

können, die Generalunkosten für die Tonne Abfälle zu hoch sind; zudem sind sie auf das elektrolytische Verfahren angewiesen, bei dem die kleine Anlage mit hohen Stromkosten zu rechnen hat. Ist ein großer Teil dieser Fabriken bisher schon, nachdem viel Geld verloren, eingegangen, so wird der Konkurrenzkampf für sie jetzt noch sehr viel aussichtsloser, nachdem sie mit dem Chlorverfahren zu konkurrieren haben.

Von den in Deutschland verarbeiteten 75 000 t Abfälle werden jährlich etwa 1500 t Zinn oder Zinnpräparate gewonnen, das sind etwa 10% des gesamten Konsums Deutschlands an Zinn. Im übrigen Europa dürften etwas über 25 000 t Weißblechabfälle entzinn werden und in den Vereinigten Staaten etwa 60 000 t, im ganzen also rund 160 000 t mit 3000—3500 t Zinn, 3,5% der Gesamtmenge des jährlich gewonnenen Zinns. Gelingt es erst, die gebrauchten Büchsen in ausgedehnterem Maße der Entzinnung zuzuführen, so dürfte die Gewinnung an Zinn sich noch sehr steigern.

Wenn Sie nun berücksichtigen, daß die Menge entzinnten Eisens etwa die gleiche ist, wie die der Weißblechabfälle, also 75 000 t hier am Niederrhein, und daß die Einfuhr von Schrott über unsere westlichen Grenzen aus Holland, Frankreich und Belgien in den letzten 4—5 Jahren zwischen 50 und 100 000 t geschwankt hat, so mögen Sie erkennen, daß die Einfuhr doppelt so groß hätte sein müssen, wenn die Entzinnungsindustrie Ihnen nicht diese Mengen geliefert und nicht mit den oben erwähnten Mengen den Martinwerken geholfen hätte.

Wenn Sie ferner nun berücksichtigen, daß die Verarbeitung der alten Büchsen eben erst begonnen hat, und daß wohl anzunehmen sein dürfte, daß, wenn die technischen Schwierigkeiten erst vollständig überwunden sein werden, und wenn es gelungen sein wird, das Sammeln bei den Müllverbrennungsanstalten und den Abladeplätzen oder gar in den Haushaltungen zu organisieren, — etwa ähnlich dem in Neu-York eingeführten System der Dreiteilung des Mülls in Küchenabfälle, in Aschen und gewerbliche Abfälle —, auch aus diesen alten Konservenbüchsen eine ähnliche Menge wie aus den Weißblechabschnitten herauskommen dürfte, so ersehen Sie, daß es allein hier für den Niederrhein sich um Zahlen handelt, die vermutlich größer sein dürften, als die meisten von Ihnen dies vermutet haben.

Wenn nun erst die Schwierigkeiten der Vorbereitung der alten Weißblechgegenstände und Konservendosen überwunden sein sollten, so ist auch anzunehmen, daß weitere Eisenabfälle, die heute noch gar nicht in den Kreis der Verhüttung eingeführt sind, dieser wieder zugeführt werden, z. B. die verzinkten und emaillierten Gegenstände.

Je schwieriger die Beschaffung der Eisenerze wird, eine um so größere Rolle spielt natürlich der Schrott für die Eisen- und Stahlfabrikation, und wenn auch die gewaltigen Zahlen, mit denen Sie in Ihren Hochöfen und Stahlwerken zu rechnen pflegen, die Zahlen dieser Entzinnungsindustrie und der Industrien, die sich daran angliedern mögen, außergewöhnlich klein erscheinen lassen, so mögen Sie dennoch auch dieser Industrie Ihr Wohlwollen wie bisher erhalten, nach der alten Bauernregel: Kleinvieh macht auch Mist.

## Über die Gefahr der Knallsilberbildung.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Von A. SIEVERTS.

(Eingeg. d. 4/12. 1908.)

