

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 241—248

Aufsatzteil

12. Oktober 1920

## Über Permutite.

Von Dr. H. VOGTHERR, Laboratorium für angewandte Chemie, Berlin.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

(Eingeg. am 9./9. 1920.)

Der Aufforderung unseres Abteilungsvorsitzenden, Ihnen über „Permutite“ einiges vorzutragen, bin ich insofern gern nachgekommen, als es mir in erster Linie als Praktiker darauf ankommt, Sie für diesen Gegenstand zu interessieren. Ich habe nicht so sehr die Absicht, die Literatur durch theoretisierende Arbeiten zu vermehren, als vielmehr Ihre Aufmerksamkeit auf die immer noch so rätselhaften Austauschvorgänge hinzu lenken, welche als die charakteristischste und für die Praxis wichtigste Eigenschaft der Zeolithe anzusehen sind, und über deren Wesen doch noch außerordentlich wenig Klarheit geschaffen worden ist.

Man versteht nach G a n s unter Zeolithen Verbindungen, die neben Kieselsäure in wechselnder Menge Tonerde und Basen in konstantem Verhältnis enthalten. Sie sind im allgemeinen in Salzsäure vollkommen löslich, die Lösung erstarrt allmählich beim Stehen zu einer Gallerte von ausgeschiedener Kieselsäure. Ein weiteres Kennzeichen der Zeolithe ist ihr Wassergehalt und die mehr oder minder leichte Austauschfähigkeit der Basen beim Berühren mit Salzlösungen. Diese letztere Eigenschaft findet in ausgedehntem Maße praktische Verwendung hauptsächlich zur Enthärtung von Wasser für häusliche und gewerbliche Zwecke.

Bereits im Jahre 1905 hatte Prof. R. G a n s, der Erfinder des Verfahrens zur Herstellung der künstlichen, technisch brauchbaren Zeolithe, festgestellt, daß die natürlichen Zeolithe die Eigentümlichkeit haben, innerhalb kurzer Zeit ganz verschiedene Mengen ihrer basischen Bestandteile auszutauschen, wobei eine Chlorammoniumlösung von bestimmter Konzentration als Prüflösung verwendet wurde. Nahm man beispielsweise die Austauschfähigkeit des Chabazits zu 100% an, so tauschte der Desmin nur 69%, der Stilbit nur 76%, der Natrolit nur 25% seines Basengehaltes aus, während der Analcim und der Apophyllit gar keine Austauschfähigkeit zeigten.

Im Anschluß hieran stellte G a n s fest, daß auch die meisten der von ihm untersuchten Ackerböden eine relativ hohe Absorptionsfähigkeit bei zweitägiger Berührung mit Chlorammoniumlösung aufwiesen und zwar schwankend zwischen 72 und 88%. Es wurde hierbei Ammoniak aus der Lösung aufgenommen und dafür wurden äquivalente Mengen Kalk an erstere abgegeben. Durch Behandlung dieser Böden mit kalter Salzsäure von 21% innerhalb von 24 Stunden konnte G a n s in der Tat Kieselsäure, Tonerde und Basen isolieren, wobei das Verhältnis von Tonerde zu Basen ungefähr 1:1 festgestellt wurde. Bei diesem Auslösen der zeolithischen Bestandteile ging ein Teil der Kieselsäure in die salzsaure Lösung und mußte aus dieser durch Eindampfen abgeschieden werden, der größte Teil hingegen befand sich in dem durch Salzsäure nicht aufgeschlossenen Bodenrest und konnte aus diesem durch Ausziehen mit einer warmen Lösung von 5% Soda und 0,5% Natronlauge gewonnen werden. Es stellte sich nun heraus, daß bei dieser Rekonstruktion im allgemeinen bei neutralen oder schwach alkalischen Böden das Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde und Basen sich wie 3:1 und 1 verhielt, während bei sogenannten sauren Böden, in denen die Zeolithe infolge eines Mangels an basischen Bestandteilen, hauptsächlich Kalk, einen mehr oder minder großen Teil ihres Basengehaltes verloren hatten, das oben erwähnte Verhältnis sich mit Bezug auf Tonerde und Basen unter Umständen bedeutend geringer gestaltete.

