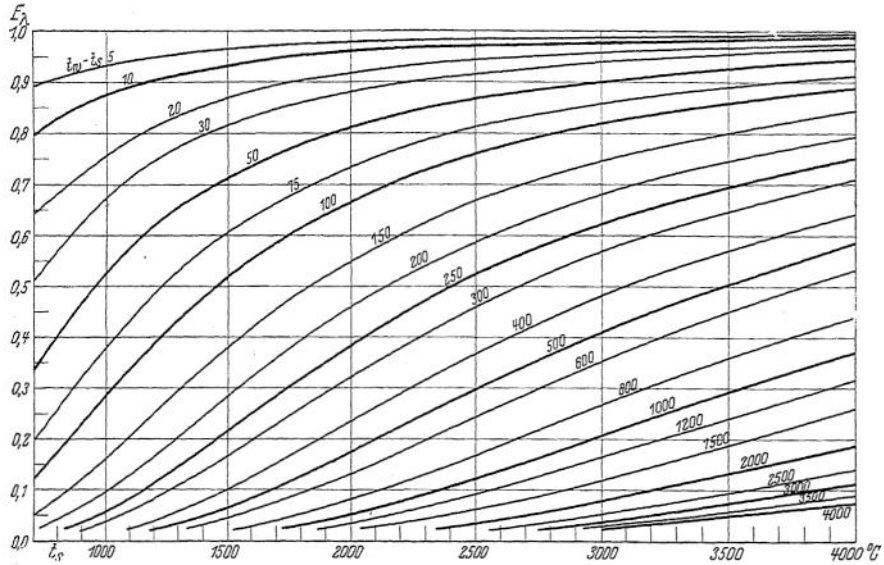


Abb. 336. Abhängigkeit der Differenz zwischen wahrer und schwarzer Temperatur von der schwarzen Temperatur t_s und vom Emissionsvermögen für die Wellenlänge $\lambda = 0{,}65\ \mu$.

lässigkeitsbereich die Aussonderung des Spektralbereiches vorgenommen. Da hier also bei dem optischen Pyrometer der Vergleich nur in einem engen Spektralbereich stattfindet, für den das Emissionsvermögen vieler Körper bekannt ist, so ist die Umrechnung von schwarzer Temperatur auf wahre mittels des Emissionsvermögens möglich. Sie läßt sich für verschiedene Emissionsvermögen mit Hilfe der Kurventafel, Abb. 336, durchführen. Es sind Kurvenscharen für die Temperaturdifferenz zwischen wahrer und schwarzer Temperatur in ein Koordinatennetz aus Absorptionsvermögen und gemessener schwarzer Temperatur eingezeichnet. Das Emissionsvermögen von frei strahlenden glatten, nichtoxydierten Metallen für $\lambda = 0{,}65\ \mu$ ist in Abb. 337 aufgezeichnet.

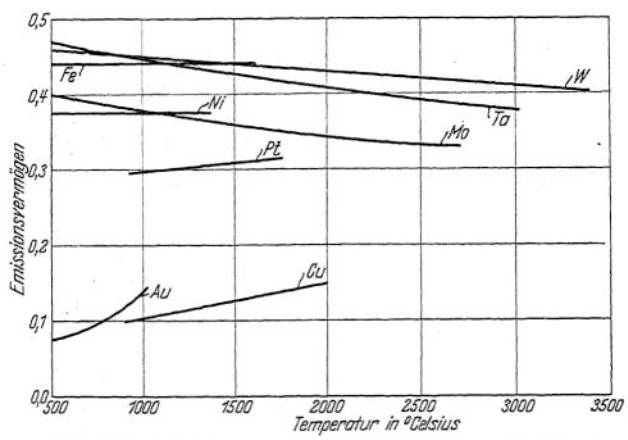


Abb. 337. Emissionsvermögen verschiedener Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur für die Wellenlänge $\lambda = 0{,}65\ \mu$.

Anwendungsbeispiel: Das Emissionsvermögen von Eisen ist bei 1000° C 0,44. Zeigt die optische Pyrometerablesung, daß die Leuchtdichte des Eisens der des schwarzen Körpers von 1000° C entspricht, so ist die wahre 1062° C.

Die Grundlage für die Messung einer 3. Art von scheinbarer Temperatur, der Farbtemperatur, zeigt der Versuch mit dem Platinblech. Man sieht, daß bei zunehmender Erwärmung sich nicht nur die Intensität, sondern auch die Farbe der Lichtstrahlung änderte. Die Lichtfarbe gibt also ein Maß für die Temperatur. Bestimmt man die Lichtfarbe durch visuellen Vergleich mit dem Licht des schwarzen

Körpers, so nennt man diejenige Temperatur, bei der der schwarze Körper mit derselben Farbe wie der untersuchte strahlen würde, die Farbtemperatur des Körpers.

Fragt man sich, welche der scheinbaren Temperaturen der wahren Temperatur am nächsten kommt, so läßt sich diese Frage nicht allgemein beantworten. Für die beiden schwarzen Temperaturen ist jedenfalls die Abweichung der Richtung nach bekannt; die wahre Temperatur liegt stets höher. Für Körper, die im sichtbaren Gebiete grau strahlen, d. h. im ganzen sichtbaren Gebiet überall den gleichen Bruchteil der Strahlung des schwarzen Körpers aussenden, ist die Bestimmung der Farbtemperatur identisch mit der der wahren Temperatur. Dies trifft annähernd für Kohle zu. Bei allen selektiven Strahlern ist dagegen ein Unterschied zwischen wahrer und Farbtemperatur vorhanden. Welche von beiden Temperaturen die höhere ist, kann nicht allgemein ausgesagt werden. Sobald das Emissionsvermögen im Sichtbaren mit kürzeren Wellenlängen zunimmt, wie es bei sehr vielen Metallen der Fall ist, ergibt die Messung der Farbtemperatur einen die wahre Temperatur übersteigenden Wert, zum Beispiel bei Wolfram, Molybdän, Tantal, Platin.

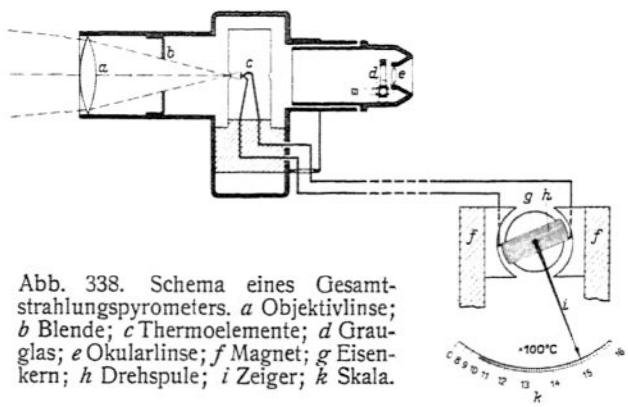


Abb. 338. Schema eines Gesamtstrahlungspyrometers. *a* Objektivlinse; *b* Blende; *c* Thermoelemente; *d* Grauglas; *e* Okularlinse; *f* Magnet; *g* Eisenkern; *h* Drehspule; *i* Zeiger; *k* Skala.

a) Gesamtstrahlungspyrometer. Meßbereich des Ardometers, Pyrradios, Pyros, Mikrotherms, Iscometers von 600° aufwärts, des Ultrameters von 50° bis etwa 1000°.

Das Meßprinzip aller Gesamtstrahlungspyrometer ist folgendes: Durch eine Linse oder einen Hohlspiegel sammelt man die von dem Körper ausgehende Strahlung und konzentriert sie auf einen Empfänger, z. B. auf ein empfindliches Einfach- oder Vielfach-Thermoelement, das im Brennpunkt der Linse bzw. des Spiegels angebracht ist und an der Lötstelle ein geschwärztes Plättchen zur besseren Absorption der Strahlung trägt. Der Durchmesser des strahlenden Objektes muß im allgemeinen gleich oder größer als $^1/_{15}-^1/_{20}$ der Entfernung des Pyrometers von dem Objekt sein. Infolge der Kleinheit der Strahlungsintensität kann bei Benutzung von Glasoptik nur Strahlung von 800° an aufwärts gemessen werden. Mit ganz empfindlichen Galvanometern kann man bis zu 600° herabkommen (Meßbereich dann nur bis 1000°).



Abb. 339. Richtige Einstellung des Ardometers.

Mit Glasoptik arbeiten das Ardometer von SIEMENS & HALSKE, das Pyro von DR. R. HASE, Hannover, das Pyrradio von HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. M., das Mikrotherm von KEISER & SCHMIDT, Berlin, und das Iscometer (hat ein Schaurohr angebaut) von PAUL BRAUN, Berlin. Das Meßprinzip, das bei allen diesen Apparaten im wesentlichen das gleiche ist, sei an Hand des Ardometers von SIEMENS & HALSKE gegeben (Abb. 338). Das Anzeigeinstrument wird gesondert aufgestellt. Bei der Messung richtet man das Ardometer so auf den zu messenden Körper, daß die von ihm ausgehenden Strahlen auf das Blättchen des Thermoelementes fallen. Um dies festzustellen, sieht der Beobachter durch die Okularlinse hindurch und stellt so ein, daß der am hellsten glühende Teil der Fläche oder der Teil, dessen Temperatur zu messen ist, gerade vom Blättchen überdeckt wird. Die richtige Einstellung ist daran zu erkennen, daß, wie Abb. 339 veranschaulicht, das ganze Blättchen von einer gleichmäßig hellen Zone umgeben ist. Jede andere Einstellung führt zu fehlerhaften Messungen. Außerdem ist bei der Einstellung darauf zu achten, daß die Strahlen ungehindert auf das Blättchen fallen, daß also keine absorbierenden Substanzen im Strahlengang sind.

Beim Ardometer ist das Thermoelement in einer Glasglocke mit Argonfüllung eingeschlossen. Dadurch wird praktisch eine große Unabhängigkeit von der Temperatur der Umgebung erreicht, im Gegensatz zu anderen im Vakuum eingeschlossenen Thermoelementen. Um die Erwärmung auszugleichen, ist das von HARTMANN & BRAUN hergestellte Pyrradio mit einer Blende, deren Öffnung

mittels Bimetallstreifen reguliert wird, versehen. Bei Erwärmung des Instrumentes öffnet sich die Blende automatisch und läßt eine größere Strahlungsmenge auf das Thermoelement fallen. Bei hohen Gehäusetemperaturen wendet man zur Unterdrückung der Temperaturfehler bei allen Gesamtstrahlungspyrometern Wasserkühlung an.

Ein Gesamtstrahlungspyrometer für niedrigere Temperaturen wird von DR. R. HASE, Hannover, gebaut, das sog. Ultrameter. Bei 100° ist bei Messung „schwarzer" Strahlung die Skala des Anzeigeinstrumentes bereits ausgefüllt. Meßbereicherweiterung durch Vorsatzblenden.

Ein Strahlungspyrometer, das auf bolometrischem Prinzip beruht, wird von PAUL BRAUN, Berlin, hergestellt. Bei einem Taschenpyrometer von KEISER & SCHMIDT, Berlin, fällt die Strahlung nicht auf ein Thermoelement, sondern auf eine Spirale aus Bimetall, die einen Zeiger bewegt, der direkt die Temperatur anzeigt. Die Skala wird zum Ausgleich von Temperaturschwankungen durch eine Bimetallfeder verstellt. Alle anzeigenden Instrumente, die die Temperatur direkt angeben, haben eine stark unregelmäßige Teilung, die durch den großen Anstieg der Strahlung mit der Temperatur bedingt ist.

Fehlerquellen bei Messungen mit dem Gesamtstrahlungspyrometer. Eichungen der Gesamtstrahlungspyrometer können nur bei genauer Kenntnis der Strahlungseigenschaften des zu messenden Körpers, also am besten an diesem selbst, vorgenommen werden (Temperaturkontrollen bis 1600° mit Thermoelementen, später mit Spektralpyrometern). Der Vorzug der Strahlungspyrometer gegenüber den Thermoelementen ist die Abwesenheit von Wärmekontakten, während es den Vorzug der Registriermöglichkeit mit ihnen gemeinsam hat. Die Eichung stimmt nur bei angenähert schwarzen Körpern (Ofeninneres) überein. Heiße und kalte Feuergase (z. B. Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff) im Strahlengang können selbst bei vollständiger Durchsichtigkeit im sichtbaren Gebiet die Anzeige fälschen (Absorption einzelner Spektralbereiche oder auch bei höheren Temperaturen des Gases Zustrahlungen in den einzelnen Gebieten). Rauch im Strahlengang oder Staub auf den Linsen führen bei allen Pyrometern zu erheblichen Fehlern.

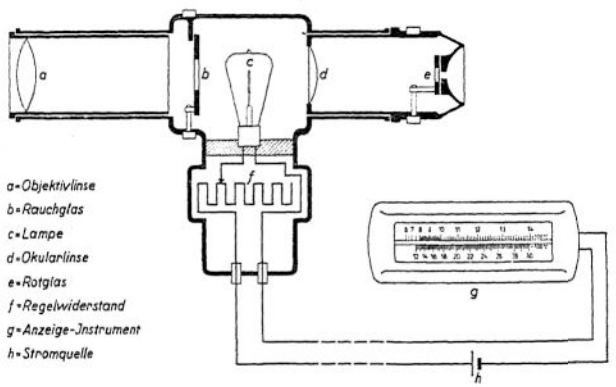
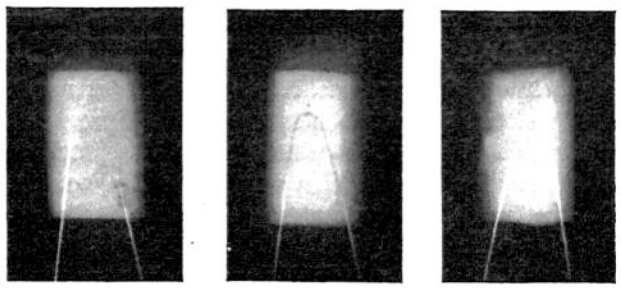


Abb. 340. Schema eines Glühfadenpyrometers.

b) Teilstrahlungspyrometer. Meßbereich von 700° an aufwärts. Die Strahlungspyrometer für spektrale Messungen beruhen, wie schon gesagt, auf visuellem Leuchtdichtenvergleich. Die Vergleichsfläche ist ein Glühfaden, der von einer Batterie gespeist wird, deren Strom mittels eines Milliamperemeters gemessen wird. Entweder befindet sich der Glühfaden auf konstanter Temperatur, wie z. B. bei dem Pyrometer „Optix" von Dr. R. HASE, Hannover, und dem Kreuzfadenpyrometer von SIEMENS & HALSKE, Berlin, und man reguliert durch Schwächung des Bildes des leuchtenden Körpers auf gleiche Leuchtdichte ein, oder man verändert durch Änderung eines im Stromkreis angebrachten Widerstandes den Strom der Glühlampe, bis gleiche Leuchtdichte erreicht ist. Abb. 340 zeigt schematisch ein Glühfadenpyrometer mit Stromregulierung. Vor dem Okular ist ein Farbfilter *e*, das nur in einem engen Wellenlängenbereich Licht durchläßt, angebracht; in diesem wird die Leuchtdichte verglichen. Es wird das Objektiv so eingestellt, daß das Bild des glühenden Körpers in die Ebene des Glühfadens fällt. Durch das Okular *d* beobachtet man Bild und Faden. Bei der Einstellung sind 3 Fälle möglich: Der glühende Faden hebt sich gegen die Fläche des glühenden Körpers hell ab. Seine Leuchtdichte ist größer, die schwarze Temperatur also höher. Der glühende Faden hebt sich dunkel ab, die Leuchtdichte ist kleiner, die Temperatur geringer, und schließlich bei der richtigen Einstellung verschwindet das Bild des glühenden Fadens auf dem Hintergrund. Dann ist die Leuchtdichte gleich. Abb. 341 zeigt die 3 Einstellungen.

Die Eichung des Pyrometers geschieht dadurch, daß ein Strahler anvisiert wird, bei dem die Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Temperatur bekannt ist, und die Stromstärken der Glühlampe, bei denen gleiche Helligkeit vorhanden ist, den am Strahler gemessenen Temperaturen zugeordnet werden (Temperaturablesung auf der Skala des Instrumentes). Für Temperaturen oberhalb 1500° wird das Bild des Objektes durch Einbringen von Rauchgläsern in den Strahlengang geschwächt. Die Eichung wird dann mit dem Rauchglas vorgenommen. Die Eichung des Pyrometers ist nur in einem Spektralbereich gültig. Bei Verwendung eines Filters für einen anderen Spektralbereich ändert sich die Eichung, z. B. ist bei Wolfram bei der wahren Temperatur von 2000° *abs.* (2200° *abs.*) die Leuchtdichtentemperatur im Rot ($\lambda = 6{,}665\ \mu$) 1857° *abs.* (2027° *abs.*), im Blau ($\lambda = 0{,}467\ \mu$) dagegen 1906° *abs.* (2085° *abs.*).



a *b* *c*

Abb. 341. Sehfeld eines Glühfadenpyrometers beim Anvisieren eines glühenden Blockes. *a* Temperatur zu tief eingestellt; *b* Temperatur richtig eingestellt, *c* Temperatur zu hoch eingestellt.

Die Eichung der Pyrometerlampe gilt nur für den benutzten Pyrometeraufbau. Zur Nacheichung von Pyrometern kann man geeichte Wolframbandlampen benutzen; eine solche Lampe ist in Abb. 342 gezeigt.

Optische Pyrometer dieser Art werden von SIEMENS & HALSKE, Berlin, HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. M., und JANKE & KUNKEL, Köln, gebaut. Bei dem Pyrometer von Dr. R. HASE, Hannover, Optix[1], wird die Vergleichslampe auf den festgesetzten am Instrument markierten Strom eingestellt und die Leuchtdichte des in die Pyrometerfadenebene fallenden Bildes des Gegenstandes durch einen drehbaren Rauchglasring so lange reguliert, bis eine kleine im Gesichtsfeld vorhandene ellipsenförmige Lichtmarke unsichtbar wird. Die Temperaturskala ist in dem Drehring angebracht. Ebenfalls mit konstantem Strom brennt das neue von SIEMENS & HALSKE konstruierte Kreuzfadenpyrometer, bei dem durch folgende Anordnung die Helligkeit der Lampe ohne Strommessung eingestellt wird. Der Strom durchfließt hintereinander 2 gekreuzte Glühfäden aus verschiedenen Metallen, die bei Änderung der Stromstärke infolge des verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Widerstände verschiedene Leuchtdichtenänderungen haben. Die beiden Glühfäden haben nur bei einem bestimmten Strom in dem zur Messung benutzten Spektralbereich die gleiche Leuchtdichte. Dies ist der Temperaturfestpunkt, der mit einem Regelwiderstand vor der Messung eingestellt wird. Mittels eines Graukeiles, der zwischen Objektiv und Lampe liegt, wird dann die Strahlung des zu messenden Körpers so weit abgeschwächt, bis das Bild und die Kreuzfäden gleiche Leuchtdichten haben. Aus der Stellung des Graukeiles ergibt sich die Temperatur. Bei dem Pyrophot von PAUL BRAUN & CO. wird gleichfalls kein elektrisches Strommeßgerät benutzt. Hier wird ein doppelter Leuchtdichtenvergleich vorgenommen. Es ist außer der Meßglühlampe noch eine zweite Glühlampe eingeschaltet. Da sich mit der Leuchtdichte des Glühfadens gleichzeitig der elektrische Widerstand ändert, so wird die Widerstandsmessung bei der zweiten Lampe als Maß für die Temperaturbestimmung benutzt werden.

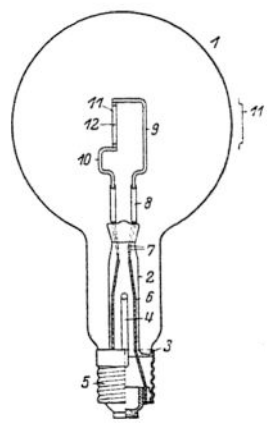


Abb. 342. Temperatur-Bandlampe. *1* Glocke; *2* Fuß; *3* Einschmelzung; *4* Pumpröhrchen; *5* Sockel; *6* Kupferzuführungen; *7* Einschmelzdraht; *8* Nickelelektroden; *9* und *10* Molybdänelektroden; *11* Wolframband; *12* Meßmarke.

Zur Messung kleiner Objekte benutzt man sog. Mikropyrometer, bei denen das Bild des Objektes eine etwa 20fache Vergrößerung hat. Um bei diesen Pyrometern eine einwandfreie optische Abbildung zu erzielen, werden besondere Glühlampen mit planparallelen Fenstern benutzt. Mikropyrometer werden von SIEMENS & HALSKE, Berlin, SCHMIDT & HAENSCH, Berlin, SPINDLER & HOYER G. M. B. H., Göttingen, und VERKAUFSVEREINIGUNG GÖTTINGER WERKSTÄTTEN, Göttingen (hier 100fache Vergrößerung), hergestellt. Es sei noch auf die Möglichkeit der Messung in mehreren Spektralbereichen durch Anwendung verschiedener Filter oder durch Kombinationen von Pyrometern und

[1] Dies ersetzt das veraltete Pyrometer nach WANNER, ein dem Spektralphotometer von KÖNIG verwandtes Instrument.

Spektralapparaten hingewiesen. Jedoch bedarf es für jede Wellenlänge, wie schon gesagt, einer besonderen Eichung. Befinden sich das Bild des Objektes und der Glühlampenfaden nicht in einer Ebene, so wird der Leuchtdichtevergleich unsicher. Fehler bis zu 30° bei 1600°. Die Messung wird durch Vorhandensein von Rauch im Strahlengang und durch Beschmutzung des Objektives und der Rauchgläser stark beeinträchtigt.

Die subjektive Einstellungsmethode bei dem Glühfadenpyrometer bedingt, daß eine Aufzeichnung der Temperaturkurve nicht möglich ist. Ein neuer Weg, auf dem Messungen der Strahlung in engen Spektralbereichen objektiv ausgeführt werden können, bietet die Anwendung von Photozellen. Ansätze zur Ausbildung solcher Instrumente sind bereits gemacht (vgl. O. FEUSSNER und L. MÜLLER: Ein neues Verfahren zur Bestimmung hoher Temperaturen und seine Anwendung auf verschiedene Platinlegierungen. Festschrift, 70. Geburtstag W. HERAEUS, Hanau 1930, S. 1/17).

Bei einigen einfachen optischen Pyrometern, z. B. bei dem Pyroversum, Meßbereich 600–1200° (STRÖHLEIN, Düsseldorf, und KARASTO, Stuttgart), wird nicht ein Leuchtdichtenvergleich vorgenommen, sondern der Schwellenwert des Auges für die Helligkeitsempfindung als Meßprinzip benutzt. Man sieht durch ein Rohr die glühende Fläche an und schwächt die Lichtstrahlung durch einen Graukeil so lange, bis gerade der Lichteindruck verschwindet. Die Eichstellung des Graukeils gibt dann ein Temperaturmaß. Da nun der Schwellenwert für die Helligkeitsempfindung des Auges stark von dem Adaptationszustand und auch von Ermüdungserscheinungen abhängig ist, so sind die Fehler bei dieser Meßmethode groß, etwa 50–100° bei 1000°.

c) Farbpyrometrie. Anstatt zur Bestimmung der Farbtemperatur den Vergleich im ganzen sichtbaren Gebiet vorzunehmen, kann ein solcher Vergleich auch durch Ermittlung des Verhältnisses zweier spektraler Leuchtdichten bewirkt werden. Das Verhältnis ändert sich mit der Temperatur, wie aus dem WIEN-PLANCKschen Gesetz zu ersehen ist. Man erhält aus dem Verhältnis auch ein Maß für eine „scheinbare" Temperatur, die in den meisten Fällen nahe der oben definierten Farbtemperatur liegt, aber nicht mit ihr identisch sein muß, wie aus Betrachtungen der Farblehre leicht zu folgern ist. Ein einfaches Farbpyrometer ist von NAESER konstruiert (gebaut von STRÖHLEIN, Düsseldorf), Meßbereich 900–1900° C. Das Meßverfahren beruht auf Einstellung auf einen Farbumschlag, der vom Auge bei bestimmten Mischungsverhältnissen von 2 fast monochromatischen Strahlungen wahrgenommen wird.

Das Pyrometer ist folgendermaßen konstruiert: Das von dem Körper ausgehende Licht fällt durch ein Meßfilter, das aus 3 Teilen zusammengesetzt ist. Das 1. Filter absorbiert alles Licht bis auf Rot und Grün. Von den beiden folgenden geometrisch gleichen, in ihrer Absorption aber verschiedenen Keilen absorbiert der eine das Rot in einem mit der Keilstärke steigendem Maße, läßt aber alles Grün hindurch, dagegen absorbiert umgekehrt der andere Keil das Grün in steigendem Maße, läßt aber Rot hindurch. Durch das Schauloch empfängt der Beobachter ein Lichtgemisch aus den beiden Farben, das je nach der Stellung des Keils verschieden ist, entweder rot oder grün. Dazwischen erscheint bei einer gewissen Stellung eine weißliche Mischfarbe. Die Filter sind nun so gewählt, daß das Grün mit steigender Keildicke in stärkerem Maße absorbiert wird als das Rot. Je nach der Temperatur des Strahlers muß eine andere Stelle des Keils eingestellt werden, um die Mischfarbe zu erhalten. Da die grüne Strahlung schneller ansteigt, so muß eine dickere Stelle des grün absorbierenden Keils zur Betrachtung benutzt werden. Die weiße Mischfarbe rückt also bei dem Pyrometer nach rechts herüber. Auf der Aufsuchung der Mischfarbe beruht die Messung. Man kann bei einiger Übung auf etwa 20° genau einstellen. Jedoch sind nicht alle Beobachter fähig, diese Genauigkeit zu erreichen. Es gehört ein relativ gutes Farbunterscheidungsvermögen und Farbgedächtnis dazu.

Literatur: G. K. BURGESS und H. LE CHATELIER, Messungen hoher Temperaturen. London und New York 1912, übersetzt von LEITHAUSER. Berlin 1913. – F. HENNING, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Braunschweig 1915. – L. HOLBORN, K. SCHEEL, F. HENNING, Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Braunschweig 1919. – O. KNOBLOCH und K. HENCKY, Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessungen. Berlin 1919. – G. KEINATH, Elektrische Temperaturmessungen. München und Berlin 1923. – F. HENNING, Temperaturmessungen in GEIGER und SCHEEL, Handbuch der Physik. Bd. IX, S. 521/610. – Derselbe, Die Temperaturskala in Theorie und Praxis; Ztschr. f. Instrumentenkunde **54**, S. 349 [1924]. – Merkblatt zur Messung hoher Temperaturen. *Stahl und Eisen* **45**, 1850 [1925]. – F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik. 16. Aufl., Leipzig-Berlin 1930. – G. KEINATH, Meßverfahren der Elektrothermie; aus PIRANI, Elektrothermie. Berlin 1930. – OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. 5. Aufl. Leipzig 1931. *E. Lax, M. Pirani.*

Tenosin (*I. G.*), p-Oxyphenyläthylamin mit Zusatz von β-Imidazolyläthylamin, s. Mutterkornpräparate, Bd. **VII**, 791. *Dohrn.*

Terbium s. Erden, seltene, Bd. **IV**, 439 ff.

Terpene s. Riechstoffe, Bd. **VIII**, 782.

Terpentinöl s. Bd. **VI**, 123.

Terpichin (Dr. L. OESTREICHER, Berlin) enthält 15% Terpentinöl, 0,5% Chinin, 0,5% Anästhesin und 84% Olivenöl; bei infektiösen Hauterkrankungen; Ampullen 1 cm^3. *Dohrn.*

Terrakotta RGN, RRN (*Geigy*) entspricht Alizaringelb R (Bd. **I**, 209). *Ristenpart.*

Testijodyl (Dr. L. OESTREICHER, Berlin) ist eine Jodeiseneiweißverbindung. Darstellung durch Behandlung von Blut mit Jodverbindungen, enthält 14—15% Jod. *Dohrn.*

Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Tetrachlormethan, Perchlormethan, Chlorkohlenstoff, CCl_4 (Handelsbezeichnungen: meistens kurzweg „Tetra", oft auch Benzinoform, neuerdings auch Asordin, s. S. 799), ist eine leicht flüchtige, farblose, neutrale, lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem, ätherischem, eher herb als süßlich zu bezeichnendem Geruch und scharfem Geschmack. *Schmelzp.* — 23,77°; Erstarrungspunkt — 24,75°; Kp_{760} 76,75°; D_4^0 1,6326, D_4^{15} 1,6057, D_4^{20} 1,5944. D_4^{40} 1,5550, D^{100} 5,415; Ausdehnung durch Wärme bei 76,75° 1,0268 *Vol.*; Dampfdichte 5,30; spezifische Wärme bei 0° 0,201 *Cal.*, bei 30° 0,2000 *Cal.*, bei 70° 0,215 *Cal.*, bei 80° 0,216 *Cal.*; Dampfspannung bei 20° 100 *mm*, bei 70° 621 *mm*, bei 75° 723 *mm*; latente Verdampfungswärme (Temperatur der Verdampfung 46,2°) 45,35 *Cal.*, ganze Verdampfungswärme (Temperatur der Verdampfung 76,2°) 61,95 *Cal.*; Brechungsexponent n_D^{20} 1,4630; Dielektrizitätskonstante bei 18,2° 2,3. 100 *g* Wasser lösen nach REX (*Ztschr. physikal. Chem.* **55**, 355 [1906]) bei 0° 0,097, 10° 0,083, 20° 0,080, 30° 0,085 *g*.

Tetrachlorkohlenstoff ist im flüssigen Zustande polymerisiert (vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 58; **1912**, II, 1086; **1914**, I, 1744). Tetrachlorkohlenstoff ist in keiner Form explosiv. Weder die Flüssigkeit noch die Dämpfe lassen sich entzünden. Erst bei sehr hohen Temperaturen wird der darin enthaltene Kohlenstoff durch Sauerstoff (Luft) in CO_2 übergeführt.

Tetrachlorkohlenstoff besitzt ein besonders großes Lösungsvermögen für verschiedene organische Substanzen, z. B. Fette, Wachse, ätherische Öle, Harze, Ceresin, Paraffin, Rohkautschuk, Asphalt und andere Stoffe. Mit vielen der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel mischt er sich in jedem Verhältnis; mit Äthylalkohol bildet er ein konstant siedendes Gemisch, Kp_{760} 65,2°, das 16,05% Alkohol enthält (*Chem. Ztrlbl.* **1913**, I, 1401; **1912** II, 1182). Die Mischbarkeit mit oder die Löslichkeit in verdünntem Alkokol nimmt mit zunehmendem Wassergehalt des letzteren rasch ab. Schwefel, Nitrocellulose und Acetylcellulose sind in CCl_4 nicht löslich.

Reiner Tetrachlorkohlenstoff ist an der Luft auch im Licht und bei Gegenwart von Feuchtigkeit beständig. Er ist überhaupt an sich sehr stabil und wenig reaktionsfähig; erst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zerfällt er, z. B. beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren; es bilden sich dann C_2Cl_4 und C_2Cl_6. Unter dem Einfluß des elektrischen Lichtbogens entstehen neben diesen Produkten auch C, Cl_2 und C_6Cl_6. Durch H_2 läßt er sich zu $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 reduzieren (*Compt. rend. Acad. Sciences* **118**, 1347). Mit Benzol und $AlCl_3$ wird hauptsächlich Triphenylchlormethan gebildet, und mit tertiären aromatischen Aminen erhält man Triphenylmethanfarbstoffe (HEUMANN, *D. R. P.* 66511; *Friedländer* **3**, 102).

Eine wichtige Rolle als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer chemischer Produkte spielt jedoch CCl_4 nicht. Wegen seiner absoluten Chlorbeständigkeit eignet er sich aber vorzüglich als Hilfsmittel zum Chlorieren in Lösung oder Suspension (Herstellung von Chlorkalk, *D. R. P.* 514390 [1930]).

Wasserfreies Magnesiumchlorid und andere energische Trockenmittel entziehen dem Tetrachlorkohlenstoff die Feuchtigkeit vollständig. Fixe Alkalien und NH_3 verändern trocknen CCl_4 bei niederen Temperaturen nicht merklich. Wässerige Alkalien

greifen ihn etwas an. Gegen Säuren ist er sehr beständig; mit Oleum entsteht Phosgen (s. Bd. **III**, 352). Phosgen entsteht unter Umständen auch bei Berührung von CCl_4 mit glühenden Metallen an der Luft (s. u.). Unter Einwirkung von *Fe*-Pulver und *Zn*-Staub mit Wasser bildet sich in träger Reaktion Chloroform (s. Bd. **III**, 367); technische Bedeutung kommt dem Verfahren nicht zu. Chloroform bzw. Methylenchlorid entsteht auch durch Einwirkung von Ferrohydroxyd auf Tetrachlorkohlenstoff (Bd. **III**, 367; Bd. **VII**, 552).

Völlig trockener CCl_4 greift Eisen weder in der Kälte noch in der Siedehitze irgendwie an. Poliertes Blech bleibt vielmehr in Berührung mit ihm dauernd völlig blank. Die normale Feuchtigkeit der Handelsware (vgl. Absatz „Analytisches") genügt jedoch, blanke Eisenflächen schon nach Stunden mit einer feinen Rostschicht, die Chloridreaktion zeigt, zu überziehen. Bei Gegenwart von flüssigem Wasser ist der Angriff des Lösungsmittels viel stärker. Gußeisen ist widerstandsfähiger als Schmiedeeisen (vgl. auch BOLIS, *Chem.-Ztg.* **30**, 1117 [1907]).

Was das Verhalten anderer Metalle zu Tetrachlorkohlenstoff anbetrifft, so werden, auch wenn Wasser vorhanden ist, nicht oder nur in praktisch zu vernachlässigendem Maße verändert: Zink, Zinn, Blei, Nickel, Monel- sowie Elektron-, V 2 A-Metall und ähnliche Legierungen. Kupfer wird in der Hitze bei Gegenwart von Wasser stark angegriffen. Ein eigenartiges Verhalten zeigt Aluminium: Kalter Tetrachlorkohlenstoff greift Reinaluminium (99,5 %) nicht an; auch in der Wärme erfolgt unter 60° keine Reaktion, diese tritt jedoch über 60° oft ganz plötzlich und heftig ein, wobei kohlige Massen abgeschieden werden und C_2Cl_6 neben $AlCl_3$ entsteht. Ist Wasser, flüssig oder in Dampfform, vorhanden, bleibt diese Reaktion völlig aus. Bei genügender Verteilung des Wassers genügt schon $^1/_2$ % vom Gewicht des CCl_4, um das Metall zu schützen.

Metall	Gewichtsveränderung in mg/cm^2 nach 30stündigem Erhitzen in	
	Tetra allein	Tetra + Wasser
Schmiedeeisen	− 0,0015	− 19,0
Kupfer	− 0,018	− 12,7
Messing	+ 0,005	− 1,48
Blei	+ 0,014	− 0,11
Zinn	− 0,020	− 0,18
Nickel	+ 0,0049	− 0,22
Monelmetall	± 0,00	− 0,055
Zink	± 0,00	+ 0,41
V 2 A-Stahl	± 0,00	± 0,00
Elektronmetall A. Z. M.	± 0,00	+ 0,39
„ A. M. 503	+ 0,0083	+ 0,08

Eine Übersicht über diese Verhältnisse gibt nebenstehende Tabelle (Mitteilung der *I. G.*).

Die angegebenen Werte wurden erhalten, indem man Blechstücke von gleicher Größe in gleichartigen Glaskolben so behandelte, daß die betreffenden Blechstreifen zu einer Hälfte in der Flüssigkeit standen, während die andere Hälfte sich im Dampfraum befand. Bei der Prüfung der Blechstreifen auf ihr Verhalten gegenüber Tetra + Wasser war unter sonst gleichen Umständen der Tetrachlorkohlenstoff mit einer Wasserschicht von 1 *cm* Höhe überdeckt. Die Versuche sollten nicht den Zweck haben, absolute Werte, welche irgend einer Berechnung zugrunde gelegt werden können, zu zeitigen, sondern rein relativ das Verhalten der betreffenden Metalle gegenüber CCl_4 unter gleichen Umständen ermitteln.