Daß bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Silberoxyd ein höchst explosiver Körper, das Knallsilber, entsteht, ist von Bertholett im Jahre 1788 entdeckt und seitdem wiederholt bestätigt worden. Die Bedingungen aber, unter denen es entsteht, sind bis jetzt nicht genau bekannt. Es muß daher beim Arbeiten mit Silberoxyd und Ammoniak oder mit ammoniakalischer Silberlösung immer mit der möglichen Bildung von Knallsilber gerechnet werden. Der Gedanke an diese Gefahr ist vielleicht nicht so sehr als etwas Selbstverständliches in das Bewußtsein jedes Chemikers übergegangen, wie es bei so häufig verwendeten Substanzen wünschenswert und notwendig wäre. Zum Teil kommt das wohl daher, daß schon im Kolleg über anorganische Chemie ein Hinweis auf das Knallsilber zu den Seltenheiten gehört, noch seltener wird es im Experiment vorgeführt, während z. B. der Jodstickstoff im Kolleg regelmäßig ausführlich besprochen, dargestellt und zur Explosion gebracht wird. Und doch sind die Bedingungen für die Entstehung des Knallsilbers im Laboratorium mindestens ebenso häufig gegeben wie für die Bildung des Jodstickstoffs, und die Gefährlichkeit der Silberverbindung ist sicher noch größer als die der Jodverbindung. Auch in den Lehrbüchern finden sich meist unzureichende Angaben, in einigen wird das Knallsilber gar nicht erwähnt. Ich greife ein paar Zitate aus den bekanntesten und meist gebrauchten Büchern heraus: Krafft, Anorganische Chemie (5. Aufl., 1904) S. 380: „Silberoxyd ist in Ammoniak leicht löslich, indem sich eine höchst explosive schwarze Verbindung, das beim Verdunsten in schwarzen Krystallen anschließende Knallsilber,  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ , bildet.“ — v. Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie (11. Aufl., 1906) S. 409: „Löst man frisch gefälltes Silberoxyd in Ammoniakwasser und läßt die Lösung dann verdunsten, so scheiden sich schwarze Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$  aus, die getrocknet, bei der leitesten Berührung explodieren (Knallsilber).“ — Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie (4. Aufl., 1906) S. 693: „Wenn man Silberoxyd mit konz. kaustischem Ammoniak digeriert, so wandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch bloße Reibung, durch Stoß u. dgl., in trockenem Zustande schon durch bloße Berührung mit einer Federfahne explodiert, dabei die Gefäße, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muß deshalb bei seiner Bereitung mit großer Vorsicht verfahren“ usw. — Schmidt: Ausführl. Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie I (5. Aufl., 1907), S. 1112: „In konz. wässriger Ammoniakflüssigkeit ist das Silberoxyd löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung, sowie auf Zusatz von Alkohol scheiden sich schwarze Krystalle von  $\text{Ag}_3\text{N}$ , sog. Silberoxyd-Ammoniak oder Bertholleth'schem Knallsilber,

aus, die im trockenen Zustande, häufig schon beim Berühren explodieren.“ Und endlich: Arnولد, Repetitorium der Chemie (12. Aufl., 1906): „Silberamid:  $2\text{NH}_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ . Knallsilber, das entsteht, wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit konz. Ammoniaklösung übergießt, explodiert trocken bei der leisesten Berührung.“

Holleman<sup>1)</sup> sagt in seinem sehr verbreiteten Lehrbuch nur, daß Silberoxyd in Ammoniak leicht löslich sei, indem es ein komplexes Ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  bilde. Auch in den Grundlinien der anorganischen Chemie von Ostwald (2. Aufl., 1904) wird das Knallsilber nicht erwähnt, obwohl dem komplexen Ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  und seinen Salzen eine ziemlich ausführliche Besprechung zuteil wird.

Zweifellos falsch ist die Angabe, daß das Knallsilber nur in trockenem Zustande explodiere. Auch feucht, ja selbst in der ammoniakalischen Flüssigkeit wird das Knallsilber durch Reibung und durch die geringsten Erschütterungen zur Explosion gebracht. Sogar auffallende Wassertropfen lösen bei dem feuchten Produkte die Explosion aus (Raschig). Die Angabe, daß für die Bildung des Knallsilbers konzentriertes Ammoniak notwendig sei, stammt aus einer Abhandlung von Raschig<sup>2)</sup>, der letzten Experimentalarbeit, die sich mit dem gefährlichen Körper beschäftigt. — Es heißt darin (S. 95): „Bertholdt hat sein Knallsilber aus frisch gefälltem Silberoxyd hergestellt, indem er dieses, mit kauitischem Ammoniak übergossen längere Zeit stehen ließ. Diese Vorschrift ist nicht recht verständlich, weil Silberoxyd von Ammoniak mit Leichtigkeit gelöst wird. Wahrscheinlich hat Bertholdt eine zur Lösung unzureichende Menge Ammoniak genommen. Da es aber dann leicht möglich ist, daß das Präparat Silberoxyd beigemengt enthält, so wurden in vorliegender Arbeit nur Lösungen von Silberoxyd in Ammoniak verwandt. Man erhält aus ihnen Knallsilber auf dreierlei Art:

