

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 47.

22. November 1912.

Zu August Horstmanns 70. Geburtstage

am 20. November 1912.

Oft hat die angewandte Chemie fruchtbringende Anregung von Forschungszweigen empfangen, die als Gebiete vorwiegend theoretischen Charakters zunächst den Praktikern recht fernliegend erschienen. So ist die Thermodynamik, die zwar ursprünglich zum großen Teil an Fragen der Praxis, speziell der technischen Thermochemie, anknüpfte, lange Zeit hindurch vom Chemiker fast ausschließlich als eine zwar hochinteressante, aber doch von praktischer Verwertbarkeit recht weit entfernte Wissenschaft angesehen worden. Die letzten Dekennien brachten jedoch einen völligen Umschwung der Anschauungen: thermodynamische Erwägungen haben auf dem Gebiet der technischen Prozesse, insonderheit der Gasreaktionen und der elektrochemischen Vorgänge, die wertvollsten Anregungen gegeben und versprechen ganz besonders in der Photochemie noch glänzende Erfolge.

Das Verdienst, als erster die enorme Fruchtbarkeit der Anwendung thermodynamischer Betrachtungen auf chemische Vorgänge durch wissenschaftliche Untersuchungen dargetan zu haben, gebührt A u g u s t H o r s t m a n n . Im Anschluß an seine Arbeiten hat er auch als erster durch Wort und Schrift auf breiter Basis chemische Thermodynamik gelehrt und mit kritischer Sorgfalt das vorhandene Material gesichtet; so hat er z. B. mit großer Klarheit die Bedingtheit der Gültigkeit von Berthelots Prinzip erörtert. Von seinen weiteren Verdiensten um die chemische Forschung sei erwähnt, daß wir ihm die erste Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation fester, gasförmige Produkte liefernder Stoffe verdanken. H o r s t m a n n s wissenschaftliche Abhandlungen sind in Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaften (Bd. 137) gesammelt; sein Lehrsystem der theoretischen Chemie ist in einem vortrefflichen Werk, das 1885 als selbständiger Band von G r a h a m - O t t o s Lehrbuch erschien, niedergelegt; es enthält unter anderem eine gründliche Darstellung der chemischen Thermodynamik, klare, in der Folgezeit kaum modifizierte Auffassungen über die Katalyse und vieles andere Wertvolle und Interessante.

Gewiß werden die theoretischen Chemiker A u g u s t H o r s t m a n n zu den ihrigen, und zwar zu den verdienstvollsten Förderern ihres Faches rechnen; aber auch die Vertreter der angewandten Chemie sind sich durchaus bewußt, welche segensreiche Anregungen durch H o r s t m a n n s Arbeiten der chemischen Praxis zuteil geworden sind; von diesen Empfindungen getragen, spricht der Verein deutscher Chemiker dem Jubilar zu seinem 70. Geburtstag in dankbarer Verehrung die aufrichtigsten Glückwünsche aus. *Karl Schaum.*

Neuere Verfahren zur Wasserstoffgewinnung¹⁾.

Von Dr. Ing. A. Sander, Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 6.8. 1912.)

M. H.! Die starke Zunahme des Wasserstoffverbrauchs nicht nur für die Zwecke der Luftschiffahrt, sondern auch für die verschiedensten Zweige der Industrie (Metalltechnik, Glühlampenfabrikation, Herstellung von Quarzglas und künstlichen Edelsteinen, Reduktionen und Hydrierungen, Synthese von Ammoniak und Wasserstoffperoxyd

u. a.) erforderte die Schaffung neuer Methoden, die gestatten, dieses Gas in größter Reinheit und in größter Menge einfach und billig herzustellen. Inwieweit diese Bestrebungen bis zum Jahre 1910 von Erfolg begleitet waren, darüber hat uns Geh. Rat Graebe vor zwei Jahren auf der Hauptversammlung in München ausführliche Mitteilungen gemacht. Es kann daher heute nur meine Aufgabe sein, Ihnen in Kürze über die Fortschritte zu berichten, die von jenem Zeitpunkte an auf diesem Gebiete der chemischen Technik zu verzeichnen sind.

Das alte Verfahren der Wasserstoffgewinnung aus Eisen und verd. Säure, das viele Jahrzehnte hindurch das einzige brauchbare war, ist heute fast ganz verlassen; auch die elektrolytische Wasserzersetzung kann mit den neuen Verfahren zur Wasser-

1) Vortrag auf der 25. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg i. B., Fachgruppe für anorganische Chemie.

stoffgewinnung heute nur noch da in Wettbewerb treten, wo die Strompreise sehr billig sind, und wo auch für den Sauerstoff Verwendung vorhanden ist. Anders verhält es sich mit dem elektrolytischen Wasserstoff, der als Nebenprodukt bei der Elektrolyse der Chloralkalien in größter Menge gewonnen wird. Da dieses Gas in unkomprimiertem Zustande direkt an der Erzeugungsstelle sehr billig abgegeben wird, so sind in den letzten Jahren zahlreiche Ballonfahrten von den elektrochemischen Fabriken aus unternommen worden, so namentlich von Griesheim a. Main, Bitterfeld, Gersthofen, Weißig und Ottensoos b. Nürnberg. Von Griesheim aus wurde auch eine Wasserstoff-Fernleitung nach dem Luftschiffhafen in Frankfurt a. M. gebaut, die 4,5 km lang und für einen täglichen Bedarf von 1000 cbm Gas bemessen ist. Das Gas steht in der Leitung unter einem Druck von annähernd 1000 mm Wassersäule und gelangt in einen 6000 cbm fassenden Gasbehälter, von wo aus es nach 18 Abfüllstellen verteilt wird, die in dem Boden der Luftschiffhalle eingelassen sind.