Für die bei der technischen Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff sich ergebenden Materialfragen können nur allgemeine Gesichtspunkte angegeben werden. Hier kommt es stets auf die Verhältnisse des Einzelfalles an, welches Material zu verwenden ist, insbesondere, weil fremde Beimengungen (z. B. Fettsäuren, Neutralöle) von wesentlichem Einfluß sein können, u. zw. sowohl in ungünstigem als auch in günstigem Sinne. Die Korrosionserscheinungen bei Eisen sind keineswegs so stark, daß man immer mit einer raschen Zerstörung der Apparatur zu rechnen hat. Gewöhnliches Eisenrohr (Gasrohr) kann unter Umständen für die Verlegung von Leitungen sehr wohl in Betracht kommen, und gußeiserne Pumpen lassen sich zuweilen mit ausgezeichneter Haltbarkeit verwenden. Häufig genügt bei komplizierten Apparaten oder deren Einzelteilen ein Verzinken des Eisens im Feuer vollständig, während in anderen Fällen besser Blei (z. B.

für Kühler), Nickel, Elektronmetall oder Rotguß (Armaturen) zu verwenden ist. Für Lager- und Vorratsbehälter ist, falls sich mit der Zeit Wasser an der Oberfläche des darin befindlichen Tetrachlorkohlenstoffs abscheiden kann, eine Bleiauskleidung zu empfehlen. Bei Benutzung von schmiedeeisernen Aufbewahrungsgefäßen ist zwar keine rasche Zerstörung der Wandungen zu befürchten, aber der CCl_4 nimmt darin leicht eine gelbe Färbung an und die Rostteilchen, welche sich von den Wandungen ablösen und mit der Flüssigkeit hinausgelangen, sind oft bei der Verwendung des Lösungsmittels störend. Für Destillierapparate kommt insbesondere homogene Verbleiung, Bleiauskleidung, Nickel, ev. auch verzinntes Kupfer in Betracht, bei der Destillation mit direktem Wasserdampf ebenfalls noch Aluminium.

Geschichtliches. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde im Jahre 1839 von V. REGNAULT entdeckt. Dieser beschrieb die Bildung des Tetrachlorkohlenstoffs aus Chloroform bzw. aus Methyl- oder Methylenchlorid und ermittelte seine Konstitution und einige seiner physikalischen Eigenschaften. Durch Chlorieren von Methan erhielt DUMAS im Jahre 1840 neben den 3 niedrig chlorierten Kohlenwasserstoffen auch Tetrachlorkohlenstoff. Das Verdienst, den Schwefelkohlenstoff durch Chlorieren in Tetrachlorkohlenstoff übergeführt zu haben, gebührt H. KOLBE (1843). Die Mitanwendung von Katalysatoren, insbesondere Antimontrichlorid, bei dieser Operation schlug A. W. HOFMANN (1860) vor. Das in Deutschland in der Chemischen Fabrik in Rheinau bei Mannheim im Jahre 1892 erfundene Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff nach MÜLLER & DUBOIS, welches im Jahre 1900 von *Griesheim* übernommen wurde, ermöglichte erst eine Herstellung dieses Produktes in größerem Maßstabe.

Während Deutschland vor dem Kriege viel Tetrachlorkohlenstoff nach Amerika exportierte, stehen dem Export dorthin jetzt sehr hohe Zölle entgegen. Außerdem ist auch Amerika inzwischen unter die stark Tetrachlorkohlenstoff produzierenden Länder getreten und exportiert seinerseits. Abgesehen von den beiden genannten Ländern sind augenblicklich an der Weltproduktion noch Frankreich, Belgien, England und Italien beteiligt.

O. BRAUN hat bereits im Jahre 1875 dem Tetrachlorkohlenstoff eine gute Zukunft vorausgesagt. Die anfänglich an dieses Lösungsmittel geknüpften Erwartungen haben sich nicht ganz erfüllt; das feuergefährliche Benzin, das der Tetrachlorkohlenstoff verdrängen sollte, spielt auch heute noch eine große Rolle als Lösungsmittel. Die Tatsache, daß man den Tetrachlorkohlenstoff nicht in denselben Apparaturen, die für Benzin dienen, benutzen und so einen einfachen Austausch vornehmen kann, hat stark hemmend auf die Einführung des Tetrachlorkohlenstoffs gewirkt, dem außerdem in den ersten Jahren des laufenden Jahrhunderts ein Konkurrent in dem weit eisenbeständigeren Trichloräthylen erwuchs (Bd. **I**, 159). Hand in Hand mit einer Verbilligung seines Marktpreises ist der Bedarf an Tetrachlorkohlenstoff trotzdem ständig gewachsen. Die Weltproduktion beläuft sich augenblicklich auf mehr als 15 000 *t* jährlich.

Bildung und Herstellung. Tetrachlorkohlenstoff entsteht bei der stufenweisen Substitution der *H*-Atome des Methans: $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$. Gemische aus Methan und Chlor können unter Abscheidung von Kohle und Perchloräthan explodieren. Die angeführte, für die geschichtliche Entwicklung der Chemie bekanntlich wichtige Stufenfolge bietet nicht nur theoretisches Interesse, sondern ist auch die Grundlage von technisch bedeutungsvollen Verfahren geworden, insbesondere, weil Methan als Naturgas in Amerika, Ungarn und Rumänien der Erde entströmt. Außerdem läßt sich nach der Reaktion von SABATIER und SENDERENS Kohlenoxydgas, das bei metallurgischen Prozessen in großer Reinheit anfällt, in großem Maßstabe zu Methan reduzieren. Auch Kokerei- und Leuchtgas stellen bekanntlich eine Methanquelle dar.

Die bekanntgewordenen Verfahren zur Chlorierung von Methan beschränken sich meist nicht auf die Herstellung von CCl_4 allein, sondern umfassen gewöhnlich sämtliche Chlorsubstitutionsprodukte, welche aus Methan und anderen Kohlenwasserstoffen entstehen können. Vgl. auch Chloroform, Bd. **III**, 368; Methanol, Bd. **VII**, 539; Methylenchlorid, Bd. **VII**, 552.

H. TH. TIZARD, D. L. CHAPMAN und R. TAYLOR, *E. P.* 214 293 [1922]. Man leitet z. B. CH_4 durch ein mit Bimssteinstücken, die mit $CuCl_2$ getränkt sind, gefülltes Rohr unter gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur von 435° mit einer Geschwindigkeit von 4,5 *l* CH_4/66′. Nach Abstellung des CH_4-Stromes wird das entstandene Cu_2Cl_2 durch Überleiten von Cl_2 zu $CuCl_2$ regeneriert. Die aus dem Rohr austretenden Produkte enthalten 5,4 *g* CCl_4, 4,0 *g* $CHCl_3$, 2,2 *g* CH_2Cl_2, 0,65 *g* CH_3Cl und 2,6 *l* unverändertes CH_4. Ist das $CuCl_2$ vollständig O_2-frei, so sind die Ausbeuten an CCl_4 nahezu der Theorie entsprechend.

HOLZVERKOHLUNGSINDUSTRIE A. G., Konstanz, *D. R. P.* 477 494 [1921], s. Bd. **VII**, 538.

Nach dem *A. P.* 1 591 984 derselben Gesellschaft wird dem Reaktionsgemisch Sauerstoff oder Luft zugeführt, um den gesamten mit Kohlenwasserstoffen abgespaltenen Wasserstoff zu Wasser zu oxydieren.

I. G., D. P. a. C 32 966 (*Friedländer* **16**, 594). Nach diesem Verfahren geschieht die Chlorierung des Methans in einem mit Bimssteinstücken oder ähnlichen Massen gefüllten Ofen, wobei zweckmäßig im Kreisstrom gearbeitet und das Reaktionsprodukt durch Kondensation ausgeschieden wird. Als Verdünnungsmittel dient nur der bei der Reaktion entstehende *HCl*, den man sich bis zum gewünschten Gehalt ansammeln läßt. Um diesen konstant zu halten, zweigt man aus dem Kreisstrom einen Teil ab und führt ihn einer *HCl*-Kondensation zu. Nach diesem Verfahren arbeitet man lediglich mit der entstehenden Reaktionswärme, also ohne Wärmezufuhr von außen, was durch Einschaltung von Wärmespeichern sowie durch Umkehr des Gasstromes bewirkt wird. Das Verfahren ist das einzige bekanntgewordene, das nur die Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff im Auge hat. Nebenreaktionen werden durch die Strömungsgeschwindigkeit der im Umlauf befindlichen Gase sowie durch passende Chlorkonzentration ausgeschaltet.

Durch Chlorierung von Chloral entsteht ebenfalls Tetrachlorkohlenstoff; auch beim „Perchlorieren" bzw. pyrogener Chlorierung (NICODEMUS, *Chem. Ztrlbl.* **1911**, I, 1683) aromatischer Verbindungen entsteht CCl_4 (neben C_6Cl_6, C_2Cl_6 und C_2Cl_4).

Aus den Elementen (Holzkohle und Chlor bei Gegenwart von *S*) nach COMBES (*F. P.* 312 046). Das Verfahren liefert auch bei Gegenwart von Überträgern (*D. R. P.* 204 942) nur sehr wenig CCl_4 neben komplizierten Schwefelverbindungen. MACHALSKE (*A. P.* 737 123, 742 340, 745 637 [1903]; *Elektrochem. Ztschr.* **10**, 265 [1904]) suchte folgende Gleichungen zu verwirklichen:

$$4\,NaCl + 2\,SiO_2 + C = Na_4SiO_4 + Si + CCl_4;\quad CS_2 + SiCl_4 = SiS_2 + CCl_4.$$

Das wichtigste Verfahren zur Gewinnung von Tetrachlorkohlenstoff ist Chlorierung von Schwefelkohlenstoff.

Bereits KOLBE (1843) hat hervorgehoben, daß die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht und daß sie nicht zu Tetrachlorkohlenstoff, sondern zu $CSCl_4$ (Perchlormethylmercaptan) führt. Bei Anwendung von Chlorüberträgern, wie Jod, Antimon-, Eisen-, Molybdänchlorid oder anderen Chloriden, greift Chlor auch bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelkohlenstoff momentan an, so daß bei genügender Menge von Chlor eine völlige Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Tetrachlorkohlenstoff vor sich geht. Wird eine ungenügende Menge von Chlor hinzugeführt, so finden sich im Reaktionsgemisch auch die intermediär sich bildenden Verbindungen. Nach P. KLASON (*B.* **20**, 2376 [1887]) spielt sich die Gesamtreaktion: $CS_2 + 3\,Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$ in folgenden 4 Stufen ab:

1. $CS_2 + Cl_2 = CClS \cdot SCl$ (Chlorthiocarbonylschwefelchlorid); 2. $CClS \cdot SCl + Cl = CSCl_2$ (Thiophosgen) $+ SCl$; 3. $CSCl_2 + Cl_2 = CCl_3 \cdot SCl$ (Perchlormethylmercaptan); 4. $CCl_3 \cdot SCl + Cl = CCl_4 + SCl$.

Die Frage der Katalysatoren ist vielfach behandelt worden. A. W. HOFMANN schlug 1860 ebenfalls Antimonpentachlorid vor. LEVER und SCOTT (*E. P.* 18999 [1889]) lösen im Schwefelkohlenstoff 2–12% Jod auf. Nach dem Chlorieren und Destillieren des Chlorierungsproduktes wird das Jod sowie auch die Schwefelverbindungen aus dem Roh-CCl_4 mit Kalilauge entfernt. MOUNEYRAT verwendet $AlCl_3$ als Katalysator, ebenso URBAIN (*F. P.* 308 916 [1901]; *E. P.* 13733 [1901]). Auch in Amerika hat man vergleichende Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Metalle als Überträger bei der Chlorierung von CS_2 vorgenommen und Antimon als den wirksamsten festgestellt.

In der Technik verwendet man für die Chlorierung von Schwefelkohlenstoff entweder eiserne, mit Walzblei ausgelegte oder ganz aus Walzblei bestehende Gefäße, die von außen gekühlt werden können. Als Überträger benötigt man etwa 0,2% vom Gewicht des Schwefelkohlenstoffs an feinst gepulvertem Antimon oder eine entsprechende in CS_2 gelöste Menge $SbCl_3$. Das Volumen des Apparateinhalts nimmt beim Chlorieren stark zu und erreicht zum Schluß etwa das Dreifache der ursprünglichen Füllung, worauf bei der Bemessung der Behälter Rücksicht zu nehmen ist. Wird zu Beginn der Chlorierung zu weit unterkühlt, oder sorgt man nicht für ausreichende Verteilung des Überträgers, so kann es vorkommen, daß das Chlor vom Schwefelkohlenstoff zwar in großen Mengen gelöst wird, aber zunächst nicht in Reaktion tritt. Setzt diese dann plötzlich ein, so kommt es zu starker Selbsterhitzung, und es kann geschehen, daß die sich entwickelnden CS_2-Dämpfe das Chlorierungsgefäß sprengen. Das Ende der Chlorierung erkennt man daran, daß die anfangs gelbe Farbe des Apparateinhalts in Rot umgeschlagen ist. Der Endeffekt entspricht folgender Gleichung: $CS_2 + 6\,Cl_2 = S_2Cl_2 + CCl_4$.

Das gemäß der rechten Gleichungsseite aus Chlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff bestehende Reaktionsprodukt wird durch fraktionierte Destillation getrennt, ev. unter Zusatz von Schwefel, um überschüssiges Chlor zu binden. Man erhält dann einen noch geringe Mengen S_2Cl_2 enthaltenden Roh-Tetrachlorkohlenstoff, den man durch Waschen mit Kalkmilch reinigt und schließlich sorgfältig destilliert.

Bei dem beschriebenen Chlorierungsprozeß entfallen auf 100 *Gew.-Tl.* CCl_4 rund 90 *Gew.-Tl.* S_2Cl_2, d. h. eine Menge, welche unter den herrschenden Verhältnissen, bei der sehr beschränkten Verwendungsmöglichkeit dieses Nebenproduktes, nicht im Handel abgesetzt werden kann. Man ist daher darauf angewiesen, das im S_2Cl_2 enthaltene Chlor wieder in Reaktion zu bringen, was durch Einwirkung des Chlorides auf Schwefelkohlenstoff geschehen kann. Das Verdienst, hierfür einen technisch brauchbaren Weg gewiesen zu haben, gebührt der Firma MÜLLER & DUBOIS. Das Verfahren ist im *D. R. P.* 72999 [1892] niedergelegt. Die fragliche Reaktion vollzieht sich nach folgendem Schema: $CS_2 + 2\,S_2Cl_2 = 6\,S + CCl_4$.

Auch in diesem Falle ist der Zusatz eines Überträgers erforderlich, wofür $FeCl_3$ und $SbCl_5$, insbesondere das erste, in Betracht kommen. Der Prozeß wird ebenfalls in verbleiten Apparaturen, die mit Rückflußkühler, Heiz- und Kühlvorrichtung sowie Rührerausstattung versehen sind, ausgeführt. Zweckmäßig setzt man mit etwas mehr Chlorschwefel, als theoretisch erforderlich, an (z. B. 76 *kg* Schwefelkohlenstoff, 405 *kg* Chlorschwefel und 0,5 *kg* Eisenpulver), damit die Reaktion gleichmäßig und nicht zu heftig verläuft. Nach dem Beschicken des Apparates wird der Inhalt unter fortwährendem Rühren vorsichtig bis auf 60° angewärmt. Sobald die Reaktion eingetreten ist, vermeidet man weitere Erhitzung und überläßt, indem man noch weiterrührt, die Masse $1-2^h$ sich selbst. Diese hat inzwischen eine dunkelgrünbraune Farbe angenommen. Zur Aufarbeitung kann man das Reaktionsprodukt allerdings nicht etwa sogleich einer fraktionierten Destillation unterwerfen; die oben angeführte Reaktion ist nämlich umkehrbar: $CCl_4 + 6\,S\,(+\,S_2Cl_2) = 2\,S_2Cl_2 + CS_2$, d. h. bei Gegenwart von Chlorschwefel und Eisen findet eine teilweise Umwandlung von CCl_4 und S zu CS_2 und S_2Cl_2 statt, so daß in dem nach obiger Beschreibung entstandenen Gemisch ein Gleichgewichtszustand herrscht. Läßt man das Gemisch erkalten, so krystallisiert der Schwefel allmählich fast vollständig aus, und nach dem Abtrennen der Flüssigkeit vom festen Rückstand steht einer Isolierung des entstandenen Tetrachlorkohlenstoffs nichts mehr im Wege. Der rückständige Schwefel wird in geschmolzenem Zustande aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

Die Vereinigung der beiden Prozesse gestattet somit, den Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs zu Tetrachlorkohlenstoff zu chlorieren, den Schwefel aber als solchen zur Wiedererzeugung von Schwefelkohlenstoff zurückzuerhalten, so daß ein in sich abgerundetes Verfahren besteht, das keinerlei Nebenprodukte abwirft und dessen Rohmaterialienbedarf ganz aus dem Inlande gedeckt werden kann.

Um aus dem durch Destillation gereinigten Endprodukt die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff zu entfernen, schlägt SCHMITZ-DUMONT (*Chem.-Ztg.* **21**, 511 [1897]) folgendes Verfahren vor: Das $1\,^1/_2$fache der zur Bindung von Schwefelkohlenstoff erforderlichen Menge an Kaliumhydroxyd, in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst, wird mit 100 cm^3 Alkohol zu 1 *l* Tetrachlorkohlenstoff hinzugesetzt (bei großen Mengen Tetrachlorkohlenstoff kann man auch weniger Alkohol nehmen) und das auf 50–60° erwärmte Gemisch ungefähr $^1/_2{}^h$ gut durchgeschüttelt. Man schwenkt nun zur Entfernung des Xanthogenats mit Wasser um, trennt die wässerige Lösung vom Tetrachlorkohlenstoff und wiederholt diesen Prozeß noch ein 2. und 3. Mal mit ungefähr der Hälfte der ursprünglich verwendeten Menge an Kaliumhydroxyd. Nun wird zur gänzlichen Entfernung des Alkohols mit 500 cm^3 Wasser pro *l* Tetrachlorkohlenstoff so lange durchgeschüttelt, bis die Flüssigkeiten sich beim Stehen schnell und klar trennen. Der abgeschiedene Tetrachlorkohlenstoff wird durch Schütteln mit festem Kaliumhydroxyd oder besser noch mit etwas Natrium von eingeschlossenen Spuren Wasser befreit und über Paraffin destilliert.

Was die Reinheit des heutigen Handelsproduktes anbelangt, so sind gegen früher wesentliche Fortschritte erzielt worden. Die früher mit „technisch rein“ bezeichnete Ware enthielt noch etwa 0,2% auf CS_2 berechnete *S*-Verbindungen. Heute

wird man in Deutschland darin nur etwa 0,05% oder noch weniger finden. Diese Qualität dürfte den meisten Ansprüchen vollständig genügen. Trotzdem enthält ein wesentlicher Teil der dem Bedarf zufließenden Mengen Tetrachlorkohlenstoff überhaupt keine Schwefelverbindungen mehr. Ein Preisunterschied zwischen diesen beiden Qualitäten besteht nicht; man erhält auf Verlangen ohne weiteres bei der *I. G.* Marke „schwefelfrei", in welcher sich keine *S*-Verbindungen mehr nachweisen lassen (s. u.). Ein solches Produkt unterscheidet sich dann allerdings kaum noch von einem garantiert „chemisch reinen".

Analytisches. 1. Bestimmung des Siedeverlaufs: Von 100 cm^3 sollen 95–97 cm^3 innerhalb 0,5–0,7° übergehen.

2. Prüfung auf Feuchtigkeitsgehalt: Tetrachlorkohlenstoff soll bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen klar sein. Ein natürlicher (in Lösung befindlicher) Feuchtigkeitsgehalt macht sich beim allmählichen Abkühlen durch Trübung bemerkbar (Taupunktsbestimmung). Tritt eine Trübung bis −15° nicht ein, so ist der Tetrachlorkohlenstoff völlig wasser- bzw. feuchtigkeitsfrei.

Ausländische Abnahmebedingungen verlangen bisweilen, daß sich beim Einwerfen eines Stückchens frisch geschnittenen met. Natriums keine Gasblasen an diesem entwickeln dürfen. Diese Forderung erscheint übertrieben und unzweckmäßig.

3. Prüfung auf schwer- oder nichtflüchtige Bestandteile: *a)* Den bei 1 im Destillierkolben verbleibenden Rest läßt man auf einem Uhrglas verdunsten: Es dürfen sich keine Krystalle abscheiden (C_2Cl_6) und überhaupt keine bemerkenswerten Trockensubstanzen hinterbleiben. *b)* 50 cm^3 läßt man bei gewöhnlicher Temperatur oder schwacher Erwärmung verdunsten: Es darf kein wägbarer Rückstand verbleiben.

4. Prüfung auf Salzsäure: 15 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff werden mit 10 cm^3 Wasser im Reagensglase geschüttelt. Die wässerige Schicht darf empfindliches Lackmuspapier nicht röten und, mit 2–3 Tropfen $^n/_{10}$-Silberlösung versetzt, keine Bläuung oder Trübung zeigen.

5. Prüfung auf freies *Cl*: 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff, mit 5 cm^3 Jodzinkstärkelösung im Reagensglas geschüttelt, dürfen keine Blaufärbung erzeugen.

6. Prüfung auf Schwefelverbindungen: *a)* nach SCHMITZ-DUMONT: Qualitativ: 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff werden mit 2 cm^3 einer 1%igen alkoholischen Silbernitratlösung und 2 cm^3 frisch destillierten Anilins aufgekocht. Innerhalb 10′ darf keine Schwarzfärbung eintreten. Eine zuweilen mit der Zeit auftretende Graufärbung kann auch auf Abscheidung reduzierten Silbers zurückzuführen sein. Quantitativ: vgl. *Chem.-Ztg.* **1897**, 487 u. 510.

b) Mittels Bleiprobe, qualitativ: Man bereitet eine Lösung aus 2,5 *g* Bleiacetat, 5 *g* Kaliumcitrat, 75 *g KOH* und 150 cm^3 Wasser. 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff, 1 cm^3 Alkohol absolut und 3 cm^3 der beschriebenen Bleilösung werden in einem am besten reagensglasförmigen Gefäß von 30 *mm* Weite und 150 *mm* Länge mit angeschliffenem Rückflußkühler 15′ lang gekocht und hierauf 5′ ruhig stehen lassen. Im Falle des Vorhandenseins von Schwefelverbindungen bemerkt man Bleisulfid auf der Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten, das sich wegen seiner schwarzen Färbung deutlich abhebt.

c) Nach RADCLIFF: Quantitativ: Man erhitzt 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff mit 10 cm^3 einer 10%igen alkoholischen Kalilauge gerade bis zum Sieden, läßt 1′ stehen, spült das Ganze in ein Reagensglas, so daß eine Lösung in Menge von 200 cm^3 entsteht, gibt Phenolphthalein als Indicator zu, neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, versetzt mit Bicarbonat im Überschuß und titriert nach Zugabe von Stärkelösung mit $^n/_{10}$-Jodlösung. 1 cm^3 $^n/_{10}$-Jodlösung entspricht 0,0048 *g* CS_2.

Bemerkung: Diese Bestimmungsmethode ist nur bei einem CS_2-Gehalt von über 0,02% anwendbar und nicht ganz genau; sie ergibt auch bei völlig schwefelfreiem CCl_4 einen Verbrauch an Jodlösung (vgl. auch KAUSCH, „Der Schwefelkohlenstoff", S. 58. Berlin 1929).

7. Prüfung auf fremde Beimengungen (insbesondere aromatische Verbindungen). 20 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff werden mit 15 cm^3 *konz.* absolut reiner Schwefelsäure und 3–4 Tropfen Formaldehyd (Formalin) 1–2′ in einem völlig sauberen, vorher mit reiner Schwefelsäure gespülten, mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen tüchtig geschüttelt. Es darf innerhalb 1–2^h keine Gelb- oder Braunfärbung der Schwefelsäure auftreten.

8. Prüfung auf Aldehyde: (*D. A. B. 6*). Werden 5 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff und 5 cm^3 Kalilauge unter häufigem Umschütteln ungefähr 1′ lang erwärmt, so darf weder eine Gelb- noch Braunfärbung der Lauge eintreten.

Verwendung. Beziehen kann man Tetrachlorkohlenstoff in Korbflaschen, Blechkannen (bis netto 100 *kg*), verzinkten Eisenfässern (bis netto 500 *kg*) und (verbleiten) Kesselwagen (15–20 *t*).

Obgleich die probeweise Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs als unbrennbarer Ersatz des Benzins in der Technik zu Beginn seines Erscheinens auf dem Markte gewisse Enttäuschungen brachte, so faßte er doch von vornherein auf dem Gebiete der Entfleckung von Textilien (Detachur) festen Fuß (s. Reinigerei, Bd. **VIII**, 685). Um seine Einführung in den Haushalt beim großen Publikum zu erleichtern, gab man ihm den Namen Benzinoform. Heute ist eine Reihe von nicht brennbaren Fleckenwassern (Markenartikeln) unter Spezialnamen im Handel, die nur

oder mindestens zum größten Teil aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz eines Geruchsverdeckungsmittels (z. B. Amylacetat) bestehen. Die Textilindustrie benutzt Tetrachlorkohlenstoff zum Entflecken von Stückware, die chemischen Reinigungsanstalten zum Reinigen von Kleidungsstücken und dergleichen, u. zw. nicht nur in der Detachierabteilung, sondern neuerdings auch als Ersatz des Benzins beim Reinigen in der Maschine. Die *I. G.* nennt den von ihr für die Zwecke der chemischen Reinigungsanstalten besonders eingestellten Tetrachlorkohlenstoff Asordin. Die Verwendung des Asordins soll nur in geschlossenen Spezialmaschinenanlagen geschehen, welche ein geruchloses und vor allem sparsames Arbeiten gestatten, so daß die Wirtschaftlichkeit der Reinigung mit Asordin trotz seines höheren Preises gegenüber Benzin gesichert ist. (Literatur: KRAWEHL, Zentralorgan des REICHSVERBANDES DER DEUTSCHEN FÄRBEREIEN UND CHEM. WASCHANST. Nr. 9, 28. Februar 1930; SEGITZ, Ztrlbl. f. Gewerbehygiene **1930**, 298.)

Als Lösungsmittel wird Tetrachlorkohlenstoff sonst noch in Spezialfällen verwendet. Als Verdünnungsmittel für Lackmassen kommt er nur für Öllacke in Frage, da er Nitrocellulose nicht löst. Bohnermassen und Metallputzöle werden seit langem statt mit brennbaren Lösungsmitteln mit Tetrachlorkohlenstoff hergestellt, ebenso ist er in reiner Form zum Entölen von Metallteilen in Gebrauch. Die Gummiindustrie benutzt CCl_4 in großem Maßstabe für die Herstellung von Kleblösungen sowie bei der Kaltvulkanisation als Verdünnungsmittel für Chlorschwefel. Er dient ferner zum Entfetten von Leder und Rauchwaren und zur Anfertigung von Schuhputzmitteln. Bei der Verarbeitung von bituminösen Stoffen als Lösungsmittel für Asphalt und Harzmassen findet Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls industrielle Verwendung.

Man kann Tetrachlorkohlenstoff brennbaren Lösungsmitteln zusetzen, um die beim Umgang mit letzteren bestehende Feuersgefahr zu vermindern. Der erforderliche Anteil an CCl_4 ist naturgemäß umso höher, je niedriger der Entflammungspunkt der brennbaren Flüssigkeit ist. Beispiel: 10 Tl. Waschbenzin und 90 Tl. Tetrachlorkohlenstoff. Für die gefahrlose Verwendung solcher Gemische ist natürlich Voraussetzung, daß nicht Gelegenheit zur Trennung der Bestandteile (Erhitzen, Destillieren, fraktioniertes Verdunsten u. dgl.) gegeben ist.

Besondere Bedeutung kommt dem Tetrachlorkohlenstoff als Feuerlöschmittel zu (Bd. V, 284). Er soll jedoch nur bei Entstehungsbränden mit sog. Handfeuerlöschern benutzt werden, wobei er eine plötzliche und gründliche Wirkung entfaltet.

Die Untersuchung eines Unfalles in Amerika (FIELDNER und Mitarbeiter, *Chem. Ztrlbl.* **1921**. II, 347) führte zu Anfeindungen des Löschmittels wegen Phosgenbildung beim Auftreffen auf glühende Metalle. Aus der mannigfachen, hieraus entstandenen Literatur sei hier erwähnt: Untersuchung des sog. Tetraausschusses (Feuerschutz **1923**, Nr. 2), Bericht der CHEMISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT, VI, 57–62 [1927]. Für besondere Fälle, z. B. als Feuerlöscher in Flugzeugen u. dgl., wird ein frostsicherer Tetrachlorkohlenstoff verwendet, dessen Erstarrungspunkt mit Hilfe geeigneter Zusätze auf -45^0 herabgesetzt ist.

Tetrachlorkohlenstoff besitzt insekticide Wirkung und ist zur Herstellung von feuerungefährlichen Sprühmitteln (in Verwendung mit Pyrethrum und anderen Agenzien) herangezogen worden. Auch zur Saatgutbeize ist er empfohlen (*Chem.-Ztg.* **49**, 757). Über eine keimtötende Wirkung seiner wässerigen Lösung berichtet JOACHIMOGLU (*Biochem. Ztschr.* Bd. **124**, 134). Die bactericide Wirkung des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs bei Temperaturen unter 40^0 ist zumindest zweifelhaft. Als Vergällungsmittel für Spiritus eignet sich Tetrachlorkohlenstoff nicht (*Chem.-Ztg.* 53, 10 [1929]). Als Pharmaceuticum für den inneren Gebrauch dient Tetrachlorkohlenstoff zur Bekämpfung von Wurmkrankheiten.

Nach einer Verfügung des Ministeriums des Innern vom 12. November 1926 darf CCl_4 zu oraler Verabreichung nur auf Rezept hin abgegeben werden. Weniger für den Menschen als für die Veterinärmedizin in Gebrauch. Es kommt für diese Zwecke bereits die schwefelfreie Ware in Anwendung, doch gibt es auch Spezialpräparate (z. B. „Seretin", d. i. chemisch und biologisch auf Reinheit geprüfter Tetrachlorkohlenstoff zur Behandlung von Wurmkrankheiten. Specificum gegen

Ankylostomiasis = Hakenwurmkrankheit). Literatur umfangreich; die gute Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs bei Wurmkrankheiten wird meist anerkannt, aber auch Schädigungen wurden beobachtet (DE BLIEK und BENDET, Dtsch. Tierärztl. Wochenschr. **31**, 409–413 bzw. *Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 843; HALL und SCHILLINGER, Journ. Agric. Res. **23**, 163 bzw. *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2678; CARIUS und CHASKOR, Ind. Journ. Med. Res. **11**, 347, 371; *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2061; KEHRER und OUDENDAL, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 1982).

Physiologische und toxikologische Wirkung. Tetrachlorkohlenstoff hat, wie alle gechlorten Kohlenwasserstoffe, als Narkoticum zu gelten. Der Geruch des Lösungsmittels wird größtenteils als wenig angenehm empfunden und besitzt offenbar reflektorische Wirkung auf die Magennerven. In nicht zu großen Mengen, aber eine gewisse Zeit lang eingeatmet, erzeugt er bei manchen Individuen zunächst auffallend gesteigerte Eßlust. Größere, insbesondere plötzlich oder dauernd eingeatmete Dosen bewirken Erbrechen und akute Magenbeschwerden. In schweren Fällen tritt Bewußtlosigkeit unter ernster Erkrankung (Gelbsucht, Leberleiden, Nierenaffektion) ein. Todesfälle nach dem Einatmen von Tetrachlorkohlenstoffdämpfen sind nur in einigen wenigen Fällen als Folge von Leichtsinn, z. B. beim Befahren von Behältern, bekanntgeworden. Individuelle Disposition, auch temporäre, spielt jedenfalls eine große Rolle. Behandlung: Frische Luft, Milch, Calciumlactat, Diät, ev. unter Bettruhe.

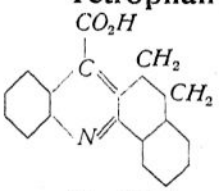
Vom rein toxikologischen Standpunkt aus spricht LEVIN in seinem Lehrbuch der Toxikologie (Stilke, Berlin 1929) über Tetrachlorkohlenstoffvergiftungen. JOACHIMOGLU (*Biochem. Ztschr.* **120**, 203) kommt zu der Ansicht, daß die narkotische Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs 1,5mal so groß ist wie die des Chloroforms. LEHMANN und Mitarbeiter (*Arch. f. Hygiene* **74**, 1) setzen die narkotische Wirkung von CCl_4 etwa gleich der des Benzins. Eine neuere Arbeit LEHMANNS (Ztrlbl. für Gewerbehygiene und Unfallverhütung, Bd. 7, H. 5, S. 123 [1930]) beschäftigt sich eingehend mit den Gefahren, die aus der gewerblichen Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff entstehen können, und kommt zu dem Schluß, „daß die verständige und gewissenhafte technische Verwendung des unbrennbaren Tetras ohne hygienische Bedenken ist und daß auch durch Leichtsinn und Unverstand bisher mit Tetra wenig Unglück geschehen ist".

Literatur: MARGOSCHES, Der Tetrachlorkohlenstoff. Aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von B. AHRENS [1905]. *Jul. Voigt.*

Tetragnost (*Merck*) ist Tetrajodphenolphthalein-natrium und dient zur Sichtbarmachung der Gallenblase nach peroraler Darreichung. *Dohrn.*

Tetraminfarbstoffe (*Sandoz*) sind Halbwollfarbstoffe. *Ristenpart.*

Tetrophan (J. D. RIEDEL, Berlin), Dihydronaphthacridinmesocarbonsäure, wird



nach *D. R. P.* 362539 aus Isatin und β-Tetrahydronaphthalinketon hergestellt. Fast farbloses Pulver, *Schmelzp.* 255°, schwach bitter schmeckend, unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Anwendung bei multipler Sklerose, Tabes, Polyneuritis. Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Textilöle und Textilseifen sind eigens für die Zwecke der Textilindustrie hergestellte Öle und Seifen von ganz besonderer Zusammensetzung und Wirkung. Sie werden hauptsächlich als Wollschmälzöle in der Spinnerei und als Ölbeizen in der Färberei und Druckerei verwendet; dazu kommt aber noch eine ganze Reihe anderer Anwendungsgebiete, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Geschichtliches. Die Benutzung von Wollschmälzölen, um der Faser vor dem Spinnen die nötige Geschmeidigkeit zu verleihen, reicht in frühe Zeiten zurück. Ebenso ist der günstige Einfluß lange bekannt, den eine Ölung der Baumwolle auf die Aufnahme gewisser Farblacke ausübt. In erster Linie zeigte sich dies bei der Herstellung des Türkischrots aus Alizarin auf Kalktonerdebeize (Bd. **V**, 52). Deshalb nennt man solche Öle schlechtweg Türkischrotöle. Ursprünglich verwendete man in der Türkischrotfärberei Neutralöle, u. zw. mit Vorliebe solche, die durch Lagerung ranzig geworden waren, sog. Tournantöl (huile tournante). Derartige Tournantöle entstammen den Rückständen der Olivenölfabrikation und dienen noch heute zur Erzeugung des sog. Altrots von unübertroffener Echtheit. Die künstliche Erzeugung ranziger Öle im großen durch Behandlung mit sauren und oxydierenden Mitteln ist damals im Versuchsstadium geblieben (E. P. v. MERCER 1846; HURST, Textile Soaps and Oils, London 1904, 140; s. auch Studien über die Oxydation von Ölpräparaten und deren Anwendung in der Türkischrotfärberei von ERBAN, Leipz. Monatschr. Textilind. **1909**, 102).

Die neueren Rotöle werden durch Sulfurierung hauptsächlich von Ricinusöl (Bd. **V**, 238) gewonnen („Sulfonate"). Den ersten Vorläufer erhielt RUNGE 1834 aus Baumöl (DÉPIERRE, Traité de le Teinture et de l'Impression, II, 210; E. LAUBER, *Dinglers polytechn. Journ.* **247**, 469). 1875 tränkte HORACE KÖCHLIN in Wesserling i. E. mit Tonerde bedruckte bzw. geklotzte und mit Alizarin unter Zusatz von Calciumacetat gefärbte und getrocknete Ware mit Sulfoleat, trocknete, dämpfte und seifte; er legte damit das neuzeitliche Türkischrotverfahren in seinen Grundzügen fest. Im selben Jahre erwarb W. CRUM in Glasgow das Wesserlinger Verfahren, ersetzte aber das Sulfoleat durch Sulforicinat. Unabhängig davon stellten gleichzeitig WUTH das Natrium- und STORCK das Ammoniumsulforicinat her (H. SCHMID, *Färb. Ztg.* **1902**, 361). In neuerer Zeit ist eine Reihe von Netzmitteln anderer Zusammensetzung hinzugekommen (s. S. 808).