G a n s hatte, wie bereits bemerkt, die Beobachtung gemacht, daß die Austauschfähigkeit der Zeolithe verschieden groß war, und in der Folge konnte diese Beobachtung an natürlichen und künstlichen Präparaten wiederholt bestätigt werden. Da diese Erscheinung andererseits auch bei prozentisch gleich zusammengesetzten Körpern gemacht werden konnte, so war die Erklärung nur in einer verschiedenen Bindungsart der Komponenten zu suchen. Es gelang G a n s, in der Folge auf synthetischem Wege die Bestätigung für diese Annahme zu erbringen. Wurden beispielsweise die Bestandteile des Analcims an Kieselsäure, Tonerde und Natron in veränderter Reihenfolge aufeinander einwirken gelassen, so erhielt man zwei Arten von wasserhaltigen Silicaten, welche ganz verschiedenes Aufnahmevermögen gegen Chlorammoniumlösung aufwiesen. Wurde zuerst das Kieselsäurehydrat in Natronlauge gelöst und nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad unter Zugabe

von Tonerdehydrat zur Trockne eingedampft, so erhielt man einen Körper, der zu einer festen zähen Masse zusammengesintert war und fast gar keine Austauschfähigkeit aufwies. Aller Voraussetzung nach mußte das Natron in diesem Falle an die Kieselsäure gebunden enthalten sein.

Wurde dagegen zuerst die Tonerde in der Natronlauge gelöst und dann das Kieselsäurehydrat hinzugefügt, so erhielt man unter gleichen Bedingungen wie oben ein lockeres Produkt, das sein Natron in noch höherem Maße gegen Stickstoff austauschte, als der natürliche Chabazit. Nahm dieser beispielsweise aus einer Lösung, die 129 mg Stickstoff enthielt, 69 mg auf, so nahm das vorerwähnte künstlich erzeugte Produkt 97 mg auf. Durch diese Tatsachen wurde G a n s zu der Annahme gedrängt, daß in den rasch austauschenden Zeolithen die Basen durch Vermittlung der Tonerde an die Kieselsäure gebunden sind, mithin sogenannte Aluminatsilicate darstellen, während bei den schlecht austauschenden Zeolithen vom Typus des Analcims, Natrolits und Apophyllits die von G a n s als Tonerdedoppelsilicate bezeichnet wurden, die Alkalien direkt an die Kieselsäure gebunden sind. Es war auf diese Weise der Weg gewiesen, künstliche Zeolithe von hoher Austauschfähigkeit zu erzielen. Durch das D. R. P. 186 630 wurde zum ersten Male ein Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten geschützt durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen Kaolin, 6 Teilen Quarz und 12 Teilen Natriumcarbonat. Es entsteht eine Schmelze, welche auf  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $10 \text{ SiO}_2$  +  $10 \text{ Na}_2\text{O}$  enthält. Diese Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, wobei ein krystallartiger Zeolith von der ungefähren Zusammensetzung 46%  $\text{SiO}_2$ , 22%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13,6%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 18,4%  $\text{H}_2\text{O}$  zurückbleibt.

Wir wollen uns mit den chemischen Eigenschaften dieser Körper, der sogenannten Permutite der Technik, etwas eingehender befassen: Diese künstlichen Zeolithe stellen opalartige, amorphe Gläser dar von außerordentlich feinporöser wabenartiger Struktur. Durch verdünnte Mineralsäuren werden sie verhältnismäßig leicht zersetzt. Organische Säuren und sehr verdünnte Mineralsäuren entziehen im ersten Stadium der Behandlung große Mengen Alkali, während Kieselsäure und Tonerde zu Beginn der Einwirkung noch nicht herausgelöst werden. In dem Maße, wie sich das Alkali erschöpft, werden auch Tonerde und etwas Kieselsäure herausgelöst. Die zurückbleibenden Körper, die in ihrer äußeren Beschaffenheit sich von den ursprünglichen nicht unterscheiden, die sogenannten Permutitsäuren, sind nun ihrerseits imstande, Alkali auch aus Alkalicarbonaten unter Bildung von Bicarbonat wieder aufzunehmen und sich dabei abzusättigen. Dieses Sättigungsbestreben ist so groß, daß auch Chloride unter Bildung freier Salzsäure zersetzt werden. Ist der oben erwähnte Einfluß schwacher und verdünnter Säuren weiter fortgeschritten, und auch die Kieselsäure-Tonerde-Skelettsubstanz angegriffen, so kann eine Rekonstruktion des Materials mit Alkalisilicaten vorgenommen werden.

Im allgemeinen zeigen diese Permutite das zu Beginn meiner Ausführungen bereits erwähnte Molekularverhältnis ihrer Komponenten, auf 3—4 Mol. Kieselsäure enthalten sie 1 Mol. Tonerde und 1 Mol. Alkali. Sie zeigen in hohem Maße die rasche Absorptionsfähigkeit, die G a n s als den Aluminatsilicaten eigentümlich festgestellt hat. Wird das vorerwähnte Zahlenverhältnis durch Einfluß saurer Agenzien gestört, so verringert sich die Austauschfähigkeit ganz erheblich. Eigentümlichkeiten, die G a n s auch für die in Ackerböden vorhandenen Verbindungen festgestellt, und die er auf Grund seiner Rekonstruktionsversuche beim Behandeln mit konz. Salzsäure als zeolithische Verbindungen angesprochen hatte. Die Absorption eines Bodens wird um so höher sein, sagt G a n s im Heft 2 des Jahrb. der Kgl. Preuß. Geol. Landesanstalt 1914, S. 238, je neutraler die zeolithischen Silicate des Bodens sind. Liegen saure Silicate vor, so sind nicht genügend Basen vorhanden, die ausgetauscht werden können und die Stickstoffabsorption wird eine geringere sein. Die molekulare Zusammensetzung der Zeolithe eines Bodens beeinflußt nach G a n s auch die Löslichkeit der Phosphorsäure in hohem Maße. Wird eine Lösung von Alkaliphosphat über Alkalialuminatsilicate filtriert, so tritt, wie R o s t w o r o w s k i und W i e g n e r bewiesen haben, eine Absorption der Phosphorsäure nicht ein. Bei Annahme einer chemischen Verbindung im Aluminatsilicat konnte die Tonerde die Phosphorsäure nicht mehr binden. Wurden bei den Versuchen statt Alkalialuminatsilicaten Calciumaluminatsilicate verwendet, so entstanden durch Umsetzung unlösliche Calciumphosphate und Alkalialuminatsilicate. Die gesamte Phosphorsäure wurde in Form von Calciumphosphat absorbiert und festgehalten. Wurde hingegen das Phosphat über einen bei-

spielsweise durch Kohlensäure sauer gemachten Zeolith filtriert, so trat ebenfalls nach den Versuchen von Gans eine Bindung der Phosphorsäure ein. In diesem letzteren Falle war aber die Phosphorsäure als Aluminium- oder Eisenphosphat gebunden und pflanzenphysiologisch wertlos geworden.

Die praktische Verwendbarkeit der künstlichen Zeolithe für Wasserreinigungszwecke ist in dem D. R. P. 197 111 zum ersten Male klar ausgesprochen. Es schützt dieses Patent ein Verfahren zur Enthärtung von Wasser durch Wechselwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu enthärtende Wasser über eine Schicht von Aluminatsilicaten filtriert. Sobald das Filtermaterial erschöpft ist, was daran erkannt werden kann, daß im abfließenden Wasser wiederum Härte auftritt, wird die Regeneration des Zeoliths durch Überleiten einer Kochsalzlösung bewirkt. Es stellt dieses Patent ein sogenanntes Pionierpatent dar, einen Markstein in der Entwicklung der Wasserreinigungstechnik.

Dies ist in großen Zügen der Inhalt der bahnbrechenden Arbeiten von Gans, die einen großen Fortschritt auf dem Gebiete der Wasserreinigung im Gefolge hatten. Es ist ganz selbstverständlich, daß von vielen Seiten versucht wurde, die Früchte dieser Arbeiten den Patentinhabern streitig zu machen durch mehr oder weniger weit ausholende Versuche, dieselben oder ähnliche Effekte auf anderem Wege zu erhalten. Diesen Bestrebungen sowie der Abwehr der Patentinhaber ist eine Reihe interessanter Resultate zu danken.

Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Gans'schen Patenten schützt ein anderes Patent ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das zu reinigende Wasser über Magnesiumdoppelsilicate der Alkalien oder alkalischen Erden filtriert wird; ähnlich wie bei den Gans'schen Präparaten erfolgt die Regeneration des erschöpften Filtermaterials durch Kochsalz. Im Interesse der genetischen Entwicklung des von Gans in die Technik getragenen Gedankens sei mir gestattet, noch auf zwei weitere Patente hinzuweisen, die ein gewisses Interesse beanspruchen. Das eine Patent behandelt ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das zu enthärtende Wasser über Filterstoffe geleitet wird, die durch Fällung von Wasserglaslösungen mit wasserlöslichen Salzen der Alkalien oder Erdalkalien erhalten worden sind. Das zweite Patent kann als Zusatzpatent zu den vorstehenden betrachtet werden und schützt die Herstellung von Filterstoffen, die durch Fällung von Alkalisilicatlösungen mit Natriumphosphat erhalten werden. Die erhaltenen Produkte stellen körnige Massen dar, die zu 94–95% aus reiner Kieselsäure bestehen und nebenbei gewissermaßen als Verunreinigung hartnäckig Alkali und Alkalisalze gebunden enthalten. Merkwürdigerweise zeigen diese Stoffe, die nun keineswegs zu den Aluminatsilicaten zu zählen sind, gleichfalls eine hervorragende Austauschfähigkeit ihres Alkaligehaltes; wie im Falle der Aluminatsilicate erschöpft sich auch dieses Filtermaterial nach einer gewissen Filtrationsdauer und kann nunmehr auch wiederum wie bei den Aluminatsilicaten mit Kochsalz regeneriert werden. Wir sehen an diesem Beispiel, daß somit der Vorgang der Austauschfähigkeit keineswegs etwas den Gans'schen Aluminatsilicaten Eigentümliches ist, sondern allgemein abhängig ist von der Gegenwart eines reaktionsfähigen Mittels, in diesem Falle des Alkalis, das in einer porösen Grundmasse eingebettet ist. In deren feinsten Capillaren erfolgt die Wechselwirkung im äquimolekularen Verhältnis, aber in einer uns zur Zeit noch unerklärlichen Weise.

In dieser Beziehung wichtig und außerordentlich lehrreich ist das D. R. P. 295 217. Dieses Patent schützt ein Verfahren zum Enthärten von Trink- und Gebrauchswässern durch Filtrieren über basenaustauschenden Gesteinsarten vulkanischer Herkunft mit glasiger Grundmasse, die sich in natürlich hydratisiertem, durch Salzsäure zersetzlichem Zustande befindet.

Bei der Untersuchung verschiedener Gesteinsarten aus der Gruppe der sogenannten vulkanischen Ergußgesteine, insbesondere der Trachyt-, Andesit-, Phonolith- und Basaltreihe sowie deren Tuffe, hat sich herausgestellt, daß diese in Berührung mit Salzlösungen ihre basischen Bestandteile mehr oder minder rasch gegen die Basen der in Lösung befindlichen Salze auszutauschen vermögen. Die mikroskopische Untersuchung dieser Gesteine ergab, daß sie teilweise eine Reihe kristallisierter Mineralien enthalten, darunter Feldspat, Sanidin, Hornblende, Augit, Glimmer usw. Diese Mineralien sind gewöhnlich untereinander verkittet durch eine isotrope, glasige Grundmasse, die z. T. verwittert und außerordentlich stark porös ist. Da einige Gesteine der oben genannten Gruppen sogenannte Ergußgesteine darstellen, so muß diese glasige Grundmasse den zuletzt erstarrten Teil des ursprünglich feurig flüssigen Gesteins bilden. Infolgedessen muß auch in dem Glase eine Anreicherung der Alkalien gegenüber anderen Bestandteilen stattgefunden haben, da ja bekannt ist, daß aus dem flüssigen Gesteinsmagma Kalk, Magnesia und Eisenoxyde sich unter den ersten Erstarrungsprodukten, wie Augit, Hornblende, Glimmer usw. befinden. Nun zeigen die erwähnten Mineralien keineswegs den raschen Basenaustausch, und so lag es denn nahe, zu untersuchen, ob die erwähnte Austauschfähigkeit lediglich auf die Gegenwart jener Grundmasse zurückzuführen sei. Zu diesem Zweck wurde aus einer bestimmten Menge gepulverten Trachyttuffs (Traß aus der Eifel) mittels Muth-

mannscher Flüssigkeit (Acetylentetrabromid) eine Substanz isoliert, die sich bei der mikroskopischen Untersuchung als ziemlich reines Gesteinsglas erwies. Die Isolierung dieses interessanten Präparates gestaltete sich folgendermaßen: Das durch ein Sieb von etwa 0,15 mm Maschenweite ausgesiebte Pulver wird durch Abschlämmen von pulvrigen Bestandteilen nach Möglichkeit befreit, lufttrocken gemacht und in einem Scheidetrichter von etwa 200 ccm Inhalt mit Muthmannscher Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,28 tüchtig durchgeschüttelt. Nach etwa 5 stündigem Stehen hat sich ein schwererer Anteil im unteren Teile des Scheidetrichters abgeschieden. Dieser wird aus dem Scheidetrichter abgelassen und der zurückgebliebene Anteil weiterhin mit Muthmannscher Flüssigkeit solange durchgeschüttelt, bis man sich durch mikroskopische Prüfung überzeugt hat, daß die Glassubstanz genügend rein ist. Die Analyse dieser Substanz ergab einen Gehalt von 53,8% Kieselsäure, 18,55% Tonerde, 4,46% Eisenoxyd und etwa 8% Kalk, Magnesia und Natron. Die bei 105° getrocknete Substanz zeigte eine außerordentliche rasche Austauschfähigkeit; beim Berühren mit Salzlösungen konnten über 2% des Natrons fast momentan gegen andere Basen ausgetauscht werden. Da, wie ich bereits erwähnte, die übrigen Mineralien keine Austauschfähigkeit aufwiesen, so kann diese nur dem glasigen Bestandteile der erwähnten vulkanischen Gesteine zugeschrieben werden. Diese Gläser werden innerhalb kurzer Zeit durch Behandeln mit Salzsäure auf dem Dampfbade zersetzt. Als Verwitterungsprodukte werden sie durch Methylenblau angefärbt, zeigen ausgesprochene feinporöse Beschaffenheit und amorphe Struktur. Auch hier spielen sich die Austauschvorgänge in den äußerst feinen Capillaren in gleicher Weise wie bei den Präparaten der bereits erwähnten Patente ab.

Die Erkenntnis dieser feineren Vorgänge führte dazu, schleimige und gallertige Produkte, die für Filtrationszwecke die erforderliche physikalische Beschaffenheit nicht aufwiesen, durch passende Aufbereitung verwendbar zu machen. Durch ein D. R. P. wird ein Verfahren geschützt, Niederschläge, die auf nassem Wege als schleimige Gallerten durch Fällung erhalten werden, dadurch zu Filtrationszwecken geeignet zu machen, daß man sie nach dem Abfiltrieren und nicht ganz vollständigem Auswaschen vorsichtig bei Temperaturen unter 100° trocknet und nach ihrer Erhärtung mit kaltem oder heißem Wasser hydratisiert. Bereits Lemberg (Z. d. deutsch. geol. Ges. 1876, S. 574) hat zur Herstellung eines basenaustauschenden Stoffes Wasserglas und Kaliumaluminatlösungen miteinander gekocht; den erhaltenen schleimigen Niederschlag wusch er erst durch Dekantieren und später auf dem Saugfilter. Für die von Lemberg beabsichtigten wissenschaftlichen Versuche mochte das Produkt in dieser Form immerhin brauchbar sein, für technische Zwecke war das Material infolge seiner gallertigen Beschaffenheit nicht zu verwenden. Wird jedoch der ausgewaschene und ausgepreßte Niederschlag in Form von Preßkuchen vorsichtig unter 100° ausgetrocknet, so erhärtet er zu einer gelblichweißen, an getrockneten Leim erinnernden Masse, die bei darauffolgender Behandlung mit kaltem oder heißem Wasser unter starkem Verknistern und Wasseraufnahme in kleine harte, durchscheinende Stückchen zerfällt, die nicht nur ausgezeichneten Basenaustausch aufweisen, sondern auch ein gut verwendbares Filtermaterial darstellen. Hierbei hat es sich nun herausgestellt, daß auch der Grad des Auswaschens des gallertartigen Niederschlages auf die Gewinnung eines brauchbaren Produktes von wesentlichem Einfluß ist. Eine gewisse an und für sich geringe Menge Alkali muß in dem getrockneten Preßkuchen zurückbleiben und auf diese ist das beim Durchfeuchten mit Wasser eintretende Zerspringen des Kuchens zurückzuführen.

Die gleichen Austauschvorgänge betrifft weiterhin das D. R. P. 307 817. Bereits im Jahre 1910 hatte Felix Singer in seiner Doktorarbeit „Über künstliche Zeolithe und ihren konstitutionellen Zusammenhang mit anderen Silicaten“, versucht, die Tonerde in den Gans'schen Zeolithen durch andere Sesquioxyde, die Kieselsäure durch andere Dioxide in der Absicht zu ersetzen, um festzustellen, ob die dadurch entstandenen Verbindungen mit den einfacheren analogen Eigenschaften besitzen und was für Farbwirkungen bei gleichzeitiger Einführung mehrerer verschieden gefärbter Oxyde zutage treten. Zur Feststellung der Austauschfähigkeit wurden die erhaltenen neuen Körper 24 Stunden lang unter häufigem Umrühren mit einer 1/10-n. Chlorcalciumlösung in Berührung gelassen und nach dieser Zeit der in der Lösung noch gebliebene Kalk zurück gemessen. Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, daß sich die Tonerde beispielsweise durch Eisenoxyd aber auch durch Manganoxyd sowie durch Berylliumoxyd oder durch Mischungen von diesen mit Eisenoxyd ersetzen ließ. An Stelle von Kieselsäure konnte Titan- oder Zinnoxid eingeführt werden. Stets wurden hierbei mehr oder minder gut austauschende Körper erhalten, bei denen ähnlich, wie bei den Gans'schen Zeolithen, das Sesquioxid zum Alkalioxid im Verhältnis 1:1 stand, während an Kieselsäure 3–4 Moleküle in die Verbindung eintraten. Nebenbei sei bemerkt, daß Singer seine Verbindungen ähnlich wie Gans auf schmelzflüssigem Wege erhalten hatte. Unabhängig von diesen Singerschen Arbeiten wurde im September 1918 das D. R. P. 307 817 erteilt, welches Schutz beansprucht auf die

Verwendung von basenaustauschenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Niederschläge, die durch Wechselwirkung von Wasserglas mit Eisensalzen erhalten werden, nach passender Aufbereitung in körniger Form zu Wasserreinigungszwecken Verwendung finden sollen. Bereits im Jahre 1906 hatten Jordis und seine Schüler Eisensilicate durch Wechselwirkung von Wasserglas und Eisenchlorid hergestellt und die Beobachtung gemacht, daß gewisse Mengen Alkali hartnäckig von den Niederschlägen zurückgehalten werden, ohne in einem bestimmten konstanten Verhältnis zu den übrigen Stoffen zu stehen. Eingehende Versuche, die mit diesen Gallerten im Vergleich zu den Gansschen Permutiten vorgenommen worden sind, ergaben in der Tat eine gewisse Austauschfähigkeit des Materials, die aber im übrigen hinter derjenigen der Permutite zurückblieb. Die angeblichen Vorzüge physikalischer Natur dieses neuen Stoffes gegenüber Permutit konnten durch weitere Versuche allerdings nicht bestätigt werden. Was uns hier in erster Linie interessiert, ist lediglich der eigentümliche Austauschvorgang, der sämtlichen bislang erwähnten Stoffen in mehr oder minder hohem Maße eigen ist.

Unabhängig von der Streitfrage, die heute noch immer nicht endgültig entschieden ist, ob es sich bei diesen Stoffen um chemisch einheitliche Verbindungen im Sinne von Gans oder aber um sogenannte gemischte Gele von inkonstantem Molekularverhältnis handelt, tauschen alle ihren Alkaligehalt beim Berühren mit wässrigen Salzlösungen gegen andere Basen aus. In den meisten Fällen handelt es sich um aktives Alkali, welches in einem porösen Substrat eingebettet ist, ähnlich der aktiven Masse der Akkumulatorplatten. Das poröse Substrat selbst, gleichgültig ob es Kieselsäure allein oder Kieselsäure plus Tonerde oder Kieselsäure plus Eisenoxyd ist, nimmt an dem Austauschvorgang keinen weiteren Anteil. Es dient lediglich als Einbettungsmaterial für das reaktionsfähige Alkali, und als solches spielt es nur für die physikalische Beschaffenheit des Filterstoffes eine wichtige Rolle. Unter diesem Gesichtspunkte betrachtet, haben sämtliche bisherigen Versuche die Überlegenheit des Gansschen Kieselsäure-Tonerde-Komplexes in den austauschenden Stoffen gegenüber allen anderen ergeben. [A. 171.]

## Ultraviolettbestrahlungsapparate der Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H., Hanau.

Von Dr. von HEYGENDORFF, Leipzig.

(Eingeg. 26./8. 1920.)

Die schweren Jahre, die hinter uns liegen, wie auch die nicht minder trübe Gegenwart mit ihrer drückenden Kohlennot haben uns allen mit aller Schärfe zu Gemüte geführt, wie unser gesamtes Dasein gegründet ist auf das Vorhandensein jener schwarzen Diamanten, die uns das aufgespeicherte Kapital uralter Zeiten, gewonnen aus der Lichtenergie unserer strahlenden Sonne, darstellen. Da ja auch fast alle anderen Energiequellen, wie Wasser- und Windkraft, ja, unsere gesamte Ernährung lediglich aus der Energie unseres leuchtenden Himmelskörpers hervorgegangen sind, so erkennen wir mit staunender Bewunderung, daß wir unser Leben der Sonne zu verdanken haben.

Und doch haben Berechnungen ergeben, daß alle jene durch die Sonne uns geschaffenen Energien nur einen ganz geringen Prozentsatz der uns durch diese zugesandten Strahlen verbrauchen. Wir haben also in der Sonnenenergie noch einen unerschöpflichen Born neuen Lebens auf Jahrtausende- und Millionen hinaus, wir müssen nur lernen aus ihm zu schöpfen, zumal der wachsende Bedarf an kostbarer Kohle deren Bestände in absehbarer Zeit verderbenschwanger lichten wird.

„Not macht erfinderisch“, das durch die Not beflügelte Streben des menschlichen Geistes hat sich in der Erkenntnis der oben geschilderten Sachlage schon längst der Erforschung und Erkenntnis der strahlenden Energie der Sonne zugewendet, und — die Hoffnung dürfte wohl kaum zu kühn sein — wird durch zähen Fleiß unter Aneinanderfügen von Stein an Stein zu glücklichen Zielen gelangen.

So hat man die hervorragende chemische Wirkung eines Teiles der Sonnenstrahlen, der ultravioletten Strahlen erkannt. Man hat aber weiter auch — in gleicher Weise, wie man bei der versuchten Herstellung der Farben der Natur es lernte, einen reicheren Farbenschatz zu schaffen als die Lehrmeisterin ihn uns darbietet — in der Quecksilberdampf-Lampe eine Quelle gefunden, die uns jene wichtigen ultravioletten Strahlen in bedeutenderer Menge liefert als unsere Sonne, von der nur ein Teil jener Strahlen zu uns gelangt.

Dies Forschungsergebnis konnte erst dann gewonnen werden, als man erkannte, daß die ultravioletten Strahlen durch unser gewöhnliches Glas nicht, durch geschmolzenen Quarz jedoch hindurchgelassen werden. Erst als es nun gelang aus reinem Quarz das bekannte, hohe Temperaturen ertragende, schwer schmelzbare Quarz-

glas<sup>1)</sup> herzustellen, konnte man auch technisch sich mit der Verwendung der ultravioletten Strahlen befassen.

Am bekanntesten dürfte die Verwendung der ultravioletten Strahlen in der Medizin, hauptsächlich auf dem Gebiete der Dermatologie sein<sup>2)</sup>. Hierfür wurde die Quarzlampe nach Prof. Kromayer, Berlin (siehe Abbildung 1) konstruiert. Da die Intensität der Strahlen mit dem Wachsen der Entfernung im Verhältnisse der Quadrate der Entfernungen abnimmt, so ist es nötig, die Lampe in nächster Entfernung von dem zu bestrahlenden Objekte anzuwenden. — Da nun aber wiederum die Menge der ultravioletten Strahlen des Quecksilberdampfes mit seiner steigenden Temperatur zunimmt, muß die Lampe, um

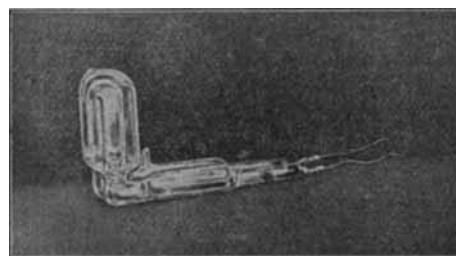


Abb. 1. Brenner zur Kromayer Quarzlampe für medizinische Zwecke.

ihre Höchstleistung nicht einzubüßen, für den Gebrauch gekühlt werden. Sie besteht daher aus einem U-förmigen Leuchtrohr, das die eigentliche Lampe darstellt und mit einem Kühlmantel umgeben ist, der durch Kühlwasser umflossen wird.

Weiter stellte die G. m. b. H. Hanau in der künstlichen Höhensonne nach Prof. Dr. Jesionek, Gießen und Sanitätsrat Dr. Bach, Bad Elster, eine Quarzlampe für Ultraviolettbestrahlung zur Heilung von Lungenleiden u. a. dar, die der natürlichen Höhensonne mit Erfolg Konkurrenz macht (Fig. 2).

Die Lampe stellt sich als einfacher, luftgekühlter Quarzbrenner mit horizontalem Leuchtrohr dar, der wegen seiner immer noch starken Wärmeentwicklung nur eine Bestrahlung in gewissem Abstand gestattet, wie dies ja aber auch für seine Zwecke zur Bestrahlung größerer Flächen erforderlich ist.

Für Zwecke der Nahrungsmittelchemie (z. B. zur Sterilisation von Wasser und Milch) eignet sich der in Fig. 3 dargestellte Quarzbrenner mit Doppelquarzmantel.

Es handelt sich hier um einen ganz neuen Brenner, dessen Leuchtrohr senkrecht steht, und dessen unteres Polgefäß nur eine Verlängerung des Leuchtrohrs bildet, wodurch ermöglicht ist, dieses mit einem einfachen oder Doppelmantel, der durchspült zu werden vermag, zu umgeben. Durchfließendes Wasser z. B. wird bei einer

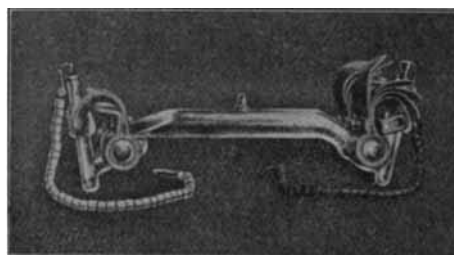


Abb. 2. Quarzbrenner für die künstliche Höhensonne.

Durchflußgeschwindigkeit von 3000 l je Stunde unter Druck von 2 Atm. kaum erwärmt und dabei vollkommen steril gemacht. Der Milchsterilisation stellen sich zunächst dadurch noch Schwierigkeiten entgegen, daß die Bakterien teilweise durch die sie umgebenden Fetttropfen geschützt werden. Erst mehrmaliges Durchleiten durch die Sterilisationslampe führt zu sicherem Erfolg und es ist nur die Frage der Zeit, daß man auch hier Mittel und Wege finden wird, um die Bakterien aus ihrem Versteck und Schlupfwinkel hervorzulocken.

In der Technik hat die Ultraviolettbestrahlung große Erfolge bei der Lacklederfabrikation gefunden, die vorher auf das Sonnenlicht angewiesen war. Wie jeder, der sich mit der Ausübung der Photographie beschäftigt, erfahren hat, ist die Intensität der

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 1910, S. 1857, u. folgende, Quarzglas aus weißem Sand, deren Eigenschaften u. Verwendungsarten, Dr. A. Voelker, Bonn-Beuel; desgl. 1912, S. 1845. Stand der heutigen Quarzglasverwendung in der Industrie. Dr. A. Pohl, Charlottenburg.

<sup>2)</sup> Das Quarzlicht u. seine Anwendung in der Medizin. Dr. med. F. Thedering, Oldenburg i. O. Georg Stalling.