Zur Gewinnung von Wasserstoff und Ruß aus Acetylen wurde von R. Pictet ein Verfahren angegeben, bei dem die Spaltung des Acetylens nicht, wie bei dem bekannten Verfahren der Carbonium-Ges. m. b. H., mit Hilfe des elektrischen Stromes, sondern durch die Erwärmung des nur wenig komprimierten Gases auf eine zwischen 500 und 600° liegende Temperatur vorgenommen wird. Da bei der Dissoziation eine sehr starke Erhitzung eintritt, müssen die Spaltungsprodukte unmittelbar darauf gut gekühlt werden. Eine Erhitzung von außen ist daher, sobald die Reaktion begonnen hat, nicht mehr erforderlich. Das neue Verfahren stellt eine wesentliche Verbesserung dar, da es durch die Anwendung von niederen Drucken weniger gefährlich ist und außerdem einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht.

Eine große Zahl von Erfindungen erstreckt sich auf die Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Eisen, jene Reaktion, die schon in den ersten Jahren der Luftschiffahrt von Coutelle angewandt wurde. Die Internationale Wasserstoff-A.-G. in Berlin hat ein Verfahren angegeben (D. R. P. 244 732), bei dem durch Reduktion von grobstückigem, oxydischem Eisenerz durch Wassergas ein für die kontinuierliche Wasserstoffgewinnung geeigneter, kohlenstofffreier Eisen-schwamm erhalten wird. Als Ausgangsmaterial werden Kiesabbrände verwendet, die vor dem früher viel benutzten Eisenglanz erhebliche Vorteile besitzen. Sie behalten auch nach längerem Gebrauche ihre Festigkeit, so daß ein Zusammensacken des Ofeninhaltes vermieden wird, und sind sehr porös, so daß sie der Einwirkung des Wasserdampfes eine große Oberfläche darbieten. Als Reduktionsgas wird an Stelle des sonst gebräuchlichen Generator-gases ein möglichst wasserstoffreiches Wassergas verwendet, und zwar deshalb, weil aus dem Kohlenoxyd infolge einer Nebenreaktion ($2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$) stets eine größere oder kleinere Menge Kohlenstoff ausgeschieden wird, der sich auf dem Eisen absetzt und bei dessen nachfolgender Behandlung mit Wasserdampf zu Verunreinigungen des Wasserstoffs Veranlassung gibt. Zur Ausführung des Verfahrens dienen stehende, U-förmige Retorten aus Eisen, die

in einem Schamotteofen eingemauert sind und mit Generatorgas auf etwa 800° erhitzt werden. Das Verfahren liefert ein Gas von 98% H_2 und der Kubikmeter kostet je nach der Größe der Anlage 10 bis 20 Pf. Außer bei den deutschen Luftschiifftruppen (Köln) findet das Verfahren auch bei der österreichischen Militärluftschiifferabteilung Anwendung, doch ist die in Fischamend bei Wien erbaute Anlage so eingerichtet, daß sie zugleich auch nach einem anderen ähnlichen Verfahren arbeiten kann, das von Prof. Strache angegeben wurde.

Noch weit besser als Kiesabbrände ist nach D i e f f e n b a c h und M o l d e n h a u e r (D. R. P. 232 347) zur Wasserstoffgewinnung der sog. R o s t s p a t geeignet, der beim Rösten von Spat-eisenstein an der Luft erhalten wird und sehr große Porosität besitzt. Die schon erwähnte Verunreinigung des Wasserstoffes durch den bei der Reduktion des Fe_3O_4 aus dem Generatorgas ausgeschiedenen Kohlenstoff läßt sich, wie L a n e und S a u b e r - m a n n (D. R. P. 234 175) zeigten, vermeiden, wenn man dem Eisen 5—10% Aluminium, Kupfer oder Blei zusetzt. Die aus dem Kohlenstoff sich bildenden Kohlenwasserstoffe werden durch diese Metalle in der Hitze zersetzt.

W. G e r h a r t z benutzt als Wasserstoffgenerator die Bessemerbirne (D. R. P. 226 453) und preßt durch deren feuerflüssigen Inhalt Wasserdampf hindurch. Um die Temperatur auf der erforderlichen Höhe zu halten, soll ebenso wie bei dem Wassergasprozeß abwechselnd Luft und Wasserdampf durch das geschmolzene Eisen hindurchblasen werden. Wenn die oxydische Schmelze nicht anderweitig verwertet werden kann, soll sie mit Koks reduziert werden. Von einer industriellen Verwertung dieses Verfahrens ist bisher nichts bekannt geworden.