Einwirkung konz. Schwefelsäure auf fette Öle.

Wir unterscheiden die verhältnismäßig einfach verlaufende Einwirkung auf Glyceride der Ölsäure von der verwickelteren auf Ricinusöl.

1. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Triolein wurde zuerst von FRÉMY untersucht (*Ann. chim.* **19**, 296; **20**, 50; **33**, 10). Er stellte zweierlei Reaktionen fest: *a)* Verseifung des Glycerids; *b)* Umwandlung der Ölsäure.

a) Wie weit die Verseifung geht, ist noch nicht aufgeklärt. MÜLLER-JACOBS (*Dinglers polytechn. Journ.* **229**, 544; **251**, 449, 547; **254**, 302) nimmt an, daß nur ein Teil des Öles vollkommen gespalten wird. GRÜN und CORELLI (O. T. CORELLI, Inauguraldiss., Zürich 1909; *Ztschr. angew. Chem.* **1912**, 665) haben gezeigt, daß außerdem nur Diglyceride entstehen. Der Abbau bis zum Monoglycerid und eine anschließende Glycerin-Schwefelsäureveresterung $C_{18}H_{32}O_2 \cdot (OH) \cdot C_3H_5 \cdot SO_4 \cdot C_3H_5 \cdot (OH) \cdot C_{18}H_{32}O_2$ nach LIECHTI und SUIDA (*B.* **16**, 2456; *Dinglers polytechn. Journ.* **250**, 543; **251**, 547) ist dagegen höchst unwahrscheinlich.

b) Die Umwandlung der Ölsäure führt nach MÜLLER-JACOBS zu „sulfurierter Ölsäure" $HO_2C \cdot C_{17}H_{32} \cdot SO_3H$, nach SSABANEJEW (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **1885**, 35, 49, 87, 99; *B.* **19**, Ref. 239) zu „Oxystearinsulfosäure" $HO_2C \cdot C_{17}H_{33}(OH) \cdot SO_3H$, nach LIECHTI und SUIDA (*B.* **16**, 2453) zu „Oxyölsäure" $C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2H$ und später (Mitt. Technol. Gewerbemuseum, Wien **3**, 59) zu Oxystearinschwefelsäureester $HO_2C \cdot C_{17}H_{34} \cdot O \cdot SO_3H$. Die Richtigkeit dieser Annahme, wonach also die Schwefelsäure sich einfach an der Stelle der doppelten Bindung anlagert, ist von BENEDIKT und ULZER (*Monatsh. Chem.* 8, 208 [1887]) sowie SÁYTZEW und GEITEL (*Journ. prakt. Chem.* [2] **35**, 269 [1887]; **37**, 53 [1888]) einwandfrei nachgewiesen worden.

Auf Grund unserer heutigen Kenntnis sprechen wir das Olivenrotöl oder Sulfoleat als ein Gemenge von Di- und Triglyceriden sowie Seifen von Ölsäure, 1,10-Oxystearinsäure, deren Schwefelsäureestern und gesättigten Fettsäuren (Stearin-, Palmitinsäure) nebst Glycerin an.

2. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Triricin:

$$[CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2]_3C_3H_5$$

wird durch die Gegenwart der alkoholischen Hydroxylgruppen verwickelter. Zu der Verseifung und Anlagerung kommt als dritte Reaktion noch die Veresterung hinzu.

Die Verseifung schreitet nach BOGAJEWSKI (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **29**, 282; *Chem. Ztrlbl.* **1897**, II, 335) auch hier nur bis zum Diglycerid vor, u. zw. in folgenden 2 Phasen:

1. $[C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2]_3 \cdot C_3H_5 + H_2SO_4 \rightarrow C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2H + [C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2]_2 \cdot C_3H_5 \cdot O \cdot SO_3H$;
2. $[C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2]_2 \cdot C_3H_5 \cdot O \cdot SO_3H \rightarrow C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2 \cdot C_3H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{17}H_{32}(O \cdot SO_3H)$.

In der zweiten Phase wandert also die Schwefelsäure vom Glycerin unter Veresterung zum Hydroxyl der Ricinsäure. Zugleich entsteht etwas schwefelsäurefreies Diglycerid $[C_{17}H_{32}(OH)CO_2]_2 \cdot C_3H_5 \cdot OH$ und 2fach schwefelsaures Diglycerid $[C_{17}H_{32}(O \cdot SO_3H)CO_2]_2C_3H_5 \cdot OH$. Was im fertigen Öl vorliegt, hängt davon ab, in welcher Verdünnung, wie warm und wie lange ausgewaschen und neutralisiert wurde. Der Schwefelsäureester des Glycerins spaltet sich sofort schon in der Kälte, derjenige der Ricinsäure langsamer (GRÜN und WETTERKAMP, *Ztschr. Farbenind.* 8, 279 [1909]). Die Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindung der Ricinsäure läuft nebenher, nur viel langsamer. GRÜN und WOLDENBERG (*Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 1749) haben die Geschwindigkeit der Anlagerung durch den Rückgang der Jodzahl, das Fortschreiten der Esterifizierung durch das Sinken der Säurezahl des Reaktionsgemisches gemessen. Bei der Anlagerung entstehen Dioxystearinschwefelsäureester vom Typus $C_{17}H_{33}(OH)(O \cdot SO_3H) \cdot CO_2H$.

Außer den geschilderten primären Vorgängen der Verseifung, Veresterung und Anlagerung spielen sich aber noch sekundäre Kondensationen ab. Wie GRÜN und WETTERKAMP (*Ztschr. Farbenind.* 7, 375 [1908]; *Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 67) gezeigt haben, geht der Ricinschwefelsäureester bereits in kalter, wässeriger Lösung allmählich in Diricinsäure über:

$$2\,C_{17}H_{32}(O \cdot SO_3H) \cdot CO_2H + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2H.$$

Aus letzterer entsteht bei andauerndem Kochen ihr Lactid $C_{17}H_{32}(O \cdot CO)_2C_{17}H_{32}$ (*Ztschr. Farbenind.* 8, 279 [1909]; *Chem. Ztrlbl.* **1909**, II, 1422).

Die Diricinsäure polymerisiert sich nach SCHEURER-KESTNER und JUILLARD (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **1891**, 53; **1892**, 409, 415; *Färb. Ztg.* **1890/91**, 337; **1891/92**, 275) beim Waschen unter der Einwirkung des sauren Waschwassers zu Poly- (Tri-, Tetra- und Penta-) Ricinsäuren.

Nach dem Stande unserer heutigen Kenntnis sind im Ricinusrotöl oder Sulforicinat, dem eigentlichen Türkischrotöl, u. a. enthalten:

1. Unverändertes Triricin $[C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2]_3 \cdot C_3H_5$; 2. Ricinsäure, $C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2H$; 3. Ricinschwefelsäureester, $C_{17}H_{32}(O \cdot SO_3H) \cdot CO_2H$; 4. Dioxystearinsäure, $C_{17}H_{33}(OH)_2 \cdot CO_2H$; 5. Dioxystearinschwefelsäureester, $C_{17}H_{33}(OH)(O \cdot SO_3H) \cdot CO_2H$ und $C_{17}H_{33}(O \cdot SO_3H)_2 \cdot CO_2H$; 6. Diricinsäure, $C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2H$; 7. Polyricinsäure, Di- und Polyricinschwefelsäureester und deren Salze und Glyceride.

Herstellung.

1. Herstellung von Türkischrotöl, Sulforicinat.

Die Gewinnung vollzieht sich in 3 Abschnitten. Zunächst wird sulfuriert, wobei sich die geschilderten mannigfachen Vorgänge abspielen, darauf wird gewaschen, um von überschüssiger Schwefelsäure und Spaltungsprodukten zu befreien, schließlich wird mit Alkali teilweise oder ganz neutralisiert, um Wasserlöslichkeit zu erzielen. Die zweite oder dritte Behandlung unterbleibt zuweilen, z. B. verwenden Druckereien das gewaschene saure Öl. Viele, namentlich größere Betriebe, stellen sich das Öl selbst her.

a) Sulfurieren. Als Rohstoff dient Ricinusöl von heller Farbe erster Pressung, wenn es sich um Druck oder Ausrüstung weißer Ware handelt. Für gewöhnliche Zwecke genügt Öl zweiter Pressung. Trübes Öl wird bei 15—20° durch ein feines Sieb oder Baumwollstoff gefiltert. Von großer Wichtigkeit ist die Einhaltung einer gleichmäßigen vorgeschriebenen Temperatur während der Sulfurierung. Dazu dient eine Apparatur, wie sie ERBAN, Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azoentwicklern, Berlin 1906, 65, angibt (Abb. 343).

Ein Steinzeuggefäß von 80—90 *l* Inhalt mit einem Hahn kurz über dem Boden befindet sich in einem etwas größeren Faß. Zur Regelung der Temperatur kann man in den Zwischenraum kaltes oder warmes Wasser links eintreten und rechts oben ablaufen lassen. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur dient ein Rührwerk, dessen richtige Beschaffenheit von großer Wichtigkeit ist. Die Ölmasse darf nicht als zusammenhängendes Ganzes im Topf gedreht werden. Dabei würde die Schwefelsäure nur an ihrer Oberfläche, u. zw. im Überschuß, wirken. Die Folge wäre äußerliche Oxydation und Verkohlung, im Innern dagegen unzersetztes Öl, was sich beim späteren Neutralisieren durch weiße, harte Klumpen und durch trübe Löslichkeit verriete. Man gibt deshalb dem Rührer an einer Seite schräggestellte Schaufeln, die in die Masse einschneiden und sie von unten nach oben bewegen, während die zweite als Flügelrahmen ausgebildete Seite möglichst nahe an den Gefäßwänden vorbeigeht. Der Rührer aus hartem Holz oder verbleitem Eisen macht in der Sekunde 2 Umdrehungen. In die oberste Schaufel ist das Thermometer *t* eingesetzt. Der Rührer läßt sich mit Hilfe von Rollen *r* und Gegengewicht emporheben und senken. Um ihm einen ruhigen Gang zu sichern, gibt man der Spindel nach dem Einsenken noch ein Lager, welches am Gestell mittels Scharniers hochgeklappt wird. Für größere Sulfurierkessel empfehlen sich Planetenrührer oder ähnlich wirkende, Bd. **VII**, 625 ff., beschriebene Vorrichtungen.

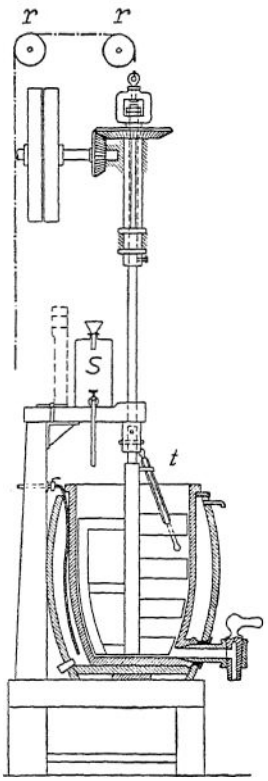


Abb. 343. Sulfurierungseinrichtung für die Herstellung von Türkischrotöl.

100 *kg* Öl brauchen zur Bildung von Ricinschwefelsäure 35 *kg* Schwefelsäure 66° *Bé.* ERBAN (*Färb. Ztg.* **1915**, 187) unterscheidet darnach hohe, mittlere und niedrige Sulfurierung mit 35, 25 und 15% Schwefelsäure. Von der berechneten *konz.* Schwefelsäure läßt man stündlich etwa 2 *l* aus dem Säuregefäß *s* zulaufen, so daß die Reaktionstemperatur bei 35° stehen bleibt. Anfangs läßt man etwas rascher zufließen, bis die Temperatur auf 30° gestiegen ist. Solange sie unter 40° bleibt, kann das Öl selbst nicht oxydiert werden. Dies trifft vielmehr nur auf die darin enthaltenen Eiweißstoffe und etwaige Verunreinigungen zu und gibt sich durch das Entweichen von Schwefeldioxyd zu erkennen (P. LOCHTIN, *Dinglers polytechn. Journ.* **275**, 594 [1890]). Andererseits soll die Temperatur aber auch nicht unter 30° sinken, da das Öl sonst so dick und zähflüssig wird, daß es sich nicht mehr durchmischen läßt. Ist die ganze Säuremenge zugelaufen, so läßt man das Rührwerk noch 2—3^h laufen, hebt es dann zum Abtropfen empor und läßt das sulfurierte Öl noch 1—2 Tage stehen.

b) Waschen. Das Waschen geschieht mit etwa der gleichen Menge Wasser, am besten so, daß man das Wasser langsam in das Öl einrührt, u. zw. gleich im Sulfurierkessel. Man muß so eine gleichmäßige Milch ohne Flocken oder gar Klumpen erhalten. Die Milch läßt man in einem Petrolfaß mit 2 Hähnen, dem einen in der Mitte, dem anderen am Boden, über Nacht klären und kann dann oben das Öl, unten das Waschwasser abziehen. Sollte das Waschwasser nicht ganz klar sein, so setzt man Kochsalz oder Glaubersalz als Pulver oder in starker Lösung hinzu. Bei einer 2. oder 3. Waschung empfiehlt es sich, Glaubersalz zu nehmen, damit die SO_4-Ionen die elektrolytische Dissoziation der Schwefelsäure und damit den Zerfall der Schwefelsäureester des sulfurierten Öles zurückdrängen. Diese Hydrolyse der Ester unter dem Einfluß der beim Waschen entstehenden verdünnten Schwefelsäure kann man auch durch Beigabe von etwas Natronlauge oder Soda zum Waschwasser einschränken; dadurch wird die Schwefelsäure größtenteils neutralisiert. Das Waschwasser soll kalk- und eisenfrei sein. Erfolgt trotz der erwähnten Vorsichtsmaßregeln keine scharfe Scheidung zwischen Öl und Wasser, so wendet man das Waschwasser warm an, um das Öl dünnflüssiger zu machen. Eine auch dann noch bestehende flockige Zwischenzone deutet auf fremde Fette im angewendeten Ricinusöl oder mangelhaftes Rühren beim Sulfurieren.

c) Neutralisieren. Zu dem sauren, meistens gewaschenen Öl gibt man die berechnete Menge Wasser und rührt dann die vorgeschriebene Menge Natronlauge (etwa 2% *NaOH* vom Gewicht des ausgewaschenen sulfurierten Öls) ein. Die anfängliche Milch wird schließlich zu einer klaren gelbbraunen Lösung. Würde man jetzt noch mehr Lauge zusetzen, etwa bis zur Neutralisation, so würde die Masse, die ja gewöhnlich kaum die Hälfte Wasser enthält, zu einem dicken Brei erstarren, der sich in Wasser nur schwierig und trübe löst. Das noch schwach saure Öl dagegen gibt zwar mit Wasser eine milchige Trübung, die sich aber auf Zusatz weniger Tropfen Ammoniak oder Lauge klar löst. Gewöhnlich stellt man die Türkischrotöle auf einen Fettgehalt von 40—60% ein.

Die Herstellungsweisen weichen je nach dem Verwendungszweck voneinander ab. Der praktische Wert der Sulfurierung des Ricinusöls besteht für viele Verwendungs-

arten nur in seiner Überführung in die wasserlöslichen Schwefelsäureester, die ihrerseits wieder Öle, z. B. unverseiftes Tournantöl (für das gemischte Altrot), aufzulösen vermögen. Die Ester selbst haben, wie P. LOCHTIN (*Dinglers polytechn. Journ.* **275**, 594 [1890]) nachgewiesen hat, auf den Farbton des Türkischrots gar keinen Einfluß. Er erzielte ganz dasselbe Rot, indem er das Türkischrotöl durch saures ricinsaures Ammon ersetzte.

2. Herstellung von besonders säure-, kalk- und laugebeständigen Sulforicinaten.

Diese werden erhalten 1. durch gesteigerte Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, auch bei höherer Temperatur in Gegenwart von organischen Verdünnungsmitteln; 2. durch gleichzeitige Kondensation zu Polyricinsäuren, z. B. mit Säureanhydriden und Säurechloriden oder durch bloßes Erhitzen (A. GRÜN, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 1240; **1909**, I, 1749).

Einzelheiten sind aus der folgenden Patentliteratur zu entnehmen:

E. P. 287 464, 288 612 (*I. G.*); *F. P.* 636 817 (*I. G.*); *F. P.* 654 080 (*I. G.*); *D. P. a.* C 36279 (*I. G.*); *F. P.* 284 280, 290 256, 291 094, 297 382 3 (H. TH. BÖHME); *F. P.* 624 425, 642 392 (H. TH. BÖHME); *F. P.* 636 488, 636 586 (C. DREIFUS); *E. P.* 284 206, 284 294 (FARB- UND GERBSTOFFWERKE C. FLESCH); *F. P.* 640 617 (CHEM. FABRIK MILCH); *E. P.* 288 126, 289 841, 289 898, 289 963 (CHEM. FABRIK MILCH); *F. P.* 632 738 (STOCKHAUSEN & CO).

Hierhin gehören:

a) Monopolöl und Universalöl von A. SCHMITZ, Heerdt a. Rh. Nach dem *E. P.* 8245 (*Chem.-Ztg.* **1907**, 461, *D. R. P.* 290 185) wird das gewaschene Sulforicinat in offenen Gefäßen so lange auf 110—120° erhitzt (*D. R. P.* 60579, SCHMITZ & TÖNGES, Heerdt), bis die Sulfogruppe abgespalten und das Öl durch Überführung in die entsprechende Oxysäure in Wasser vollkommen unlöslich geworden ist. Die so erhaltene Oxyricinsäure wird entwässert und mit Ricinusöl (oder einem andern Öl) auf 40—100° erhitzt. Das Erhitzen kann nach dem *E. P.* 11903 (1907) auch unterbleiben. Nun wird wieder abgekühlt, von neuem sulfuriert, gewaschen und je nach Bedarf mit Alkali neutralisiert.

Nach ERBAN liegen hier wahrscheinlich Oxyäther vor; denn bei zunehmender Menge an Oxysäure werden die Produkte immer leichter alkalilöslich. Die Oxysäure scheint daher nur mit der Hydroxylgruppe gebunden zu werden und die Carboxylgruppe für das Alkali freizubleiben. Vorausgesetzt, daß die beiden durch Ätherkondensation verbundenen Molekeln beim Neutralisieren nicht wieder auseinanderfallen, läge in der Handelsware ein Kondensationsprodukt einer Dioxycarbonsäure mit einer Monooxycarbonsulfosäure vor (Seifenfabrikant **1919**, 2). Dieser Zerfall findet aber jedenfalls beim Eintrocknen auf der Faser statt. Dadurch werden sämtliche Hydroxylgruppen frei. Diese können im Verein mit den Carboxylgruppen verhältnismäßig viel Metallbeizenoxyd auf der Faser befestigen, ohne daß ein späteres Abschmieren zu befürchten wäre. Ein weiterer Vorteil ist die Unempfindlichkeit dieser Öle gegen Kalk, da die etwa gebildete Kalkseife im überschüssigen Öl gelöst bleibt.

Im Handel sind ein 75% Fettsäuren enthaltendes, stark saures Ammonsalz, ein 65%iges saures Ammonsalz und ein 50%iges fast neutrales Natriumsalz. Letzteres wurde von ERBAN analysiert (Seifenfabrikant **1919**, 3). Die Ergebnisse sind in der Tabelle unter *d* (S. 804) aufgeführt.

b) Monopolseife der CHEMISCHEN FABRIK STOCKHAUSEN & CO., Krefeld. Das *D. R. P.* 113 433 schützt die Herstellung einer gelatineartigen Seife aus Ricinusöl und gründet sich im wesentlichen auf das Erhitzen des erhaltenen Sulforicinats mit überschüssigem Alkali (s. auch *D. R. P.* 126 541, 128 691 und 129 844).

HERBIG (Seifenfabrikant **1915**, 400) macht folgende Angabe: 4424,5 *kg* Ricinusöl werden mit 1312 *kg* Schwefelsäure 66° *Bé* sulfuriert. Darnach werden unter Freiwerden der Neutralisationswärme 3342 *kg* Natronlauge 37° *Bé* auf einmal eingerührt. Nach mehrtägigem Stehen wird vom ausgeschiedenen Glaubersalz getrennt und bis zum handelsüblichen Gehalt eingeengt.

Nach ERBAN genügt die Annahme nicht, daß durch das Alkali außer der Neutralisation der Sulfogruppen Verseifung der noch vorhandenen Glycerinester bewirkt wird, so daß einfach ein Gemisch von 2 *Mol.* Natriumsulforicinat mit 1 *Mol.* Natriumricinat vorläge. Dieses müßte mit hartem Wasser Kalkseife abscheiden. Da dies bei Monopolseife nicht der Fall ist, muß noch eine 3. Reaktion stattfinden, nämlich Kondensation zwischen Sulforicinsäure und Ricinsäure. Das Calciumsalz dieser einseitig sulfurierten Diricinsäure dürfte löslich sein. Die Analysenergebnisse von ERBAN (Seifenfabrikant **1918**, 353) sind unter *d* aufgeführt.

Weitere Vorzüge der Monopolseife sind ihre Fähigkeit, durch Kalkseife getrübte Seifenbäder zu klären (s. auch POMERANZ, Leipz. Monatsschr. f. Textilind. **1916**, 33), durch schwaches Ansäuern ihrer Lösung sich noch nicht zu trüben (sie kann also sauren Wollfärbebädern zugesetzt werden), weiße Ware nicht zu gilben und durch Bittersalz in den Appreturmassen nicht ausgeschieden zu werden. Die Anwendung in der Türkischrotfärberei beschreiben STOCKHAUSEN & TRAISER (*Färb. Ztg.* **1903**, 375), die Anwendung in Appretur und Schlichterei H. LANGE (ebenda **1904**, 213). Gleich günstige Eigenschaften besitzt das flüssige Monopolbrillantöl derselben Firma. Eine Analyse ergab 37,89% Gesamtfett gegen 79,30% bei Monopolseife; wahrscheinlich liegt eine Lösung von Monopolseife in Wasser vor. Dagegen enthält das Monopolseifenöl der Firma etwa 95% Öl (*D. R. P.* 159220); es gibt mit viel Wasser eine milchige Trübung und wird zum Weichmachen empfohlen.

Die neuen Prästabitöle G und V der Firma sind besonders wirksam und dienen für Beuche, Bleicherei, Carbonisation und Färberei (*Melliands Textilber.* **1928**, 44, 639; Leipz. Monatschr. Textilind. **1930**, 442, 447). Sie sind hoch sulfuriert und daher säure- und kalkbeständig. Die Marke V wird mit Küpenfarbstoff in Teig auf dichte, schwer durchzufärbende Gewebe geklotzt; hierauf wird in einer „blinden" Küpe, d.h. ohne Farbstoffzusatz entwickelt („Prästabitverfahren", *Melliands Textilber.* **1930**, 293).

Das Intrasol der Firma ist ebenfalls ein hochsulfuriertes Öl. Es verhindert als Schutzkolloid die Abscheidung von Kalkseife (*Ztschr. f. ges. Textilind.* **1930**, 665, 678). Von ähnlicher schutzkolloider Wirkung in der Seifenwäsche und Walke der Wolle ist das ebenfalls hochsulfurierte Perintrol der Firma (Leipz. Monatschr. Textilind. **1931**, Sonderheft II).

c) Isoseife von L. BLUMER, Zwickau. Nach dem *D. R. P.* 227993 wird freie Ricinsäure durch Erhitzen auf 150–250° unter Wasserabspaltung in lactonartige „Dehydroricinsäure" von niedriger Säurezahl übergeführt (s. auch RASSOW und RUBINSKY, *Ztschr. angew. Chem.* **1913**, 316) und diese wie üblich mit 20% Schwefelsäure sulfuriert, gewaschen, neutralisiert und so weit eingedampft, daß das Produkt beim Erkalten erstarrt. Der Gehalt an organisch gebundenen Sulfogruppen soll doppelt so groß sein wie bei Türkischrotöl; daher die Löslichkeit der Kalksalze, die Beständigkeit gegen verdünnte Säuren und überhaupt die Ähnlichkeit im Verhalten mit der Monopolseife. Dagegen sollte die Isoseife auf zu dämpfenden Waren nur mit Vorsicht angewendet werden, da durch Abspaltung von Sulfogruppen freie Schwefelsäure auftreten kann. Die Analysenergebnisse von ERBAN (Seifenfabrikant **1917**, 333) sind in der Tabelle unter *d* aufgeführt. Äußerlich ähnelt die Isoseife einer Kernseife; sie enthält kein überschüssiges Glaubersalz, reagiert neutral und löst sich in Wasser klar auf (Färb.-Kalender **1909**, 80).

d) Türkonöl von BUCH & LANDAUER, Berlin. Über die Herstellung ist wenig veröffentlicht worden (WELWART, *Färb. Ztg.* **1915**, 133). Aus der Gegenwart einer stark sauren Sulfofettsäure schließt ERBAN auf durch Polymerisation entstandene Diricindisulfosäure. Diese wird vielleicht durch Sulfurieren von Ricinusöl, das durch Abkühlen von Palmitin und Stearin möglichst befreit ist, mit anhydridhaltiger Schwefelsäure hergestellt. ERBAN hat Türkonöl N analysiert (Seifenfabrikant **1917**, 44).

	Gesamtfett %	Schwefelsäure als SO_3 organisch %	Schwefelsäure als SO_3 anorganisch %	Säurezahl	Verseifungszahl	Zur Neutralisation erforderliches *NaOH* %	Titrierbares Alkali (als *NaOH*) %
Universalöl	50,89	2,42	0,47	89,6	185,7	0,23	4,22
Monopolseife	71,74	5,92	3,64	72,9	190,2	1,67	4,0
Isoseife	83,15	2,32	2,63	59,4	186,7	1,05	5,71
Türkonöl N	59,69	4,59	0,61	83,8	189	3,13	1,57

Die Türkonöle ähneln äußerlich den Türkischrotölen, sind aber gegen Kalk- und Magnesiasalze beständig, ebenso gegen verdünnte Säuren. Im Handel sind die Marken A, das neutrale, und S, das saure Ammonsalz und Marke N, das Natriumsalz, ferner die gemeinsam mit STOCKHAUSEN herausgebrachten Marken Türkonavivageöl und Türkonöl II.

e) Avirol KM von H. TH. BÖHME, Chemnitz, weist ebenfalls die erwähnten Vorzüge gegenüber den gewöhnlichen Türkischrotölen auf; ebenso die neueren Marken KM extra, AH und Appretavirol E. Die Marke Brillantavirol SM 100 enthält einen Zusatz eines Kohlenwasserstoffes. Die Marken DS extra, CK und SW 20 enthalten dagegen kein Sulfonat.

Einen neuen Weg zur Erzielung kalkbeständiger sulfurierter Öle beschritten H. TH. BÖHME mit ihrem Avirol AH extra, dem Schwefelsäureester des Ricinolsäurebutylesters. Es gelang ihnen, die Sulfurierung so zu leiten, daß der Butylester erhalten und die Kalkbeständigkeit gewahrt blieb.

H. BERTSCH hat in *Melliands Textilber.* **1930**, 779, zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß für die Kalkempfindlichkeit der Seifen und Textilöle die Carboxylgruppe verantwortlich zu machen sei. Diese müsse daher unschädlich gemacht werden, z. B. durch Veresterung oder auch Amidierung.

Ein weiterer Schritt war dann die Ausschaltung der Carboxylgruppe überhaupt. Die Fettsäuren wurden zu den Alkoholen reduziert und dann sulfuriert. Die zuerst von BOUVEAULT vorgeschlagene Reduktion mittels Natriums und Alkohols wurde wirtschaftlicher gestaltet durch die Hydrierung im Schüttelautoklaven aus V2A-Stahl bei einem Wasserstoffdruck von über 100 *Atm.* und Temperaturen über 300°. Als Katalysator dient Kupfercarbonat als solches oder auf Asbest niedergeschlagen (NORMANN, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **1931**, 506; *Ztschr. angew. Chem.* **1931**, 714). Die *I. G.* reduziert Carbonsäureester mit einem Mischkatalysator, z. B. Kupfervanadium, bei 280° (*E. P.* 689 713).

Beim Sulfurieren der Alkohole entstehen saure Alkylsulfate, $R \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$, unter Umständen auch echte Sulfosäuren, $R \cdot SO_2 \cdot OH$ (W. KLING, *Melliands Textilber.* **1931**, 111). Die Natriumsalze dieser Fettalkoholsulfosäuren sind vorzügliche Weichmachungsmittel, z. B. das Brillant-Avirol L 142 von H. TH. BÖHME, das oktadecylschwefelsaure Natrium, $C_{18}H_{37} \cdot SO_4Na$, ein gelbliches seifiges Pulver. Die damit behandelte Ware nimmt beim Lagern keinen Geruch an, da die ranzig machende Carboxylgruppe fehlt.

Geht man in der homologen Reihe abwärts, so nimmt die weichmachende Wirkung ab. Dafür steigt die Löslichkeit in kaltem Wasser und die Verringerung der Oberflächenspannung. H. TH. BÖHME hat die Fettsäuren des Cocosöles, $C_{10}-C_{16}$, der katalytischen Reduktion unterworfen und das erhaltene Alkoholgemisch sulfuriert. Das Gemisch der sauren Sulfate kommt als Gardinol in den Handel. Es ist ein rein weißes, schaumiges Pulver und enthält in der Hauptsache dodecylschwefelsaures Natrium. Dieses besitzt eine Netzfähigkeit und ein Schaumvermögen, die zu der Bezeichnung „künstliche Seife" berechtigen. Dabei hat es gegenüber Seife folgende Vorzüge: 1. Neutrale Reaktion. 2. Beständigkeit bei jedem p_H- und p_{OH}-Wert, also sowohl in sauren als auch in alkalischen Bädern verwendbar. 3. Leichtlöslichkeit der Kalksalze, daher sogar in Seewasser zu gebrauchen. 4. Hohe Wirtschaftlichkeit infolge der übergroßen Waschwirkung. Über die Vorzüge der Verwendung des Gardinols in der Wollveredlung, insbesondere Wollwäsche, berichtete A. VOLZ in der Monatsschr. f. Textilind. **1931**, Fachheft II, 67.

Dem Gardinol verwandt sind Igepon A und T (*I. G.*), Abkömmlinge von Fettkörpern mit einer echten Sulfogruppe in der Seitenkette. Sie haben gegenüber Seife noch den besonderen Vorteil geringer Verwandtschaft zur Faser und behalten infolgedessen ihre Waschwirkung länger.

3. Herstellung von Sulfoleat.

Wie aus den Darlegungen S. 801 ersichtlich, ist das Olivenöl der Sulfurierung nicht in so weitgehendem Maße zugänglich. Es kommt daher als Rohstoff für die Rotölfabrikation erst in zweiter Linie in Betracht. Das Olivenrotöl dient heute nur noch für gemischtes Altrot und zum Weichmachen der Seide und Kunstseide. Es wird kaum noch fabrikmäßig für den Handel, sondern nur für den eigenen Gebrauch in den Betrieben hergestellt.

a) Sulfurieren. Das Olivenöl verhält sich wegen seiner leichten Oxydierbarkeit ganz anders als das Ricinusöl. Bei niederer Temperatur und geringer Schwefelsäuremenge tritt zwar Schwefeldioxyd kaum merklich auf, wohl aber beim Durchrühren nach längerem Stehenlassen, wobei zugleich an der Oberfläche eine braune Kruste entsteht. Im übrigen arbeitet man wie bei Ricinusöl; auf 100 *kg* Baumöl verwendet man 20 *kg* Schwefelsäure 66° *Bé*.

b) Waschen und Neutralisieren. Wollte man versuchen, das Sulfoleat in der üblichen Weise zu waschen, so würde dies an der Bildung eines unentmischbaren weißen Breies scheitern. Man verbindet deshalb die Neutralisation mit dem Waschen, indem man nach eintägigem Stehen eine Lösung von 10 *kg* calcinierter Soda in 50 *l* Wasser (in einem 500-*l*-Faß) einrührt. Man füllt mit Kondenswasser auf, zieht nach 2 Tagen das schwachsaure Wasser ab und rührt in das saure Öl eine Lösung von 4,5 *kg* Ätznatron in 85 *l* Wasser bei 25–30°. Man stellt auf etwa 300 *l* ein.

Der gegebene Ansatz gilt für Rotfärbereien. Seidenfärbereien stellen ihr „verbranntes" Öl nach folgender Vorschrift her: In 3 *l* = 2,75 *kg* Olivenöl werden $^3/_4$ *l* = 1,38 *kg* Schwefelsäure allmählich eingerührt, über Nacht stehen gelassen und am andern Morgen mit $1^1/_2$ *kg* Soda in $4^1/_2$ *l* Wasser neutralisiert, bis zur schwach alkalischen Reaktion; 0,3% des Öles genügen zum Weichmachen von Schappe.

Ein sulfuriertes Olivenöl ist das Monopolbrillantöl SO 100% der CHEMISCHEN FABRIK STOCKHAUSEN (*Melliands Textilber.* **1930**, 617).

4. Herstellung von Türkischrotölen aus anderen Ölen.

Der hohe Preis des Ricinusöls – 1929: 1. Pressung 93 M., 2. Pressung 88 M. – sowie des Olivenöls laden zur Verwendung billigerer Öle ein. ERBAN und MEBUS haben nach dieser Richtung Versuche angestellt (*Ztschr. Farbenind.* **1907**, 169; *Färb. Ztg.* **1907**, 225). Die hauptsächlich Triolein enthaltenden Öle verhalten sich ähnlich wie Olivenöl bei der Sulfurierung.

Das Rüböl enthält die der Ricinsäure isomere Rapinsäure. Es sulfuriert sich jedoch schwer und erfordert 30–33% Schwefelsäure.

Cocosfett – 100 *kg* = 84 M. – läßt sich im geschmolzenen Zustande gut sulfurieren, löst sich aber darnach nicht klar auf.

Fischtran gibt beim Sulfurieren dunkelgefärbte und riechende Rotöle, die höchstens zum Schmälzen von Kunstwolle, Batschen von Jute und Netzen von gewöhnlichen Baumwollwaren, nicht aber zu Zwecken der Ausrüstung brauchbar sind (s. auch REWALD, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 78).

Leinöl – 100 *kg* = 71 M. – reagiert zu heftig mit Schwefelsäure und gibt beim Neutralisieren ein trübes Öl.

Nach dem *D. R. P.* 461 383 von A. HERMSDORF eignen sich Sulfonate aus trocknenden Ölen wie Lein-, Mohn-, Hanf-, Holz-, Sojaöl und Tran zur Herstellung von Ölfarben. Nach dem *E. P.* 293 806 der CHEM. FABRIK ORANIENBURG wird Leinöl in Gegenwart von Ölsäure sulfuriert. G. PETROW (*E. P.* 281 896) sulfuriert trocknende Öle in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen u. dgl. mit höchstens 15% Schwefelsäure.

Nach RADCLIFFE und MEDOFSKI (*Seifensieder-Ztg.* **1919**, 140), die Cotton-, Lein-, Oliven-, Raps-, Ricinus-, Sesam- und Walnußöl sowie Ölsäure vergleichend sulfurierten, hängt die Einwirkung der Schwefelsäure nicht von dem Grade der Ungesättigtheit, sondern nur von dem Gehalt an Ölsäure ab.

Chrysalidenfett, das zu 30–40% in den Seidenspinnerpuppen enthalten und mit Benzol ausziehbar ist, gibt nach TAGLIANI (*Färb. Ztg.* **1919**, 65) bei der Sulfurierung ein gutes Avivier- und Appreturöl.