1. durch Stehenlassen an der Luft,
2. durch Erwärmung auf dem Wasserbade,
3. durch Fällen mit Alkohol.

Für alle drei Verfahren ist es durchaus notwendig, daß man möglichst konz. Lösungen anwendet, verd. Lösungen liefern einen nicht explosiven Absatz, der Silber und Silberoxyd enthält, aber keinen Stickstoff.“ Raschig benutzt dann 25%iges Ammoniak. Es soll nicht bezweifelt werden, daß für die präparative Darstellung des Knallsilbers Raschigs Vorschrift die besten Bedingungen gibt, man darf nur nicht den naheliegenden Schluß ziehen, daß bei Verwendung von verdünntem Ammoniak die Bildung von Knallsilber ausgeschlossen sei. Auch Ammoniak von weit geringerer Konzentration, als das von Raschig verwandte, kann zur Entstehung von Knallsilber führen, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht, der die Veranlassung zu diesen Zeilen gegeben hat:

10 g Silbernitrat wurden mit Kalilauge gefällt und bis zum Verschwinden der Nitratreaktion (Diphenylamin) ausgewaschen. Das noch feuchte Oxyd wurde mit 45 ccm wässerigen Ammoniaks (mit

6,7%  $\text{NH}_3$ ) übergossen und unter Umschwenken auf dem Wasserbad ganz mäßig erwärmt (höchstens 40°). Nach etwa 10 Min. hatte sich der größte Teil des Oxyds gelöst, der ungelöste Rest sah tief-schwarz aus und sank leicht in der Flüssigkeit zu Boden. Auf der Oberfläche hatte sich eine weiße Haut gebildet. Bei dem Versuch, durch Umrühren mit einem Glasstab den Rest in Lösung zu bringen, trat eine sehr heftige Explosion ein, das Gefäß und zwei daneben stehende Glaskolben wurden zer-schmettert und die Scherben bis an die Decke und in die äußersten Ecken des Zimmers geschleudert. Der Experimentator wurde durch Glassplitter und die ammoniakalische Flüssigkeit erheblich verletzt.

Daß gefälltes Silberoxyd von Ammoniak nicht vollständig gelöst wird, ist häufiger beobachtet, aber auch bestritten worden. Gay-Lussac<sup>3)</sup> gab an, daß der ungelöste Rest die Eigenschaften des Knallsilbers habe, Raschig (l. c.) vermutet, daß die stets bleibende Trübung auf kleine Teilchen reduzierten Silbers zurückzuführen sei. Auch wir hatten bei früheren Darstellungen niemals ganz klare Lösungen erhalten. Die Bildung der weißen Haut auf der Oberfläche wird auch von Faraday<sup>4)</sup> erwähnt, sie soll aber keine explosiven Eigenschaften haben. In dem beschriebenen Versuche war die Menge des Ammoniaks wahrscheinlich nicht ganz ausreichend, um das Silberoxyd vollständig zu lösen. Für verdünntere Lösungen (bis 2,5%  $\text{NH}_3$ ) haben Whitney und Melcher<sup>4)</sup> gefunden, daß in einer bei 25° mit Silberoxyd gesättigten Ammoniaklösung das Verhältnis  $\text{Ag} : \text{NH}_3$  fast konstant = 3,31 ist. Euler<sup>5)</sup> fand unter ähnlichen Bedingungen für ein 3,4%iges Ammoniak das Verhältnis 1 : 3,1. In unserem Versuche wurden für 1 Atom Silber fast genau 3 Mol. Ammoniak angewandt<sup>6)</sup>. Über die Löslichkeit bei Temperaturen über 25° ist nur bekannt, daß die Löslichkeit des Silberoxyds mit der Temperatur zunimmt. Es sei noch erwähnt, daß auch die in der üblichen Weise hergestellten ammoniakalischen Silberlösungen (Behandeln von Silbernitratlösungen mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des gebildeten Niederschlags) beim Erwärmen zu heftigen Explosionen Veranlassung geben können. Mir ist vor Kurzem ein Fall bekannt geworden, wo durch ein Versehen eine solche Lösung auf einen erhitzen Asbesteller gesetzt worden war. Die Explosion erfolgte lange vor dem Eintrocknen mit großer Hefigkeit unter Zertrümmerung des Gefäßes.<sup>7)</sup>