D i e f f e n b a c h und M o l d e n h a u e r erhielten eine Reihe von Patenten auf zwei Verfahren zur Zersetzung von Kohle bzw. von Kohlenwasserstoffen durch Wasserdampf. Sie leiten diese Umsetzung so, daß neben Wasserstoff fast ausschließlich Kohlensäure und nur möglichst wenig Kohlenoxyd gebildet werden, und zwar erreichen sie dies einmal, indem sie die Kohle mit einer wässrigen Lösung von billigen Alkalialzen imprägnieren und nach dem Trocknen mit überhitztem Wasserdampf von 550—750° behandeln (engl. Pat. 7718/1910). Das zweite Verfahren geht von Kohlenwasserstoffen aus, deren Dämpfe zusammen mit Wasserdampf durch Röhren geleitet werden, in denen das Gemisch nur auf eine kurze Strecke und bei Gegenwart eines Katalysators auf die zur Umsetzung erforderliche Temperatur erhitzt wird. Dann wird rasch abgekühlt, wodurch die Bildung von Kohlenoxyd durch sekundäre Zersetzung der Kohlensäure vermieden wird. Als Katalysatoren dienen Drahtnetze aus Nickel, Kobalt oder Platin, die elektrisch geheizt werden und quer zur Richtung des Gasstromes geschaltet sind (D. R. P. 229 406.)

Eine recht weite Verbreitung hat bereits das Verfahren von F r a n k , C a r o und L i n d e erlangt, das bekanntlich von dem rund 50% Wasserstoff enthaltenden Wassergas ausgeht und die übrigen Beimengungen mit Hilfe der Verflüssigung entfernt. Die Ausführung des Verfahrens ist aus der Skizze (Fig. 1) deutlich zu ersehen. In einem Ge-

nerator (a) wird in bekannter Weise durch Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks Wassergas hergestellt, das in einem Skrubber (d) gewaschen, getrocknet und hierauf in einem Gasbehälter (e) aufgespeichert wird. Aus diesem Behälter wird das Gas durch einen Kompressor (1) angesaugt, verdichtet und dann zunächst von der Kohlensäure befreit. Dies läßt sich in einfacher Weise mit Wasser bewerkstelligen bzw. mit Kalk oder Ätznatron, wenn man keinen Druck anwendet. Hierauf gelangt das Gas in einen Vorkühler (4) und von da in einen Gegenstromapparat (5) von der bekannten Bauart nach Linde, in dem es durch Verdampfung von flüssiger Luft auf etwa -200° abgekühlt wird. Die flüssige Luft wird entweder in dem Trennungsapparat selbst oder bei größeren Anlagen in einem besonderen Verflüssigungsapparat erzeugt. Kohlenoxyd (Kp. -192°)

99,2—99,4% Wasserstoff und 0,8—0,6% Stickstoff. Durch diese einfache Nachreinigung (9) wird das spez. Gew. des Wasserstoffs von 0,094 bis auf 0,077 herabgesetzt, und der Auftrieb eines Kubikmeters steigt dementsprechend von 1175 bis auf 1195 g. Nach einem Gutachten von Prof. Naß ist dies ein bisher bei der industriellen Wasserstoffgewinnung noch nie erreichter Wert, der auch den von der Militärbehörde als Grenzwert festgesetzten Auftrieb von 1180 g noch erheblich übersteigt. Der Wasserstoff verläßt den Apparat unter einem Druck von ungefähr 50 Atm., so daß bei nachfolgender Verdichtung des Gases in Stahlflaschen ein beträchtlicher Teil der Kompressionsarbeit gespart wird. Ein weiterer Vorzug des Verfahrens bei der Anwendung für Zwecke der Luftschiffahrt beruht auf der Möglichkeit, die durch Diffusion verunreinigte Gasfüllung

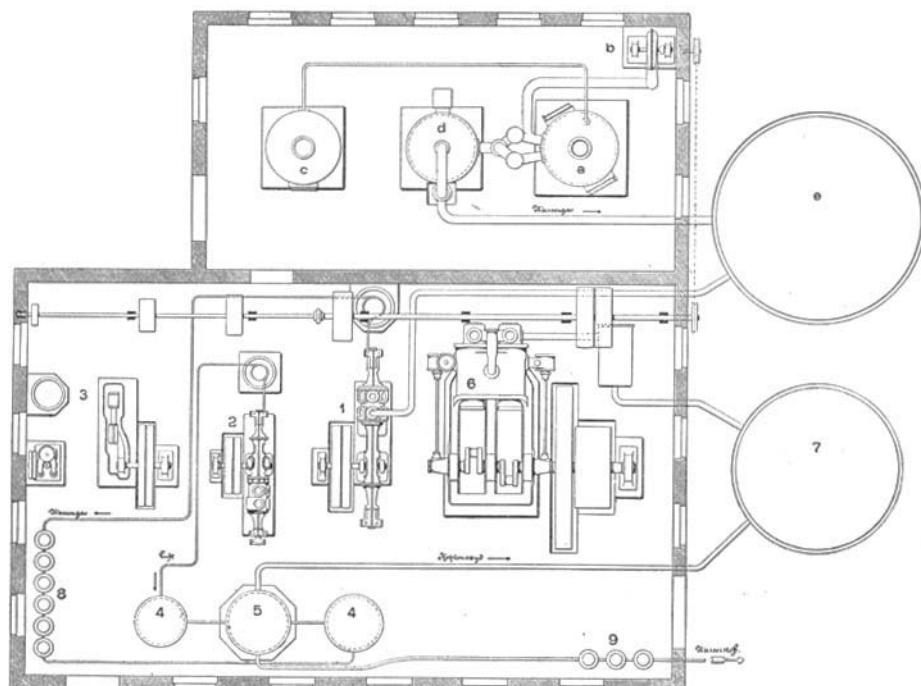


Fig. 1. Wasserstoffanlage nach Frank-Caro-Linde.