Tallöl, das „flüssige Harz", das bei der Zellstoffgewinnung aus Kiefernholz abfällt (Bd. **VI**, 195), läßt sich nach dem *D. R. P.* 310 541 (*Flörsheim*) durch Vakuumdestillation in eine krystallinische Säure, ein fettähnliches Öl und einen harzigen Rückstand zerlegen. Das Öl läßt sich sulfurieren und erlangt dadurch die Eigenschaften eines Türkischrotöls (*Färb. Ztg.* **1919**, 94).

Die großen Mengen Ölsäure, die bei der Kerzenfabrikation abfallen, versuchte man bereits in den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts für die Rotölherstellung heranzuziehen. SAYTZEW (*B.* **19**, 541 [1886]; *Journ. prakt. Chem.* **35**, 369 [1886]; **57**, 26) ermittelte die Bildung von Oxystearinsäure und daraus kondensierten Lactiden, SSABANEJEFF (*B.* **19**, 239 [1886]) die Bildung von Anhydriden, namentlich beim Erwärmen.

Eine Vorschrift für die Ausrüstung von Moleskins und ähnlichen schweren Baumwollwaren lautet: In 260 *kg* Olein werden im Laufe von 12 h 90 *kg* = 34,6% *konz.* Schwefelsäure eingerührt, nach 24stündigem Stehen mit Kochsalzlösung gewaschen, mit Lauge neutralisiert und auf 50% Fettgehalt eingestellt. Auch das *D. R. P.* 101 094 von MEISTER beschreibt die Herstellung eines solchen Ölsäurerotöls. Der Weltkrieg mit seinem großen Bedarf an Glycerin stellte von neuem die Frage nach Sulfurierung der freien Fettsäuren. Sie wurde von ERBAN (Seifenfabrikant **1915**, 205, 477, 519; *Färb. Ztg.* **1915**, 186) dahin beantwortet, daß die Elainrotöle fast für alle Verwendungszwecke ungeeignet sind (s. auch JOH. GÄRTH, *Seifensieder-Ztg.* **1917**, 176; ferner TSCHILIKIN, *Färb. Ztg.* **1914**, 419).

Palmitinsäurehaltige Fette sulfurierte bereits J. LEVINSTEIN nach *E. P.* 18333 [1912]. Der *I. G.* ist es dann gelungen, nach *F. P.* 632 155 Palmitin- und Stearinsäure mit Chlorsulfonsäure bei 75–100°, ja nach *E. P.* 272 967 sogar Paraffinöl mit Schwefelsäureanhydrid bei 15–100° und nach *E. P.* 269 942, 271 474 und *F. P.* 632 633 und 633 661 Mineralöl (Solaröl) mit Chlorsulfonsäure zu sulfurieren.

Die Sulfurierung der Naphthensäuren schien zuerst an dem schlechten Geruch der Sulfonate zu scheitern (N. CHERCHEFFSKY, *Seifensieder-Ztg.* **1911**, 791; E. PYHÄLÄ, Seifenfabrikant **1915**, 142; J. DAVIDSOHN, *Seifensieder-Ztg.* **1915**, 285). Dagegen wurden sulfonaphthensaure Salze von P. P. SAZANOFF (*Melliands Textilber.* **1927**, 275) für Pararot vorgeschlagen.

Durch Sulfurieren von Talg werden erhalten Tallosan S, K, ST der CHEMISCHEN FABRIK STOCKHAUSEN (*Melliands Textilber.* **1930**, 617). Sie dienen zum Weichmachen, insbesondere zum „Präparieren" (Vorbehandeln vor dem Wirken) der Kunstseide, u. zw. K, weil farblos, für Bleichware, ST bei hartem Wasser.

5. Herstellung von Textilseifen von Rotölcharakter.

Ricinusseifen sollen nach FISCHLI (FISCHERS Jahresber. **35**, 1167 [1889]) der wirksamste Bestandteil des Sulforicinats sein. In der Tat erhält man bei Entwicklung mit Azophorrot (Bd. **III**, 665) auf Stückware die schönste, blaustichigste Färbung mit Ammonricin, wie dies von *M. L. B.* als Paraseife PN (halbsauer) in den Handel gebracht wurde. Die Ricinusseifen zeichnen sich durch ihre klare Wasserlöslichkeit aus, selbst wenn bis zu $^3/_4$ der Ricinsäure nicht an Alkali gebunden ist (P. LOCHTIN, *Dinglers polytechn. Journ.* **275**, 94; FISCHERS Jahresber. **36**, 1115 [1890]).

Zur Darstellung der Paraseife von 95% Fettgehalt werden 120 *cm*³ 25%iges Ammoniak bei 30° in 1 *kg* Ricinsäure eingerührt und noch 1 *kg* Ricinsäure zugesetzt. Die Ricinsäure erhält man durch einstündiges Kochen von 100 *kg* Ricinusöl mit 100 *kg* Natronlauge 19° *Bé* = 13,6 *kg NaOH* und vorsichtiges Einrühren von 15 *l* Schwefelsäure 60° *Bé* bis zur sauren Reaktion. Man läßt über Nacht stehen und zieht die Ricinsäure (94–95 *kg*) ab.

Zur Bereitung von Ricinus-Natronseife wird 1 *kg* Ricinsäure vorher mit 3 *l* heißem Kondenswasser angerührt, ehe man 250 *cm*³ Natronlauge 40° *Bé* zugibt. Bei unmittelbarer Zugabe der Lauge würde man unter starker Erhitzung weiße, harte Seifenmassen erhalten, die sich nur schwer in Wasser lösen.

Cocosseifen werden in der Ausrüstung benutzt. Rübölseifen haben sich wegen ihres Gehalts an Unverseifbaren nicht einführen können.

6. Herstellung oxydierter Öle von Rotölcharakter.

Die früher (S. 800) von MERCER versuchte, rein oxydierende Herstellung von Ölbeizen wurde 1906 von G. IMBERT wieder aufgenommen, indem er nach *D. R. P.* 208 699 ungesättigte freie Fettsäuren und nach *D. R. P.* 214 154 deren Glyceride chlorierte und mit Alkalicarbonat unter Druck spaltete. Nach *D. R. P.* 206 305 des Konsortiums sollen nur $^4/_5$ der äquivalenten Menge Carbonat angewendet werden, da das zum Teil zurückbleibende Halogen das Emulsionsvermögen steigert. Das Produkt mischt sich vorzüglich mit Chlorabkömmlingen des Acetylens.

Das Chlorөl (*M. L. B.*) wird durch Zusammenmischen von 1 Tl. Ricinusöl und 1 Tl. Chlorkalklösung 2° *Bé* erhalten und den Alizarinrotdruckfarben zur Erzielung eines feurigen Rots zugesetzt.

Die Oxydation von Ölen mit Hypochlorit ist Gegenstand des *E. P.* 289 001 von R. VIDAL (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 1954). Mit Natriumpersulfat bei 245° wird Ricinusöl oxydiert nach *D. R. P.* 245 902 von E. SCHMIDT (*Chem. Ztg. Repert.* **1912**, 97).

Hier mag auch das Lizarol von *M. L. B.* erwähnt werden (M. TSCHILIKIN, Chemie der Türkischrotöle, *Färb. Ztg.* **1914**, 420). Es wird nach *D. R. P.* 226 222 aus Ricinsäure und Formaldehyd hergestellt. Es wird den Alizarinrotdruckmassen zugesetzt und soll das umständliche vorherige Ölen ersparen.

Die Produkte haben keine technische Bedeutung erlangt.

Anwendung.

Die Verwendung des Türkischrotöls gründet sich entweder auf seinen Charakter als Beize oder als wasserlösliches Öl. Der Beizencharakter wird im wesentlichen durch freie Hydroxylgruppen, die Wasserlöslichkeit durch die Sulfogruppen bedingt. Daraus ergibt sich ohne weiteres die Eignung der einzelnen Öle für die verschiedenen Verwendungszwecke.

1. Als Beizen. Die Türkischrotfärberei verwendet die Öle zum Befestigen der Tonerde in der Alizarinfärberei (Bd. **V**, 51 ff.).

Basische Farbstoffe, namentlich die Rhodamine, geben auf geölter Baumwolle Farbtöne von prachtvoller Reinheit. Man tränkt mit 10%iger Türkischrotlösung, windet ab und trocknet, zieht einige Male auf Aluminiumacetat 6° *Bé* um, windet wieder ab und trocknet. Darauf wird gespült und zwecks Vergleichmäßi-

gung der ganze Gang der Behandlung wiederholt. Schließlich wird leicht gespült und kalt ausgefärbt. Leider sind die schönen Färbungen gar nicht lichtecht.

Naphtholazofarbstoffe (Bd. V, 581) erhalten erst durch die Zugabe von etwa 5% Öl zur Grundierungsflotte Feuer und Reinheit, Pararot insbesondere den gewünschten Blaustich. Auch verlieren die Färbungen durch die Ölung die unangenehme Eigenschaft des Absublimierens von der Faser.

Da auch die Lichtechtheit gesteigert wird, nimmt WOLFF (*Färb. Ztg.* **1898**, 41) Lackbildung, JUSTIN-MÜLLER (*Färb. Ztg.* **1906**, 202) kolloide Bindung zwischen Öl und Farbstoff an. Dagegen führen SCHWALBE und HIEMENZ den Blaustich auf die kupplungverzögernde Wirkung des Öles zurück und erteilen den einzelnen Ölen mit Bezug auf diese günstige Wirkung folgende Reihenfolge: Paraseife PN (S. 807), Ricinusnatronseife (S. 807), Türkischrotöl (S. 801), Monopolseife (S. 803). Am gelbstichigsten wirkt Marseiller Seife (*Ztschr. Farbenind.* **1906**, 106). Ammoniakrotöle sind in der Garnfärberei mit Azoentwicklern nicht zu brauchen, weil das Ammoniak sich während des langen Trocknens verflüchtigt und das frei gewordene Naphthol gelbstreifige Färbung erzeugt (ERBAN, Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azoentwicklern. Berlin **1906**, 70). REISZ (*Färb. Ztg.* **1907**, 17) hat dagegen gefunden, daß β-Naphthol sich in Türkischrotöllösung bei Ammoniakzusatz gut grundieren läßt.

2. Als wasserlösliche Öle. *a)* Als Netzmittel haben die Türkischrotöle eine große Verbreitung in Bleicherei und Färberei gefunden. Mit ihrer Hilfe durchdringt die Flotte die Ware ganz gleichmäßig. HERTEL empfahl in seinem *D. R. P.* 75435 den Zusatz von Türkischrotöl beim Beuchen. Später wendete man die kalkunempfindlichen Öle, z. B. Monopolseife, an (Ztschr. f. ges. Textilind. **1909**, 168, 183). $^3/_4-1\,g$ Monopolseife auf $1\,l$ genügen. Zum Färben der substantiven und Schwefelfarbstoffe setzt man allgemein $^1/_2-1\%$ vom Gewicht der Baumwolle Monopolseife u. dgl. zu, ebenso beim Färben der sauren Farbstoffe auf Wolle Monopolseife und die anderen säurebeständigen Fabrikate. Für das Durchfärben der Copse und anderer Wickel auf Apparaten sind die Türkischrotöle ganz unentbehrlich geworden. Ebenso für das Färben dichter Stoffe, insbesondere Filze und Hutstumpen. In der Carbonisation werden der Schwefelsäure säurebeständige Öle, wie Prästabitöl G und V oder Carboflerhenol oder Sapamin, zugesetzt, damit die Flotte schnell und gleichmäßig die Ware durchdringe (Ztschr. f. ges. Textilind. **1927**, 650). In der Mercerisation setzt man der Lauge laugebeständige Öle, wie Floranit M und Mercerol, zu und kann dadurch das vorherige Abkochen des Garnes ersparen (A. LANDOLT, *Melliands Textilber.* **1928**, 759; H. FRIEDRICH, *Leipz. Monatsschr. Textilind.* **1928**, 307.

Die Alleinherrschaft der Seifen und Türkischrotöle als Netz- und Lösungsmittel hat in den letzten Jahren einen Stoß erhalten durch die Auffindung der Hydrotropie, d. h. der Eigenschaft vieler Stoffe, wasserunlösliche Körper in wasserlösliche Form überzuführen (C. NEUBERG, *Biochem. Ztschr.* **1916**, 107; H. BERTSCH, *Melliands Textilber.* **1931**, 522; J. NÜSSLEIN, ebenda).

A. NOLL (*Seifensieder-Ztg.* **1927**, 769. und **1928**, Chem. techn. Fabrikant 95) und R. WILHELMI (Chem. Umschau **1929**, 198) geben eine Übersicht hydrotroper Verbindungen. Die wichtigsten sind von der *I. G.*: Nekal (netzt kalt) (Bd. **VII**, 798); Leonil S, das Natriumsalz einer mit Formaldehyd kondensierten Naphthalinsulfosäure, SB (*D. R. P.* 336 558, 493 875); Algosol, das Natriumsalz der Benzylsulfanilsäure; Dinaton, das Natriumsalz der Dimethylmetanilsäure; Dioxan (Bd. **III**, 695) (*Seifensieder-Ztg.* **1928**, 252); von *Riedel*: Betan N 50, N 86, R 100, das Natriumsalz der β-Tetralinsulfosäure (Majaminsäure); Oktaton, das Natriumsalz der Oktohydroanthracensulfosäure (W. SCHRAUTH, *Seifensieder-Ztg.* **1923**, 200); Anon = Cyclohexanon (Bd. **III**, 515); Methylanon (Bd. **III**, 515).

Ebenfalls keine Seifen sind das Mercerol von *Sandoz* = Hexalin + Kresol (Spinner und Weber **1928**, 27), das Egalisal und Nutrilan der CHEM. FABRIK GRÜNAU = Eiweißabbaustoffe (Lysalbinsäure) + Alkali (vgl. das *D. R. P.* 311 542, C. BENNERT) und das nur in Alkalien lösliche Curacit von BOEHRINGER, Niederingelheim = Natriumsalz der Tauro- und Glykocholsäure (*D. R. P.* 318 217, 324 575, 326 573).

Derartige Netzmittel kommen auch mit Seifen, Türkischrotölen und Fettlösern gemischt in den Handel, so das Eucarnit, Novocarnit und Floranit M (H. TH. BÖHME) als aromatische Sulfosäure (Nekal) gemischt mit Trichloräthylen bzw. Pyridin bzw. Amylacetat, Flerhenol M. S. und P. F. als Alkylnaphthalinsulfosäure mit Seife bzw. Trichloräthen (FLESCH), Neomerpin N (POTT) als Alkylnaphthalinsulfosäure + Hexalin, Laventin KB (*I. G.*) als Nekal + Terpen (s. auch Bd. **VII**, 799).

Körper von seifenartigem Charakter, ausgezeichnet durch hohes Schäumvermögen, aber auch durch Säurebeständigkeit, erhält man durch Amidierung höherer Fettsäuren mit asymmetrisch substituierten Dialkyläthylendiaminen (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 127). So ist das Sapamin CH der *Ciba* Diäthylaminoäthyl-ölsäureamid $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H. SCHÜTTE, Systematik der Netzmittel, *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 620; A. LANDOLT, Netzmittel, *Melliands Textilber.* **1928**, 759, s. auch Bd. **IX**, 74.) Das Chlorhydrat ist leicht hydrolytisch spaltbar und daher zum Waschen nicht geeignet.

b) Als weichmachendes Mittel in der Avivage und Appretur. Garne und Strümpfe werden z. B. mit 1–2% Monopolseife $^1/_4{}^n$ bei 35° behandelt. Solche Avivage ist namentlich für Schwefel- und Anilinschwarz üblich, weil diese durch das Färben leicht hart werden. In der Seidenfärberei verwendet man zum Weichmachen „verbranntes Öl" (S. 806). Kunstseide wird mit Sulfonaten weich gemacht, „geölt" (*Melliands Textilber.* **1928**, 905) und entglänzt („mattiert", A. HERZOG, Leipz. Monatsschr. f. Textind. **1926**, 352; W. WELTZIEN, Seide **1928**, 303).

So dient Soromin F *(I. G.)*, eine Sulfofettverbindung, eine gelbliche Paste, zu 0,2–2 *g* im Liter Färbebad, zum Weichmachen von Baumwolle und Kunstseide; desgleichen die Marke A, das Salz eines basischen Fettkörpers, auch eine gelbliche Paste, aber von schwach saurer Reaktion. Es wird zu 0,2–2 *g* auf den *l* dem letzten Spülbade zugesetzt.

In der Appretur sind die kalk- und magnesiumsalzbeständigen Öle beliebt, weil sie bei gleichzeitiger Beschwerung mit Bittersalz oder Glaubersalz nicht ausgeschieden werden; z. B. kann man auf 1 *l* Wasser bis zu 300 *g* Bittersalz und 3–5 *g* Monopolseife setzen und Baumwolle trotz dieser etwa 35% betragenden Beschwerung einen natürlichen, weichen Griff erteilen. Die Monopolseife soll zunächst mit der gleichen Menge Wasser geschmolzen und vor der Zugabe zur Appreturmasse nochmals 10fach verdünnt werden. Neuere Mittel sind: Appretavirol E (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 2064, *E. P.* 293 746), Appretflerhenol, Geneukol MM, Prästabitöl V (*Ztschr. f. ges. Textilind.* **1928**, 520), ferner Ramasit I, WD konz., K (*I. G.*), sehr beständige Paraffinemulsionen, milchig weiße Pasten, mit Wasser in jedem Verhältnis zu verdünnen, dienen als Zusätze zu Schlichten und Appreturen; WD konz. und K besonders zum Wasserdichtmachen, WD mit, K ohne Tonerdesalzzusatz (*F. P.* 608 302 und *Zus. P.* 33278). Ähnliche sehr beständige Paraffinemulsionen sind Migasol PJ und PC der *Ciba*.

c) Als Lösungsmittel für Tetrachlorkohlenstoff und andere Fettlöser. Solche Lösungen finden ausgedehnte Anwendung in der Reinigung von Kleidern und Hauswäsche. Sie vereinigen die Wirkung einer Seife mit der eines Fettlösungsmittels so, daß es gleichgültig erscheint, ob die Beschmutzung von verseifbarem Fett oder unverseifbarem Mineralöl herrührt.

An erster Stelle steht das Tetrapol von STOCKHAUSEN. Nach dem *D. R. P.* 169 930 wird es durch Vermischen von 1–2 Tl. Tetrachlorkohlenstoff (*Kp* 77°) mit 1 Tl. Monopolseife in $^1/_2$–1 Tl. Wasser hergestellt. Siehe auch *D. R. P.* 304 909, *Melliands Textilber.* **1931**, 107.

Zur Entfernung eines Fleckes, z. B. von Ölfarbe, bestreicht man mit einer 25–50%igen Tetrapollösung, läßt längere Zeit einwirken und bürstet, nachdem man die Stelle zwischen den Finger gerieben hat, die Tetrapollösung herunter. Zum Schluß wird mit Wasser nachgebürstet.

Über die Verwendung in der Naßwäscherei s. Bd. **VIII**, 692. Als Zusatz zu Kochlaugen verwendet man gern Tetrapol P, welches statt Tetrachlorkohlenstoff das höher siedende (*Kp* 121°) Perchloräthylen C_2Cl_4 enthält (*D. R. P.* 304 909; *Ztschr. angew. Chem.* **1918**, 159).

„Terpinopol" ist Terpentinöl, „Monoxanthol" ist Schwefelkohlenstoff, „Solopol" ist Alkohol in Monopolseife gelöst (*D. R. P.* 445 848). Verapol ist Seife + Fettlöser (*D. R. P.* 267 439). Flüssige Fettlöserseifen sind Tetrol und Tetralix (*D. R. P.* 304 909, *Melliands Textilber.* **1928**, 692).

Ähnlich sind das Pertürkol von BUCH & LANDAUER, Berlin, mit 14% Tri- und Perchloräthylen in Türkonöl und das Tetra-, Benzin- und Terpinisol mit Tetrapol, Benzin und Terpentinöl, aber mit Hilfe von Ricinusseife hergestellt von BLUMER, Zwickau. Die CHEMISCHE FABRIK MILCH A.G., Berlin, fabriziert Hexoran mit 90% Tetrachlorkohlenstoff und Penterpol mit 80% Terpentinöl (Els. Textilblatt **1912**, 484; **1913**, 60); ferner Koloran, Trioran und Perpentol mit Kohlenwasserstoffen; H. Th. BÖHME, Chemnitz, mischt Sulfonat mit Tetrahydronaphthalin = Brillant-Avirol SM 100, mit Pyridin = Oleokarnit (*D. R. P.* 393 781 von FREIBERGER), mit Perchloräthylen = Perlano. Lösungen eines Kohlenwasserstoffs im Sulforicinat sind ferner Geneukol und Viskosil (A. TH. BÖHME, Dresden), Avivan (R. BERNHEIM, Augsburg, Neomerpin (CHEM. FABRIK POTT, Dresden); das Hydroexamin von G. ZIMMERLI, Aarburg, ist Sulforicinat + Hexalin. Lösungen von Benzolkohlenwasserstoffen lassen sich nach *D. R. P.* 309 574 von SIMON & TÜRKHEIM, Offenbach, auch mit Hilfe der Alkalisalze von Naphthensäure erzielen und ähnlich wie Tetrapol verwenden (*Chem. Ztg.*, Techn. Übersetzung **1919**, 55).

d) Als Lösungs- und Zerstreuungsmittel für Kalkseife. G. ULLMANN (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 837) hat die Fähigkeit der Sulfonate vom Typus der Monopolseife, Kalkseife fein zu verteilen und an der Abscheidung zu verhindern, betont und darauf sein „Hydrosan"-Verfahren gegründet (*D. P. a.* U 9072, IV/23 c und P. 102, Kl. 26, 23 b).

Das Hydrosan wird von B. BERNHEIM, Augsburg, geliefert und dürfte außer dem Sulfonat „Oleonat" noch Stabilisatoren oder Peptisationsmittel, z. B. Harnstoff, enthalten (W. SECK, *Melliands Textilber.* **1929**, 40).

Von STOCKHAUSEN wird zu dem gleichen Zweck Intrasol empfohlen (Leipz. Monatsschr. f. Textilind. **1928**, 431; dem gleichen Zweck dient das ebenfalls hochsulfurierte Humektol (*I. G.*). H. PERNDANNER (*Melliands Textilber.* **1928**, 913) hat die kalkseifenverhindernde Wirkung derartiger Mittel durch Titration mit 12° (baryt-) hartem Wasser geprüft. Vgl. S. 804.

e) Als Schmälzmittel. Türkischrotöle eignen sich, namentlich im Gemisch mit anderen Ölen, zu Schmälzölen (KLUG und WOLFF; *D. R. P.* 99587). Meistens freilich verwendet man billigere pflanzliche und tierische Öle in dünner Emulsion, hauptsächlich Olein, das Nebenprodukt der Stearinkerzenfabrikation. Aus diesen wird kurz vor dem Gebrauch mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak eine kurze Zeit haltbare Emulsion gebildet. Es kommen aber auch fertige sog. Spick- oder Spinnöle in den Handel, die nur mit Wasser verdünnt zu werden brauchen. Diese dürfen keine trocknenden Öle enthalten, wie Leinöl, Cottonöl, da diese die Faser klebrig (JENCKEL, *Färb. Ztg.* **1905**, 353) und unter Umständen selbstentzündlich machen können (KISSLING und LIPPERT, *Ztschr. angew. Chem.* **1895**, 44; **1897**, 435: **1904**, 755; KEHREN, *Melliands Textilber.* **1926**, 399; M. DITTMAR, Deutsche Färb. Ztg. **1927**, Textilchemiker, S. 21; W. J. THOMPSON, *Chem. Ztrbl.* **1929**, I, 2120). Die Jodzahl darf also nicht zu hoch sein. Ferner sollen die Öle bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarren.

Als Beispiel für die Herstellung eines Spicköls für die Vigognespinnerei möge folgender Ansatz angeführt werden (Seifenfabrikant **1901**, 1034):

75 *kg* Olivenöl, 120 *kg* Schweinefett, 300 *kg* Talg, 464 *kg* Wasser, 32 *kg* Natronlauge 25° *Bé.* 9 *kg* Pottaschenlauge 25° *Bé.* Man bringt Wasser und Lauge im Duplexkessel zum Kochen und rührt Öl und Fette ein. Man krückt so lange durch, bis die Masse Fäden zieht und „Verband" angenommen hat.

Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Schmälzen machen KÖSTER (Leipz. Monatsschr. f. Textilind. **1906**, 363) und WELWART (*Chem. Ztg.* **1907**, 359; *Seifensieder-Ztg.* **1911**, 205).

Die Anforderung, sich mit Wasser zu einer feinen und haltbaren Emulsion mischen zu lassen, erfüllen ganz besonders die nach dem DURON-Verfahren der CHEMISCHEN WERKE HANSA, Hemelingen bei Bremen, hergestellten Schmälzen. Die Vorteile gründen sich auf die Verwendung von Stearinsäureamid bzw. -anilid, die bei Gegenwart von Spuren Seife Fette und Öle in Wasser vollkommen emulgieren (MASSOT, Leipz. Monatsschr. f. Textilind. **1906**, 364; v. KAPFF, ebenda **1907**, 56).

Die wichtigste Forderung, die an ein Schmälzmittel gestellt wird, ist die der leichten, vollständigen Auswaschbarkeit im Laufe der Veredlung der versponnenen Ware. Im allgemeinen verlangt man daher die Abwesenheit von Harz und unverseifbaren Bestandteilen, insbesondere Mineralölen (O. WALTHER, *Färb. Ztg.* **1890/91**, 243; LEHNE, ebenda 286). Indessen haben die Erfahrung gelehrt und Versuche von A. SCHEURER (*Färb. Ztg.* **1890/91**, 286) für Baumwolle und andererseits von F. BOLEG (*D. R. P.* 122 451 und 129 480 der GESELLSCH. ZUR VERWERTUNG WASSERLÖSLICHER MINERALÖLE, G. M. B. H., Berlin; ferner *D. R. P.* 148 168 und 163 387) und v. KAPFF und MUNDORF (Leipz. Monatsschr. f. Textilind. **1907**, 56) für Wolle bestätigt, daß es nur darauf ankommt, daß mit der nötigen Sorgfalt gewaschen wird. Natürlich erfordern mineralölgeschmälzte Stücke mehr Zeit und vor allen Dingen Seife, bis der den richtigen Verlauf des Waschens anzeigende rahmige Schaum „Gerber" entsteht. Es fragt sich nur, ob nicht dieser Mehraufwand die Vorzüge der Mineralölschmälze wieder aufhebt. Die Mineralöle verhindern das Rosten der Kratzen, sind nicht klebrig, fast geruchlos und vor allem sehr billig.

Derartige Mineralölemulsionen in Wasser lassen sich ausgezeichnet mit Hilfe von Türkischrotölen, namentlich Monopolseife, herstellen (*D. R. P.* 159 220). Man löst z. B. 1 *kg* Monopolseife in 1 *l* Wasser kochend und rührt 100–300 *g* Mineralöl ein („Monopolseifenöl"). Die Lösung bleibt beim Verdünnen mit der 100–200fachen Menge Wasser klar. Einverleibung von mehr als 300 *g* Mineralöl führt zwar nicht mehr zu klaren Lösungen, aber zu tagelang haltbaren Emulsionen. Man verwendet sie außer als Schmälzöl auch als Appreturöl und Lederschmiere.

Ebenfalls wasserlösliche Mineralöle mit Hilfe von Rotölen erhalten A. HEUMANN & Co. und M. MELAMID, Altstetten bei Zürich, *D. R. P.* 309 890.

Bewertung und Untersuchung.

Die Bewertung der Türkischrotöle für den Handel ist in erster Linie durch den Gehalt an Gesamtfett, ferner je nach dem Verwendungszweck durch den Gehalt an Oxy- bzw. Dioxysäuren oder an Sulfofettsäuren bestimmt. Die Unter-

suchung wird also vor allem diese Gehalte zu ermitteln haben. Daneben soll aber eine praktische Durchprobung für den besonderen Zweck der Verwendung erfolgen, da dann häufig noch Wirkungen zutage treten können, die auf Grund der chemischen Analyse nicht vorauszusehen waren (s. auch SPRENGER, *Melliands Textilber.* **1920**, 6).

A. **Analyse von Türkischrotölen.** 1. Gesamtfettgehalt. Gegenüber der früheren Unsicherheit, wonach der Handelsgebrauch ein Türkischrotöl als 50%ig bezeichnete, das aus halb soviel Ricinusöl hergestellt war, was aber der Analytiker gar nicht mehr genau ermitteln konnte, hat sich der 1921 in Crefeld gegründete VERBAND DEUTSCHER TÜRKISCHROTÖLFABRIKANTEN auf folgende Bewertung des Prozentgehalts geeinigt: Die Angebote in Türkischrotöl (Appreturöl) erfolgen in Zukunft nur noch unter der Bezeichnung „Türkischrotöl x%ig handelsüblich". Beispiel: Ein 50%iges handelsübliches Türkischrotöl ist ein Produkt, zu dessen Herstellung auf 100 *kg* fertiges Türkischrotöl 50 *kg* „Sulfonat" (sulfuriertes und gewaschenes Ricinusöl) verwendet wurden. Der Fettgehalt des „Sulfonates" kann zwischen 72–76% Fettsäurehydrat schwanken und soll im Durchschnitt 75% betragen, so daß ein 50%iges handelsübliches Öl einen Fettsäuregehalt von 36–38% aufweist.

Zur Nachprüfung des Fettsäuregehalts gibt der Verband dem Verbraucher die nachstehende volumetrische Bestimmungsmethode an die Hand und empfiehlt bei größeren Unterschieden in den Befunden eine gravimetrische Schiedsanalyse (*Melliands Textilber.* **1921**, 197).

a) Volumetrische Bestimmung (nach FINSLER-BREINL) mittels des verbesserten BÜCHNERschen Kolbens von etwa 200 cm^3 Inhalt und mit 15 cm^3 Hals, eingeteilt in $^1/_{10}$ cm^3.

Man wägt in einem etwa 100 cm^3 fassenden Becherglas genau 10 *g* von hochprozentigen, 20 *g* von niedrigprozentigen Türkischrotölen ab, löst unter Erwärmen in etwa 25 cm^3 Wasser und spült quantitativ in den Kolben. Nach Zugabe von 30 cm^3 *konz.* Salzsäure und einigen Siedesteinchen erhitzt man etwa 20′ auf freier Flamme. Man füllt mit etwa 100° heißer *konz.* Kochsalzlösung auf, bis die Fettsäureschicht innerhalb der kubizierten Röhre steht, bringt in ein lebhaft siedendes Wasserbad und liest nach $^1/_4$ h das Volumen der Fettsäure ab. Man überprüft durch eine zweite Ablesung nach 10′. Die Anzahl der abgelesenen cm^3 Fettsäure wird mit ihrem pyknometrisch bestimmten *spez. Gew.* (0,894 bei 99°) multipliziert.

b) Gravimetrische Bestimmung, sog. Kuchenmethode (nach BENEDIKT, Ztschr. f. chem. Industrie **1887**, 325, und G. KRÜGER, *Chem.-Ztg.* 30, 123 [1906]).

Man wägt in einem Porzellantiegel 10 *g* Türkischrotöl genau ab, löst mit 50 cm^3 Wasser auf dem Wasserbade und fügt 15 cm^3 *konz.* Salzsäure hinzu. Im Laufe von $^1/_2$ h bringt man die Fettschicht 2–3mal durch leichtes Blasen mit dem darunterstehenden Säurewasser in Berührung. Darauf gibt man genau 10 *g* Wachs zu und mischt die beiden Schichten während $^1/_2$ h gut. Nach einer weiteren $^1/_2$ h läßt man sie erkalten, nimmt den Wachskuchen heraus, gießt das Säurewasser ab, spült den Wachskuchen mit destilliertem Wasser ab und schmilzt ihn mit Wasser um. Zum Schluß werden die Luftblasen an der Wandung des Tiegels mit einem heißen vorher gewogenen Glasstab vorsichtig entfernt. Nach dem Erkalten tupft man den Wachskuchen mit Filterpapier ab und bringt ihn in den auf gleiche Weise getrockneten Porzellantiegel. Man trocknet etwa $^1/_2$ h bei 105–110°.

c) Bestimmung durch Ausäthern nach HERBIG (*Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **13**, 243 [1906]; *Farben Ztg.* **1912**, 90; **1914**, 169).

10 *g* Öl werden im 500 cm^3 fassenden Erlenmeyer gewogen und mit 25 cm^3 Wasser und 30 cm^3 *konz.* Salzsäure unter Umschwenken etwa 15′ gekocht, bis die Fettschicht klar geworden ist. Man kühlt ab, spült mit je 100 cm^3 Äther und Wasser in einen (länglichen) Scheidetrichter[1], schüttelt kräftig durch und zieht das Waschwasser ab. Nach 3maliger Waschung mit je 10 cm^3 Wasser destilliert man die Hauptmenge des Äthers ab, spült in ein gewogenes Becherglas, läßt den Äther bei Zimmertemperatur verdunsten, trocknet 1–2′ über freier Flamme und $^1/_2$ h bei 105° und wägt. Im Säurewasser kann man die Schwefelsäure mit Bariumchlorid fällen und im Filtrat das Glycerin nach der unter Seife, Bd. **IX**, 395, angegebenen Methode bestimmen. Vorteilhaft ersetzt man den Äther durch Petroläther, der dann nicht mit Wasser gewaschen zu werden braucht. Nicht ratsam ist das heiße Trocknen; man trockne nur bei 60°, nahe dem Siedepunkt des Petroläthers, damit die Fettsäuren sich nicht anhydrisieren oder gar mit Wasserdampf verflüchtigen.

d) Eine Abschätzung des Gesamtfettgehaltes ermöglicht die Wasserbestimmung nach FAHRION, *Chem.-Ztg.* **1913**, 1372.

2. Organisch gebundene Schwefelsäure. *a)* Differenzmethode (HERBIG, *Melliands Textilber.* **1928**, 144). 10 *g* Öl werden mit 200 cm^3 absolutem Alkohol im Erlenmeyer geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, das abgeschiedene Natriumsulfat gefiltert, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung mit Bariumchlorid gefällt. Die so ermittelte anorganisch (an Alkali) gebundene Schwefelsäure wird von der nach 1. *c)* erhaltenen Gesamtschwefelsäure abgezogen.

b) Direkte Methode (ERBAN, Seifenfabrikant **1916**, 87). 30 *g* nötigenfalls mit Titrierlauge genau neutralisiertes Öl werden auf dem Wasserbad eingetrocknet, mit 50 cm^3 absolutem Alkohol heiß gelöst, gefiltert und der Rückstand mit etwa 250 cm^3 heißem 95%igen Alkohol nachgewaschen. Der natriumsulfathaltige Rückstand kann zur Bestimmung der anorganisch gebundenen Schwefelsäure benutzt werden. Das Filtrat wird nach Verjagung des Alkohols mit 50 cm^3 Wasser verdünnt, durch 1stündiges Kochen mit 25 cm^3 Salzsäure 1 : 5 zerlegt, die Fettsäure wie unter 1 *c)* ausgeäthert und das saure Wasser mit Bariumchlorid gefällt (80 Tl. SO_3 entsprechen 378 Tl. $C_{18}H_{32}O_2 \cdot O \cdot SO_3H$ [Ricinschwefelsäure] bzw. 298 Tl. Ricinsäure).

[1] In der späteren Veröffentlichung empfiehlt HERBIG den Apparat von RÖHRIG, *Ztschr. angew. Chem.* **23**, 2161 [1910].

c) Titrationsmethode nach K. H. BAUER (*Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1928**, 25). BAUER hat über eine amerikanische Prüfungsvorschrift berichtet, deren Zahlenangaben aber von HERBIG (*Seifensieder-Ztg.* **1928**, 134) angezweifelt und verbessert wurden. Die HERBIGschen Zahlen sind in Klammern beigefügt.

α) 10 *g* Öl werden in einem 500 *cm*³ fassenden Erlenmeyer mit 50 (150) *cm*³ Wasser, 50 *cm*³ gesättigter Kochsalzlösung (30 *g* Salz), 50 (25) *cm*³ Äther und 5 *cm*³ Methylorange 1 : 1000 geschüttelt und mit x *cm*³ *n*-H_2SO_4 bis zur Rötung titriert.

