

**Notizen
von der Pariser Weltausstellung.¹⁾**

Von
G. Lunge.

VI. Verschiedenes.

Unter dieser Überschrift fasse ich einige kürzere Mittheilungen zusammen, welche technisch Neues betreffen, herausgegriffen hier und da aus meinem amtlichen Bericht, ohne inneres Band. Ein zusammenhängenderes Kapitel wird später den Beschluss dieser Notizen machen.

Die Ammoniakindustrie war in Paris, ausser einigen in der Maschinenhalle aufgestellten Apparaten, hauptsächlich durch die Gewinnung von Ammoniak als Nebenproduct bei der Kokerei vertreten; Neues trat aber hierbei nicht zu Tage. In der Ausstellung von Brunner, Mond & Co. zu Northwich gab eine grosse Flasche mit Ammoniumsulfat Zeugniss von dem interessanten und in der Zukunft vielleicht sehr wichtigen Verfahren Mond's zur Vergasung der Kohlen mit so viel Wasserdampf, dass ein grosser Theil des sonst im Koks zurückbleibenden Stickstoffs in Ammoniak übergeht. Dieses Verfahren und sein bisheriger Erfolg sind in einem Vortrage von Mond selbst ausführlich beschrieben worden (J. Soc. Ind. 1889 S. 505²⁾). Berichte von competentester Seite bestätigen mir, dass das Mond'sche Verfahren einen sehr bedeutenden Gewinn an Ammoniak, allerdings mit einem Verluste von etwa einem Viertel des Brennwertes der Kohle, bewirkt, und dass dasselbe durch mehrjährigen Betrieb im grössten Maassstabe über alle anfänglichen Schwierigkeiten hinausgehoben worden ist. Es ist also nur eine Frage des Kostenverhältnisses zwischen dem verlorenen Viertel der Kohle und dem gewonnenen Ammoniak (entsprechend 3,2 Proc. Ammoniumsulfat vom Gewichte der Kohle), und weiterhin eine solche des Kapitalaufwandes für die betreffenden Einrichtungen, ob das Mond'sche Verfahren sich mehr oder weniger in die Praxis einführen wird. Zu übersehen ist nicht, dass die übrigen drei Viertel des Brennwertes der Kohle in Form eines „Halbwassergases“ erscheinen und daher mit geringerem Sauerstoffüberschusse, also vortheilhafter als die Kohle, direct auf dem Roste verbrannt werden können. — Wenn schon die vollständige Lösung der Frage der Ammoniakgewinnung bei der Kokerei der Welt eine für absehbare Zeiten

genügende Menge von Ammoniak gesichert hat, so verscheucht die Mond'sche Erfindung nunmehr ganz und gar alle Furcht, dass auch bei ausserordentlich gesteigertem Bedarfe der Landwirthschaft es je an diesem unentbehrlichen Rohstoffe fehlen könnte, und können wir jetzt ohne alle Besorgniß in eine Zukunft sehen, in welcher die früher aufgespeicherten Lager von Guano, Salpeter u. dergl. mehr der Landwirthschaft nicht mehr zu Gebote stehen werden, obwohl auch diese Zeit fern genug zu liegen scheint; denn jetzt fällt die Ammoniakfrage mit derjenigen von der dereinstigen Erschöpfung der Steinkohlenlager zusammen, welche wir an diesem Orte wahrlich nicht zu erörtern brauchen.

Baryumsuperoxyd und **Wasserstoffsuperoxyd** gewinnen eine immer steigende Bedeutung; die Wollbleicherei bedient sich derselben schon in grossem Maassstabe; die Bleiche der Federn, des Elfenbeins, der wilden Seide kann sie garnicht mehr entbehren, und bei dem sicher bevorstehenden Billigerwerden der Superoxyde wird sich deren Anwendungssphäre noch weit ausdehnen.

In Paris waren diese Producte, besonders das Wasserstoffsuperoxyd, von einer ganzen Anzahl französischer Fabriken ausgestellt und bilden bei einigen derselben die hervorragendste Specialität. Aus den über die Darstellungsmethoden erhältlichen Andeutungen sei Folgendes mitgetheilt. Eine der ersten Fabriken zersetzt das Baryumsuperoxyd mit wässriger Kohlensäure unter L. k und bewirkt auch die Filtration vom Baryumcarbonat unter Druck. Ein anderer Fabrikant verwendet Fluorwasserstoffsäure, von der er behauptet, dass sie das beste Resultat gebe. Er beginnt mit Baryumnitrat, das, um das spätere Aufblähen zu verhindern, erst geschmolzen und dann in flachen Kästen ausgebreitet wird, wo es zuerst in Baryumoxyd und dann in Superoxyd übergeführt wird. Die Salpetersäure geht dabei verloren, während sie sich doch leicht wiedergewinnen liesse. Die Umwandlung des BaO in BaO₂ erfolgt durch atmosphärische Luft, welche von einem Kamin angesaugt und vorher durch Ätzkalk von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit wird; die Umwandlung ist in 5 bis 6 Stunden beendigt. Das Baryumsuperoxyd wird gepulvert, dann „hydratisirt“ und in einem mit äusserer Wasserkühlung versehenen Troge bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur (die aber auch nicht viel darunter gehen soll) mit Flusssäure zersetzt. Das Fluorbaryum wird von Neuem zur Darstellung von Flusssäure verwendet. Das Wasserstoffsuperoxyd wird vornehmlich

¹⁾ Vgl. Z. 1889 S. 569, 601, 631, *663, 795.
²⁾ Z. 1889 S. *513. — Red.

zum Bleichen von Federn (24 Stunden lang in einem ganz schwach ammoniakhaltigen Bade zu wiederholen) und von Tussahseide (welche es garnicht angreift, während Baryum-superoxyd derselben ihren Glanz raubt) verwendet; auch für Wolle, welche dabei nicht wieder vergilbt. — Ein dritter Fabrikant zersetzt das BaO_2 mit Phosphorsäure.

Es sei hier auch der Darstellung von comprimirtem Sauerstoff aus Baryum-dioxyd nach den verbesserten Verfahren der Brin's Oxygen Company Erwähnung gethan. Diese Gesellschaft hatte in Paris ausgestellt; aber Alles, was über diesen interessanten Gegenstand zur Zeit zu sagen ist, findet sich in verschiedenen Mittheilungen schon veröffentlicht, so dass ich hier nichts weiter darüber sagen kann (vergl. besonders Thorne, J. Soc. Ind. 1889 S. 82, auch eb. S. 517). Die Anwendungen von reinem Sauerstoff, welcher durch dieses Verfahren zum ersten Male in genügend billiger Form erhältlich geworden ist, werden erst in einer vermutlich nahen Zukunft zur vollen Entwicklung kommen.

Die Entzinnung von Weissblech hat für die Schweiz Interesse, weil grosse Mengen von Weissblechabfällen bei Herstellung condensirter Milch entstehen. Über das in Uetikon dafür übliche Verfahren vergl. meinen Bericht über die Schweiz. Landesausstellung von 1883, S. 29. Alf. Lambotte in Brüssel stellte Producte seines Verfahrens aus, wobei man das Weissblech mit einem mit Luft gemengten Chlorstrom bei 100° behandelt. Hierdurch kann man auch aus den bleihaltigen Abfällen (alten Weissblechbüchsen) ein reines Eisen darstellen, während diese sonst nur als Schiffssballast verwendet werden konnten. Herr Scheurer-Kestner theilte der Jury mit, dass man in Thann das Weissblech mit 18 bis 20grädiger Natronlauge benetzt, einige Stunden lang die Luft darauf wirken lässt, wobei die Temperatur bis 100° steigt, indem sich das Zinn oxydirt, und diese Behandlung mit Natron und Luft abwechselnd fortdauern lässt, bis das Weissblech entzinnnt ist, was ganz vollständig geschieht. Die entstehende Lösung von zinnsaurem Natron enthält etwa 40 Proc. Zinn.

Benzole aus Kokereigasen. Der Umstand, dass der Steinkohlentheer bis vor kurzem nur als Nebenproduct der Gasbereitung auftrat, hat mehrfach zu ausserordentlich grossen Preisschwankungen Veranlassung gegeben, welche für die ganze grossartige, auf diesem Materiale sich aufbauende Industrie äusserst störend gewesen sind. Wenn

Mehrbedarf an Theer oder auch nur an einem von dessen Bestandtheilen auftrat, vermochte das Angebot nicht mit der Nachfrage Schritt zu halten, und umgekehrt gab es wieder Zeiten, wo man im Überfluss jener Producte erstickte — beides, weil die Gasfabrikation sich unmöglich nach diesen Factoren richten, und vielmehr immer eine gleichbleibende Menge Theer erzeugen musste. Diese Verhältnisse haben sich nun in den letzten Jahren ungemein geändert; der Industrie sind neue Quellen von Theer, und zwar von der für die Farbenfabrikation erforderlichen Beschaffenheit, von einer ganzen Reihe von Seiten eröffnet worden, und zwar von solcher Ausdehnung, dass bisher nur die wenigsten derselben ausgenutzt werden können, weil das Kapital für Errichtung der betreffenden Anlagen sich zur Zeit noch gar nicht genügend verzinsen würde. In erster Linie gilt dies von der Gewinnung von Theer (gleichzeitig mit Ammoniak) bei der Koksfabrikation; aber noch weit grössere Mengen eines seiner werthvollsten Bestandtheile, des Benzols, sind in dem Leuchtgase selbst enthalten und können aus diesem gewonnen werden, wenn man die dadurch allerdings ungemein beeinträchtigte Leuchtkraft desselben auf anderem Wege ersetzen will. So könnte man ja z. B. das des Benzols beraubte Leuchtgas zum Betriebe von Gaskraftmaschinen für elektrische Beleuchtung benutzen; vorläufig ist es aber noch gar nicht nötig, solche Pläne zu fassen, da man auch sonst Benzol in genügender Menge bekommt. Alle diese Verhältnisse sind ausführlich in meinem 1888 erschienenen Werke über Steinkohlentheer und Ammoniak erörtert, und brauche ich daher jetzt nur anzuführen, dass von allen neuen Benzolquellen sicher die allerrationellste die Gewinnung von Benzol aus dem nach Condensation des Theers und Ammoniaks übrigbleibenden Gase der Kokereien ist; denn da dieses Gas doch zur Beleuchtung zu arm ist und ausschliesslich zur Heizung von Koksöfen, Dampfkesseln u. s. w. benutzt wird, so entzieht man ihm durch Extraction des Benzols keinen merklichen Bruchtheil seines Werthes, im schroffen Gegensatze zu dem Falle des Leuchtgases, welches dadurch seinen Werth als Leuchtkörper fast ganz verliert. Der geniale Bahnbrecher auf dem Gebiete der rationellen Kokerei, Carvès, hat auch hier das Verdienst der Initiative. Sein Verfahren, die Extraction des Benzols aus den Kokereigasen durch schweres (etwa bei 200° siedendes) Steinkohlentheeröl und Wiedergewinnung des letzteren durch Ab-

destilliren des Benzols, ist schon in meinem citirten Werke S. 32 beschrieben; dasselbe wird in Frankreich im Grossen ausgeführt, und sind die betreffenden Producte in dem Glaskasten des Hauses Dufrand, Huguenin & Cie. (s. u.) zu sehen.

Das Ultramarin ist bekanntlich ganz und gar eine Errungenschaft der neueren Chemie, welche gelehrt hat, den natürlichen Lapis lazuli so weit und so billig nachzuahmen, dass dieser früher mit Gold aufgewogene Farbstoff schon längst zu den billigsten Materialien des Decorationsmalers, Zeugdruckers u. s. w. gehört und in der Appretur der Stoffe, der Papierfabrikation, sogar der Zuckerraffinerie und analogen Fällen zur Erzielung eines schön weissen Tones unentbehrlich geworden ist. Über die Ehre der ersten Entdeckung, wie man das Ultramarin auf künstlichem Wege darstellen könne, ist ein heftiger Prioritätsstreit entbrannt. Die Franzosen haben die Priorität stets einstimmig für ihren Landsmann J. B. Guimet aus Lyon beansprucht, dessen Verfahren allerdings nie bekannt gegeben worden ist, der aber die erste Fabrik dafür angelegt hat, während man in Deutschland diese Ehre meist für Prof. Christ. Gmelin in Tübingen beanspruchte, der um die gleiche Zeit ein Verfahren zur Ultramarinfabrikation entdeckte und ohne jeden Anspruch auf Entschädigung veröffentlichte, und zwar dasjenige Verfahren, nach welchem noch viele Jahre später sämmtliche neu errichtete Fabriken gearbeitet haben.

Was den eigentlichen Prioritätsstreit betrifft, so ist dieser wohl durch die mit Abdruck von vielen Documenten und zum Theil photographischen Nachbildungen von solchen versehene Schrift von Loir: *Notes historiques sur la découverte de l'outremer artificiel* (Lyon 1879) endgültig dahin entschieden worden, dass Guimet schon im Juli 1826 das künstliche Ultramarin entdeckt und seit 1827 dasselbe in kleinem Maassstabe den Künstlern geliefert hat (seine eigentliche noch jetzt bestehende Fabrik zu Fleurieux-sur-Saone wurde erst 1831 angelegt), während Gmelin erst 1827 die Möglichkeit der Darstellung des Ultramarins aussprach, darüber arbeitete und erst 1828 solches wirklich (als Laboratoriumsproduct) darstellte. So gewiss und selbst von den Franzosen unbestritten es ist, dass Gmelin diese Entdeckungen ganz unabhängig für sich gemacht hat, so unbegründet ist doch die bis auf die neueste Zeit von manchen deutschen Chemikern ausgesprochene Beschuldigung, dass die Franzosen

nur durch eine von Gmelin in einer Gesellschaft von Chemikern (auch von Gay-Lussac) zu Paris gegebene Andeutung auf die Idee der Fabrikation des Ultramarins gekommen seien, und dass Guimet erst in Folge davon seine Erfindung gemacht habe. Gmelin selbst sagt ausdrücklich, dass er jene von ihm in der Gesellschaft zu Paris gemachten Andeutungen nur erwähne, um den Verdacht abzuwenden, dass er seine Versuche erst angefangen habe, nachdem er den günstigen Ausfall einer anderweitigen Arbeit darüber vernommen habe. Wenn Loir, welcher Gmelin's bescheidene Erklärung in wörtlicher Übersetzung abdruckt, sie so einführt: „une lettre de Gmelin qui réclame en termes des plus teutoniques la priorité de cette découverte, accusant Gay-Lussac d'avoir abusé de sa confiance“, so ist das eine gehässige, durch den darauf folgenden Text sich selbst widerlegende Entstellung; aber Spätere haben allerdings die von Gmelin nicht ausgesprochene, grundlose Beschuldigung wirklich gemacht. Andererseits sind die von Guimet z. B. in der „Notice“ für die Jury von 1878 gegebenen Notizen auch vordatirt, denn dort heisst es, dass er Ultramarin seit 1826 fabricirt habe, was ganz unrichtig ist.

Jedenfalls hat die Ultramarinfabrikation in Deutschland, wo ebenfalls 1831 die erste Fabrik entstand, weit grösseren Umfang als in Frankreich gewonnen, während in anderen Ländern diese Industrie nicht aufkommen konnte, nicht einmal in irgend erheblichem Maasse in England, aus welchem Lande doch alle Rohmaterialien stammen. Seit einer Reihe von Jahren ist in diesem Artikel eine solche Überproduction und Preisschleuderei eingetreten, dass kaum die ältesten und bestgeleiteten Fabriken noch mit einigem Vortheile arbeiten können. In Frankreich sind vermöge eines hohen Schutzzolles die Bedingungen für inländischen Verbrauch anscheinend günstiger, aber der Export ist doch ganz unbedeutend gegenüber dem der deutschen Fabriken, welche die feinsten wie die billigsten Sorten nach Bedarf liefern. Dass sie auch die billigen, selbstredend mit Gyps u. dgl. massenhaft versetzten Sorten verkaufen, kann man ihnen nicht zum Vorwurf machen; die Besteller wollen dies eben, genau wie beim Bleiweiss, den Anilinfarben u. dgl., wo die allersoldesten Fabriken ausser reiner Waare auch solche führen, welche der Bestellung entsprechend mit werthlosen Zusätzen verdünnt ist, während sie lieber nur das reine Product zu entsprechendem Preise verkaufen würden.

In Bezug auf die Fabrikation des Ultra-

marins scheint sich in den letzten Jahren nichts wesentliches geändert zu haben; ausser dem blauen werden auch grünes, lila und rosa Ultramarin in den Handel gebracht, nach den schon bekannten Methoden dargestellt, das rosa theils mit Salpetersäure, theils mit Salzsäure und Luft.

Ausser den französischen Ultramarinfabriken war in Paris noch eine russische, von Deschamps frères in Moskau, vertreten, welche aber nur eine Filiale von deren französischen Fabrik zu Vieux-Jean-d'Heurs (Moselle) ist.

Mehrere französische Fabriken (z. B. Deschamps frères, Lefranc & Cie.) stellen das Pompejanisch-Blau oder auch Ägyptisch-Blau aus, eine höchst interessante Farbe, welche in Alexandrien entdeckt und zu Puteoli (Puzzuoli) im Alterthum fabriirt wurde, und welche gegen Lust, Licht und Säuren vollständig unverändert ist, so dass sie in den altrömischen Wandgemälden sich bis auf den heutigen Tag vollkommen erhalten hat. Es ist das Verdienst von Fouqué (C. r. 108 S. 325), diese Farbe, ein Kalk-Kupfersilicat mit 63,7 Proc. SiO_2 , 14,3 Proc. CaO , 21,3 Proc. CuO , wieder an's Licht gezogen und auch ihre Darstellung wieder aufgefunden zu haben. Sie wird trotz der kurzen Zeit, seitdem sie bekannt ist, schon in grösserem Maassstabe fabriirt, vermutlich nach eigenen, noch nicht veröffentlichten Methoden, und soll nach den Angaben der Aussteller schon vielfach, sogar zur Papierfabrikation verwendet werden. Die nicht französischen Fabrikanten dürften dieser schönen und echten Farbe wohl Beachtung schenken.

[Fortsetzung folgt.]

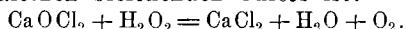
Über die Werthbestimmung des Chlorkalks, Braunsteins und Chamäleons auf gasvolumetrischem Wege (mittels des Nitrometers).

Von

G. Lunge.

Schon vor einigen Jahren (Ber. deutsch. G. 19, 868) hatte ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Werthbestimmung des Chlorkalks (wie auch die des Braunsteins, des Chamäleons, des Wasserstoffsuperoxyds, Bleisuperoxyds, Ferricyankaliums u. s. w.) auf gasvolumetrischem Wege eine äusserst einfache und leichte sei. Eine Chlorkalklösung gibt beim Schütteln mit Wasserstoff-

superoxyd eine Menge von Sauerstoff ab, welche genau gleich dem Volum des in ihr enthaltenen bleichenden Chlors ist:



Der grosse Vortheil dieser Methode ist der, dass es ganz unnöthig ist, den genauen Gehalt des verwendeten Wasserstoffsuperoxyds zu kennen; nur muss man sicher sein, nicht zu wenig davon zu verwenden, was durch einen, nur eine Minute beanspruchenden Vorversuch festzustellen ist. Die verschiedenen Unbequemlichkeiten gasvolumetrischer Methoden insgemein sind durch die Construction des Nitrometers mit Anhängefläschchen, durch die von mir schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführte Berechnung von Tabellen zur Reduction der Gasvolumina auf Normalzustand und schliesslich durch das selbst die Beobachtung des Thermometers und Barometers ersparende „Multiplications-Reductions-Instrument“ wohl in vollkommen ausreichender Weise gehoben worden.

Auf dem von mir vorgeschlagenen Wege kann man eine Analyse von Chlorkalk, Braunstein u. dgl. in wenigen Minuten, ohne Anwendung irgend einer titrirten Massflüssigkeit ausführen, und zwar mit vollkommen ausreichender Genauigkeit, wie ich nicht nur seiner Zeit durch Beleganalysen nachgewiesen, sondern auch seither in den vielfachen Übungen meiner Schüler immer und immer wieder erprobt habe. Wenn trotzdem diese Methoden, wie mir scheint, sich noch nicht weitere Verbreitung in technischen Kreisen erworben haben, so liegt dies wohl grossentheils daran, dass gerade durch mein „Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation“ andere Methoden gewissermassen festgelegt worden sind. Diese, nämlich die Penot'sche für Chlorkalk, die Eisenvitriolmethode für Braunstein, werden ja jetzt regelmässig angewendet, wo es die Feststellung der Prozentigkeit für Handelszwecke gilt, und müssen von den betreffenden Analytikern unter allen Umständen gekannt und geübt werden; es liegt also sehr nahe, dass sie auch für den inneren Gebrauch in den Fabriken angewendet werden, und dass man die gasvolumetrischen Methoden aus diesem Grunde bei Seite lässt. Es kommt mir auch gar nicht bei, an jenen in dem „Taschenbuche“ angenommenen Methoden rütteln zu wollen, welche ich noch heut für die besten und massgebendsten halte, und welche nicht, wie die gasvolumetrischen, an den Gebrauch bestimmter Instrumente gebunden sind.

Wenn ich trotzdem auf diesen Gegenstand zurückkomme, so geschieht es, weil in der That die von mir angegebenen gas-