und Stickstoff (Kp. -196°) werden bei der tiefen Temperatur, die in dem Trennungsapparat herrscht, verflüssigt während der Wasserstoff (Kp. -253°) in gasförmigem Zustande bleibt. Man erhält so einen wasserstoffreichen Teil mit 97,0—97,5% Wasserstoff und ungefähr 0,094 spez. Gew., sowie einen kohlenoxydreichen Teil mit 80—85% Kohlenoxyd. Dieser Teil wird nach der Entspannung in einem Gasmotor (6) verbrannt und liefert dabei die gesamte für die Wassergasanlage, den Betrieb der Kompressoren usw. erforderliche Energiemenge. Der Wasserstoff ist so, wie er den Trennungsapparat verläßt, für die meisten technischen Verwendungszwecke rein genug; wird er aber als Füllgas für Luftschiffe verwendet, wo bekanntlich jedes Gramm Mehrauftrieb pro Kubikmeter von wesentlicher Bedeutung ist, so wird er noch weiter gereinigt, indem er unter Druck bei etwa 180° über Natronkalk geleitet wird. Hierbei wird das Kohlenoxyd bis auf die letzten Spuren entfernt, und man erhält ein Gas von

einem Luftschiffes, das längere Zeit in Betrieb war, wieder auf reinen Wasserstoff aufzuarbeiten, so daß man das Gas nicht wie bisher verloren geben muß, wenn durch eingedrungene Luft der Auftrieb abgenommen hat. Da in diesem Falle kein Kohlenoxyd als Nebenprodukt gewonnen wird, muß der Motor der Anlage mit Generatorgas betrieben werden. Durch Rektifikation der zur Kühlung verwendeten flüssigen Luft läßt sich ferner bei diesem Verfahren auch Stickstoff und Sauerstoff gewinnen, zwei Gase, die bekanntlich einen großen, von Jahr zu Jahr steigenden Absatz haben. Die Möglichkeit, neben dem Wasserstoff auch noch Stickstoff zu gewinnen, ist für die chemische Industrie von besonderer Bedeutung, worauf wir später noch zurückkommen werden, während die gleichzeitige Gewinnung von Sauerstoff das Verfahren für die Metalltechnik höchst wertvoll macht. Die Inbetriebsetzung der Anlage erfordert, wenn der Apparat gut durchgekühlt ist, nur kurze Zeit; die

Anlagen können sowohl kontinuierlich wie mit Unterbrechung betrieben werden und benötigen nur 2—3 Mann zur Bedienung. Die Wassergasanlagen liefert die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., die Verflüssigungsapparate die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A.-G., zwei Werke, die auf diesen Spezialgebieten über langjährige Erfahrungen verfügen. Zur Erzeugung von 1 cbm Wasserstoff sind etwa

2,5 cbm Wassergas erforderlich. Bei einer Anlage von mittlerer Größe stellt sich 1 cbm des vorgereinigten Wasserstoffs auf etwa 11 Pf. einschließlich der Nachreinigung der mit Natronkalk auf etwa 14 Pf. Die Leistungen sowie der Koks- und Kühlwassererverbrauch der einzelnen Typen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt, die mir von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A.-G. in München freundlichst zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle I. Anlagen zur Gewinnung von Wasserstoff allein.

Größe	I	II	III	IV	V
Leistung Kubikmeter Wasserstoff in der Stunde	25	50	100	200	500
Erforderlich Kubikmeter Wassergas in der Stunde	70	125	250	500	1250
Koksverbrauch Kilogramm in der Stunde	50	80	160	320	780
Kühlwasserverbrauch Kubikmeter in der Stunde	2,25	3,8	7,6	13,5	32,5

Tabelle II. Anlagen zur Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff bzw. Stickstoff.

Größe	I	II	III	IV
Leistung Kubikmeter Wasserstoff in der Stunde	10	20	40	100
Leistung Kubikmeter Sauerstoff in der Stunde	3	5	10	25
Erforderlich Kubikmeter Wassergas in der Stunde	50	80	150	300
Koksverbrauch Kilogramm in der Stunde	40	55	95	190
Kühlwasserverbrauch Kubikmeter in der Stunde	1,3	2,1	3,3	6,5

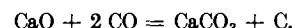
Es sind nach diesem Verfahren bereits 11 Anlagen im Betriebe oder doch im Bau, die über ganz Europa verteilt sind. Auch in der Nähe von Berlin, und zwar in Tegel, dem Standort des Luftschifferbataillons, wurde im vorigen Jahre eine Anlage in Betrieb genommen, die stündlich 100 cbm Wasserstoff und zugleich Stickstoff erzeugt. Eine große Anlage wurde ferner in jüngster Zeit von der Badischen Anilin- und Sodaefabrik bestellt, die bereits zwei kleinere Anlagen dieses Systems besitzt.