β) 10 (8) *g* Öl werden mit 25 *cm*³ *n*-H_2SO_4 1 h unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, mit (150 *cm*³ Wasser und 25) 50 *cm*³ gesättigter Kochsalzlösung, 50 (20) *cm*³ Äther und 5 *cm*³ Methylorange versetzt und unter Schütteln mit y *cm*³ *n*-*NaOH* titriert.

x sind die zum Abneutralisieren des an Carboxyl gebundenen Alkalis verbrauchten *cm*³ *n*-H_2SO_4, $y - 25 + x$ die zur Neutralisation der abgespaltenen Schwefelsäure verbrauchten *cm*³ *n*-*NaOH*. $(y - 25 + x) \cdot 80$ *mg* SO_3 sind an 10 *g* Öl gebunden.

Der „Sulfurierungsgrad" nach LANDOLT (*Melliands Textilber.* **1928**, 759) ist der Quotient $\frac{\text{berechnete Sulforicinsäure} \cdot 100}{\text{Gesamtfettsäure} + SO_3}$.

Danach haben	Gesamtfettsäure	Sulfurierungsgrad	Danach haben	Gesamtfettsäure	Sulfurierungsgrad
Türkischrotöl	44,2%	22%	Appretavirol E	35,8%	54%
Monopolseife	71,5%	39%	Flerhenol M	31,7%	61%
Avirol KM extra . . .	37 %	51%	Prästabitöl V	36 %	93%

3. Neutralfett (und Unverseifbares). 30 *g* Öl werden mit 50 *cm*³ destilliertem Wasser, 20 *cm*³ Ammoniak und 30 *cm*³ Glycerin gelöst und mit 100 *cm*³ Petroläther durchgeschüttelt. Der Ätherauszug wird abdestilliert und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. In der alkoholischen Lösung des Rückstandes kann man die Säure- und Verseifungszahl des Fettes bestimmen. Nach der Verseifung läßt sich die Menge des Unverseifbaren nach SPITZ und HÖNIG durch 3maliges Ausschütteln der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten alkoholischen Lösung mit unter 80° siedendem Petroläther bestimmen. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden 3mal mit 20 *cm*³ 50%igem Alkohol ausgeschüttelt, abdestilliert, der Rückstand getrocknet und gewogen.

4. Freie Fett- und Oxyfettsäuren. Die nicht sulfurierten Fettsäuren erhält man durch Abzug der nach 2 berechneten Ricinsäure und des nach 3 bestimmten Neutralfettes vom Gesamtfett.

5. Alkalien und Ammoniak. Nach 2 *c* α erhält man das Gesamtalkali. Das Ammoniak bestimmt man durch direkte Destillation der Ammoniaköle mit überschüssiger Lauge.

6. Eisen und Kupfer. Die für Türkischrot so nachteiligen Metalle werden nach EMDE (*Ztschr. angew. Chem.* 1888, 362) durch Ausschütteln des Öles mit verdünnter Schwefelsäure, Kaliumferrocyanidlösung und Äther nachgewiesen. Eisen gibt eine blaue, Kupfer eine braune Zone zwischen Äther und Wasser.

7. Prüfung des nach 1 *a* oder 1 *c* abgeschiedenen Fettes auf Ricinat. Reines Ricinusrotöl ergibt etwa die Jodzahl 70 und die Acetylzahl 125. Niedrigere Jod- und Acetylzahlen deuten auf Oleate aus Olivenöl und Olein.

B. **Analyse von Tetrapol u. dgl.** Nach GOLDBERG und ZIPPER (*Chem.-Ztg.* **1917**, 401) stört die Gegenwart von unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffen die Gesamtfettbestimmung nicht. Höher siedende werden vorher im Dampfstrom abgetrieben und im Meßzylinder aufgefangen. Ihre Natur läßt sich durch fraktionierte Destillation und Bestimmung etwaigen Chlorgehalts qualitativ mit Kupferdraht, quantitav durch Überführung in Natriumchlorid mit Natriumsuperoxyd (H. PRINGSHEIM, *B.* **1905**, 2459; **1908**, 4267) oder mit Natriumsuperoxyd und Kaliumhydroxyd (WARUNIS, *Chem.-Ztg.* **1911**, 906) nach CARIUS ermitteln.

Über den Nachweis von Hexalin s. G. KNIGGE, Ztschr. d. deutschen Öl- und Fettind. **1924**, 581, von Methylhexalin K. LINDNER, ebenda **1924**, 265, und J. MARCUSSON, *Chem.-Ztg.* **1925**, 656.

C. **Praktische Versuche.** 1. Verhalten zu destilliertem Wasser. Je klarer die Lösung, umso besser ist das Öl sulfuriert. Etwaige Trübung muß auf Zusatz weniger Tropfen Ammoniak sofort verschwinden. Unvollständig sulfurierte Öle bleiben auch dann noch milchig und scheiden Öltropfen ab. Eine etwaige Emulsion vergleicht man mit Bezug auf ihre Haltbarkeit mit derjenigen eines als gut bekannten Öles von gleichem schwach sauren Charakter. Man setzt dabei nach und nach 10 Tl. warmes Wasser zu 1 Tl. Öl.

2. Verhalten zum Gebrauchswasser (Kalkbeständigkeit). Man fügt zu 1 *l* Wasser von 12° Härte – künstlich durch Neutralisieren von Kalkwasser mit n-Schwefelsäure bereitet – 5 *cm*³ einer 10%igen Lösung und beobachtet, ob eine Trübung eintritt. Wenn nicht, so fügt man 10 *cm*³ einer 5%igen Lösung von Marseiller Seife zu und prüft, ob das Öl die Ausscheidung von Kalkseife zu verhindern vermag. Man wiederholt die Versuche mit kochend heißem Wasser (vgl. H. PERNDANNER, S. 810).

3. Verhalten zu den gebräuchlichen Salzen. Man prüft die Konzentration, bis zu welcher noch keine Trübung eintritt. Im allgemeinen muß ein Zusatz von 5 *g* Öl auf 1 *l* vertragen werden.

Für den Altrotfärber Pottasche oder Sodalösung mindestens 6° *Bé*.

Für den Alizarinfärber Calciumacetat; 1 *cm*³ 10%ige Rotöllösung zu 5 *cm*³ Calciumacetat 18° *Bé* und 2½ *cm*³ Essigsäure (50%ig) in 1 *l* Wasser gesetzt, darf weder in der Kälte noch beim Kochen klebrige Ausscheidungen geben.

Für den Baumwollfärber Kochsalz, Glaubersalz (10 *g* im *l*), Natriumsulfid (100 *g* im *l*).

Für den Bleicher Chlorkalk und Natriumhypochlorit, 4 *g* aktives Chlor im *l*.

Für den Ausrüster Magnesiumsulfat oder -chlorid; 10 Tl. einer mindestens 20%igen Lösung sollen auf Zusatz von 1 Tl. 5%iger Lösung von Monopolseife höchstens leichte Trübung geben.

4. Verhalten zu Natronlauge. Für den Mercerisierer Natronlauge 35° *Bé*. Nach A. LANDOLT (*Melliands Textilber.* **1928**, 759) mißt man die schrumpfende Wirkung der mit Öl (Mercerol, Floranit) versetzten Lauge durch Einfüllen in eine 50-cm^3-Bürette und Einhängen eines mit 2 *g* belasteten Fadens. Man liest nach je 15" ab.

Für den Küpen-, Eis- und Naphtholrotfärber (20 *g NaOH* im *l*).

5. Säurebeständigkeit. Die Lösung von 3 *g* in 1 *l* Wasser wird mit *n*-Schwefelsäure titriert, bis die sich abscheidende Fettsäure sich beim Umschwenken nicht mehr löst. Man stellt den Versuch bei 20, bei 60 und bei 100° an. Der letzte Versuch entspricht den Bedingungen der Wollfärberei. In einem weiteren Versuch setzt man zu je 1 *l* Schwefelsäure 4° *Bé* 5 *g* Öl, wie es beim Carbonisieren üblich ist.

6. Nachgilben weißer Ware. Dies darf in der Appretur weißer Waren und im Kattundruck nicht eintreten. Man tränkt gebleichten Kattun mit 10%igen Öllösungen, mit und ohne Zusatz von etwas Ammoniak, quetscht gleichmäßig ab und trocknet einerseits im Trockenschrank bei 60–65°, andererseits auf mit Dampf geheizter Kupfertrommel. Ferner werden Teile des getrockneten Kattuns 5′ und 1 h ohne Druck und 2 h bei 2 *Atm.* Druck gedämpft. Schließlich werden Teile der getrockneten und gedämpften Stücke mit 5 *g* Marseiller Seife in 1 *l* $^1/_2$ h gekocht, gespült, getrocknet und mit einem ebenso geseiften ursprünglichen Muster bezüglich Reinheit und Reißfestigkeit verglichen. Die nur geölten und getrockneten Proben betrachtet man von Zeit zu Zeit, um sich davon zu überzeugen, daß sie auch beim Lagern nicht nachgilben.

7. Netzfähigkeit. Die Schleudermethode nach HERBIG (Ztschr. f. ges. Textilind. **1922**, 221) beruht auf dem Wägen der in einer bestimmten Zeit aufgenommenen Flüssigkeitsmenge. Die Untertauchmethode nach RISTENPART (ebenda **1927**, 333; Deutscher Färberkalender **1928**, 75; A. LANDOLT, *Melliands Textilber.* **1928**, 759) mißt die Zeit bis zum Untersinken.

Da das Netzvermögen in der Hauptsache auf der Verringerung der Oberflächenspannung im Vergleich zu Wasser beruht, gibt auch die Zählung der Tropfen beim Ausfließen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge – z. B. einfach aus einer 2 cm^3-Pipette – ein ausgezeichnetes Maß ab, auch wenn dieses dem relativen Netzvermögen – bezogen auf Wasser – nicht genau proportional ist, weil nebenher Vorgänge verlaufen, die auf Adsorption oder auf der fettlösenden Wirkung anwesender Fettlöser beruhen.

8. Einfluß auf das Gleichfärbevermögen. A. LANDOLT färbt 7′ kochend mit 1% Farbstoff und 2 *g* Netzmittel in 1 *l* mit Unterbrechung nach den einzelnen Minuten. Er fand so, daß Seife, Sulforicinate und Tetrakarnit den Farbstoff zurückhalten, Nekal BX und Leonil SB dagegen ihn auf die Faser treiben. Auch stellte er durch Färben auf Halbwolle fest, daß Seifen und Sulforicinate den Dispersitätsgrad der Farbstoffe nicht erhöhen, indem die für die hochdisperse Phase empfängliche Wolle im Vergleich zur Baumwolle nicht stärker angefärbt wurde.

Literatur: F. ERBAN, Die Anwendung von Fettstoffen in der Textilindustrie. Halle 1911. Das klassische Werk auf diesem Gebiete. – G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle. Bd. III, 449–512. Berlin 1910. – W. HERBIG, Die Öle und Fette in der Textilindustrie. Stuttgart 1929. – L. UBBELOHDE und F. GOLDSCHMIDT, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. Bd. III, 337–380. Leipzig 1910.

Ristenpart.

Thalassan (PROMONTA A. G., Hamburg). Tabletten mit Diallylbarbitursäure, Atropin und Strychnin, gegen Seekrankheit. *Dohrn.*

Thallium, *Tl,* Atomgewicht 204,4, wurde von W. CROOKES (*Chem. News* **3**, 193, 303 [1861]) bei der Untersuchung von Selenschlamm der SCHWEFELSÄUREFABRIK TILKERODE im Harz auf spektralanalytischem Wege entdeckt und nach der charakteristisch-grünen Spektrallinie λ 535 und der ebenso charakteristisch-grünen Färbung, die das *Tl* und seine Verbindungen der Flamme erteilen, mit dem griechischen Worte θαλλός = grüner Zweig benannt. Unabhängig von CROOKES, aber etwas später hat das Metall dann auch LAMY (*Ann. Chim.* [3] **67**, 385, 418 [1862]) aus Bleikammerschlamm, der beim Verarbeiten belgischer Pyrite anfiel, hergestellt.

Thallium hat in seinen physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Blei. Wie dieses ist es an frischer Oberfläche glänzend blau-weiß, viel weicher aber und noch duktiler; es hat ein *spez. Gew.* von 11,85 (*Pb* nur 11,35), *Schmelzp.* 301–303°, siedet unter Atmosphärendruck bei etwa 1515° und ist im *H*-Strom als eigentümlich riechender violetter Dampf destillierbar. Das *Tl* ist photoelektrisch sensibilisierbar in Thalliumzellen (s. CASE, Phys. Rev. [2] **15**, 289 [1920]; auch *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 611). Leitfähigkeitsänderung und Belichtung sind weitgehend proportional (R. SEWIG, *Ztschr. techn. Phys.* **11**, 269 [1930]).

Thallium oxydiert sich leicht an der Luft, weshalb man es am besten unter Petroleum, Paraffin u. dgl. aufbewahrt. Taucht man das mit einem Oxyd- oder Carbonathäutchen überzogene Metall in Wasser, so löst sich jenes auf, wodurch die metallische Oberfläche mehr oder weniger rasch und klar zum Vorschein kommt. Bei längerer Berührung mit lufthaltigem Wasser geht das Metall aber

in Thalliumhydroxyd, *TlOH*, bei Anwesenheit von CO_2 in Thalliumcarbonat über. In der Hitze zersetzt das *Tl* Wasser unter Entwicklung von *H* und Bildung von *TlOH*. Mit den Halogenen verbindet sich *Tl* direkt, ebenso mit *S*. Es löst sich in H_2SO_4 und HNO_3, dagegen in *HCl* nur sehr schwer, da das sich bildende *TlCl* ähnlich wie *AgCl* schwer löslich ist. Thallium weist nur 2 Verbindungstypen, die 1wertigen Thalloverbindungen, schlechtweg die Thalliumverbindungen genannt, und die 3wertigen Thalliverbindungen auf. Die beiden Oxyde Tl_2O und Tl_2O_3 stellen schwarze Pulver dar, das niedere Oxyd ist beständiger als das höhere.

Vorkommen. Thallium findet sich weitverbreitet, aber nur spurenweise in sehr vielen gewöhnlichen Minerialien, wie Glimmer, Pyrit u. s. w., mit größeren Gehalten in einigen seltenen Mineralien, dem Crookesit $[(Tl, Cu, Ag)_2Se]$ aus Schweden mit 16–19% *Tl*, dem Hutschinsonit, $[(Tl, Ag, Cu)_2S \cdot As_2S_3 + PbS \cdot As_2S_3]$, mit 18–25% *Tl*, dem mazedonischen Urbait, $TlAsS_2SbS_3$, mit 29–30% *Tl*, dem ebenfalls in Mazedonien vorkommenden Lorandit, $TlAsS_2$, mit 59–60% *Tl*. Analog dem *Se*- und *Te*-Konzentratprozeß sammelt sich auch *Tl* in dem Pyritflugstaub und dem Bleikammerschlamm, die das Hauptmaterial zur Gewinnung auch dieses Elementes bilden. Der Bleikammerschlamm, z. B. der Meggener Kiese, enthält bis zu 3,5% *Tl*. In den westfälischen Kiesen ist *Tl* neben *Zn* vorhanden und begleitet dieses bei der Extraktionslösung des *ZnO* in die $ZnSO_4$-Endlaugen. Der Gehalt der Flugstaube an *Tl* geht zuweilen bis 8%, bleibt aber meist unter 0,25%.

Gewinnung. Die Extraktion des *Tl* aus Flugstaub und Schlamm beruht auf der Löslichkeit des Thallosulfats, Tl_2SO_4, und auf der geringen Löslichkeit des Thallochlorids, *TlCl*, in Wasser. Man kocht das *Tl*-Material in Holz- oder Steingutgefäßen mit H_2SO_4 aus, filtriert, fügt zum Filtrat *HCl* oder *NaCl*-Lösung zu, löst den Niederschlag in Wasser und fällt wieder. Aus dem *TlCl* erhält man das Metall entweder durch Verschmelzen mit $KCN + Na_2CO_3$ oder durch Reduktion mit *Zn* in inerter Gasatmosphäre (D. M. LIDDEL, Handbook of Non Ferrous Metallurgie, Vol. II, New York **1926**, 1407). Aus den *Tl*-haltigen $ZnSO_4$-Endlaugen fällt man das Thallium (samt *Cu* und *Cd*) mit *Zn* aus, löst es in Schwefelsäure und reinigt es über das Chlorid. Über die elektrolytische Abscheidung des *Tl* s. F. FOERSTER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **15**, 71; BROWN, *Trans. Amer. elektrochem. Soc.* **53** [1928]; Metal Ind. [London] **32**, 570; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 2700; II, 288; ANDRIEUX, *Compt. rend. Acad. Sciences* **190**, 925.

Von **Thalliumverbindungen** seien erwähnt:

Thalliumacetat, Bd. **IV**, 680. *Schmelzp.* 126°; *D* 3,9. Darstellung aus dem Carbonat mit Essigsäure.

Thalliumcarbonat, Tl_2CO_3, *Schmelzp.* 272°. In etwa 20 Tl. Wasser bei Zimmertemperatur mit alkalischer Reaktion löslich, also den Alkalicarbonaten ähnelnd, völlig abweichend von Schwermetallcarbonaten.

Thalliumchlorür, Thallochlorid, *TlCl*, weißer käsiger Niederschlag, am Licht violett werdend. *Schmelzp.* 434°; *Kp* 719°, *D* 7,02. 1 Tl. der gesättigten Lösung enthält bei 18° 0,304 *g*; in Salzsäure noch schwerer löslich, also dem Silber- und Bleichlorid ähnlich. Wird aus Thallosalzen durch Salzsäure ausgefällt.

Thalliumjodür, Thallojodid, *TlJ*, tiefgelber Niederschlag, *Schmelzp.* 439°, löslich in etwa 17 000 Tl. Wasser, bei 100° in 800 Tl. Färbt sich beim Erhitzen rot und wird beim Abkühlen wieder gelb.

Thalliumnitrat, Thallonitrat, $TlNO_3$. Rhombische Säulen. *Schmelzp.* 205°. 100 *g* Wasser lösen bei Zimmertemperatur 10 *g*, bei 58° 44 *g*, bei 100° 414 *g*. Darstellung aus Metall, Hydroxydul oder Carbonat mit Salpetersäure.

Thalliumoxyde. *a)* Oxydul, Tl_2O. Schwarzes Pulver, das bei 300° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und mit Wasser in das Hydroxydul, *TlOH*, übergeht. Letzteres, auch aus Thallosulfat mit Barytwasser dargestellt, bildet gelbe rhombische Krystalle, stark alkalisch wie die Alkalihydroxyde reagierend. *b)* Oxyd, Tl_2O_3, schwarzes Pulver, beim Verbrennen des Metalls im Sauerstoffstrom entstehend. Das Oxydhydrat, $TlO(OH)$, schwarzes Pulver, entsteht aus Thallisalzen durch Behandlung mit Alkalien, aus dem Hydroxydul mit Wasserstoffsuperoxyd.

Thalliumsulfat, Thallosulfat, Tl_2SO_4, mit Kaliumsulfat isomorph, bildet gleich diesem einen Alaun: $AlTl(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, in Wasser löslich.

Das physiologische Verhalten des Thalliums und seiner Verbindungen ist ausgesprochen toxisch; es rangiert unter den Elementen in dieser Hinsicht gleich nach dem *Hg*. Die Wirkung der subcutanen *Tl*-Vergiftung scheint in einer Schädigung des animalischen und vegetativen Nervensystems zu bestehen (L. KAPS, Wien. klin. Wochschr. **40**, 967 [1927]). Bei der starken Aktivität des *Tl* ist es nicht von der Hand zu weisen, daß die im Blei enthaltenen Spuren von *Tl* für die *Pb*-Vergiftungserscheinungen einigermaßen verantwortlich gemacht werden könnten (A. BUSCHKE und L. BERMANN, Klin. Wochschr. **6**, 2428 [1927]). *Tl* ist aber kein Blutgift und unterscheidet sich dadurch vom *Pb* (P. TESTONI, Ar. Inst. Pharmacodynamie Thérapie **36**, 272 [1929]).

Verwendung. Thalliumacetat dient als Enthaarungsmittel (Bd. **VII**, 784), Thalliumsulfat zur Bekämpfung von Schädlingen (Zeliopaste, Zeliokörper der *I. G.*

s. Bd. **IX**, 148, und *Ztschr. analyt. Chem.* **79**, 321 [1930]). Thalliumsalze, meist Chloride, werden als Gitter in die Wolframlampen eingefügt (Bd. **V**, 794), Thalliumsulfat dient für die Herstellung von Leuchtfarben (Bd. **VII**, 310).

Die photoelektrische Sensibilität des *Tl*, die für lange Wellenlängen größer ist als bei *Se* und bei Beleuchtung durch eine Kerze eine Leitfähigkeiterhöhung bis 50% ergibt, wird in Thalliumzellen ausgenutzt. Die Widerstandsbrücke bei solchen Zellen besteht wahrscheinlich aus Thalliumoxysulfid, wie z. B. bei der „Thalofid-Zelle" (CASE, Phys. Rev. [2] **15**, 289 [1920] und *A. P.* 1 301 277, 1 316 350 [1919]; s. ferner SEWIG, *Ztschr. techn. Phys.* **11**, 269 [1930], Ztschr. Physik **62**, 726 [1930]). Thalliumsulfat wurde zur Holzimprägnierung vorgeschlagen (*I. G.*, *D. R. P.* 436 923 [1923]); ferner als Insektenbekämpfungsmittel, z. B. zur Ausrottung der *As*-festen roten Ameise (1,5 *g* Tl_2SO_4 auf $^1/_2$ *kg* Zucker) in langsamer aber sicherer Wirkung (POPENOE, Science **64**, 525 [1926]).

Die binäre Legierung von *Tl* und *Pb* schmilzt erheblich höher als jede der beiden Komponenten, sie wäre zu unlöslichen Elektroden geeignet, da nach C. G. FINK (FINK und ELDRIDGE, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **40**, 51 [1921], *A. P.* 1 384 056 [1921]; s. auch D. M. LIDDEL, Handbook Vol. II, 1926, S. 1407) z. B. eine Legierung von 70% *Pb*, 20% *Sn* und 10% *Tl* *HCl* und HNO_3-haltiger H_2SO_4 gegenüber sich sehr korrosionsfest verhält. Auch zum Auskleiden von *Pb*-Kammern wären solche *Tl*-Legierungen empfehlenswert. Legierungen von *Pb*, *Sn*, *Tl* und *PbTl* erscheinen als gute Lötmittel für höhere Temperaturen geeignet. Als empfindliches Reagens auf *S*-haltige Verunreinigungen im Benzol empfiehlt R. CH. MENZIS (*Journ. chem. Soc. London* **1930**, 1571) das Thalliumäthylat.

Analytisches. Zum Nachweis dient die Flammenfärbung und die Spektrallinie. Vor dem Lötrohr geben Thalliumverbindungen einen schwarzen Metallbeschlag mit braunem Anflug, farblosem Oxyd-, gelbem Jodür- und schwarzem Sulfidbeschlag. Mikrochemisch kann man durch Fällung mit Kochsalz, Kaliumjodid und Platinchlorid noch 0,00015 bzw. 0,0003 bzw. 0,00008 *mg* nachweisen (R. BEHRENS, *Ztschr. analyt. Chem.* **36**, 138 [1891]).

Gewichtsanalytisch bestimmt man Thallium besonders als Jodür, ferner als Platinchloriddoppelsalz, Tl_2PtCl_6, maßanalytisch mit Permanganat, Kaliumjodid oder Bromwasser.

Literatur: B. SMITH HOPKINS, Chemistry of the rarer Elements. Boston u. s. w. 1923.

Max Speter.

Theacylon (*Merck*), Acetylsalicylo-theobromin. Wird nach *D. R. P.* 290 205 hergestellt, indem Theobrominnatrium mit Acetylsalicylsäurechlorid in benzolischer Lösung umgesetzt wird. Weißes, krystallinisches, geschmackloses Pulver, *Schmelzp.* 195°, wenig löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Passiert den Darm ungespalten. Anwendung als Diureticum. Tabletten zu 0,2 und 0,5 *g*. *Dohrn.*

Theobromin s. Bd. **VIII**, 570. Theobromin-natriumsalicylat s. Diuretin, Bd. **III**, 706.

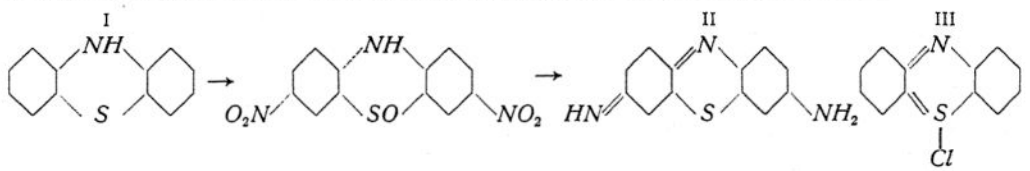
Theominal (*I. G.*), Kombination von Theobromin (0,3 *g*) und Luminal (0,03 *g*). Wirkt krampflösend auf die Gefäße. Anwendung bei Angina pectoris, Hypertonien u. s. w. Tabletten. *Dohrn.*

Theophyllin (Theocin, *I. G.*) s. Bd. **VIII**, 571.

Thermit s. Aluminothermie, B. **I**, 319.

Thermometer s. Temperaturmessungen, Bd. **IX**, 773.

Thiazine. Die Farbstoffe dieser Gruppe sind Analoga der Oxazinfarbstoffe (vgl. Bd. **VIII**, 229), von denen sie sich nur dadurch unterscheiden, daß sie an Stelle des 2 Benzolreste verbindenden Sauerstoffatoms ein Schwefelatom enthalten. Sie können daher als o- und p-chinoide Derivate von Amino- (Alkylamino-) oder Oxysubstitutionsprodukten des Thiodiphenylamins I (und seiner Analogen) aufgefaßt werden, und verschiedene von ihnen, wie z. B. LAUTHsches Violett (II), lassen sich auch daraus durch Nitrieren, Reduktion und Oxydation gewinnen:

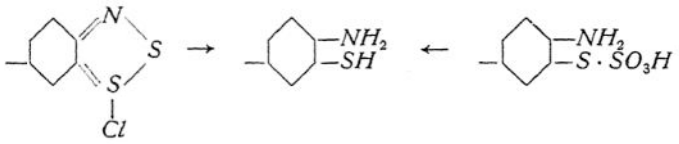


Auch durch Addition von Basen an die o-chinoiden Oxydationsprodukte des Thiodiphenylamins, d. h. an das Phenazthioniumchlorid (III), entstehen Thiazinfarbstoffe, entsprechend der Azinfarbstoffbildung aus Phenylphenazoniumchlorid (s. Bd. **II**, 13).

Näheres über Konstitution: A. BERNTHSEN, *A.* **230**, 73, **251**, 1; F. KEHRMANN, Gesammelte Abhandlungen, Bd. **4**; vgl. Azinfarbstoffe, Bd. **II**, 11; Oxazinfarbstoffe, Bd. **VIII**, 229.

Die Darstellungsmethoden, die meist denjenigen der Oxazinfarbstoffe gleichen, sind zahlreich; A. WINTHER, Zusammenstellung der Patente Bd. **2**, 444, erwähnt deren elf. Technisch am wichtigsten ist die gemeinsame Oxydation von Aminen bzw. Phenolen mit p-Diaminen, welche in o-Stellung zu NH_2 eine SH-Gruppe enthalten. Derartige o-Aminomercaptane (IV) lassen sich nach verschiedenen Verfahren darstellen: *a)* durch Addition von Schwefelwasserstoff an Chinonimine, *b)* aus den mit Hilfe der HERZschen Reaktion aus aromatischen Basen und Chlorschwefel erhaltenen Thiazthioniumchloriden (V) durch Verseifung (vgl. Bd. **VI**, 252; Bd. **IX**, 260; *D. R. P.* 360690, 367344/6, 370854; A. WEINBERG, *B.* **63**, A 117), *c)* durch Addition von Thioschwefelsäure an Chinonimine, wobei zunächst Thiosulfosäuren (VI) entstehen, und Abspaltung von Schwefelsäure.

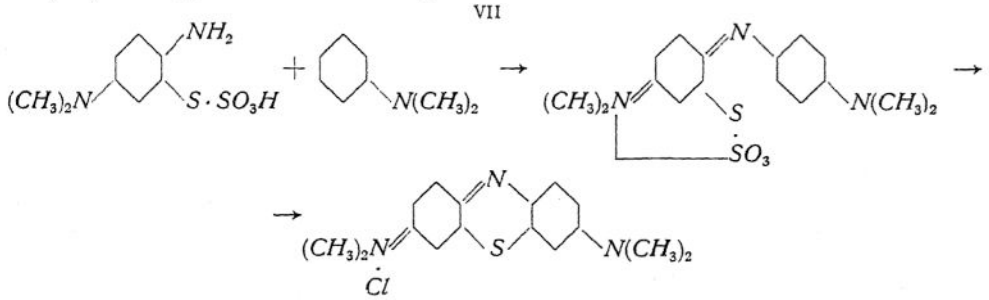
V IV VI



Die Reaktion kann auf zahlreiche Chinonimine, Chinondiimine und Chinone ausgedehnt werden. An Stelle der o-Aminomercaptane lassen sich oft vorteilhafter die entsprechenden Thiosulfosäuren direkt verwenden.

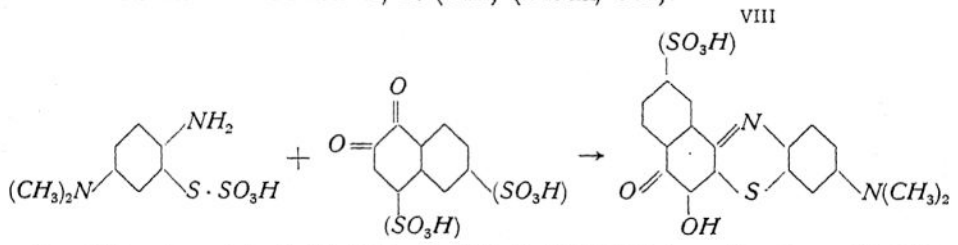
So entstehen durch gemeinsame Oxydation derartiger o-Aminothiosulfosäuren mit Aminen oder Phenolen zunächst o-Thiosulfosäuren von Indaminen oder Indophenolen, aus denen sich weiterhin durch Abspaltung von Schwefelsäure und Ringschluß Thiazinfarbstoffe bilden. Gegenwärtig wird nach diesem Schema Methylenblau (VII) in folgenden Phasen dargestellt:

VII



Verwendet man an Stelle von Dimethylanilin β-Naphthochinon(sulfosäure), so entsteht Brillantalizarinblau G, R (VIII) (Bd. **II**, 660):

VIII



Das früher benutzte Gallothionin (*D. R. P.* 73556) bzw. Leukogallothionin erhält man aus der gleichen Thiosulfosäure und Gallussäure unter nachträglicher Reduktion (*D. R. P.* 189479).

Von den nach diesen beiden Reaktionen in großer Zahl dargestellten Thiazinfarbstoffen haben jedoch nur sehr wenige eine technische Verwendung gefunden. Wie die Oxazinfarbstoffe umfaßt auch diese Gruppe färberisch sehr verschiedene Typen. Je nach der Natur der Substituenten ($N[CH_3]_2$ u. s. w., SO_3H, OH) existieren basische, saure und Beizenfarbstoffe. Ihre Nuancen sind im Vergleich zu denen der entsprechenden Oxazinfarbstoffe durchgängig blaustichiger und variieren von

Blauviolett durch Blau bis Grünblau. Mit den Chinoniminfarbstoffen teilen sie die Eigenschaft, durch Reduktionsmittel in Leukoverbindungen überzugehen, die sich aber schon an der Luft wieder zu Farbstoffen regenerieren, ein namentlich für den Kattundruck wichtiges Verhalten.

Den ersten Farbstoff dieser Gruppe erhielt CH. LAUTH 1876 durch Oxydation von p-Phenylendiamin in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff; doch konnte dieses LAUTHsche Violett (Formel II) mit Methylviolett nicht konkurrieren. Sehr viel wertvoller erwies sich das von H. CARO 1877 aus Dimethyl-p-phenylendiamin auf demselben Wege dargestellte Tetramethylderivat, das sog. Methylenblau (VII).

Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie zum quantitativen Nachweis sehr kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff auf colorimetrischem Wege benutzt werden kann (E. FISCHER, *B.* **16**, 2234). Die CAROsche Methylenblausynthese liefert als Nebenprodukt immer das sog. Methylenrot, ein dimethylamino-substituiertes Thiazthioniumchlorid (V). Es läßt sich, wie neuerdings R. HERZ fand, in glatter Reaktion aus 1-Amino-2-mercapto-4-dimethylaminobenzol bzw. 1-Amino-4-dimethylaminobenzol-2-thiosulfonsäure durch Einwirkung von Thionylchlorid darstellen (A. WEINBERG, *B.* **63**, A. 117; *I. G., D. R. P.* 526 389).

Nach der Aufklärung der Konstitution durch A. BERNTHSEN (*A.* **251**, 1) konnte ein billigeres und besseres Darstellungsverfahren ausgearbeitet werden, das oben durch Formeln erläutert ist (vgl. Bd. **VII**, 551; R. SANSONE, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1870). Methylenblau ist noch heute ein Großprodukt und der weitaus wichtigste Farbstoff der Thiazingruppe. Dank seiner rein blauen Nuance und seiner, allen basischen Farbstoffen überlegenen Lichtechtheit findet es viel Verwendung in der Baumwoll-, Seiden- und Seidenschwarzfärberei sowie im Kattundruck (vgl. Bd. **V**, 65; Bd. **III**, 781). Die Färbungen auf Wolle sind auffallend lichtunecht und werden deshalb nicht hergestellt.

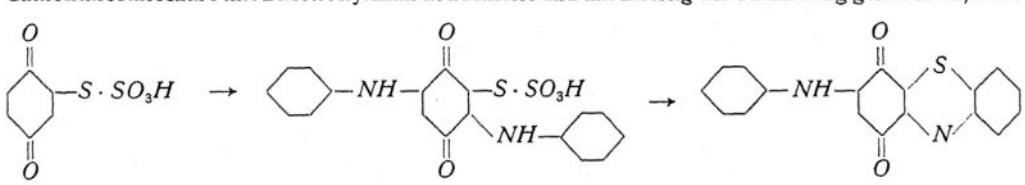
Von den aus Methylenblau durch verschiedene Umsetzungen erhältlichen Farbstoffen (wie Methylenviolett, Methylenazur u. a., vgl. W. J. MAC NEAL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 740) wird nur ein Mononitroderivat unter der Bezeichnung Methylengrün (Bd. **VII**, 552) als grüner basischer Farbstoff in der Baumwoll- und Seidenschwarzfärberei benutzt.

Von homologen Methylenblau, z. T. symmetrisch, z. T. unsymmetrisch aufgebaut, aus Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Monomethyl-o-toluidin, Monoäthyl-o-toluidin, sind verschiedene im Handel, Methylenblau NNX, Thioninblau, Thiazinblau u. a. m.; wichtig ist nur das von A. WEINBERG 1891 (*D. P. a.* C 3603; *Friedländer* **3**, 360) nach dem Thiosulfatverfahren aus p-Amino-monoäthyl-o-toluidin und Äthyl-o-toluidin dargestellte Neumethylenblau N (Bd. **VIII**, 104). Es färbt ein reines rotstichiges Blau, ist aber alkaliempfindlich.

Ein saurer Farbstoff der Thiazinreihe ist das gleichfalls von A. WEINBERG (*D. P. a.* C 3264; *Friedländer* **2**, 156) dargestellte Thiocarmin, für welches das Äthylsulfobenzylanilin und dessen p-Aminoderivat das Ausgangsmaterial bildet. Die auf Wolle erhältlichen blauen Töne sind wenig lichtecht.

Die bereits erwähnten Farbstoffe der Brillantalizarinreihe, Marken G, R u. a. m. (s. o. Formel VIII und Bd. **II**, 660), sowie die ihnen ähnlichen Indochromin T, Indochromogen S (Bd. **VI**, 256; *D. R. P.* 109 273) sind Umsetzungsprodukte von Dimethyl-, Diäthyl-, Äthylbenzyl- und Äthylsulfobenzyl-p-phenylendiaminthiosulfosäuren mit Naphthochinonsulfosäuren. Durch Alkylierung der unsulfurierten Produkte entstehen rote Wollküpenfarbstoffe (*I. G., D. R. P.* 494 726, vgl. *Cassella, D. R. P.* 398 878).