Wir wissen bis jetzt über die Bildung des Knallsilbers so wenig Zuverlässiges, daß wir sie

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie. 6. Aufl., 3, 956 (1875).

<sup>4)</sup> J. Am. Chem. Soc. 25, 69 (1903).

<sup>5)</sup> Euler, Berl. Berichte 36, 1855 (1903).

<sup>6)</sup> Whitney und Melcher, sowie auch Euler, haben wässriges Ammoniak (bis zu einer Konzentration von 3,4%  $\text{NH}_3$ ) mit überschüssigem Silberoxyd stundenlang in geschlossenen Gefäßen im Thermostaten geschüttelt, bis die Sättigung erreicht war. Ich kann auch dieses Verfahren nicht für ungefährlich halten.

<sup>7)</sup> Es ist deshalb bedenklich, wenn das Eindampfen solcher Lösungen in Ostwalds Grundlinien der anorg. Chemie (2. Auflage 1904), S. 706, nur als Darstellungsmethode des Nitrats  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \text{NO}_3$  und verwandter Salze erwähnt wird.

<sup>1)</sup> Lehrbuch der anorganischen Chemie, 6. Aufl., S. 322 (1908).

<sup>2)</sup> Liebig Ann. 233, 93 (1886).

überall als möglich annehmen müssen, wo Silberoxyd und Ammoniak zusammenkommen. Auch aus ammoniakalischen Silberlösungen bildet sich unter verschiedenen Umständen Knallsilber. Es ist deshalb beim Arbeiten mit diesen Substanzen die größte Vorsicht geboten.

Ich bin mir bewußt, in den vorstehenden Zeilen nichts eigentlich Neues gesagt zu haben, aber bei dem vorliegenden Gegenstand hielt ich es für erlaubt, ja sogar für meine Pflicht, das schon Bekannte zusammenzustellen und mit der eigenen Erfahrung zu vergleichen<sup>8).</sup>

## Studien über eine billige Darstellung von Hypochloriten der Alkalien durch Elektrolyse und das elektrolytische Bleichverfahren.

Von FRANCIS J. G. BELTZER.

(Revue générale de Chimie pure et appliquée 1908, 220 ff.).

(Eingeg. d. 7.11. 1908.)

Die billige Herstellung von Lösungen der Alkali-hypochlorite, hauptsächlich die der Lösungen von Natriumhypochlorit (Eau de Javelle) mit Hilfe der Elektrolyse hat in den letzten Jahren in beträchtlicher Weise Fortschritte gemacht. Mehr und mehr haben sich die elektrolytischen Verfahren eingebürgert, und die Industriezweige, welche davon Gebrauch machen, vermehren sich fortwährend. Namentlich aber haben die Wäschereien und Bleichereien, die naturgemäß die größten Quantitäten von Hypochlorit verbrauchen, die großen Vorteile erkannt, die sich ihnen durch selbständige und unabhängige Gewinnung der Bleichlösungen auf elektrolytischem Wege darbieten. Sie sichern sich auf diese Weise ohne Frage außer der rationellen Chlorproduktion für ihren unmittelbaren Bedarf ein schnelleres, sichereres und regelmäßigeres Arbeiten.

Zur Erzeugung der elektrischen Energie verwendet man bekanntlich Dampfkraft, Gasmotoren oder Wasserkraft. Im letzten Falle sind die Kosten naturgemäß am geringsten.

Die Herstellung von Eau de Javelle lässt sich mit Salzlösungen verschiedener Konzentration von 4—6° Bé. an, spez. Gew. 1,029—1,045, bis zu 14 bis 16° Bé. mit 1,1074 bis 1,1277 spez. Gew. durchführen. Empfehlenswert ist es, diese zuletzt an-

<sup>8)</sup> Erst nachträglich werde ich durch die eben erschienenen Lieferungen des Gmelin-Kraut-schen Handbuchs (7. Aufl., Artikel „Silber“) auf eine Notiz von A. Stock aufmerksam. In einer längeren Abhandlung über Schwefelphosphorverbindungen (Berl. Berichte 39, 1967 [1906]) findet sich (S. 2002) in einer Anmerkung der Satz: „In schwachem Ammoniak ist das Silberoxyd nur langsam löslich; der Versuch, die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu beschleunigen, hatte heftige Explosionen zur Folge.“ Auch hier also war das Silberoxyd durch Berührung mit verdünntem Ammoniak in Knallsilber übergegangen.

geförderten Lösungen mit stärkerer Konzentration zu elektrolysierten, der Verbrauch an elektrischer Energie ist dann geringer. Der Widerstand in Ohm einer konz. Salzlösung ist kleiner.

Bei 18° besitzt eine Lösung von Kochsalz vom spez. Gew. 1,0345 = 5° Bé. eine Stärke von 5% NaCl, oder 50 g im Liter. Der Widerstand in Ohm bei 18° einer Lösung dieser Stärke von 1 cdm Raumfülle beträgt 1,5022. Der Widerstand einer Lösung von gleichem Rauminhalt von der Dichte 1,1087 = 14° Bé. mit einem Gehalt an 15% Chlornatrium oder 150 g im Liter beträgt bei 18° nur 0,6146. Daraus ist ersichtlich, daß der Widerstand im zweiten Falle um mehr als die Hälfte vermindert ist, die verbrauchte Energie ist geringer. Es ist daher erforderlich, die zu elektrolyzierenden Lösungen auf den entsprechenden Konzentrationsgrad einzustellen.

Im Interesse der Rentabilität kann man das Meerwasser der Elektrolyse unterwerfen.

Das Wasser des Mittelländischen Meeres beispielsweise besitzt das spez. Gew. 1,029 = 4° Bé. und enthält etwa 4% mineralische Bestandteile, (40 g pro Liter) zum größten Teile aus Kochsalz bestehend. Um den Widerstand des Stromes in diesem Wasser zu verringern und an Energie zu sparen, genügt es, es bis auf die angegebene Konzentration von etwa 15° Bé. einzudampfen. Wenn die Dampfkessel, welche als Kraftquelle dienen, so eingerichtet sind, daß sie mit Meerwasser gespeist werden können, so erzielt man auf diesem Wege eine doppelte Wirkung, einmal die Konzentration des Salzwassers und gleichzeitig die Erzeugung des notwendigen Dampfes.

Jedenfalls bedeuten die Benutzung von Wasserkraft zum Hervorbringen der elektrischen Energie und die direkte Entnahme der Salzlösung aus dem Meere die billigsten Hilfsmittel, deren man sich zur rentablen Gewinnung von Natriumhypochlorit bedienen kann.

Berechnung der notwendigen Elektrizitätsmenge, welche zur Entwicklung von 1 kg Chlorgas in einem Salzwasserelektrolyten erforderlich ist. (Lösung von Chlornatrium.)

Der Verfasser verbreitet sich zunächst über die bekannte Berechnungsweise der Grammäquivalente von Chlor und Natrium bei der Zersetzung des Elektrolyten unter Zugrundeliegung der entsprechenden Stromeinheiten von 1 Coulomb und einer Ampère-stunde = 3600 Coulomb, ferner über das Verhältnis von Wärme und elektrischer Energie im Hinblick auf die Entstehung und Zersetzung des Elektrolyten.

Bezeichnet man mit E die elektrische Spannung oder die notwendige elektromotorische Kraft zur Zersetzung eines gegebenen Elektrolyten und mit Q die Elektrizitätsmenge, welche diesen Elektrolyten durchströmt, so ergibt sich die elektrochemische Arbeit der Zersetzung zu E.Q.

Wenn E die elektromotorische Kraft in Volt berechnet ausdrückt und Q die Elektrizitätsmenge in Ampère darstellt, dann ist die Arbeit T = E × Q in Watt angegeben. Um diese Arbeit in Gestalt von mechanischen Einheiten auszudrücken, hat man bekanntlich das Produkt QE durch die Einheit der