Da Wassergasanlagen in fast allen größeren Gaswerken bereits vorhanden sind, kämen die Gasanstalten in erster Linie für die Verwertung dieses Verfahrens in Betracht, und es wäre damit die Möglichkeit gegeben, die Gewinnung der für die Industrie höchst wichtigen Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auf eine große Zahl von Orten zu verteilen. In diesem Falle würde die Verwendung dieser Gase zweifellos eine weitere erhebliche Steigerung erfahren, und es wurde schon von Prof. A. d. Frank vor einiger Zeit darauf hingewiesen, wie unsere Gasanstalten hierdurch im wahrsten Sinne des Wortes zu „Gaszentralen“ ausgebaut werden könnten. Die Verwirklichung dieses Planes wird jedoch wohl noch lange Zeit auf sich warten lassen, da unsere Gaswerke, wie bekannt, zum größten Teil in städtischem Besitze sind.

Der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ist die Erteilung eines deutschen Patentes auf ihr Verfahren, das Kohlenoxyd aus dem Wassergas zu entfernen und durch das gleiche Volumen Wasserstoff zu ersetzen, versagt worden; es ist infolgedessen nichts Neues über die Ausführung dieses interessanten Verfahrens bekannt geworden. Aus den ausländischen Patentschriften ist nur zu entnehmen, daß das Wassergas zusammen mit einem Überschuß von Dampf über Kalk geleitet wird, der in einer stehenden Retorte mit Rührwerk auf ungefähr 500° erhitzt wird. Ein Zusatz von 5% Eisenpulver zum Kalk beschleunigt die Umsetzung, die nach folgender Gleichung verläuft:



Da die Reaktion exotherm verläuft, ist keine weitere Wärmezufuhr von außen mehr nötig, wenn die Umsetzung einmal begonnen hat. Der Wärmeüberschuß soll zur Erzeugung des erforderlichen Dampfes verwendet werden. Aus dem Calciumcarbonat wird durch Glühen der Kalk regeneriert und kehrt in den Betrieb zurück. Sehr wesentlich ist bei dieser Reaktion die Gegenwart von Wasserdampf, da sonst das Kohlenoxyd zwar vom Kalk absorbiert, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Reaktion verläuft nämlich bei Abwesenheit von Wasser nach folgender Gleichung:



Nach Angabe von Prof. Lepsius erhält man ein Gas von etwa 97,5% Wasserstoff. Sein Preis beträgt bei mittleren Anlagen 8—10 Pf für den Kubikmeter, er soll sich aber bei großen Anlagen bis auf 6 Pf ermäßigen lassen.

Das Verfahren von Rinken und Wolter, das bekanntlich auf der Zersetzung von Ölgas durch Erhitzen auf hohe Temperaturen beruht, hat außer bei unseren Militärluftschiffen auch im russischen Heere Anwendung gefunden. Die Anlage läßt sich leicht auf zwei Eisenbahnwagen montieren und liefert ebenfalls ein sehr reines Gas zu niedrigem Preise; 1 cbm kostet bei diesem Verfahren 10,5 bis 14 Pf. Außerdem ist es ein recht erheblicher Vorzug dieses Verfahrens, daß zu Zeiten, wo kein Wasserstoff gebraucht wird, ohne Veränderung der Apparatur ein hochwertiges Leucht- und Heizgas hergestellt werden kann.

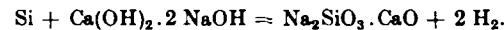
Wir kommen nun zu den Verfahren, die vorwiegend für militärische Zwecke und besonders für den Gebrauch im Felde bestimmt sind. Auch auf diesem Gebiete sind sehr bemerkenswerte Fortschritte zu verzeichnen. Die Einwirkung von Silicium auf Natronlauge, wie sie bei dem bekannten Verfahren der Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. Anwendung findet, verläuft nur dann mit genügender Geschwindigkeit, wenn

die Natronlauge auf eine Temperatur von 90° erwärmt wird; ebenso ist zum raschen Auflösen des Ätznatrons äußere Wärmezufuhr erforderlich. Aus diesen Gründen mußten diese Anlagen bisher mit einem Dampfkessel ausgerüstet werden, wodurch das Gewicht, die Bedienung und die Gefährlichkeit besonders der fahrbaren Anlagen erheblich vermehrt wurden. Es ist der genannten Gesellschaft nun aber gelungen, die äußere Wärmezufuhr und damit den Dampferzeuger entbehrlich zu machen und die erforderliche Wärme mit Hilfe chemischer Reaktionen zu erzeugen, die sich im Innern der Flüssigkeit abspielen. Man erreicht dies dadurch, daß man zunächst Aluminium auf die Natronlauge einwirken läßt, eine Reaktion, die bekanntlich unter starker Wärmeentwicklung verläuft, so daß in kurzer Zeit eine 20—25%ige Natronlauge von 90° erhalten wird (D. R. P. 241 669). Das Lösegefäß ist in den Entwickler eingebaut, wodurch die bei der Reaktion frei werdende Wärme für die jeweils, folgende Charge ausgenutzt wird. Die Leistungsfähigkeit der fahrbaren Gaserzeuger, die in den Heeren fast aller Staaten Eingang gefunden haben und z. B. auch gegenwärtig von den Italienern auf dem Kriegsschauplatz in Tripolis verwendet werden, wurde neuerdings von 60 bzw. 120 cbm auf 90 bzw. 180 cbm in der Stunde erhöht. An Stelle der früher verwendeten Dampfpumpe wird jetzt eine durch einen Benzinmotor betriebene Pumpe zur Herbeischaffung des Kühlwassers benutzt; der Wasserbedarf beträgt für den Kubikmeter zu kühlendes Gas etwa 20 l.