Das Gebiet der basischen, sauren und beizenziehenden Thiazinfarbstoffe ist seit über 30 Jahren nicht mehr durch technisch interessante Produkte bereichert worden; es gilt allgemein für abgeschlossen. Dagegen hat R. HERZ neuerdings gefunden, daß die von A. SCHMIDT durch Schwefelung von Diarylidodichlorchinonen dargestellten Wollküpenfarbstoffe von gelber, oliver, khaki, brauner, ja sogar blauer Nuance (einige wenige Marken der im Handel befindlichen Helindonfarbstoffe, *I. G.*, gehören hierher) ebenfalls Thiazinderivate sind (*M. L. B., D. R. P.* 263 382, 265 195/6, 277 059, 281 520, 282 501/3; vgl. *Ciba, D. P. a.* G 61301, 65416; *Friedländer* **15**, 802). Nach der HERZschen Synthese wird Chinonthiosulfosäure mit 2 *Mol.* Arylamin kondensiert und mit Eisessig der Thiazinring geschlossen, z. B.:



(*Cassella, D. R. P.* 445 270; A. WEINBERG, *B.* 63, A 117; ähnliche Produkte, *Cassella, D. R. P.* 362 457, 366 734, 309 909, 403 341; *M. L. B., D. R. P.* 370 155; *Agfa, E. P.* 236 795; *I. G., D. R. P.* 507 833). Dank dieser Erkenntnis sowie derjenigen der Thiazinstruktur gewisser Schwefelfarbstoffe (Bd. **IX**, 256) gewinnen die Thiazinfarbstoffe wieder lebhaftes Interesse. *A. Krebser (Friedländer †).*

Thiazinfarbstoffe (*I. G.*) sind substantive Thiazolazofarbstoffe. Im Handel sind: Thiazinbraun R aus Dehydrothiotoluidin oder Homologen, dessen direkte Färbung auf Baumwolle, Wolle oder Halbwolle durch Nachkupfern lichtechter wird; ferner Thiazinrot R = Chikagorot (Bd. **III**, 182).

Thiazolgelb (*Ciba*) ist gleich Mimosa (Bd. **VII**, 596). G, 3 G (*Sandoz*) sind ebenfalls Thiazolfarbstoffe für Baumwolle. *Ristenpart.*

Thigenol (CHEMISCHE WERKE GRENZACH), Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure eines synthetisch dargestellten Öles, das 10% gebundenen Schwefel enthält. Dunkelbraune, ölige Flüssigkeit mit 33% Rückstand, leicht löslich in Wasser. Wird ihrer juckstillenden Eigenschaft wegen bei Ekzemen aller Art angewendet. *Dohrn.*

Thioflavin S und T (*I. G.*) sind gleich Dianilreingelb HS (Bd. **III**, 652) und Rhodulingelb T (Bd. **VIII**, 729). TCN ist eine neuere Marke.

Thiogenfarbstoffe (*I. G.*) sind Schwefelfarbstoffe vom Charakter der Auronalfarbstoffe (Bd. **I**, 806).

Thiogen-blau GL, 1912, flüssige Marke für die Apparatefärberei und ohne Schwefelnatriumzusatz zu färben; R, RR, 1905; -braun GC, GR, GRR, R, S, 1902; -bronze G, 1908; -dunkelrot G, R, 1906; -goldgelb A konz.; -khaki N konz., 1905; -neublau BL, FBL und 3 GL; -olive B, 1908; GG, 1909; -orange RR, 1904; -purpur O, 1905, nach *D. R. P.* 181 125 (*Fierz*, 400); schwarz BRR extra stark, M flüssig, ML extra konz.; -violett B, 1905. *Ristenpart.*

Thioharnstoff s. Bd. **VI**, 117.

Thiokol (CHEMISCHE WERKE GRENZACH), guajacolsulfosaures Kalium. Herstellung s. Bd. **VI**, 84.

Thiol (*Riedel*), sulfuriertes und geschwefeltes Mineralöl. Nach *D. R. P.* 38416 werden Paraffinöle vom *spez. Gew.* 0,890–0,900 mit 10% Schwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt und das entstandene Öl mit Schwefelsäure sulfuriert. Thiol liquidum, neutral, leicht löslich in Wasser und Glycerin. Thiol siccum pulv. Braunes Pulver von adstringierendem Geschmack, schwer löslich. Anwendung wie Ichthyol. (Bd. **VI**, 219). *Dohrn.*

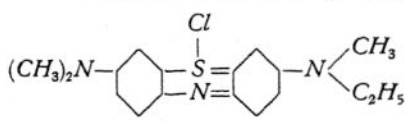
Thionalfarbstoffe (*Sandoz*) sind Schwefelfarbstoffe vom Charakter der Auronalfarbstoffe (Bd. **I**, 806).

Thional-braun B, G, GG, GR konz., GRS, GXV; -brillantblau 6 B, 6 BS; -brillantgrün 2 B, GG, 3 G, 2 GK; -bronze V; -dunkelblau G, RL; D, R konz.; -dunkelbraun D, R konz.; -dunkelgrün GN; -gelb G; -grün 2 G, GK; -indonblau R; -orange G; -rotbraun 5 R, RS; -schwarzbraun D konz.; -tiefschwarz B konz., D konz., S; -violettbraun X.

Thionfarbstoffe (*I. G.*) sind Schwefelfarbstoffe (Bd. **IX**, 256).

Thion-marineblau UT konz., 1913, und -schwarz NN konz.

Thioninblau GO (*I. G.*) ist ein 1885 von ULLRICH erfundener basischer Thiazinfarbstoff. Er entsteht als Zinkchloriddoppelsalz, indem Aminodimethylanilin-m-thiosulfosäure mit Methyläthylanilin durch Bichromat zu dem unlöslichen Indamin (grün) oxydiert, dieses durch Kochen mit Zinkchlorid unter Schwefelsäureabspaltung zum Leukothioninblau zusammengeschlossen und letzteres zum Farbstoff oxydiert wird. Es entspricht also dem Methylenblau, nur daß statt einer Methylgruppe Äthyl steht. Der Farbstoff dient besonders als Aufsatz für Zinn-Catechu-Blauholz-Schwarz auf Seide. *Ristenpart.*



Thionsäuren (thionige Säuren), eine von BERZELIUS eingeführte Bezeichnung (wohl zu unterscheiden von den organischen Thionsäuren, deren Carbonyl-*O* durch *S* ersetzt ist [*R·CS·OH*]), sind Säuren mit 2 *H*-, 6 *O*- und wechselnden Mengen

von 2 bis 6 *S*-Atomen von der allgemeinen Formel $H_2S_nO_6$ ($n = 2-6$), wozu also die Dithionsäure $H_2S_2O_6$ (deren Zugehörigkeit zu dieser Gruppe etwas umstritten ist, s. z. B. F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 260 [1920] u. a.), die Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, die Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$, die Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$, und die Hexathionsäure, $H_2S_6O_6$, gehören. Noch höhere Polythionsäuren nehmen S. WEITZ und FR. ACHTERBERG (*B.* **61**, 399 [1928]) an. Die Polythionate bilden sich, neben *S* und anderen Produkten, bei der durch Pausen unterbrochenen längeren Zuleitung von H_2S zu SO_2 in wässeriger Lösung, im Dunkeln („WACKENRODERsche Flüssigkeit", eine in dicker Schicht undurchsichtige, in dünner rot durchscheinende, bis zum *spez. Gew.* 1,30 unzersetzt abdampfbare, mehrere Monate haltbare Flüssigkeit; *A.* **60**, 189 [1846]; *Arch. Pharmaz.* **48**, 140), bei der Einwirkung von SO_2 auf eine Feinsuspension von *S* in Wasser (DEBUS, *A.* **244**, 76 [1888]), bei der Zersetzung von SO_2 durch höhere Temperatur (F. FOERSTER und Mitarbeiter, *Ztschr. anorgan. Chem.* **128**, 245 [1923]), bei der Hydrolyse von Chlorschwefel (E. NOACK, ebenda **146**, 239 [1925]; B. NEUMANN und E. FUCHS, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 277 [1925]) und bei der Zersetzung bzw. Oxydation von Thiosulfat (über die Überführung von Thioschwefelsäure in Polythionsäuren durch katalytische Wirkung von Salzen solcher Metalle, die Sulfo- bzw. Sulfoxylsalze zu bilden vermögen, also z. B. durch Arsenit, Arseniat, *Sb-*, *Sn-* u. dgl. Verbindungen, vgl. A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 2540; durch SO_2 in Abwesenheit von *HCl*, A. KURTENACKER und J. A. IVANOW, ebenda **1930**, I, 1281). Die Polythionate sind nur in Form von Salzen oder in mehr oder weniger sirupartig konzentrierten, farb- und geruchlosen, sehr sauer schmeckenden wässerigen Lösungen bekannt. Die Säuren sind 2basisch, von starker *H*-Ionisierung und bilden nur sekundäre Salze. Die Alkalisalze der Polythionsäuren sind im reinen Zustande lange unzersetzt haltbar; weniger beständig sind die Salze der Erdalkalien und Metalle; die *Hg-* und *Ag*-Salze sind darum überhaupt nicht mehr darstellbar. Alle Polythionate sind wasserlöslich; diese Lösungen zersetzen sich mehr oder weniger rasch, schließlich zu *S*, SO_2 und Sulfat. In der wässerigen Lösung finden auch spontane Übergänge der einzelnen Thionisierungsstufen ineinander statt. Alle Polythionate werden durch Hydroxylionen zersetzt, ebenso durch *KCN* (abgesehen vom Dithionat) in neutraler Lösung (A. KURTENACKER und A. FRITSCH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **127**, 202, 262 [1921]). Starke Oxydationsmittel führen die Polythionate in alkalischer Lösung in Sulfate über; nur das Trithionat gibt mit $KMnO_4$ teilweise $H_2S_2O_6$. Durch nascierenden *H* erfolgt quantitative Reduktion der Polythionate zu H_2S (SANDER, *Ztschr. angew. Chem.* **28**, 273 [1915]). Alle Polythionate geben mit $AgNO_3$ zunächst weiße, bald aber infolge Bildung von Silbersulfid sich schwärzende Niederschläge. Von der Tri-Stufe ab bilden die Kaliumpolythionate mit Benzidinsalz in schwach saurer Lösung durch doppelte Umsetzung ziemlich schwerlösliche, unscharf schmelzende Verbindungen, die sich wie das Benzidinsulfat alkalimetrisch direkt titrieren lassen (E. WEITZ und FR. ACHTERBERG, *B.* **61**, 399 [1928]).

Dithionsäure (Unterschwefelsäure, Dithioschwefelsäure), $HO_3S \cdot SO_3H$, 1819 von WELTER und GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **10**, 312 [1819]) entdeckt, gewinnt man in Form des *Mn*-Salzes durch Behandeln von MnO_2 mit SO_2. Auf der Bildung dieses farblosen Salzes beruht die leichte Entfernbarkeit der braunen Flecke, die durch $KMnO_4$ auf der Haut entstehen, durch einfaches Betupfen der betreffenden Stellen mit verdünnter wässeriger SO_2. Der Reaktionschemismus hierbei ist bis heute noch nicht restlos geklärt. Die Entstehung der $H_2S_2O_6$ durch Oxydation von SO_2 unterscheidet sie wesentlich von den eigentlichen Polythionsäuren, die durch Reduktion von SO_2 gebildet werden. Die höheren Polythionsäuren lassen sich in niedrigere, aber nur bis zur Tri-Stufe, abbauen, nicht aber in Dithionat. Das sind die Hauptgründe dafür, daß die $H_2S_2O_6$ von der Gruppe der Polythionsäuren auszunehmen wäre (vgl. außer RASCHIG, a. a. O., besonders E. H. RIESENFELD und G. W. FELD, *Ztschr. anorgan. Chem.* **119**, 225 [1921]); doch glaubt RASCHIG (Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin **1924**, 273) selbst aus der Oxydierbarkeit der Trithionsäure mit Permanganat unter Bildung von Dithionsäure, daß diese letztere doch wohl nicht nur formal als zu den Polythionsäuren gehörig betrachtet werden darf. Auch bei der elektrolytischen Oxydation von Sulfitlösungen entsteht, neben Sulfat, Dithionat in neutraler oder alkoholischer Lösung (FÖRSTER und FRIESSNER, *B.* **35**, 2515 [1902]; FRIESSNER, *Ztschr. Elektrochem.* **10**, 265 [1904]). Das $Na_2S_2O_6$ stellt

wasserhelle, rhombische, bei 16° zu 2,5, bei 100° zu 1,1 Tl. in Wasser lösliche Krystalle dar. Aus der Lösung von Mangandithionat kann man durch überschüssiges $Ba(OH)_2$, Behandlung mit CO_2, Kochen, Filtrieren und Eindampfen krystallisiertes Bariumdithionat erhalten, aus dem sich durch berechnete H_2SO_4-Zugabe und Eindampfen der filtrierten Lösung im Vakuum eine wässerige, stark sauer reagierende Lösung der Dithionsäure vom *spez. Gew.* 1,347 gewinnen läßt.

Trithionsäure, $HO_3S \cdot S \cdot SO_3H$, von dem Entdecker LANGLOIS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **10**, 461 [1840]) beim Behandeln einer *konz.* $KHSO_3$-Lösung mit *S*-Blumen in der Wärme erhalten und als Schwefel-Unterschwefelsäure bezeichnet, bildet sich bei der Hydrolyse von 1 *Mol.* S_4N_4 durch 1 Tl. Wasser, wobei (neben 1 *Mol.* Thioschwefelsäure und 5 *Mol.* NH_3) 2 *Mol.* Trithionsäure entstehen (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1680); bei der Wechselwirkung von Bisulfit und Sulfhydrat im Verhältnis von mehr als 2 MSO_3H zu 1 MSH, neben Thiosulfat und Sulfit (J. FOERSTER und E. KIRCHEISEN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **177**, 42 [1929]); aus Natriumthiosulfatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd von 30% unter Kühlung, Abfiltrieren vom Na_2SO_4, Eingießen in Alkohol (R. WILLSTÄTTER, *B.* **36**, 396 [1903]; RASCHIG, Studien a. a. O.); am bequemsten aus Kaliumthiosulfat (nicht Natriumthiosulfat) beim Sättigen mit SO_2, Stehenlassen und Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol (s. z. B. A. KURTENACKER und M. KAUFMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **148**, 43 [1925]) in Form des Kaliumsalzes, aus dem eine wässerige Lösung der freien Säure (durch portionenweises Zusetzen berechneter Mengen von Kieselfluorwasserstoff-, Wein- oder Perchlorsäure und Abfiltrieren vom Salz) gewonnen werden kann.

Tetrathionsäure, $HO_3S \cdot S \cdot S \cdot SO_3H$. Das Natriumsalz von seinen Entdeckern M. FORDOS und A. GÉLIS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **15**, 920 [1842]) durch Einwirkung von Jod auf Thiosulfat erhalten und als Salz der Doppelschwefel-Unterschwefelsäure bezeichnet, wird zweckmäßig auf diese Weise hergestellt (vgl. z. B. A. KURTENACKER und A. FRITSCH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **121**, 335 [1922]). Das Kaliumsalz entsteht ferner als Nebenprodukt in größeren Mengen bei der Darstellung von Kaliumpentathionat aus der WACKENRODERschen Flüssigkeit. Die freie $H_2S_4O_6$ gewinnt man entweder aus dem durch Umsetzung von Bleithiosulfat mit Jod erhältlichen Bleitetrathionat vermittels H_2SO_4-Zerlegung (KESSLER, *Poggendorf Ann.* **74**, 249 [1849]; *A.* **200**, 256 [1880]) oder durch Zersetzung von BaS_4O_6 mit H_2SO_4 nach FORDOS und GÉLIS (a. a. O.) oder durch Umsetzung von $K_2S_4O_6$ mit Weinsäure nach H. DEBUS (*A.* **244**, 76 [1888]). Beim Kochen mit 0,1- bis 0,2-*n*-Lauge spaltet sich die Tetrasäure in Trithionat und Thiosulfat: $4\ S_4O_6'' + 6\ OH' = 2\ S_3O_6'' + 5\ S_2O_3'' + 3\ H_2O$. Ammoniak und die Carbonate von *Na* und S_2 zersetzen das Tetrathionat in Thiosulfat und Wasser. Das $Na_2S_4O_6$ bildet schon bei gelinder Wärme im Krystallwasser schmelzende, farblose Krystalle, die mit Na_2S unter Bildung von *S* und $Na_2S_2O_3$ reagieren. Das Kaliumsalz ist verhältnismäßig, das *Ba*-Salz gut beständig. Die Tetrathionate addieren *S* unter Bildung von Pentathionaten.

Pentathionsäure, $HO_3S \cdot S_3 \cdot SO_3H$, zuerst von DALTON 1812 beobachtet, von WACKENRODER in der Zusammensetzung erkannt (*A.* **60**, 189 [1846]), läßt sich gewinnen *a)* aus der WACKENRODERschen Flüssigkeit, durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zum *spez. Gew.* 1,225, Abfiltrieren von *S*, Zusatz der dem Polythiongehalt entsprechenden Menge Kaliumacetatlösung zum Filtrat, Krystallisieren, Absaugen der zuerst auskrystallisierenden Mengen von Kaliumtetrathionat und Weiterkrystallisierenlassen zum Pentathionat, bis wieder Tetrathionat auszukrystallisieren beginnt. Die Endmutterlauge gibt mit Alkohol und alkoholischer Kaliumacetatlösung weitere Mengen von Tetra- und Pentathionat (s. z. B. A. KURTENACKER und K. BITTNER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **142**, 119 [1925]), *b)* aus *Na*-Thiosulfat (z. B. nach RASCHIG, a. a. O. und *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1065) durch Zugabe einer Lösung von As_2O_3 in starker Lauge bei $-10°$, Versetzen mit *konz. HCl* von ebenfalls $-10°$, Abfiltrieren vom *NaCl*, dann vom Arsensulfid, Eindampfen im Vakuum bis 1,6 *spez. Gew.*, Abfiltrieren von *NaCl* und Fällen mit essigsauer-alkoholischer Lösung von Kaliumacetat, worauf dann in der Hauptsache das Kalium- neben etwa $^1/_3$ Natriumsalz der Pentathionsäure ausfallen. F. FOERSTER und K. CENTNER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **157**, 45 [1926]) vereinfachten diese Methode durch Verwendung des Kalium- (statt Natrium-)Thiosulfats und des Kaliumbicarbonats (statt Acetats) zum Neutralisieren. Aus dem Kaliumsalz erhält man vermittels der berechneten Menge Weinsäure eine von anderen *S*-Verbindungen freie wässerige Pentathionsäurelösung. Pentathionat wird schon in sehr schwacher alkalischer Lösung zu *S* und Tetrathionat zersetzt, was zu ihrer qualitativen Identifizierung dienen kann. Ist überschüssige Lauge in der Lösung vorhanden, so löst sich der ausgeschiedene *S* beim Stehenlassen wieder auf. Im ersten Falle gilt: $S_5O_6'' \rightarrow S + S_4O_6''$, im zweiten: $2\ S_5O_6'' + 6\ OH' = 5\ S_2O_3'' + 3\ H_2O$ (vgl. hierzu z. B. A. KURTENACKER und M. KAUFMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **148**, 309 [1925]).

Hexathionsäure, $HO_3S \cdot S_4 \cdot SO_3H$, anscheinend schon von DEBUS (a. a. O.) als Kaliumsalz isoliert, sonst aber wenig erforscht, läßt sich beim Ansäuern von alkalinitrithaltigem Thiosulfat, neben Tetrathionat als Kaliumsalz gewinnen (E. WEITZ und F. ACHTERBERG, *B.* **61**, 399 [1928]), z. B. durch Zusatz einer Lösung von KNO_2 in Wasser zu *konz.* Lösung von $K_2S_2O_3 + HCl$ bei -10 bis $-15°$. Das fest recht beständige, in doppeltbrechenden Blättchen krystallisierende Kaliumsalz ist in Lösung zersetzlich, doch durch Zusatz von etwas Säure darin stabiler. Die Hexathionsäure ist 2basisch wie alle anderen Polythionsäuren, gibt dieselben Reaktionen wie die Pentathionsäure: mit Alkali *S*-Ausscheidung; mit $HgNO_3$ gelben, mit $HgCl_2$ gelblichweißen, mit *Cu*-Salzen keinen Niederschlag, mit ammoniakalischem $AgNO_3$ Braunfärbung, die infolge Schwefelsilberbildung in Schwarz übergeht. Die $H_2S_6O_6$ unterscheidet sich von der Pentathionsäure nur im graduellen Verhalten gegenüber NH_3, da sie mit NH_3 und Soda den *S* rascher ausscheidet als die Pentastufe. Alkalisulfit zersetzt Hexathionat zu Trithionat und Thiosulfat (E. WEITZ u. s. w., a. a. O.).

Die Polythionate, bislang ohne technische Bedeutung, sind Zwischenprodukte bei der Ammonsulfatgewinnung aus Steinkohlengas nach dem W.-FELD-Prozeß (Bd. **I**, 450, F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, II, 260 [1920]).

Thioschwefelsäure, unterschweflige Säure, früher dithionige Säure genannt, $HO \cdot SO_2 \cdot SH$, ist nur in sehr verdünnter wässeriger Lösung bekannt. Sie

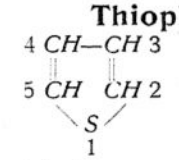
kann aus ihrem Bleisalz durch H_2S oder H_2SO_4 gewonnen werden oder aus Natriumthiosulfat mit der äquivalenten Menge *HCl*. Die freie Säure zersetzt sich aber sehr rasch $H_2S_2O_3 \rightarrow H_2SO_3 + S \rightarrow H_2O + SO_2 + S$. Thioschwefelsäure ist 2basisch, jedoch sind nur die neutralen Salze bekannt. Die Säure selbst hat keine technische Bedeutung, sondern nur ihre Salze, von denen die technisch wichtigen unter den betreffenden Metallverbindungen beschrieben sind. Vgl. Bariumthiosulfat, Bd. **II**, 122; Bleithiosulfat, Bd. **II**, 530; Calciumthiosulfat, Bd. **III**, 46; Goldthiosulfat, Bd. **VI**, 57; Natriumthiosulfat, Bd. **VIII**, 530.

Literatur: ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. IV, 1. Abt., 1. Hälfte 1927.

Max Speter.

Thionylchlorid s. Bd. **IX**, 255.

Thiophen ist eine farblose, schwach und wenig charakteristisch riechende Flüssigkeit vom *Kp* 84°, D_{20}^{20} 1,066, dem Benzol im physikalischen und chemischen Verhalten äußerst ähnlich, aber reaktionsfähiger als dieses. Es ist ein steter Begleiter des gewöhnlichen Handelsbenzols, in dem es von V. MEYER 1883 entdeckt wurde. Charakteristisch für die Verbindung ist die sog. Indopheninreaktion, eine tiefblaue Färbung, die beim Schütteln mit Isatin und *konz.* Schwefelsäure eintritt und auf der Bildung eines Kondensationsproduktes $C_{12}H_7ONS$ beruht. Weniger empfindlich als diese Reaktion ist eine von C. LIEBERMANN aufgefundene Blaufärbung bei Einwirkung von nitrosehaltiger Schwefelsäure. Der Gehalt des Handelsbenzols an Thiophen, früher bis 0,5 % betragend, dürfte jetzt durchschnittlich 0,15 % sein.



Dem Benzol wird das Thiophen durch mehrmaliges Waschen mit 3 % 66°iger oder 2 % rauchender Schwefelsäure entzogen. Hierbei entsteht vorzugsweise Thiophensulfosäure, deren Bleisalz, mit Salmiak destilliert, Thiophen liefert. Bequemer isoliert man dieses aus dem Benzol, indem man es mit wässeriger Mercuriacetatlösung erwärmt. Es scheidet sich dann eine Quecksilberverbindung des Thiophens ab, die beim Destillieren mit verdünnter Salzsäure gespalten wird (V. DIMROTH, *B.* **32**, 759 [1899]; **35**, 2035 [1902]). Synthetisch gewinnt man Thiophen durch Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid (J. VOLHARD und ERDMANN, *B.* **18**, 454 [1885]), ferner nach den *D. R. P.* 367 895, 369 373 der CHEMISCHEN FABRIK RHENANIA durch Überleiten eines Gemisches von H_2S und Acetylen über Katalysatoren, wie Bauxit, Raseneisenerz, bei etwa 320°. Nach PEEL und ROBINSON (*Journ. chem. Soc. London* **1928**, 2068, 2857) kann auch Schwefel bzw. CS_2 mit Acetylen bei 500—700° in Thiophen (Ausbeute etwa 10 %) verwandelt werden.

Weder Thiophen noch Derivate von ihm (s. z. B. 2-Nitrothiophen, W. STEINKOPF und G. LÜTZKENDORF, *D. R. P.* 255 394) finden technische Verwendung. Der thiophenhaltige Benzolvorlauf soll nach *D. R. P.* 435 713 der *I. G.* zur Schädlingsbekämpfung dienen.

Das Steinkohlenteertoluol wird von 2 Homologen des Thiophens, dem α-Thiotolen (2-Methylthiophen; *Kp* 112—113°) und dem β-Thiotolen (3-Methylthiophen; *Kp* 114° korr.), begleitet, das Xylol vom Thioxen, d. i. 2,5-Dimethylthiophen (*Kp* 134°), und Isomeren. Diese Verbindungen ähneln völlig den entsprechenden Benzolhomologen und geben ähnliche Farbreaktionen wie ihre Muttersubstanz.

Literatur: V. MEYER, Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888. *F. Ullmann (G. Cohn).*

Thiophenolschwarz (*Ciba*) sind Schwefelfarbstoffe (Bd. **IX**, 256) aus Dinitrophenol; sie sind wasch-, licht-, schweiß- und überfärbeecht. Im Handel sind: Thiophenolschwarz D 2 R konz., G flüssig extra konz., R flüssig extra konz., T extra. *Ristenpart.*

Thiopinol (CHEM. FABRIK VECHELDE, Braunschweig). Gemisch nach *D. R. P.* 149 826 und 249 757 aus Terpentinöl, Eucalyptusöl und Glycerin mit β-Naphthol (Salbe), Schwefelkalium (als Bäderzusatz), auch als Stäbchen, Vaginalkugeln, Suppositorien. *Dohrn.*

Thiosinamin (*Merck*), $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$, Allylthiocarbamid, Allylthioharnstoff; wird durch Erwärmen von Allylsenföl mit Ammoniak hergestellt. Farblose, leicht lösliche Krystalle, *Schmelzp.* 74°. Wirkt erweichend auf narbiges Gewebe, Anwendung bei rheumatischen Erkrankungen innerlich, in 15% iger Lösung subcutan. Mit Natriumsalicylat als Fibrolysin, s. Bd. **V**, 344. *Dohrn.*

Thiotinonblau 2 R (*Geigy*) ist ein billiger, ausgiebiger, hervorragend echter Küpenfarbstoff für Baumwolle und Kunstseide. *Ristenpart.*

Thiurame sind Abkömmlinge der Dithiocarbaminsäure, $NH_2 \cdot CS \cdot SH$, deren Ammoniumsalz durch Einwirkung von CS_2 auf NH_3 bei Gegenwart von Alkohol entsteht: $CS_2 + 2\,NH_3 = NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot NH_4$. Durch Oxydationsmittel, wie *Cl, Br, J*, wird es in Thiuramdisulfid (Thiocarbamindisulfid), $[NH_2 \cdot CS \cdot S]_2$, verwandelt (DEBUS, *A.* **73**, 27; FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201).

Technisch wichtig ist das Tetramethylthiuramdisulfid, $(CH_3)_2N \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$, *Schmelzp.* 146°. Farblose, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die als Thiurambeschleuniger Vulkacit (Thiuran, Bd. **VI**, 520) die Vulkanisation von Kautschuk unter Zugabe von sehr kleinen Mengen von *ZnO* und *S* ermöglichen (ESCH, *Kunststoffe* **1928**, 12). Es wird hergestellt, indem man Dimethylamin und CS_2 in alkoholischer Lösung zu dimethyldithiocarbaminsaurem Dimethylamin kondensiert und dieses mit *Br*, H_2O_2 oder Kaliumpersulfat oxydiert (v. BRAUN, *B.* **35**, 820). Zweckmäßiger dürfte jedoch die Oxydation von dimethyldithiocarbaminsaurem Natrium mittels Natriumtetrathionats in eiskalter wässeriger Lösung vorgenommen werden (SILESIA, VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, *D. R. P.* 444 014). *F. Ullmann.*

Thomasphosphat s. Düngemittel, Bd. **IV**, 54.

Thorium, *Th*, Atomgewicht 232,4, von BERZELIUS 1828 im Thorit entdeckt, ist ein silberglänzendes Metall vom *spez. Gew.* 11,32–12,16. Die spezifische Wärme beträgt 0,02787, der spezifische Widerstand 0,401. Das Metall schmilzt bei etwa $1842° \pm 30°$. Das reine Metall löst sich leicht in Salzsäure, schwerer in Schwefelsäure und Flußsäure; die Einwirkung von Salpetersäure kommt nach kurzer Zeit zum Stillstand. Königswasser löst unter heftiger Reaktion, Ätzalkalien greifen nicht an.

Das Thorium ist das positivste Metall der Gruppe $-Ti, Zr, Ce, Th+$. Die Oxyde des Titans und des Zirkons können noch als Säureanhydride fungieren, wenn auch ihr negativer Charakter wenig ausgeprägt ist; die Oxyde des Cers und des Thors treten nur als Basen auf. Im Zusammenhang damit steht, daß bei Thor der Grad der hydrolytischen Spaltung der Salze am geringsten ist und daß bei ihm die Neigung zur Komplexbildung – im Verhältnis zu den 3 anderen Elementen der Gruppe – geringer ist. Es ist jedoch elektronegativer als die 3wertigen Erden und zeigt im Vergleich mit diesen Elementen eine immerhin bedeutende Neigung zur Komplexbildung und Hydrolyse. Besonders beständig ist der Carbonat-, Oxalat- und Sulfitkomplex mit NH_4, *K* und *Na*. Auch die beständigen Doppelnitrate vom Typus $R_2Th(NO_3)_6$ gehören hierher. Allgemeines über Thoriumverbindungen s. *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 707, 1371.

Mit den seltenen Erden hat das *Th* die Schwerlöslichkeit des Oxalats, Chromats, Phosphats und Fluorids in Säuren und das Verhalten seines Sulfats gemeinsam. Von *Zr* unterscheidet sich das *Th* schon dadurch, daß das Zirkonoxalat in verdünnten Mineralsäuren sowie in überschüssiger Oxalsäure ziemlich leicht löslich ist. Mit seinem Nachbarelement, dem *U*, hat es die Unlöslichkeit des Fluorids in Säuren sowie das radioaktive Verhalten gemeinsam. ThO_2 und UO_2 sind isomorph. *Th* wird in seinen Verbindungen ausnahmslos als 4wertig angenommen.

Darstellung des Metalls. Thoriumoxyd gehört zu den am schwersten reduzierbaren Oxyden. Die Versuche, das Oxyd mit Magnesium, Silicium, Calcium, Aluminium und Kohlenstoff zu Metall zu reduzieren, führten zu keinem reinen Produkt. Auch über die Reduzierbarkeit von Thoriumoxyd durch Wasserstoff sind die Ansichten geteilt (SEGALL, *Chem.-Ztg.* **1928**, 897). Gute Resultate erzielt man, wenn man das wasserfreie Chlorid bei Ausschluß der Luft und jeder Feuchtigkeit mit Natriummetall reduziert. v. BOLTON (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 768 [1908]; vgl. auch v. WARTENBERG, ebenda **15**, 866 [1909]) hat auf diesem Wege ein ziemlich reines Metall erhalten. Nach dem *A. P.* 1 602 542 der WESTINGHOUSE LAMP CO. soll Thoriumoxyd mit der etwa doppelten äquivalenten Menge von Magnesium sich in einer

Wasserstoffatmosphäre bei 600° reduzieren lassen. Thorium von hoher Reinheit stellen MARDEN und RENTSCHLER (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 734) dar. Sie reduzieren 1 Tl. ThO_2 mit 1 Tl. $CaCl_2$ und 0,75 Tl. *Ca* in einer Bombe durch Erhitzen auf 950° während $^1/_2-1^h$. Man kühlt rasch ab, wäscht unter Rühren mit Wasser, verdünnter Salpetersäure und nochmals mit Wasser. Die Dichte des so hergestellten Metalls betrug 11,3–11,7. *Schmelzp.* 1842 ± 30°; vgl. auch DAVENPORT (*Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 1972). Auch die Elektrolyse des Tetrachlorids in einer Schmelze von Kalium- und Natriumchlorid führt zum Ziel. Trotz des Oxydgehalts ist das erhaltene Thormetall ziemlich duktil. Die zunächst erhaltenen Krystallplättchen lassen sich leicht zu kompakten Bändern und Stiften zusammenpressen. Thorium entzündet sich an der Luft noch unter Rotglut und verbrennt dann unter blendender Lichterscheinung zu ThO_2: $Th + O_2 = ThO_2 + 326$ *Kcal.* Bei 650° vereinigt sich das Metall mit Wasserstoff und Stickstoff. Über Thorium X s. Bd. **VIII**, 630.

Thorium kann in jedem Verhältnis mit Wolfram, Molybdän oder beiden Stoffen legiert werden, wenn man es in Form seines Hydrürs ThH_4 anwendet. Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen von fein gepulvertem Thorium im Wasserstoffstrom bei 650–1100° und zersetzt sich unter Freiwerden von Wasserstoff bei 1100–1450° (KEMET LABOR, *F. P.* 626 916; *A. P.* 1 730 723).

Verwendung. Das zur Darstellung der Metalldrahtlampen (Bd. **V**, 793) gebrauchte Wolframmetall kann bis zu 1% Thormetall enthalten (vgl. auch *D. R. P.* 140 503), jedoch dürfte das *Th* darin als Oxyd vorliegen. Vgl. auch GEISS und LIMPT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **168**, 107 [1927]. Darstellung dieser Drähte s. *A. P.* 1 764 644; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 1418. Die sog. thorierten Metallfäden mit hoher Elektronenemission dienen für Verstärker- und Senderöhren.

Vorkommen. Es gibt nur wenige Mineralien, in denen die Thorerde Hauptbestandteil ist; doch enthalten die meisten Mineralien, welche seltene Erden (Bd. **IV**, 439) enthalten, auch Thorium. Der Gehalt der Mineralien an Thorium kann nach BORGSTRÖM (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 1510) durch Messung der Radioaktivität bestimmt werden, d. h. durch Vergleich der Entladungszeiten in einem α-Elektroskop nach COOK. Es genügen 20 *mg*. Vgl. auch die Altersbestimmung nach KIRSCH (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 362; **1924**, I, 634).

1. Thorit und Orangit sind wasserhaltige Umwandlungsprodukte des reinen Thoriumsilicats, $ThSiO_4$. Der Thorit krystallisiert tetragonal; er ist isomorph mit Zirkon, Rutil und Kassiterit. Seine Farbe ist schwarz, das *spez. Gew.* 4,6–5,4. Orangit ist in reinem Zustande orangefarben, sonst gelbbraun gefärbt. Hauptvorkommen ist Norwegen, wo er besonders auf Pegmatitgängen nesterartig gefunden wird. Die beiden Mineralien, die sich nur durch einen veschiedenen Thor- und Wassergehalt voneinander unterscheiden, enthalten 50–71% Thorerde, ThO_2, Siliciumdioxyd, außerdem Uran, Zirkon und Blei. Den Aufschluß bewirkt man am besten durch Säuren, wie Salzsäure oder *konz.* Schwefelsäure.

2. Thorianit ist ein Gemisch von Thorerde mit Urandioxyd. Er krystallisiert regulär; seine *D* beträgt 9,3. Das schwarze Mineral wird primär im Pegmatit, sekundär in alluvialen Sanden (z. B. auf Ceylon) gefunden. Der Thoriumgehalt beträgt 70–80% ThO_2; außerdem enthält das Mineral 11 bis 15% UO_2, 7–8% Ceriterden, Blei, SiO_2, *CaO* und Helium.

3. Für die Technik kommt nur der sog. Monazitsand als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Thoriumverbindungen in Betracht. Er entsteht durch Verwitterung des Monazits. Dieser, in reinem Zustande monoklin krystallisiertes Cerphosphat, $CePO_4$, kommt sehr häufig als akzessorischer Bestandteil von Graniten, Dioriten und Gneisen vor. Das Cer kann durch Lanthan, Neodym, Praseodym und Scandium ersetzt werden; auch Yttererden, Blei sowie 1–18% Thorerde enthält das Mineral. Hauptfundorte des gelb bis rötlichbraunen Monazits sind Norwegen, Ural, Virginia, Nordkarolina, Bahia, Indien, Ceylon. Sekundär findet sich der Monazit in Ablagerungen von ungeheurer Mächtigkeit als Monazitsand in alluvialen Sanden und längs der Seeküste auf Sandbänken angeschwemmt, besonders in Brasilien, in den Staaten Bahia, Minas-Geraes, S. Pedro, und in den Vereinigten Staaten, in Nord- und Südkarolina sowie in Virginia. Ablagerungen von geringerer Mächtigkeit sind in Australien, Ceylon und in Rußland (Senarkafluß) gefunden worden.

Seiner Entstehung nach ist der Monazitsand kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge von zahlreichen schweren Mineralien, die durch das fließende Wasser, das sie von der primären Lagerstätte in den Flußbetten und von da an die Küste transportierte, einem natürlichen Sortierungsprozeß unterworfen wurden. Die schweren Mineralien wurden zuerst abgelagert, und so enthält der rohe Monazitsand neben den gelben Monazitkörnern Rutil, Brookit, Granat, Titaneisen, Zirkon, Quarz, Samarskit u. dgl.

Analyse (JOHNSTONE, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, I, 915) des Monazitsandes aus Bandeïra de Mello (HUSSAK und REITINGER, Z. f. Kryst. u. Min. **37**, 550 [1903]):

P_2O_5	25,51%	$(La,Pr_2)O_3$	10,61%	Fe_2O_3	1,79%	SiO_2	2,63%
Ce_2O_3	32,14%	ThO_2	10,05%	Al_2O_3	0,84%	H_2O	0,92%
Nd_2O_3	15,38%	ZrO_2	0,60%	CaO	0,20%		

Außer dem Thornitrat des Handels werden aus dem Sande noch Mesothorium (s. Bd. **VIII**, 642) (1 *t* Sand mit 5% ThO_2 gibt etwa 2,5 *mg* Mesothor) und die Ceriterden (s. Seltene Erden, Bd. **IV**, 439, und Ceritmetalle, Bd. **III**, 164) gewonnen.

Verarbeitung der Rohmaterialien. Von den Elementen, die nicht zu der Gruppe der seltenen 3wertigen Erden gehören, also z. B. von Eisen, Mangan, Aluminium und Calcium, kann das Thor durch seine Fällbarkeit aus mineralsaurer Lösung mit Oxalsäure getrennt werden. Bei dieser Trennung fallen Cerit- und Yttererden mit. Von diesen Elementen wird das Thor auf Grund einer der folgenden Reaktionen geschieden:

1. Die leichte Hydrolysierbarkeit gewisser Thorverbindungen, z. B. des Thiosulfats.
2. Die Schwerlöslichkeit des Subphosphats, Phosphats, Oxalats und Jodats in Säuren.
3. Die Schwerlöslichkeit der krystallisierten Sulfathydrate in Wasser und verdünnter Schwefelsäure.
4. Die Neigung des Thors, mit Carbonat- und Oxalationen leicht lösliche Komplexe zu bilden.

Während für die Technik als Ausgangsmaterial für Thoriumverbindungen nur der Monazitsand in Betracht kommt, kann man für Laboratoriumsarbeiten auch den Thorit, Orangit und Thorianit benutzen. Man schließt diese Mineralien mit *konz.* Salz- oder Schwefelsäure auf und scheidet zuerst die Kieselsäure ab. Man kann dann die Thorerde entweder nach der Sulfatmethode oder nach dem Ammoniumoxalat- und -carbonatverfahren gewinnen.

Verarbeitung von Monazitsand auf Thoriumnitrat.

Die Gesamtmenge des Thoriumnitrats, das die Gasglühlichtindustrie verbraucht, wird in den Thoriumfabriken aus Monazitsand gewonnen. Der Rohsand, der 0,2—60% Monazit enthalten kann, muß für den europäischen Handel so weit angereichert werden, daß er wenigstens 4—5% Thorerde enthält. Deshalb muß brasilianischer Sand auf etwa 70% Monazit (über die Anreicherung ganz armer Sande vgl. *D. R. P.* 95061) angereichert werden; der Sand von Travancore (Indien) wird auf 85—90% Monazit gebracht. Die Aufbereitung des Sandes geschieht durch einen Schlämmprozeß. Das so gewonnene Rohprodukt wird durch einen weiteren Konzentrationsprozeß, die elektromagnetische Scheidung und eine Luftkonzentrierung gereinigt (über Aufbereitung des Monazits s. DIESELDORFF, *Chem.-Ztg.* **1904**, 737 und FREISE, *Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 495; **1914**, II, 1211). Nach G. M. DYSON kann vorher Monazit mit 1 Tl. Koks, 0,8 Tl. Kalk und 0,15 Tl. Flußspat in einem elektrisch geheizten Phosphorofen (Bd. **VIII**, 362) erhitzt werden, wobei der *P* überdestilliert. Der Rückstand, der CaC_2 enthält, wird mit H_2O zersetzt und der Niederschlag dann wie *Th*-reiche Mineralien verarbeitet.

Das Handelsprodukt hat ein goldgelbes Aussehen; es enthält etwa 5% ThO_2 und annähernd 60% Ceriterden. Als Verunreinigungen kommen Granat, Rutil, Titaneisen und Zirkon in Betracht, außerdem noch etwas Yttererden, Blei, Kieselsäure, Niobsäure, Berylliumoxyd und 20—30% Phosphorsäure.

Der Aufschluß des Monazitsandes. Um den Monazitsand zur Weiterverarbeitung auf Thoriumverbindungen geeignet zu machen, muß er aufgeschlossen werden. Neben dem üblichen Aufschluß mit *konz.* Schwefelsäure, dem sauren Aufschluß, ist noch ein solcher mit Alkalien möglich. Eine dritte Methode ist von MUTHMANN, HOFER und WEISS im *D. R. P.* 129 416 [1901] vorgeschlagen worden und besteht in der Überführung der seltenen Erden in Carbide im elektrischen Ofen, welche dann in Säuren gelöst werden.

Saurer Aufschluß. In einer gußeisernen Schale mit Rührwerk und Abzugsvorrichtung für die entweichenden Schwefelsäuredämpfe wird etwa die $1^1/_2$fache Menge Schwefelsäure von 66° *Bé* auf mindestens 200° vorgewärmt und, wenn das Rührwerk angestellt ist, der Monazitsand am besten in gemahlenem Zustande rasch eingetragen. Einige Sorten Monazit können ohne Vermahlung direkt verarbeitet werden. Die ganze Arbeit dauert etwa 6 h. Ein Probeaufschluß von jeder Sorte Sand ist ratsam. Der völlig erkaltete Aufschluß bildet eine grauweiße, zähe, steife Masse, welche sich aus der Schale mit Schaufeln herausstechen läßt.

Alkalischer Aufschluß. Für den alkalischen Aufschluß sind mehrere Vorschläge gemacht worden; er hat sich nicht allgemein eingeführt, da er nicht so wirtschaftlich ist wie der saure, obwohl man die gesamte Phosphorsäure gleich in löslicher Form gewinnt und als festes Trinatriumphosphat erhalten kann, das als Reinigungs- und Kesselsteinverhütungsmittel Bedeutung erlangt hat.

W. BUDDÉUS und Gen. wurde schon 1896 der Aufschluß des Sandes mit schmelzenden Ätzalkalien patentiert, während die CHEMISCHE FABRIK HEILIGENSEE im *D. R. P.* 315 371 [1918] einen vollständigen Aufschluß durch Kochen des Sandes mit wässeriger Natronlauge erzielt, wobei die Erden als Hydroxyde in leicht zu verarbeitender Form gewonnen werden und die Phosphorsäure in Lösung geht.

Nachdem der Monazit aufgeschlossen worden ist, handelt es sich darum, das *Th* von den seltenen Erden: *Ce, La,* den sog. Ceriterden (Bd. **IV**, 439) u. s. w. zu trennen, was bei dem dem *Th* ähnlichen Verhalten dieser Erden nicht leicht ist. Für die Weiterverarbeitung können verschiedene Wege eingeschlagen werden, die alle darauf hinzielen, möglichst viel vom Thorium, wenn auch zunächst nicht in ganz reiner Form, zu erfassen. Eine Reihe solcher Anreicherungsverfahren sind zum Teil patentiert worden, dürften aber kaum eine größere praktische Bedeutung erlangt haben.

B. KOSMANN (*D. R. P.* 90652 [1895]) laugt den mit Schwefelsäure erhaltenen Monazitaufschluß mit Wasser aus und versetzt die Aufschlußlauge mit Ammoniak bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages. Man säuert bis zu seinem teilweisen Verschwinden wieder an und setzt zur Entfernung von Zinn Schwefelwasserstoff zu; nach 24 h haben sich die Ceritsulfate nebst anderen Verunreinigungen abgeschieden. M. FRONSTEIN und J. MAI (*D. R. P.* 93940 [1896]) versetzen die filtrierte saure Aufschlußlauge mit Oxalsäure, verglühen die abgeschiedenen Oxalate zu Oxyden, behandeln letztere mit *konz.* Salzsäure, dampfen zur Trockne und erhitzen nach dem Vertreiben der Salzsäure noch weiter. Beim Aufnehmen der erhaltenen Masse durch kaltes Wasser lösen sich nur die Ceritchloride; der hinterbleibende Rückstand enthält nunmehr 50% Thoriumoxyd. ROSENHEIM, MEYER und KOPPEL (*D. R. P.* 268 866 [1911]) versetzen die aus dem Aufschluß gewonnenen Laugen mit Kieselfluorwasserstoffsäure bzw. mit löslichen Siliciumfluoriden, wobei das *Th* auch aus stark mineralsauren Lösungen ausfällt. O. KNÖFFLER & CO. (*D. R. P.* 266 459 [1912]) fällen das *Th* aus der sauren Aufschlußlösung durch Sebacinsäure frei von Verunreinigungen. I. V. CLARKE (*D. R. P.* 346 764 [1919]) behandelt die Aufschlußlauge mit Oxydationsmitteln, z. B. Kaliumpermanganat, unter langsamer Erwärmung bis bei 90°, wobei Thoriumsuperoxyd ausfällt, das in Salpetersäure gelöst wird. BUDDÉUS, PREUSSNER, ITZIG und OPPENHEIMER (*D. R. P.* 95061 [1896]) verschmelzen den Monazit mit Ätznatron bei 400–500°. Beim Auslaugen bleiben Titaneisen und Zirkon grobkörnig am Boden. Die gesamte Phosphorsäure ist in Lösung, und Thorium sowohl als die Ceriterden befinden sich in dieser in Form ihrer Oxyde als leichte Pulver. Man schlämmt diese Oxyde ab und entfernt aus dem Schlamm die Cerite durch Lösen mit wässeriger schwefliger Säure in der Wärme. Das zurückbleibende Rohprodukt enthält nun 12,5–16% Thoriumoxyd.

In der Praxis verfährt man mit dem Monazitaufschluß und seiner Weiterverarbeitung, wie folgt:

Lösen des Monazitaufschlusses in Wasser. Der Aufschluß, welcher die seltenen Erden als Sulfate enthält, daneben noch freie Schwefel- und Phosphorsäure, wird in allen Fällen mit Wasser behandelt, u. zw. wird er zuerst in kleinen Portionen in einem Gefäß mit kräftig wirkendem Rührwerk unter ständigem Rühren und weiterem Wasserzufluß in einer beschränkten, nach der späteren Verarbeitungsweise sich richtenden Wassermenge gelöst. Die Lösungstemperatur wird im allge-

meinen hierbei niedrig gehalten, um die Ausscheidung des am schwersten löslichen Thoriumsulfats zu verhindern. Man erhält auf diese Weise die Aufschlußlauge.

Verarbeitung der sauren Aufschlußlauge. Die nun folgende Arbeit kann man in eine Rohfabrikation, welche den weitaus größten Teil des Thoriums in noch unreiner Form gewinnt, und eine Reinfabrikation trennen, welche ein Thoriumsalz völlig frei von allen anderen Monazitbestandteilen liefert.

Für die erstere werden folgende Eigenschaften des Thoriums nutzbar gemacht: Sein Oxalat ist weniger löslich in verdünnten Mineralsäuren als die Oxalate der Ceriterden (s. auch KOPPEL und HOLTKAMP, *Ztschr. anorgan. Chem.* **67**, 266 [1910]); sein Phosphat ist in sehr verdünnter Schwefelsäure unlöslich, während die Ceritphosphate in Lösung bleiben. Dagegen werden die in Schwefelsäure gelösten Ceritsulfate aus verdünnter Lösung in der Hitze ausgeschieden, während Thoriumsulfat in Lösung bleibt. Unreines Thoriumphosphat oder -oxalat läßt sich durch Behandeln mit Sodalauge lösen, während der größte Teil der Verunreinigungen zurückbleibt. Das Thoriumoxalat ist in heißer *konz.* Ammoniumoxalatlösung löslich und fällt beim Verdünnen dieser Lauge nicht wieder aus, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. In neutraler Ammoniumcarbonatlösung ist es gleichfalls löslich, fällbar aus ihr durch Ammoniak.

B. BRAUNER (*D. R. P.* 97689 [1897]) behandelt rohes Thoriumoxalat mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, zieht die erhaltene Lösung klar ab, dampft sie ein und versetzt mit überschüssiger *konz.* Salzsäure; es entsteht saures Thoriumoxalat, das beim Erwärmen krystallinisch wird und nach dem Waschen rein ist.

1. Nach einem älteren Verfahren etwa aus dem Jahre 1898 fällt man die ganze vom Ungelösten und Unaufgeschlossenen klar abgezogene saure Aufschlußlauge mit Oxalsäure und Oxalatlaugen, die später im Fabrikationsgang abfallen, u. zw. so, daß man noch einen kleinen Teil Fällbares in der Lösung läßt. Die Lösung enthält die gesamte Phosphorsäure des Monazits und die Schwefelsäure des Aufschlusses. Der in einem Dekantierbottich säurefrei gewaschene Oxalatniederschlag des *Th* und der übrigen seltenen Erden wird abgenutscht und gelangt in noch feuchtem Zustande in ein mit einer Sodalösung von 20° *Bé* beschicktes Druckfaß mit Rührwerk, in welchem er in mäßiger Wärme zu unlöslichen Ceritnatriumcarbonaten umgesetzt wird, während in der Lösung das *Th* als Thorsodalauge neben Natriumoxalat sich befindet. Die Weiterverarbeitung dieser Lauge s. S. 827. Ein Thoriumrest bleibt mit etwas Phosphorsäure zusammen bei den Ceritnatriumcarbonaten und läßt sich als Thoriumphosphat vollständig abscheiden, wenn man sie behufs Gewinnung von Ceritchloriden neutral löst (s. Bd. **III**, 167). Da nicht nur das *Th*, sondern auch die gesamten Ceriterden ausgefällt werden müssen, ist der Verbrauch von Oxalsäure bei diesem Verfahren sehr hoch, das Verfahren heute kaum mehr lohnend.

2. Nach einem Verfahren aus dem Jahre 1905 kann man das ganze *Th* aus der Aufschlußlauge als voluminöses Thoriumphosphat gewinnen, wenn man diese so stark mit Wasser von 40–45° verdünnt, daß 10 cm^3 derselben gegen Phenolphthalein nur noch etwa 3 cm^3 $n/_2$-Natronlauge zur Neutralisation verbrauchen. Das Verfahren stammt aus der Zeit, in welcher für die Ceriterden noch keine Verwendung vorhanden war; denn die so stark verdünnte Lösung, welche die gesamten Cerite und die an diese gebunden gewesene Phosphorsäure neben Schwefelsäure enthielt, war wertlos. Das noch unreine Thoriumphosphat löst man nach dem Abpressen und Auswaschen feucht in Kammersäure. Die Lösung läßt man dann in einen Rührbottich in ein Gemisch von Oxalatlaugen, die an anderer Stelle abfallen, und roher Salzsäure einfließen und fällt mit krystallisierter Oxalsäure in geringem Überschuß völlig aus. Hiernach füllt man den Bottich mit warmem Wasser an und wäscht durch Dekantieren. Das rein gewaschene rohe Thoriumoxalat, welches nur noch wenig Ceritoxalate enthält, wird, wie oben angegeben, mit Sodalauge umgesetzt.

F. JOST und A. WEINERT (*D. R. P.* 286 087 [1914]) lösen die rohen Phosphate in verdünnten Säuren und fällen das *Th* durch Pyrophosphorsäure oder deren lösliche Salze in geeigneter Konzentration als Thoriumpyrophosphat aus.

3. O. GAMBER gibt in seinem Buche „Die Herstellung des Cereisens und die Gewinnung der Chloride der seltenen Erden", S. 107, ein Verfahren an, das sich auf die Trennung des Thoriumsulfats von den Ceritsulfaten in der Siedehitze gründet. Das beschriebene Verfahren ist allerdings in erster Linie für die Gewinnung der Ceriterden ausgearbeitet worden. Der saure Monazitaufschluß wird hier bei einer 15° nicht überschreitenden Temperatur in der 20fachen Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf den in Arbeit genommenen Monazit, gelöst und die Lauge vom Unaufgeschlossenen klar abgezogen. Erhitzt man diese Lauge mit direktem Dampf, so fallen die gesamten Ceriterden fast völlig als Sulfate aus, während das Thorium in der sauren Mutterlauge bleibt, die noch einen Rest von Cerit, Schwefelsäure und die Hauptmenge der Phosphorsäure sowie fremde Metallsalze enthält. Statt eine Fällung

mit Oxalsäure vorzunehmen, stumpft man in der Hitze mit Soda ab und fällt nach dem Entweichen der Kohlensäure mit Ätznatronlauge völlig aus. Die Mutterlauge wird durch Filtrieren von dem hauptsächlich aus Thoriumphosphat bestehenden Niederschlag getrennt und letzterer getrocknet. Die trockene Masse bringt man hierauf in *konz.* Schwefelsäure und erhitzt auf 200°. Der Aufschluß wird nach dem Erkalten in Eiswasser gelöst und die Lösung, nachdem sie sich freiwillig auf 15—20° erwärmt hat, ausgerührt. Das Thorium scheidet sich dabei krystallinisch als Thoriumsulfat ab.

4. Nach einem ähnlichen Verfahren löst man den Monazitsandaufschluß konzentrierter in Wasser und trennt schon bei 70° die Ceritsulfate krystallinisch ab, die dann ebenfalls umgelöst werden und sich durch fraktionierte Fällung mittels fixer Alkalien, Magnesia u. a. vom Rest des Thoriums befreien lassen.

Fällung von Thoriumrohoxalat. In einen Rührbottich läßt man die nach 3. oder 4. erhaltene, von den Ceritsulfaten abfiltrierte, die Hauptmenge des *Th* enthaltende Aufschlußlauge behufs Trennung von noch in ihr vorhandenen Ceriterden in angewärmte, an einer späteren Fabrikationsstelle abfallende Natriumoxalatlauge, die stark mit Salzsäure versetzt wurde, einlaufen. Man erhitzt mit direktem Dampf weiter, gibt nach und nach feste Oxalsäure zu und fällt fast vollständig aus. Nun wird der Rührbottich mit Wasser aufgefüllt, der Niederschlag einmal dekantiert und nach Zugabe von Salzsäure nochmals gekocht. Die Oxalatfällung wird durch mehrfaches Dekantieren mit Wasser ausgewaschen und schließlich abgenutscht. Das hier anfallende rohe Thoriumoxalat wird mit Sodalauge ebenso umgesetzt, wie es bei den beiden ersten Verfahren beschrieben wurde.

Fällung der Thorsodalauge. Zur weiteren Reinigung kann man das Thor aus der Thornatriumcarbonatlösung entweder durch Salzsäure als Thoriumoxalat oder durch Natronlauge als Thoriumhydroxyd fällen. Will man das *Th* als Oxalat gewinnen, so läßt man die Carbonatlauge in einen Rührbottich, der ein Gemisch von Oxalsäurelösung und Salzsäure enthält, bei angestelltem Dampf ein. Man fällt bei Oxalsäureüberschuß völlig aus, füllt auf, dekantiert, kocht nochmals mit etwas Salzsäure, wäscht weiter, schickt den nicht mehr sehr stark sauren Inhalt des Bottichs durch eine Filterpresse und wäscht gut aus. Je nach dem Grade seiner Reinheit reinigt man das Oxalat, indem man es in einer *konz.* kochenden Ammoniumoxalatlösung löst, hiernach auf 3° *Bé* verdünnt, die Lösung vom Niederschlag abzieht und mit Ammoniak fällt; oder man löst das Oxalat in neutraler, *konz.* Ammoniumcarbonatlösung und fällt diese mit Salmiakgeist aus. Man gelangt so beide Male zu Thoriumhydroxyd.

Gewöhnlich bevorzugt man die alkalische Fällung der Thoriumcarbonatlauge. Man nimmt sie in der Hitze vor und fällt vollständig aus. Man erhitzt noch eine Zeitlang mit direktem Dampf bis nahe zum Sieden und verdünnt durch Auffüllen mit Wasser. Die Ablauge, welche oxalsaures Natrium enthält, wird, wie vorher beschrieben, wieder benutzt. Der Thoriumhydroxydschlamm wird abgepreßt und ausgewaschen. Er enthält noch wesentliche Anteile von Ceriterden.

An dieser Stelle des Fabrikationsganges kann man die gröbere Trennung des Thoriums von den Ceriterden als beendet ansehen; es beginnt jetzt die Reinfabrikation, die schließlich bis zu einem von Ceritbestandteilen völlig freien Thoriumnitrat führt, wie es die Glühkörperherstellung für das AUER-Licht verlangt. Folgende Reaktionen sind imstande, unter gewissen Bedingungen eine befriedigende Trennung des Thoriums von den Ceriterden herbeizuführen, wenn auch nicht in einem Arbeitsgange, so doch durch Kombination oder Wiederholung.

Aus einer neutralen Thoriumnitrat- oder -chloridlösung kann das Thorium in der Kälte durch Natriumnitrit, aus letzterer in der Wärme auch durch Natriumthiosulfat gefällt werden. Eine Thoriumsalzlösung wird ferner in der Kälte gefällt durch mäßig starke Schwefelsäure und in schwach essigsaurer Lösung heiß durch Ammoniumacetat sowie in schwach mineralsaurer Lösung kalt durch Wasserstoffsuperoxyd.

Feinreinigung der Zwischenprodukte. *a)* Man löst das Thoriumhydroxyd in reiner Salzsäure mit etwas Überschuß auf, zieht nötigenfalls klar ab, fällt dann die Lösung siedend heiß mit reiner Oxalsäure und wäscht das Oxalat mit destilliertem Wasser sorgfältig aus. Nun bringt man es noch feucht in *konz.* kohlensaures Ammon und fällt es aus dieser Lösung mit Ammoniak aus. Das entstehende Hydroxyd wird nun ohne Überschuß in Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung entfernt man die Schwermetalle mit etwas Schwefelammon und filtriert. Einen Teil der klaren Thoriumnitratlösung dampft man zur Trockne und benutzt ihn, um die übrige auf 45° *Bé* zu stellen. In die so gewonnene Lauge läßt man unter ständigem Rühren H_2SO_4 von 30° *Bé* einfließen, worauf sich alsbald Thoriumsulfat krystallinisch scheidet (vgl. auch G. KRÜSS und NILSON, *B.* **15**, 2517, 2537 [1882]; **20**, 1666 [1887]). Man saugt den Krystallbrei ab, deckt etwas mit Wasser, verrührt ihn in heißem destilliertem Wasser und setzt in der Wärme nach Zugabe von kohlensaurem Ammoniak und Salmiakgeist zu Hydroxyd um. Das reine Thoriumhydroxyd wird mit heißem Wasser dekantiert, abgenutscht, reingewaschen und in sehr reiner Salpetersäure gelöst. Die DEUTSCHE GASGLÜHLICHT A.-G. fällt nach *D.R.P.* 268 866 [1911] aus Lösungen mit überwiegendem Salzsäuregehalt das *Th* durch unterphosphorsaures Natrium rein aus.

b) Man löst das Thoriumhydroxyd neutral in Salpetersäure, läßt die Lösung sich klären, zieht die Nitratlauge klar ab und stellt sie auf 22° *Bé*. Nun bringt man in einen 400 *l* fassenden Tontopf etwa 250 *l* destilliertes Wasser von 55° und etwa 20 *kg* 70%ige Essigsäure, fügt die berechnete Menge Salmiakgeist vom *spez. Gew.* 0,91 zu und sorgt, daß die Lösung, deren Temperatur auf 60° gestiegen ist, eben noch deutlich sauer reagiert. Zu dieser Mischung läßt man etwa 85 *l* obiger Thoriumnitratlösung unter kräftigem Umrühren zufließen. Thoriumacetat fällt aus, während die Ceritbestandteile in Lösung bleiben. Nach dem Absitzen und einmaligem Dekantieren kommt das Acetat auf eine Tonnutsche und wird nach dem Absaugen mit heißem destillierten Wasser sorgsam ausgewaschen. Der Filterrückstand wird in einer Lösung von kohlensaurem Ammon verrührt, gekocht und nach Zugabe von Ammoniak nochmals aufgewallt. Das entstandene reine Thoriumhydroxyd wird in einem ganz geringen Überschuß reinster Salpetersäure gelöst und durch Zugabe von frischem Schwefelwasserstoffwasser von den Schwermetallen befreit.

c) Man löst das Thoriumhydroxyd in Salzsäure und nimmt die Reinigung über das Sulfat vor. Unterhalb 20° läßt man die auf höchstens 24° *Bé* gestellte Chloridlösung in reine Schwefelsäure von 40° *Bé* unter ständigem Rühren langsam einfließen. Nach kurzer Zeit muß das Thoriumsulfat krystallinisch ausfallen und ist so gut filtrierbar. Man wäscht es mit wenig warmem Wasser aus. Das noch feuchte Thoriumsulfat wird nun in eine Sodalösung gegeben, in der es sich auflöst, mittels Natronlauge als ein Carbonat-Hydroxyd-Gemisch ausgefällt und durch Dekantieren gewaschen. Je nach der Reinheit der Fällung muß man die Reinigung über das Sulfat noch 1- oder 2mal wiederholen. Das letztemal wendet man reine Säuren an und setzt mit kohlensaurem Ammon um, wie unter *a* bereits angegeben wurde. Diese Sulfatreinigung ist eines der ältesten Verfahren und hat den Vorzug billig zu sein.

Das reinste Thoriumnitrat erhält man nach dem von TH. GEUTHER 1904 ausgearbeiteten Verfahren unter *b*. Die Reinigung mit essigsaurem Ammon ist aber heute zu teuer. Ein so gereinigtes Thoriumnitrat ist auch ganz schwefelsäurefrei, und man mußte ihm für die Zwecke der Glühkörperherstellung vor dem Calcinieren etwas Schwefelsäure zusetzen, was bei den beiden anderen Verfahren meist nicht nötig ist. Das Thoriumnitrat des Handels enthält davon etwa 1%, berechnet auf SO_3.

Eindampfen und Calcinieren der Thoriumnitratlösung. Die wenig freie Säure enthaltende, vom Schwermetallniederschlag abfiltrierte Thoriumnitratlösung, deren Entstehung nach verschiedenen Verfahren oben beschrieben ist, wird

unter einem Abzug in größeren Schalen von bestem Porzellan auf dem Wasserbade eingedampft. Vorher gibt man in jede Schale etwas Salpetersäure, um die Entstehung basischer Salze zu verhüten. Ist die Lösung genügend konzentriert und will sie fest werden, so rührt man zunächst mit einem Spatel und bringt dann durch Reiben mit einem Pistill das Ganze zur Trockne. Man kann auch über freier Flamme konzentrieren und die Temperatur der Lösung messen. Steigt diese über 150°, so bringt man den Schaleninhalt in eine vorgewärmte Porzellanreibschale und rührt in gleicher Weise wie oben trocken. Das calcinierte Thoriumnitrat, wie es für die Glühlichtindustrie verwendet wird, soll etwas Sulfat enthalten (s. o.). Für die leichtere Formung des Glühkörpers ist dieses erwünscht. In Wasser ist Thoriumnitrat leicht löslich; sulfathaltiges gibt anfangs eine geringe Trübung, die aber bald verschwindet. Das nach dem Glühen des Nitrats hinterbleibende Thoriumoxyd soll rein weiß sein und mindestens 48% betragen. Beim Erhitzen bläht sich das Thoriumnitrat anfangs stark auf.

Verarbeitung thoriumhaltiger Asche. Glühkörperabfälle und Aschen von Glühstrümpfen mit 80–90% ThO_2 sind käuflich. Erstere, meist kollodiniert, werden in kleinen Mengen vorsichtig unter einem Abzuge oder im Freien in einer Eisenschale verbrannt, letztere direkt verarbeitet. Die Hauptverunreinigungen solcher Aschen sind, neben etwas unverbrannter Kohle, Cer-, Aluminium-, Beryllium- und Magnesiumoxyde. Für die Verarbeitung der Asche auf Thoriumnitrat kann man 2 Verfahren anwenden:

1. Die Asche wird mit etwa dem gleichen Gewichtsanteil Wasser durchfeuchtet, nach einigen Stunden mit der anderthalbfachen Menge H_2SO_4 von 66° *Bé* angerührt und in einer Eisenschale so stark, beinahe bis zum Glühen, erhitzt, daß eine fast trockene Masse übrigbleibt. Nach dem Erkalten wird diese verrieben, in die 5fache Menge Wasser eingetragen und nach 24 h von der Lauge durch Filtrieren befreit. Aus dem wasserfreien Thoriumsulfat ist durch Wasseraufnahme ein krystallinisches, schwerlösliches Sulfat entstanden. Dieses Sulfat behandelt man mit Salmiakgeist oder Natronlauge, kocht zuletzt längere Zeit und wäscht das entstandene Thoriumhydroxyd aus. Dann löst man es in Salpetersäure zu einer Lauge von 45° *Bé* und fällt das *Th* durch Schwefelsäure von 30° *Bé* als reines Sulfat aus. Letzteres wäscht man mit heißem Wasser auf einer Tonnutsche eisenfrei und behandelt es mit kohlensaurem Ammon und Salmiakgeist, wie S. 828, bereits angegeben. Das entstandene Hydroxyd wird in reiner Salpetersäure gelöst.

2. Man schließt die Asche mit *konz.* Schwefelsäure auf und schlämmt den Aufschluß in Wasser unter Salzsäurezusatz ein. Der Rückstand wird nach dem Abnutschen mit Natronlauge gekocht, das entstandene Thoriumhydroxyd in Salzsäure gelöst und durch 2maliges Überführen in Sulfat (s. S. 828) gereinigt und schließlich in reiner Salpetersäure gelöst. *Th. Geuther.*

Thoriumverbindungen. Im Gegensatz zu dem elementaren Thorium haben seine Verbindungen durch ihre Anwendung zur Herstellung der Gasglühkörper (s. Bd. **V**, 551) technische Bedeutung erlangt.

Thoriumacetat. In der Technik verwendet man ein basisches Salz, das beim Kochen einer Thoriumnitratlösung mit Natriumacetat erhalten wird. Es ist leicht in einer mäßig *konz.* Ameisensäure löslich. Eine solche Lösung wird zum Imprägnieren der Kunstseideglühkörper verwendet.

Thoriumcarbid s. Bd. **III**, 103, und PRESCOTT und HINCKE, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, **I**, 630.

Thoriumcarbonat. Thoriumsalze werden durch Alkalicarbonate aus ihren Lösungen als basische Carbonate gefällt und durch einen Überschuß des Fällungsmittels wiedergelöst. Besonders leicht löst Ammoncarbonat. Auch das Phosphat und Oxalat sind in Ammoncarbonat löslich. Es existiert ein $Th\ (CO_3)_5\ Na_6 + 12\ H_2O$ (LORTIE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **188**, 915). Es existieren ferner Doppelcarbonate des Guanidins mit Thoriumcarbonat, z. B. $Th(CO_3)_2\,3(CN_3H_6)_2CO_3 \cdot 4H_2O$.

Thoriumchlorid, $ThCl_4$, ist als Ausgangsmaterial für die Metallgewinnung wichtig. Man erhält es am einfachsten durch Erhitzen des Dioxyds in einem mit Schwefelchlorürdampf beladenen Strom von Chlor auf helle Rotglut. Die älteren Verfahren ergeben stets ein Produkt, das neben dem Tetrachlorid nicht unerhebliche Mengen von Oxychlorid enthält, da das Tetrachlorid gegen Feuchtigkeit und den Luftsauerstoff sehr empfindlich ist. Das sublimierte Chlorid bildet farblose Nadeln. *D* 4,59, geschmolzen 3,3–3,35. Es sublimiert im Vakuum bei 730°. In Wasser löst es sich unter bedeutender Wärmeentwicklung; ebenso ist es in Alkohol löslich. In wasserfreiem Äther ist es unlöslich. Die wässerigen Lösungen sind viel weniger hydrolytisch gespalten als Zirkonchloridlösungen: es sind normale Hydrate mit 7, 8 und 9 *Mol.* Wasser und basische Salze von der Zusammensetzung $ThOCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $Th(OH)Cl_3 \cdot 7\,H_2O$ beschrieben worden. Über Hydrolyse des Thoriumchlorids in Wasser s. CHAUVENET und TONNET, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 2756.

Thoriumchromate. Es existieren nach BRITTON (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1017) die Salze $Th(CrO_4)_2\ 3\,H_2O$ und $Th(CrO_4)_2 \cdot CrO_3 \cdot 3\,H_2O$.

Thoriumfluorid, $ThF_4 \cdot 4H_2O$, entsteht beim Versetzen einer Thoriumsalzlösung mit Flußsäure. In Wasser und Flußsäure ist der körnige Niederschlag unlöslich. Ebenso wie Thoriumfluorid verhalten sich die Fluoride der 3wertigen Erden und das Urantetrafluorid, während Titan- und Zirkonfluorid leicht in Wasser und Flußsäure löslich sind. Die Fluoride der seltenen Erden sind im Gegensatz zum Thoriumfluorid in Mineralsäuren leicht löslich.

Thoriumformiat s. Bd. **I**, 345; **V**, 429.

Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4 \cdot xH_2O$. Durch Ätzalkalien, Ammoniak, Schwefelalkalien und organische Basen wird Thor aus seinen Salzen als Hydroxyd gefällt, s. S. 827. Letzteres ist in Mineralsäuren löslich, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

Thoriumnitrat. Das Handelsprodukt hat keine bestimmte chemische Zusammensetzung; es entspricht der Formel $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ mit einem Gehalt von 48—49% ThO_2. Über Herstellung s. S. 824, über Verwendung für Gasglühkörper, Bd. **V**, 550.

Untersuchung. 1. Glühstrumpfprobe (s. Bd. **V**, 553). Man imprägniert mit dem zu prüfenden Thornitrat in der üblichen Weise, jedoch ohne Zusatz von Cernitrat, und brennt den Glühstrumpf ab. Reines Thoriumnitrat liefert einen Glühkörper, der nur sehr geringe Leuchtkraft und eine rötliche Farbe zeigt. Besitzt der glühende Körper Leuchtkraft und eine weiße Farbe, so ist das Thoriumnitrat nicht genügend gereinigt und kann vor allem Cer enthalten. Um festzustellen, ob der Glühkörper seine Form behält, macht man einen Dauerbrennversuch. Gewisse Verunreinigungen, wie *Fe*, *Ca*, SiO_2, geben nämlich Veranlassung zu Deformationen (Schrumpfen). Ferner wird in der Technik Wert darauf gelegt, daß das Nitrat beim Glühen sich stark aufbläht und das erhaltene Oxyd sich weich anfühlt.

2. Chemische Prüfung des Thoriumnitrats. *a)* Löslichkeit und Farbe. 25 *g* Nitrat müssen sich in 25 cm^3 kaltem Wasser in 10′ klar lösen. Eine minimale Trübung der Lösung ist zulässig.

b) Schwefelsäuregehalt. Zur Bestimmung der Schwefelsäure fällt man 10 *g* Nitrat, in 250 cm^3 Wasser gelöst (5 cm^3 *HCl* [1,19]), mit 5 *g* Oxalsäure. Das Filtrat fällt man mit heißer Chlorbariumlösung. Ein Gehalt von 1% Schwefelsäure ist zulässig und gibt ein festes Skelett.

c) Auf Eisen, das nur in Spuren vorhanden sein darf, prüft man mit Rhodankalium, auf Blei mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Es darf nur eine rosa bzw. schwach dunkle Färbung auftreten. Auf Chloride, die nicht zugegen sein dürfen, prüft man mit Silbernitratlösung. Auf Cer, das ebenfalls nicht anwesend sein darf (an sich schadet es nichts, ist aber ein Zeichen einer schlechten Reinigung), prüft man mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Der Niederschlag darf keine Gelbfärbung zeigen.

d) Die Oxyde gefärbter Erden, wie *Nd*, *Pr* u. s. w., beeinflussen die Lichtemission in sehr ungünstiger Weise. Die Färbung, die das dunkelgefärbte Praseodymoxyd einem Thorkörper verleiht, bietet einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt für die Gesamtverunreinigungen. Es empfiehlt sich, eine Anreicherung der gefärbten Erden vorzunehmen, indem man das Thor mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt. Das Filtrat wird mit Ammoniak ausgefällt und die Hydroxyde in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst. Mit dieser Lösung wird ein Strumpf imprägniert. Der Glühstrumpf darf nach dem Abtrennen keine rötere Farbe zeigen, als eine von der Firma O. KNÖFLER gelieferte Normaltafel anzeigt.

e) Ein Gehalt von 0,004% Phosphorpentoxyd soll als Maximum gelten. Man fällt eine salpetersaure Lösung von 50 *g* Thornitrat mit Ammonmolybdat und wägt in bekannter Weise als $Mg_2P_2O_7$.

f) Der Gehalt an Aluminium, Calcium, Magnesium und Alkalien darf nicht mehr als 0,05% betragen.

g) Über die Bestimmung von kleinen Mengen von Kieselsäure in Thoriumnitrat, die den Glühstrumpf spröde machen, s. HODGSON, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 1002. Der Gehalt muß unter 0,02% liegen.

Thoriumoxalat, $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, spielt bei der technischen Darstellung der Thoriumsalze eine große Rolle. In der Praxis wird man immer versuchen, das gut krystallisierte tetragonale Hexahydrat zu erhalten, dessen Existenzbereich O. HAUSER und F. WIRTH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **78**, 75 [1912]) festlegten. Das Hexahydrat ist in Säuren ziemlich schwer löslich. Will man das Thor quantitativ fällen und kommt eine Trennung von den Ceriterden nicht in Frage, so empfiehlt es sich, in nicht zu stark saurer Lösung zu arbeiten und die Fällung in der Kälte vorzunehmen. In gut krystallisierter Form erhält man das Hexahydrat, wenn man die amorphe oder mikrokrystalline Modifikation, die man stets zuerst beim Fällen mit Oxalsäure erhält, mit verdünnter Salzsäure längere Zeit stehen läßt. Über *konz.* Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° getrocknet, geht das Hexahydrat in das Dihydrat über.

Nachstehende Tabelle gibt die Löslichkeit des Hexahydrats in Schwefelsäure bei 25° an.

Normalität der H_2SO_4	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst:	
1	0,0258 g ThO_2	0,0398 g $Th(C_2O_4)_2$
2	0,039 „ „	0,0602 „ „
4,32	0,11 „ „	0,17 „ „
6,685	0,1794 „ „	0,2771 „ „
8,45	0,2473 „ „	0,382 „ „

Behandelt man das Hexahydrat mit einer Schwefelsäure, die konzentrierter als 10fach normal ($D > 1{,}29$) ist, so wird es in das Sulfat umgewandelt. Durch überschüssige Oxalsäure wird die Löslichkeit des Oxalats in Schwefelsäure bedeutend herabgedrückt.

Von praktischer Bedeutung ist das Verhalten von Thoroxalat gegenüber Ammonoxalatlösungen (BRAUNER, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 822; O. HAUSER und F. WIRTH, *Ztschr. anorgan. Chem.* 78, 75 [1912]; JAMES, WHITHEMORE und HOLDEN, *Chem. Ztrlbl.* **1915**, I, 1055). Je nach Temperatur und Konzentration der angewendeten Ammonoxalatlösung bilden sich dabei komplexe Thoriumoxalationen $[Th(C_2O_4)_4]''''$, $[Th(C_2O_4)_3]''$ und $[Th_2(C_2O_4)_5]''$. Diese Ionen sind sehr beständig bei Gegenwart von Ammoniumionen bestimmter Konzentration, während die dazugehörigen Säuren leicht zerfallen, z. B.: $[Th(C_2O_4)_4]H_4 = Th(C_2O_4)_2 + 2\,H_2C_2O_4$, da die schwach dissoziierte Oxalsäure nicht die nötige C_2O_4-Ionenkonzentration liefert, um die Gleichgewichte: $Th(C_2O_4)_2 + 2\,C_2O_4'' \rightarrow [Th(C_2O_4)_4]''''$ im Sinne von links nach rechts aufrechtzuerhalten. Wird also in eine Lösung von Thoriumoxalat in Ammonoxalat oder Alkalioxalat eine größere Menge von Wasserstoffionen (also z. B. Salzsäure) gebracht, so scheidet sich Thoriumoxalat ab, da die $H^{\cdot}$-Ionen mit den C_2O_4''-Ionen nach der Gleichung $C_2O_4'' + 2\,H^{\cdot} = (COOH)_2$ zu undissoziierter Oxalsäure zusammentreten. Starke Säuren fällen also das Thoriumoxalat aus seinen Lösungen in Ammonoxalat nahezu quantitativ wieder aus (Unterschied von Zirkonoxalat-Ammonoxalat-Lösung, die durch Salzsäure nicht gefällt wird). Die schwach basischen Yttererden geben eine dem Thoriumoxalat ähnliche Reaktion.

Enthält die Lösung weniger als 0,32 *g-Mol.* Ammonoxalat in 1000 *g* Lösung, so tritt bei 25° das Doppelsalz $[Th_2(C_2O_4)_5](NH_4)_2 \cdot 7\,H_2O$ auf. In 1000 *g* einer Lösung, die 0,2506 *g-Mol.* $(NH_4)_2\,C_2O_4$ enthält, sind dann 17,75 *g* ThO_2, d. i. 27,41 *g* $Th(C_2O_4)_2$, enthalten.

Bei Lösungen, die weniger Ammonoxalat als 0,0015 *g-Mol.* in 1000 *g* Lösung enthalten, bildet das krystallisierte Thoroxalat den stabilen Bodenkörper. In der Analyse hat man gewöhnlich mit dem Salz $[Th_2(C_2O_4)_5](NH_4)_2 \cdot 7\,H_2O$ als Bodenkörper zu rechnen.

Arbeitet man bei 40–45°, so erhält man ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $[Th(C_2O_4)_4] \cdot (NH_4)_4 \cdot 4\,H_2O$. Trägt man in eine kochend gesättigte Ammonoxalatlösung Thoriumoxalat so lange ein, als es sich noch auflöst, so lösen sich sehr bedeutende Mengen davon auf: in 100 cm^3 der gesättigten Lösung etwa 35% Thoriumoxalat. Durch kaltes Wasser wird das Salz rasch in das Doppeloxalat $[Th_2(C_2O_4)_5](NH_4)_2 \cdot 7\,H_2O$ zerlegt.

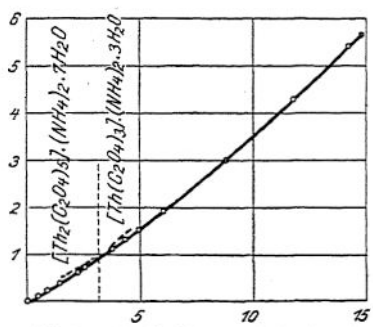


Abb. 344. Löslichkeitsverhältnisse der Thor-Ammonium-Oxalate. 1 Teilstrich der Abszisse 0,1 *g-Mol.* $(NH_4)_2 \cdot C_2O_4$; 1 Teilstrich der Ordinate 0,1 *g-Mol.* $Th(C_2O_4)_2$.

Enthält bei 25° die Lösung (1000 *g*) mehr als 0,32 *g-Mol.* Ammonoxalat, so ist das Salz $[Th(C_2O_4)_3](NH_4)_2 \cdot 3\,H_2O$ stabil. Da das Ammonoxalat ein verhältnismäßig schwerlöslicher Körper ist und seine bei 25° gesättigte Lösung die Konzentration von 0,32 Mol (pro 1000 *g* Lösung) zur Umwandlung des neutralen Oxalats in das Doppeloxalat nicht erreicht, muß man der Lösung festes Ammonoxalat beifügen, zumal ein großer Teil des Lösungsmittels zur Bildung des komplexen Salzes verbraucht wird. Man erreicht dann die diesem Salz zukommenden hohen Löslichkeiten. Die Tabelle zeigt die Löslichkeit von $[Th(C_2O_4)_3](NH_4)_2 \cdot 3\,H_2O$ in Ammonoxalatlösung bei 25°. Abb. 344 gibt eine Übersicht über die vorliegenden Löslichkeitsverhältnisse.

Konzentration der Ammonoxalatlösung	In 1000 *g* Lösung sind enthalten		
Gesättigte Lösung von Ammonoxalat und festes Ammonoxalat	51,57 *g* ThO_2	0,195 *g-Mol.* $Th(C_2O_4)_2$	0,601 *g-Mol.* $(NH_4)_2C_2O_4$
	78,17 „ „	0,295 „ „	0,880 „ „
	112,9 „ „	0,427 „ „	1,181 „ „
	142,8 „ „	0,540 „ „	1,420 „ „
	148,1 „ „	0,560 „ „	1,471 „ „
	148,9 „ „	0,563 „ „	1,480 „ „

Aus obigen Darlegungen folgt ohne weiteres, daß man bei präparativen Arbeiten der lösenden Flüssigkeit festes Ammonoxalat zuführen muß, wenn größere Mengen von Thoriumoxalat aufzulösen sind. Die Löslichkeit von Thoriumoxalat bei Anwesenheit von festem Ammonoxalat ist auch dann noch bedeutend, wenn reichliche Mengen freier Säure vorhanden sind.

So enthalten 1000 *g* gesättigte Lösung bei 25° bei Gegenwart von: $^n/_{10}$-H_2SO_4 152,1 *g* $Th(C_2O_4)_2$, *n*-H_2SO_4 87 *g* $Th(C_2O_4)_2$.

Um also aus *konz.* Thorium-Ammonoxalat-Lösungen das Thorium durch Säuren quantitativ abzuscheiden, muß man erst in passender Weise mit Wasser verdünnen und eine erhebliche Menge Säure zugeben. Nur dann kann das Thor in möglichst guter Ausbeute ausgeschieden werden. Vgl. S. 827.

Thoriumphosphat. Thoriumsalze werden durch Phosphorsäure oder Alkaliphosphate in Form voluminöser flockiger Niederschläge gefällt. Sie sind in Alkalioxalat und Alkalicarbonatlösung löslich, ebenso in Mineralsäuren. Aus einer sauren Lösung werden sie beim Verdünnen mit Wasser oder Neutralisieren der Säuren wieder ausgefällt.

Thoriumsubphosphat, $Th(P_2O_6) \cdot 11\,H_2O$, ist in Wasser und Mineralsäuren vollkommen unlöslich.

Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$, entsteht beim Abrauchen von Thordioxyd mit *konz.* Schwefelsäure. Bei 500° beginnt sich das Anhydrid zu zersetzen. Es ist in eiskaltem Wasser leicht löslich; man kann so übersättigte Lösungen von etwa 25% $Th(SO_4)_2$-Gehalt darstellen. Beim Erwärmen scheiden sich dann je nach der Temperatur Hydrate mit 2, 4 und 9 *Mol.* Wasser ab. Auch das Auftreten instabiler Salze mit 6 und 8 *Mol.* H_2O wurde beobachtet. Über die Stabilität und Löslichkeit in Wasser sind wir durch die Arbeiten von DEMARÇAY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **96**, 1860 [1883]) und ROOZEBOOM (*Ztschr. physikal. Chem.* **5**, 198 [1890]) unterrichtet.

Aus Abb. 345 sind die Löslichkeiten des 4-, 8- und 9-Hydrats in Wasser von 0–100° zu ersehen. Diese Sulfathydrate kommen für die „Sulfatmethode" besonders in Betracht. Aus dem Diagramm sowie aus Tabelle III geht hervor, daß die Abscheidung des Thoriums mittels der Sulfatmethode, welche ja die Trennung des Thors von den 3wertigen Erden bei möglichst guter Ausbeute an Thor bezweckt, am besten bei 20° vorgenommen werden muß. Löst man das calcinierte Gemisch der Rohsulfate in 4–5 Tl. Eiswasser und erwärmt auf 20–25°, so krystallisiert das Enneahydrat in schönen, bis zu 3 *mm* großen, durchsichtigen Krystallen des monoklinen Systems aus. Auf keinen Fall darf man mit der Temperatur über 42° gehen, weil sonst das schlecht auswaschbare, breiige Tetrahydrat ausfallen würde.

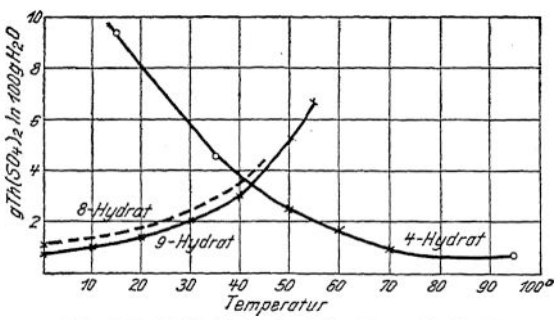


Abb. 345. Löslichkeit der Thoriumsulfathydrate in Wasser.

Für die Technik ist es einfacher, aus einer *konz.* Lösung von Thoriumhydroxyd in Salzsäure oder Salpetersäure durch Zusatz von Schwefelsäure das Thoriumsulfathydrat auszufällen, als zuerst das Anhydrid herzustellen und in Eiswasser aufzulösen. Vgl. S. 828.

I. KOPPEL und HOLTKAMP (*Ztschr. anorgan. Chem.* **67**, 266 [1910]) haben die Löslichkeit des Sulfathydrats in Schwefelsäure bei 20, 30 und 100° festgestellt, F. WIRTH (ebenda **76**, 174 [1912]) untersuchte die Einwirkung von Schwefelsäure wachsender Konzentration auf Sulfatanhydrid bei 25°.

Bei Zusatz von viel *konz.* Schwefelsäure zu einer *konz.* Thoriumsulfatlösung bildet sich ein saures Sulfat $Th(SO_4)_3H_2$. Kaliumsulfat scheidet aus einer Thorlösung ein schwerlösliches Kaliumthoriumsulfat $[Th(SO_4)_4]K_4 \cdot 2\,H_2O$ ab, das in *konz.* Kaliumsulfatlösung nahezu unlöslich ist (Analogie mit Zirkon- und Ceriterden, Unterschied von Yttererden). Dagegen ist das entsprechende Natriumsalz $[Th(SO_4)_4]Na_4\,6\,H_2O$ auch in gesättigter Natriumsulfatlösung löslich (Analogie mit Zirkon- und Yttererden, Unterschied von Ceriterden). Kühlt man nach FERNANDES (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 133; II, 221) eine *konz.* Lösung von Thoriumsulfat, die mit einem Überschuß an Thalliumsulfat versetzt war, ab, so krystallisiert das sehr beständige $2\,Th(SO_4)_2 \cdot 7\,Tl_2SO_4$ aus.

Thoriumoxyd, ThO_2, entsteht durch Glühen aus dem Hydroxyd, Sulfat, Nitrat u. s. w. in Form eines rein weißen Pulvers. Geglüht, ist es in Säuren fast unlöslich; um es in Lösung zu bringen, muß man es durch Abrauchen mit *konz.* Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Natriumbisulfat in das Sulfat überführen. Die Struktur des Dioxyds ist je nach der Entstehung verschieden; während z. B. das durch Glühen des Sulfats dargestellte Oxyd dicht ist, ist das aus dem schmelzenden Nitrat erhaltene locker, flockig und besitzt daher auch eine bessere Lichtemission (Näheres s. S. 830).

Analytisches. Für die Bedürfnisse der Gasglühlichtindustrie kommt nur die genaue quantitative Bestimmung des Thoriums im Monazitsand in Betracht, da nur dieses den Maßstab für die Bewertung des Handelsprodukts gibt. Die üblichen Handelssorten enthalten 4–6% ThO_2. Im folgenden werden die besten der Thorbestimmungsmethoden beschrieben.

Qualitativer Nachweis. Nach PAVELKA (Mikrochemie **4**, 199) können Thoriumsalze mit Hilfe der Tüpfelreaktion (Alizarin) als violette Farblacke nachgewiesen werden.

Aufschluß des Sandes (HAUSER nnd WIRTH, *Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 484, und EBLER, *D. R. P.* 274 781; *Chem. Ztrlbl.* **1914**, II, 95).

Man übergießt 20–40 *g* des zerkleinerten Sandes mit etwa der 3fachen Menge *konz.* Schwefelsäure, rührt mit einem Platinspatel gut um und erhitzt allmählich auf 200–220°. Der Aufschluß dauert etwa 8–12 h. Die Aufschlußmasse verwandelt sich in einen weißen bis weißgrauen Brei der Sulfate. Man raucht nicht bis zur Trockne ab, sondern sorgt stets für einen kleinen Überschuß an

Schwefelsäure, damit sich keine wasserfreien, neutralen Salze bilden können. Den Aufschluß, von dessen Vollständigkeit man sich im Mikroskop durch das Fehlen der gelben Monazitsandkörner überzeugt, rührt man vorsichtig in kaltes Wasser ein, schüttelt längere Zeit und filtriert dann vom Ungelösten (SiO_2, TiO_2 u. s. w.) ab. Zunächst muß man das gesamte Thor von *Ca*, *Fe*, *Al* u. s. w. trennen. Zu diesem Zwecke fällt man das Thor und die seltenen Erden aus der mineralsauren Aufschlußlösung in der Kälte mit einem Überschuß von Oxalsäure. Nach 12 h filtriert man die körnigen Oxalate ab, wäscht sie mit 0,5%iger Salzsäure aus und spritzt sie dann vom Filter in eine Schale. Zur Überführung der Oxalate in eine lösliche Form übergießt man sie mit rauchender Salpetersäure und erhitzt unter einem Uhrglas auf dem Wasserbade, bis die Oxalsäure vollständig verbrannt ist. Man kann diese Oxydation sehr beschleunigen, wenn man sie mit *konz.* Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,4) unter Zugabe einiger Tropfen $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung ausführt.

Die Oxalate können auch durch Kochen mit Natronlauge in Hydroxyde übergeführt werden, doch ist dieses Verfahren unbequemer. Die Nitratlösung befreit man durch Eindampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Salpetersäure und nimmt dann den sirupösen Rückstand mit Wasser auf. In dieser Lösung, die nunmehr nur Thorium, seltene Erden und etwas Phosporsäure enthält, bestimmt man das Thor nach einer der folgenden Methoden:

a) Fällung des Thors mit Wasserstoffsuperoxyd. Man verdünnt nach BENZ (*Ztschr. angew. Chem.* **15**, 297 [1902]) die neutrale Lösung der Nitrate mit 10%iger Ammonnitratlösung auf 100 cm^3 und fällt bei 60–80° mit reinem 3–5%igem Wasserstoffsuperoxyd. Da der Niederschlag stets etwas Cerperoxyd enthält, ist es notwendig, die Fällung zu wiederholen. Man filtriert nach dem Absitzen in der Hitze, wäscht mit ammonnitrathaltigem Wasser aus, verbrennt noch naß im Platintiegel und wägt als ThO_2. Der Niederschlag vom Thoriumsuperoxydhydrat ist nur dann frei vom Cer, wenn er rein weiß ist. Zur weiteren Reinigung des mit Wasserstoffsuperoxyd gefällten Thors kann man das gefällte Peroxyd in verdünnter Salpetersäure lösen und dann die Lösung mit Oxalsäure fällen. Das Oxalat wird dann in *konz.* Ammonoxalatlösung gelöst und die Lösung auf etwa 600–800 cm^3 mit Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen scheiden sich die geringen Mengen von Ceriterden vollständig ab. Man versetzt die filtrierte Lösung mit verdünnter Salpetersäure, wäscht das ausgefällte Thoriumoxalat gut aus und führt es durch Glühen in ThO_2 über.

b) Fällung des Thors mit Natriumthiosulfat (HINTZ und WEBER, *Ztschr. analyt. Chem.* **36**, 213 [1897]; DROSSBACH, *Ztschr. angew. Chem.* **14**, 655 [1901]; BENZ, ebenda **15**, 297 [1902]; HAUSER und WIRTH, ebenda **22**, 484 [1909]; RISS, *Chem.-Ztg.* **47**, 765). Die Methode liefert bei exakter Ausführung gute Resultate. Die Erden müssen als Chloride vorhanden sein. Man muß daher die durch Oxydation der Oxalate erhaltenen Nitrate durch mehrfaches Eindampfen mit *konz.* Salzsäure in die Chloride verwandeln. Man nimmt dann mit Wasser auf, verdünnt stark und fügt zur siedenden Lösung einen Überschuß einer *konz.* Thiosulfatlösung. Das basische Thoriumthiosulfat fällt dann als flockiger Niederschlag aus, der sich gut filtrieren läßt. Man setzt das Kochen noch 10′ fort, um die Fällung vollständig zu gestalten. Sind viele 3wertige Erden zugegen, wie beim Monazitsand, so ist der Niederschlag nicht rein. Insbesondere wird Cer mitgefällt. Man muß dann die Fällung wiederholen. Zu diesem Zwecke kocht man den Niederschlag nebst Filter mit Salzsäure, filtriert von den Filterresten und dem ausgeschiedenen Schwefel ab, neutralisiert die Lösung nahezu mit Ammoniak und wiederholt die Fällung. Das Thoriumthiosulfat löst man wieder in kochender Salzsäure und fällt nun das Thor aus der nahezu neutralen Lösung mit verdünnter Oxalsäure. Das Oxalat wird verglüht und der Rückstand als ThO_2 gewogen.

c) Bestimmung des Thors mit Jodsäure (MEYER und SPETER, *Chem.-Ztg.* **34**, 306 [1910]). Man versetzt einen aliquoten Teil der schwefelsauren Aufschlußlauge (etwa 5 *g* Sand entsprechend) mit 50 cm^3 *konz.* Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,4) und kühlt das Gemisch durch Einstellen in kaltes Wasser. Dazu gibt man eine gekühlte Lösung von 15 *g* Kaliumjodat in 50 cm^3 *konz.* Salpetersäure und 30 cm^3 Wasser. Den weißen flockigen Niederschlag von Thoriumjodat läßt man etwa $^1/_2$ h stehen und filtriert dann in der Kälte. Zur völligen Reinigung des Thors muß die Fällung wiederholt werden.

d) Fällung des Thors mit Natriumsubphosphat (KOSS, *Chem.-Ztg.* **36**, 686 [1912]; A. ROSENHEIM, *Chem.-Ztg.* **36**, 821 [1912]; F. WIRTH, *Ztschr. angew. Chem.* **1912**, 1678; *Chem.-Ztg.* **1913**, 773; vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1914**, I, 435; *D. R. P.* 268 866; HECHT, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 1541, 1914). Die siedendheiße, saure Aufschlußlösung, die etwa 15–20% freie Schwefelsäure enthalten muß, versetzt man tropfenweise mit einer kalten Lösung von Dinatriumsubphosphat ($Na_2PO_3 + 5\,H_2O$), worauf sich das Thoriumsubphosphat, $Th(P_2O_6)$, sofort in flockiger Form abscheidet. Man läßt absitzen, filtriert, spritzt den mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in eine Schale und verdampft bis zur Trockne. Zur Oxydation gibt man 20 cm^3 rote rauchende Salpetersäure und 20 cm^3 *konz.* Schwefelsäure hinzu und dampft unter fortwährendem Rühren die Salpetersäure vollständig ab. Innerhalb $^3/_4$ h ist die Oxydation vollendet, man gießt den aus Sulfaten und etwas Phosphat bestehenden Inhalt der Schale in ein Becherglas mit 800 cm^3 Wasser, worauf vollständige Lösung eintritt. Mit überschüssiger Oxalsäure wird daraus das Thor in der Kälte vollkommen abgeschieden. Die Methode gibt bei Anwesenheit von 3wertigen Erden gute Resultate. Zirkon und Titan müssen jedoch abwesend sein.

e) Auch die Abscheidung des Thors als Pyrophosphat wurde empfohlen (*Chem. Ztrlbl.* **1914**, II, 434; *D. R. P.* 286 087; *Chem. Ztrlbl.* **1915**, II, 372).

Über die Bestimmung des *Th* im Monazitsand durch eine Emanationsmethode s. *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 552. Über die Bestimmung des Thoriums in Glühfäden s. AGTE, BECKER und HEYNE, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 1121; ferner SELÉNYI, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **160**, 318; vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1287. Nach RICE, FOGG und JAMES (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3498) kann das Thoriumsalz der Phenylarsinsäure, $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$ (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 50), zur Abscheidung des *Th* bei Gegenwart der seltenen Erden zur Verwendung kommen.

Verwendung. Die weitaus größte Menge Thoriumsalze wird bei der Fabrikation der Gasglühkörper (Bd. V, 550) verwendet. Ferner findet Thoriumoxyd Verwendung als Zusatz zu den Wolframfäden der Glühlampen (Bd. V, 793; SIEMENS & HALSKE A. G., *D. R. P.* 154 998).

Außer für vorstehende Zwecke finden Thoriumsalze kaum technische Verwendung. In der Literatur finden sich folgende Vorschläge: Thoriumsalze sind nach *D. R. P.* 228 375 (*Chem. Ztrlbl.* **1910**, II, 1792) zur Untersuchung mit Röntgenstrahlen geeignet (*Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 1827 und **1910**, II, 1792; ferner *A. P.* 1 602 688; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1043); Oxyde des Thoriums als Mittel zum Undurchdringlichmachen gegen X-Strahlen (dgl. *D. R. P.* 502 191; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 2158). Kontrastmittel zur Röntgenuntersuchung von Körperhöhlen (kolloidale Lösung von Thoriumhydroxyd); Auch wurden Versuche angestellt, aus Thoriumdioxyd u. s. w. feuerfeste Geräte herzustellen (*Chem. Ztrlbl.* **1915**, II, 452). Ferner wurde vorgeschlagen ThO_2 in Porzellanmassen: *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 625; $Th(OH)_4$ als Filtermasse: *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 614, Thoroxyd als Füllstoff für die Wände von Geldschränken: *E. P.* 244 720; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 2733. Als Reduktionsmittel soll Thor allein oder im Gemenge mit anderen Metallen Verwendung zur Darstellung von Metallen oder Legierungen finden. R. ESCALES (*D. R. P.* 145 820; *D. R. P.* 164 802 und 166 374) beschreibt die Verwendung zu elektrischen Heizkörpern, auch für NERNST-Lampen (vgl. auch *Chem. Ztrlbl.* **1916**, II, 458). Verwendung für Leuchtmassen s. *D. R. P.* 301 611 und 306 492. ThO_2 in der Therapie: JALOUSTRE *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3494. Als Zusatz zu Appreturmitteln (ThF_4): *A. P.* 1 745 134; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 2493. In der Linoleumindustrie: *E. P.* 275 672; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2575. Thoriumoxyd als Katalysator: *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 366, 1121; **1930**, I, 1265, 3524; **1926**, II, 2849; I, 1361, 2999; **1925**, I, 37, 2157; **1929**, II, 218. Thoriumröhren (Rundfunk): *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2463.

Wirtschaftliches. Zu der Zeit, als der Monazitsand begann eine industrielle Rolle zu spielen, also von 1890–95, beherrschte Brasilien den Weltmarkt. Damals ließ J. GORDON den Sand als Ballast nach Hamburg verschicken und verkaufte ihn dort an die deutschen Thoriumfabriken mit 300–400 M. die *t* (5% ThO_2). Als die österreichische AUERGESELLSCHAFT den Handel mit Monazitsand zu monopolisieren versuchte, bildeten die größeren deutschen Thoriumfabriken (E. DE HAEN, Hannover, Dr. O. KNÖFLER, Berlin, KUNHEIM, Berlin, SCHUCHARDT, Görlitz, Dr. R. STHAMER, Hamburg) 1902 einen Ring (DEUTSCHE THORIUMGES.), dem GORDON vertragsgemäß die *t* Sand zu 600 M. liefern mußte. Im Jahre 1903 untersagte die brasilianische Regierung GORDON die weitere Ausbeutung des Sandes an den Küstengebieten und schloß mit der Firma DE FREYTAS einen entsprechenden Vertrag. Seitdem hat der indische Monazitsand für die Versorgung des Weltmarktes eine steigende Bedeutung gewonnen, so daß jetzt Indien und Brasilien sich in der Versorgung des Weltmarktes die Waage halten. Obwohl Monazitsand auch in anderen Teilen der Welt gefunden wird, z. B. auch in Nordamerika, spielt das Material dieser Provenienz in der Praxis keine Rolle, vielmehr deckt auch die Thoriumindustrie von U.S.A. ihren Bedarf in Indien und Brasilien. Thoriumnitrat kostete:

1895	1896	1897	1898	1900	1904	1907	1909	1914	1931
900	150	60	40	34	43	34	18	23	22 M.

Nachdem im Jahre 1896 die AUER-Patente, welche sich auf den Thor-Cer-Glühstrumpf bezogen, dnrch eine Entscheidung des Reichsgerichts vernichtet wurden, nahm die deutsche Gasglühlichtindustrie einen gewaltigen Aufschwung. Im Jahre 1913 wurden etwa 300 000 *kg* Thornitrat im Werte von 6 Million. M. in Deutschland verbraucht; man mußte also etwa 3300 *t* Monazitsand auf Thor verarbeiten. Im Jahre 1913 beherrschte die deutsche Glühkörperindustrie den gesamten Weltmarkt und stellte etwa 200 Million. Stück pro Jahr her. Einer Welterzeugung von jährlich etwa 300 Million. Gasglühkörpern in der Zeit vor dem Kriege steht im gegenwärtigen Zeitpunkt eine solche von etwa $^2/_5$ bis $^1/_2$ dieser Menge gegenüber; das bedeutet – auf Thorium umgerechnet – einen Rückgang des Weltverbrauchs an Thoriumnitrat von etwa 300 000 *kg* im Jahr auf 125 000 *kg*. Man ist bei der Thoriumindustrie bestrebt, diesen Ausfall durch Erschließung neuer Verwendungsmöglichkeiten auszugleichen, doch ist man hier über das Versuchsstadium bisher nicht hinausgekommen.

Literatur: ABEGGs Handbuch der Anorg. Chemie III, 2. – MEYER-HAUSER. Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren. Stuttgart 1912. – I. KOPPEL, Die Chemie des Thoriums. Stuttgart 1901. – VOLLBRECHT und STERNBERG-RASCH, Das Gas in der deutschen Wirtschaft. – A. GUMPERZ, Entwicklung des Gasglühlichtes und seine Fabrikation. Berlin 1929. *Fritz Wirth.*

Thrombosin (A. H. BOLLER & CO., Zürich), aus Serum gewonnene, blutstillende Lösung mit 0,1 *g* Trockensubstanz, intramuskulär, Ampullen zu 5 cm^3. *Dohrn.*

Thulium s. Erden, seltene, Bd. **IV**, 439.

Thyangol (Dr. THILO & Co., Mainz), Mischung von 0,03 *g* Anästhesin, 0,08 *g* Phenacetin und je 15 *mg* Thymol, Menthol, Eucalyptusöl; bei Husten; Tabletten.

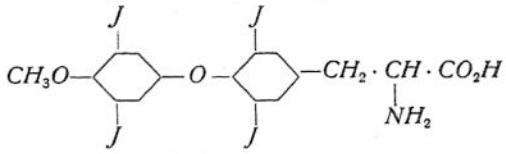
Thymipin (ZYMA A. G., Erlangen). Dialysat aus der Thymianpflanze. Anwendung bei Keuchhusten. *Dohrn.*

Thymol s. Riechstoffe, Bd. **VIII**, 833.

Thymosatum (TEMMLERWERKE, Berlin-Johannistal) ist ein Dialysat aus Thymian, Zusatz von Bromoform. Anwendung gegen Keuchhusten. *Dohrn.*

Thyreoidin s. Schilddrüsenpräparate (Bd. **VIII**, 204). Daselbst auch zahlreiche Handelsprodukte.

Thyroxin (*Schering*-KAHLBAUM A. G.), β-3,5-Dijod-4-(3′,5′-dijod-4′-methoxyphenoxy)-phenyl-α-aminopropionsäure,



wird hergestellt, indem 1-Cyan-3,5-dijod-4-oxyphenyl-3′-jod-4′-methoxyphenyläther (erhalten nach *D. R. P.* 467 639, indem man ein Gemisch der Kaliumsalze von 1-Methoxy-2-jod-4-oxybenzol und 3,4,5-Trijod-1-nitrobenzol auf 225–230° erhitzt, den erhaltenen 4-Nitro-4′-methoxy-2,6,3′-trijoddiphenyläther reduziert und die Aminoverbindung über die Diazoverbindung in die Cyanverbindung überführt) zum Aldehyd nach STEFFENS reduziert wird, dieser nach ERLENMEYER zur Hippursäure kondensiert, das Azlacton zum Benzoylaminozimtsäureester aufgespalten, reduziert und verseift wird. Die entstehende Aminosäure wird sodann verseift.

Man kann auch vom nichtjodierten Hydrochinonmonomethyläther ausgehen und gelangt auf diese Weise zum 3,5-Dijod-4-(4′-methoxyphenoxy)-benzonitril, das in der gleichen Weise über den Aldehyd u. s. w. verarbeitet wird (Synthese nach HARRINGTON). Weißes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, Jodgehalt 65%. Anwendung bei Schilddrüsenerkrankungen und Fettsucht. Tabletten zu 1 *mg*, Ampullen zu 1 *mg* in 1 cm^3. *Dohrn.*

Tierkohle s. Bd. **VI**, 627.

Tinkturen s. Galenische Präparate, Bd. **V**, 452.

Tinonfarbstoffe (*Geigy*) sind Küpenfarbstoffe für Färberei und Zeugdruck. Der Anthrachinonreihe gehören an: Tinonbraun B, B 2 R, V; Tinonchlor-blau B, BL, GCD, 2 G, 3 G, RS; -bordeaux BG; -braun R; dunkelblau BO, MB; -gelb G, 2 G, 2 GR, 3 GR, GR, RG, RGNC, 2 R; -goldorange G, 2 G; -grün B, G; -marineblau GA, RA; -olive R, G; -orange R, 2 R, 3 R, 6 R; -rot BC, BG, B 2 R; -schwarz BA, BB, BF, EA, EF, 2 G; -violett BR, B 2 R, B 4 R; Tinondruck-schwarz B, G und -tiefschwarz BD; Tinongrau BN, GN, RN; Tinongrün GC; Tinonolive 2 G und Tinonschwarz B, BG, 2 G. Diese dienen in der Baumwollfärberei und im Zeugdruck. Indigoide Küpenfarbstoffe sind: Tinonblau 2 B, 2 BD, G, GD, 2 G; Tinonbraun 3 R; Tinonchlor-bordeaux B; -braun G, 2 R; -gelb 3 G; -rosa 2 B, BR; -rot 3 B, G, R; -violett B, R, RN, 2 R; Tinondunkelblau G; Tinongelb CW (nur für Wolle und Seide); Tinongrau B, G; Tinongrün G; Tinonheliotrop B; Tinonindigo R, 2 R; Tinonorange G; Tinonrosa B, G, R; Tinonscharlach G extra, 3 G und Tinonviolett 3 B. Diese dienen in der Regel in der Färberei und Druckerei aller Gespinstfasern.

Die Tinonchlorfarbstoffe haben auf Baumwolle die höchsten Echtheitseigenschaften und sind infolge ihrer Chlorechtheit besonders für den Buntbleich- und Buntwebeartikel geeignet, ferner für den Zeugdruck.

Die D-Marken sind für den Zeugdruck bestimmt. *Ristenpart.*