Ein ganz ähnliches Verfahren ist bei den Militärluftschiffen in Frankreich unter dem Namen Silicolverfahren in Anwendung. Hierbei wird Ferrosilicium oder eine andere Siliciumlegierung mit einer 35—40%igen Natronlauge behandelt; eine äußere Wärmezufuhr ist auch hier nicht erforderlich, da infolge der größeren Konzentration der Natronlauge beim Lösen des Ätznatrons eine Temperatursteigerung auf 60—80° eintritt. Es wurden für dieses Verfahren transportable Gaserzeuger für eine Stundenleistung von 400 cbm, sowie eine stationäre Anlage für 600—800 cbm stündliche Leistung gebaut. Die Einrichtung der Apparate ist von der des Schuckertverfahrens nicht wesentlich verschieden. Die Ausgangsmaterialien zur Gewinnung von 1 cbm Wasserstoff haben ein Gewicht von 1,9 kg, und der Preis beträgt für 1 cbm 70—80 Pf.

Die gleiche Reaktion liegt dem Hydrogenitverfahren zugrunde, bei dem die Wasserstoffgewinnung jedoch auf trockenem Wege vor sich geht

(D. R. P. 236 974). Beim Vermischen von fein pulverisiertem Ferrosilicium mit Natronkalk erhält man eine graue sandige Masse, die sich, wie J a u b e r t fand, leicht entzünden läßt und selbst bei Luftabschluß rasch abbrennt, während eine große Menge Wasserstoff entweicht. Dabei geht folgende Umsetzung vor sich



Aus 3 kg der Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt lange haltbar ist, erhält man etwa 1 cbm Wasserstoff, der sehr rein ist und einen Auftrieb von 1180—1190 g pro Kubikmeter hat. Die Masse läßt sich zu Blöcken pressen und kommt in luftdicht verschraubten Blechbüchsen von 25—50 kg Gewicht in den Handel. (Fig. 2.) Der Inhalt einer solchen Büchse liefert beim Verbrennen 8—16 cbm Wasserstoff, und zwar in etwa 10 Minuten. Die



Fig. 2. Mit Hydrogenit gefüllte Blechbüchsen.

Entzündung des Gemisches erfolgt mit Hilfe einer kleinen Menge Zündpulver, das durch ein gewöhnliches Streichholz in Brand gesetzt werden kann, worauf sich die Verbrennung durch die ganze Masse, jedoch ohne Flamme fortpflanzt. Es wurde ein fahrbarer Gaserzeuger für eine Stundenleistung von 150 cbm gebaut, der sechs paarweise angeordnete Generatoren trägt. In jeden Generator (Fig. 3) wird eine Blechbüchse nach Entfernung des Deckels eingesetzt, dann wird der Generator durch einen schweren, mit Handgriffen versehenen Deckel luftdicht verschlossen, und das Gemisch durch eine ebenfalls verschließbare Öffnung im Deckel entzündet. Die Generatoren sind mit einem Wassermantel umgeben, dessen Füllung durch die bei der Verbrennung frei werdende Wärme in Dampf verwandelt wird; der Dampf wird gegen Ende der Verbrennung in den Generator eingeleitet, wodurch die Ausbeute vergrößert und die brennende Masse abgelöscht wird. Das Gas wird mit Wasser gewaschen und zur Trocknung über eine Schicht von Koks und Sägespänen geleitet. Die Gewinnungskosten für 1 cbm betragen

bei diesen Verfahren, das im Felde bei Wassermangel sehr gute Dienste leisten wird, 1,30 bis 1,50 M.

Schließlich findet in Frankreich auch das Calciumhydrid neuerdings in größerem Umfange Anwendung zur Wasserstoffgewinnung für militärische Zwecke. Bei der Ausbildung dieses Verfahrens bereitete besonders die außerordentlich starke Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Hydrids mit Wasser große Schwierigkeiten, die jedoch durch einen sehr sinnreichen, von Jaubert konstruierten Apparat beseitigt wurden (D. R. P. 198 303). Ferner wurde in dem Laboratorium für Militärluftschiffahrt in Chalais-Meudon ein fahrbarer Gaserzeuger nach diesem Verfahren gebaut, der die außerordentlich hohe Stundenleistung von 1600 cbm aufweist. Diese Anlage nahm mit einem Vorrat von 20 t Cal-

jüngster Zeit von Erfolg begleitet. Während nach dem bekannten Verfahren von Oechelhäuser nur Wasserstoff von 80% Reinheit erhalten werden kann, ist es der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. nunmehr gelungen, auf der Grundlage früherer Versuche von Prof. Bunte ein Verfahren zu finden, das reinen Wasserstoff liefert. Das Leuchtgas wird zunächst von Kohlensäure befreit und dann durch Überleiten über die weißglühende Koksfüllung eines Generators zersetzt. Beim Austritt aus diesem enthält das Gasgemisch fast nur noch Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff. Das Kohlenoxyd wird schließlich mittels Natronkalkes entfernt, so daß man einen mit nur wenig Stickstoff verunreinigten Wasserstoff vom spez. Gew. 0,085—0,097 erhält, der für alle technischen Zwecke ebenso wie zur Füllung von Luftschiffen geeignet ist. Das Verfahren kann auf allen Gaswerken, die eine Wassergasanlage besitzen, ohne große Kosten eingrichtet werden.

Für die synthetische Gewinnung des Ammoniaks, wie sie von Prof. Haber erfunden und von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik weiter ausgebaut wurde, ist ein Gasgemisch von 1 Vol.-% Stickstoff und 3 Vol.-% Wasserstoff erforderlich. Zur Herstellung dieser beiden Gase ist, wie schon erwähnt wurde, das Verfahren von Frank, Caro und Linde sehr gut geeignet; es sind aber in der letzten Zeit noch weitere Verfahren angegeben worden, die eine gleichzeitige Gewinnung von Wasserstoff und Stickstoff ermöglichen.

So hat Lachmann (D. R. P. 238 569) ein Verfahren angegeben, nach dem ein Gemisch von Luft und Wasser-

dampf zunächst über Kupfer und dann über Eisen geleitet wird, wobei die beiden Metalle in einem gemeinsamen Ofen erhitzt werden. Sowohl das CuO wie das Fe_3O_4 werden dann in bekannter Weise mittels Gasen reduziert, wobei jedoch die Gase in umgekehrter Richtung geleitet werden, weil das Fe_3O_4 schwerer reduziert wird als Kupferoxyd.

Der Société générale des Nitrures in Paris wurde ein sehr einfaches Verfahren patentiert (französ. Pat. 427 834), das auf den Beobachtungen von Merz und Weith beruht. Sie leitet ein Gemisch von Generatorgas und Wasser-gas nach vorheriger Entfernung der Kohlensäure über erhitzen Kalk und erhält so ein kohlenoxydfreies Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff. Je nach dem Mischungsverhältnis der beiden Gasarten kann die Zusammensetzung des entstehenden Stickstoff-Wasserstoffgemisches nach Belieben festgesetzt werden.

In der folgenden Tabelle sind die Kosten der Wasserstoffgewinnung nach den wichtigsten von uns besprochenen Verfahren übersichtlich zusammen-

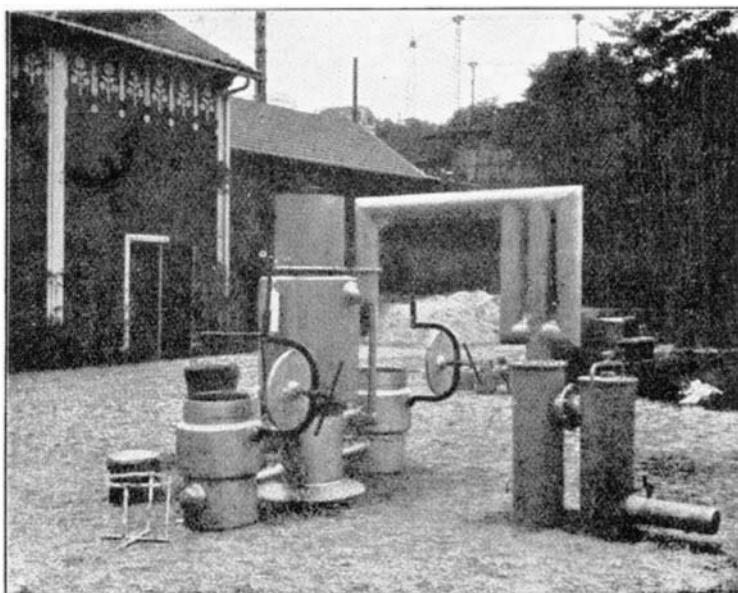


Fig. 3. Hydrogenationverfahren nach Jaubert.

ciumhydrid, entsprechend 20 000 cbm Wasserstoff, an den großen Manövern des letzten Jahres teil und hat sich gut bewährt. Leider ist der Preis des Calciumhydrids so hoch, daß 1 cbm Wasserstoff auf über 4 M zu stehen kommt.

Als ein für die militärische Wasserstoffgewinnung wichtiges Ausgangsmaterial ist noch das aktivierte Aluminium zu nennen, dessen Anwendung bereits vor einigen Jahren von Mauric cheau-Beaupré empfohlen wurde. Während er aber zur Aktivierung des Aluminiums Cyankalium und Sublimat verwendete, ist es der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron gelungen (D. R. P. 229 162), durch Zusatz von je 1% Ätznatron und Quecksilberoxyd ein weniger giftiges Präparat herzustellen, von dem 1 kg bei der Einwirkung von Wasser 1—1,2 cbm Wasserstoff liefert. Der Preis des Gases stellt sich auf etwa 1,80 M für den Kubikmeter.

Auch die Bemühungen der Leuchtgasindustrie, das rund 50% Wasserstoff enthaltende Steinkohlen-gas in reinen Wasserstoff überzuführen, waren in

gestellt. Man ersieht daraus, daß uns bereits eine recht große Zahl von leistungsfähigen und billigen Verfahren zur Verfügung steht. Bedenkt man, daß noch vor 20 Jahren nur ein einziges wirklich brauchbares Verfahren zur Wasserstoffgewinnung vorhanden war, und daß 1 cbm des so erzeugten Gases 50—80 Pf kostete, so müssen wir sagen, daß auf diesem Gebiete in kurzer Zeit sehr viel erreicht worden ist. Die Erfolge der letzten Jahre berechtigen uns aber zu der Hoffnung, daß die Wasserstoffgewinnung in Zukunft noch weitere Fortschritte machen wird.

Tabelle III.

Kosten der Wasserstofferzeugung.

I. Stationäre Verfahren. 1 cbm kostet:
Pf

Acetylen (Carbonium-G. m. b. H.)	15
Wasserdampf (Internat. Wasserstoff-A.-G.)	10—20
Wassergas (Griesheim-Elektron)	7—10
Wassergas (Frank-Caro-Linde)	11—13
Olgas (Rincker und Wolter)	11—14

II. Verfahren für militärische Zwecke.

1 cbm H,
entsteht kostet
aus kg Pf

Eisen und Schwefelsäure	7—8	50—80
Aluminium und Natronlauge	5,5	ca. 250
Silicium und Natronlauge.	2,0	70—80
Ferrosilicium und Natronlauge (Silicium)	1,9	70—80
Calciumhydrid (Hydrolith)	1,0	ca. 400
Hydrogenit (Jaubert).	3,0	ca. 150
Hydrogenit (Mauricheau-Beaupré)	0,8	ca. 150
Aluminiumpräparat Griesheim-Elektron)	1,0	ca. 180
		[A. 132.]

Gerichtliche und patentamtliche Entscheidungen, Verträge, Gesetze, Verordnungen, Bekanntmachungen, Statistiken usw. auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes im Jahre 1911.

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

(Eingeg. 15/4. 1912.)

I. Rechtsprechung.

A. Deutschland.

a) Reichsgericht. I. Zivilsenat.

1. Die Entscheidung vom 2./11. 1910 beschäftigt sich mit dem Begriff der Abhängigkeit eines jüngeren Patentes. Das Reichsgericht gelangte zu dem Ergebnis, daß nicht schon um deswillen jede andere Erfindung als in den Schutzbereich des Patentes fallen erachtet werden muß, weil nebenbei und in geringem Maße eine ähnliche Wirkung erzielt wird, wie nach dem Verfahren des älteren Patentes. Vielmehr ist, um eine Benutzung der älteren Erfindung anzunehmen, erforderlich, daß auch eine wenigstens teilweise und greifbare Übereinstimmung in den technischen Mitteln besteht. Die nähere Be-

trachtung aber zeigte, daß im vorliegenden Falle das jüngere Patent des Beklagten nicht nur in der Hauptache einen anderen Zweck verfolgt, sondern daß es vor allem mit anderen Mitteln arbeitet, wie das ältere Patent des Klägers. (S. 15f.)¹⁾.

2. Entscheidung vom 10./3. 1910:

„Es genügt nicht zur Wahrung der Notfrist, daß die Berufungsschrift am letzten Tage der Frist in den Briefkasten des Kammergerichts befördert wird; sie muß vielmehr durch einen zuständigen Beamten entgegengenommen sein.“

Es handelt sich hier um einen der vielen Fälle, in denen die Notfrist auf Grund einer irrtümlichen Auffassung über deren Ablauf versäumt worden ist. Da eine solche Versäumnis die schwerwiegendsten Rechtsfolgen nach sich zieht, so sei auf die obige Entscheidung mit besonderem Nachdruck hingewiesen. Das Reichsgericht hat sich sehr ausführlich über den entgegengesetzten Standpunkt ausgelassen, wonach die Notfrist erst mit vollkommenem Ablauf des letzten Tages ihr Ende erreiche, so daß auch nach Schluß der gewöhnlichen Geschäftsstunden derartige Schriftstücke, die die Mitwirkung der Behörden erfordern, eingereicht werden könnten. Da das höchste Gericht aber sich sehr entschieden auf den entgegengesetzten Standpunkt stellt, so dürfte es sich empfehlen, auf rechtzeitige Einlieferung der in Betracht kommenden Schriftstücke bedacht zu sein. (S. 27f.)

3. Entscheidung des I. Strafsenats vom 14./11. 1910.

„Ein Strafantrag von einem nicht in der Patentrolle eingetragenen Patentinhaber ist gültig, wenn die Bescheinigung über die Eintragung in der Rolle als Nachgang innerhalb der Antragsfrist beigebracht wird.“

Das Reichsgericht läßt dahingestellt, ob auch der nichteingetragene Patentinhaber zur Stellung eines Strafantrages wegen Patentverletzung berechtigt ist. Es scheint aber dieser Auffassung zuzneigen. Man kann dieser Auffassung um so mehr zustimmen, als nach neuerer Rechtsprechung sogar der Inhaber einer ausschließlichen Lizenz zur Stellung eines Strafantrages wegen Patentverletzung berechtigt ist. (S. 29f.)

4. III. Zivilsenat. Entscheidung vom 1./3. 1910:

„Die Unterschrift des Anwalts unter der Revisionsschrift ist ein wesentliches Erfordernis für die Rechtsgültigkeit der Einlegung des Rechtsmittels.“

Im vorliegenden Falle trug weder die Revisionsschrift, noch die dem Gegner zugestellte, als beglaubigt bezeichnete Abschrift die Unterschrift des Prozeßbevollmächtigten der beklagten Partei, und die Revision wurde daher als unzulässig verworfen. (S. 115f.)

¹⁾ Die Zahlen ohne * bedeuten die Seitenzahlen des 17. Jahrganges (1911) des Blattes für Patent-, Muster- und Zeichenwesen. Die Zahlen mit * bedeuten die Seitenzahlen des 16. Jahrganges (1911) der Zeitschrift des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums.