

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

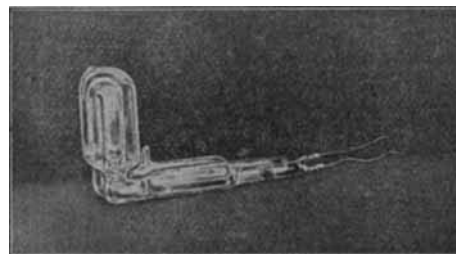


Abb. 1. Brenner zur Kromayer Quarzlampe für medizinische Zwecke.

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

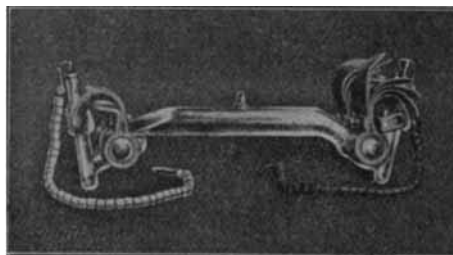


Abb. 2. Quarzbrenner für die künstliche Höhensonne.

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.

Sonnenbestrahlung infolge Wolkenbildung und Stellung der Sonne durchaus unregelmäßig und unzuverlässig, was viele falsch belichteten Platten oder Entwicklungspapiere zur Genüge und zum Leidwesen des Photographen beweisen.

Wie sich die Photographen daher gern des gleichmäßig leuchtenden elektrischen Lichtes bedienen, um jederzeit die für ihren che-

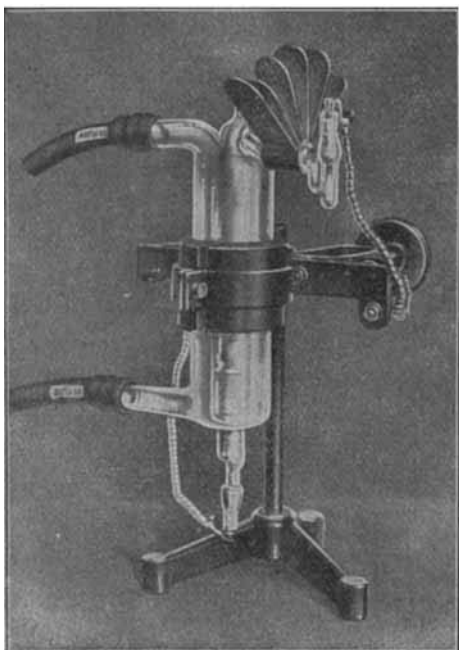


Abb. 3. Tischstativ mit Doppelquarzmantel und senkrechtem Quarzbrenner.

mischen Vorgang erforderliche Lichtmenge genau abmessen zu können, so bedient man sich auch heute bei der Lacklederfabrikation zweckmäßig der elektrischen Energie der Quarzlampen, wie sie der Quarzbrenner für künstliche Höhensonne darbietet (Fig. 2), und ist hierdurch vor manchem Mißerfolge gleich dem Photographen bewahrt.

Auch bei der Herstellung künstlichen Kautschuks dürfte eine hierfür wie in Fig. 2 speziell konstruierte Quarz-

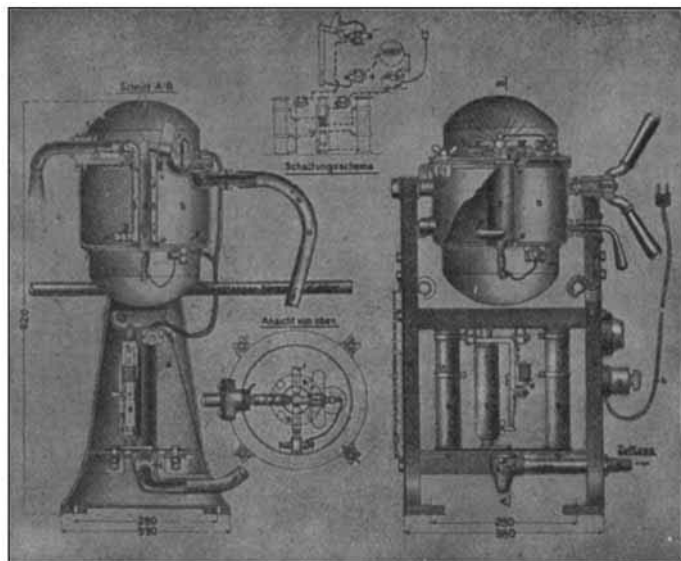


Abb. 4. Industrieapparat.

lichtquelle die Erfolge erwarten lassen, die bisher den Versuchen, die mit ungenügenden Hilfsmitteln unternommen werden mußten, versagt waren.

Die bisher erwähnten Leuchtapparate finden wir im Prinzip wieder in den folgenden Apparaten, die den Anforderungen der Technik besonders genügen sollen. Eine praktische Ausführung des Tischstativs mit Doppelquarzmantel (Fig. 3), bei dem auch das durch den Doppelmantel und die darin befindliche Flüssigkeit, z. B. Wasser, nutzlos hindurchgehende ultraviolette Licht zu einer Vorbestrahlung ausgenutzt wird, zeigt Fig. 4.

Dieser tragbare „Industrieapparat“ ist durch Schlauchanschluß sofort an eine Leitung, sowie durch Stöpsel und Stechdosen an jedes elektrische Leitungsnetz, das Gleichstrom von 110—250 Volt Span-

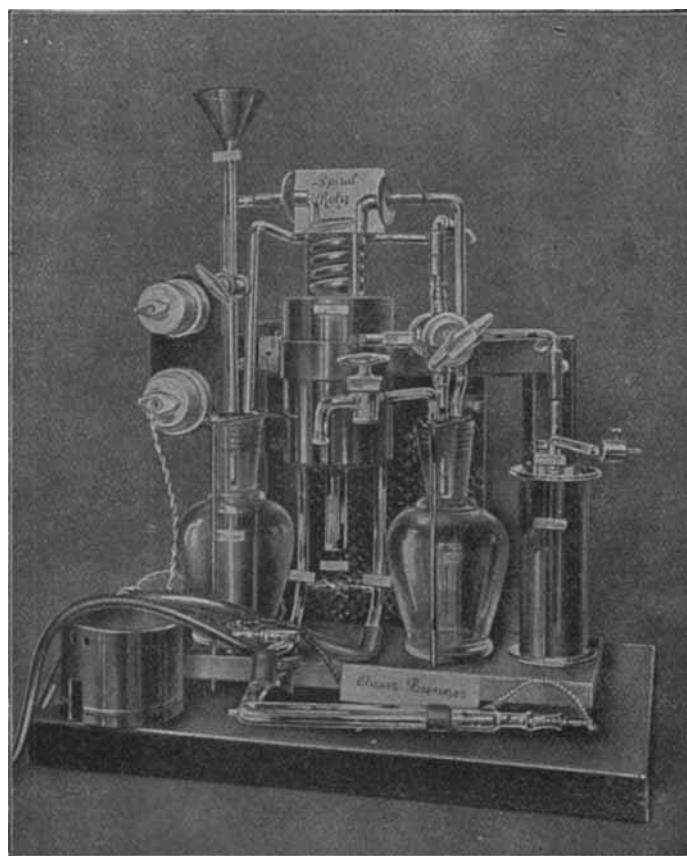


Abb. 5. Spiralrohrapparat.

nung führt, anschließbar. Vorschaltwiderstand ist bei ihm unten eingebaut; der Brenner verbraucht bei 220 Volt 3,5 Amp. Gleichstrom.

Sollen Flüssigkeiten oder Gase längere Zeit an der Lichtquelle vorbeigeführt werden können, ohne daß sie zu hoch erwärmt und

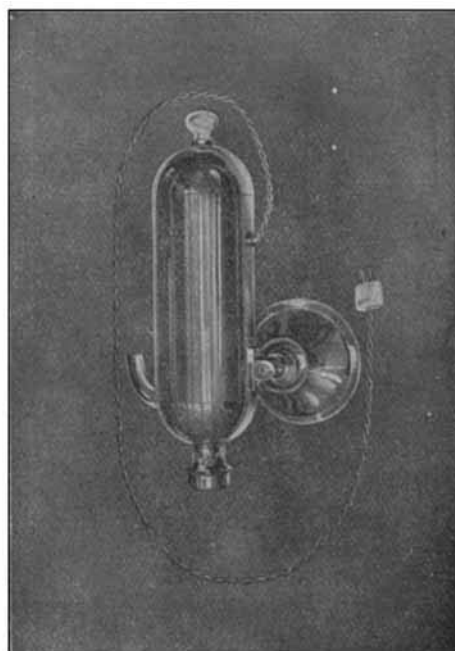


Abb. 6. Wandapparat.

dadurch zersetzt oder entzündet werden, so ist eine noch wirksamere Kühlung vorzusehen. Hierzu ist der in Fig. 5 gezeigte Spiralrohrapparat geschaffen.

Hier wird der einfache Quarzmantel des Brenners von Kühlwasser umspült, in dem eine senkrechte Quarzspirale angebracht ist,

welche den Quarzmantel eng umschließt. Durch sie kann mit beliebiger Geschwindigkeit Flüssigkeit und Gas zu wiederholten Malen durchgeleitet werden, ohne daß diese durch zu hohe Erwärmung gefährdet werden. Mittels dieses Apparats ist Milch nach mehrmaligem Durchleiten durch die Quarzspirale vollkommen sterilisiert worden. Da eine nähere Beschreibung des Apparates, wenn diese ausführlich sein sollte, zu weit führen dürfte, sei auf die Abhandlung von M. Geitel in der Zeitschrift „Deutsche Technik“ vom 15./4. 1916 hingewiesen<sup>3)</sup>, auch dürfte wohl die G. m. b. H. Hanau gern weitere Auskunft geben.

Schließlich sei noch einer für viele Zwecke der Technik wohl genügenden kleineren Ausführungsform eines vollständigen Durchflußapparates ohne Kühlung, des sogenannten Wandapparates, Erwähnung getan. (Abb. 6), der in seiner einfachen Form und seiner Anspruchslosigkeit in bezug auf Platz manchen Interessenten finden wird.

Möge es der Quarzlampen-G. m. b. H. Hanau vergönnt sein, durch ihre Lampen dahin zu wirken, daß Wissenschaft und Technik unseres Vaterlandes wieder weiter blühen und gedeihen, allen anderen voran!

[A. 146.]

## Die fabrikmäßige Durchführung der Bindung von atmosphärischem Stickstoff über Cyanid.

Von Direktor Ingenieur TH. THORSELL.

(Vortrag, gehalten vor der chemischen Abteilung der Technischen Gesellschaft in Göttingen.)

(Fortsetzung von Seite 240.)

Ich will hervorheben, daß erst dadurch die Anwendung von Natron als Base praktisch möglich gemacht wurde. Würde man bei etwa 1000° arbeiten, so lägen die Reaktionstemperatur und jene Temperatur, bei der das gebildete Cyanid sich verflüchtigt, so nahe beieinander, daß ein Verlust eintreten müßte.

Schließlich ist es von Wichtigkeit, nicht die Einwirkung zu übersehen, die Verunreinigungen im Reaktionsgemisch verursachen können. Arbeitet man mit gereinigtem Stickstoff, so können Verunreinigungen bloß von dem Kohlenzusatz herrühren. Es dreht sich also die Frage um den Aschengehalt der Kohle. In der Kohlenasche finden sich als Hauptbestandteile: Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron. Davon sind Kali und Natron ungefährlich, während die übrigen die Reaktion geradezu verhindern. Kieselsäure und Tonerde bilden Silicate und Aluminate mit den in der Reaktionsmischung vorkommenden Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, und auch solche in Doppelverbindungen mit Kalk und Magnesia. Man muß also notwendigerweise so arbeiten, daß eine Anreicherung von diesen Verunreinigungen nicht eintreten kann. Der Cyanidprozeß ist nämlich in der Form, wie wir ihn nunmehr in unseren Fabriken durchgeführt haben, ein geschlossener Ringprozeß, dem Stickstoff, Kohle und Wasser zugeführt, und Ammoniak entnommen wird. Die übrigen Stoffe zirkulieren also in der Fabrik, ohne sich zu verbrauchen, und die Stoffe, welche sich verbrauchen, müssen fortwährend der zirkulierenden Masse zugesetzt werden. Da ist es wohl offenbar, daß die Verunreinigungen, die mit diesen Stoffen hineinkommen, sich nach und nach anreichern. Ich glaube, nach allem, was ich finden konnte, daß wir die ersten waren, die die große Bedeutung dieser Sachlage erkannten. Wie wir der schädlichen Wirkung dieser Verunreinigungen entgegenarbeiten, darauf mich näher einzulassen, bin ich verhindert.

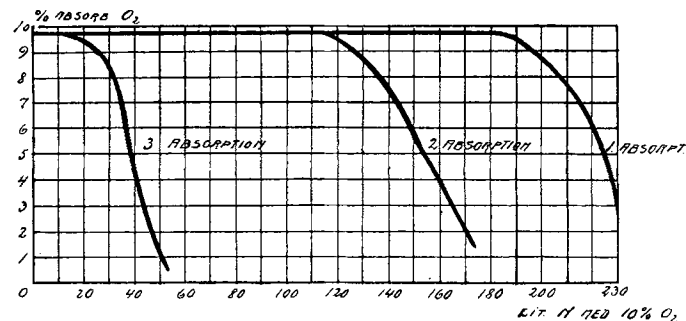
Ich habe nun die hauptsächlichsten Bedingungen auseinander gesetzt für die Bestimmung der für die Ökonomie der Methode so bedeutungsvollen Reaktionsgeschwindigkeit. Davon ist das Verhältnis zwischen N und CO im Reaktionsraume das bei weitem wichtigste, da, wie die Reaktionsformeln zeigen, für jedes Volumen gebundenes N nicht weniger als drei Volumina CO frei werden. Das CO muß daher unter der Arbeit rasch fortgeschafft werden und, wie ich oben sagte, ist es die natürlichste Weise, es mit N wegzublasen, d. h. mit einem bedeutenden Überschuß von N zu arbeiten. Dieses N, das hier verwendet wird, muß folglich genügend billig sein, soll der Cyanidprozeß ökonomisch durchgeführt werden können. Vor allem gilt es also, den Stickstoff der Luft von deren Sauerstoff billig genug zu trennen. Hauptsächlich zwei Methoden waren es, soviel wir ausfindig machen konnten, die früher zur Herstellung von freiem Stickstoff aus der Luft angewendet wurden, nämlich durch Leitung von Luft über glühendes Kupfer, wobei sich der Sauerstoff mit dem Kupfer verbindet, oder durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft. Die erstere Methode dürfte nicht so besonders zweckentsprechend sein, weil die Geschwindigkeit, womit Kupfer oxydiert, ganz gering ist, denn Kupfer ist ja ein ziemlich edles Metall. Ferner erfordert sie auch riesig große Anlagen. Daher sind

<sup>3)</sup> Chemischer Ultraviolettbestrahlungsapparat der Quarzlampen-G. m. b. H. Hanau. M. Geitel, Zeitschrift Deutsche Technik 1916, 15./4. S. 42.

wohl die Stickstofffabriken im allgemeinen zur letzteren Methode übergegangen. Was der Stickstoff nach dieser Methode kostet, weiß ich nicht so genau, aber ich habe in der Literatur Angaben von 2—5 Pfennige je kg vor dem Kriege gefunden. Würde man demnach z. B. einen zehnfachen Überschuß an Stickstoff anwenden, so käme die gebundene Menge an Stickstoff auf 20—50 Pfennige, was ja viel zu teuer ist.

Wir haben eine Methode gewählt, die im Prinzip der ersten gleicht, aber derart ausgestattet ist, daß sie sehr billig arbeitet. Als sauerstoffabsorbierendes Mittel haben wir Eisen gewählt, und das gebildete Eienoxyd reduzieren wir wieder mit einem reduzierenden Gas, z. B. mit dem Gas, das sich beim Cyanidprozeß bildet. Um unsere Stickstoffherstellungsmethode in Ziffern zeigen zu können, mache ich die Annahme, daß wir von aus Koks hergestelltem Wassergas als reduzierendem Gas ausgehen. Die Hauptkosten in der Methode liegen da in den Kosten für den Koks, der für die Wassergaserzeugung aufgeht. Da der Koks sich vor dem Kriege auf ungefähr 20 Kr. je t stellte, beliefen sich die bezüglichen Koks-kosten auf etwa 0,1 Öre je kg Stickstoff, das will mit anderen Worten sagen, daß dadurch eine derartige Lage geschaffen ist, daß man berechtigt ist, zur fabrikmäßigen Stickstoffbindung eine Methode zu verwerten, die z. B. einen zehnfachen Überschuß an Stickstoff erforderlich macht.

Den Sauerstoff der Luft mit Eisen zu binden, ist indessen keine so einfache Sache. Gewöhnliches Eisen kann nicht verwendet werden. Daher war es ein Glück für unsere Arbeit, daß sich damals erstklassiger Eisenschwamm im Handel befand. Wir haben ein solches Erzeugnis aus Hönigstein mit sehr gutem Erfolge angewendet. Bei der Ausführung dieser Arbeit in großem Maßstabe stellen sich mehrere große Schwierigkeiten entgegen. Die wichtigsten sind: der Eisenschwamm pulverisiert sich bei der wechselnden Oxydation und Reduktion, und es kommen Verstopfungen zustande, die den gleichmäßigen Durchgang des Gases erschweren oder gar unmöglich machen. Der Eisenschwamm wird schon nach einigen wenigen Oxydationen und Reduktionen inaktiv, d. h. er nimmt nur schlecht



Kurvenbild 4.

den Sauerstoff auf. Bei der Reduktion mit einem Gas, das Kohlenoxyd enthält, zerfällt letzteres in Kohlenoxyd und freie Kohle. Diese freie Kohle verbrennt bei der nächsten Oxydation zu Kohlenoxyd, und man erhält so einen kohlenoxydhaltigen Stickstoff.

Es ist uns geglückt, diese Schwierigkeiten vollkommen auszu-schalten.

Ich will mich nun zuerst aufhalten bei dem abnehmenden Reaktionsvermögen des Eisens, und wieso wir glücklich darüber hinweg-gekommen sind. Nachstehende Kurve (4) zeigt das Absorptionsvermögen eines Stückes Eisenschwamm in drei Oxydationsperioden. Man sieht daraus, wie es schon bei der dritten Periode so gut wie untauglich ist. Wir machten nun die interessante Entdeckung, daß Eisen aktiv wird, wenn man es schwach alkalisch macht, d. h. es mit Natronhydrat oder Soda imprägniert. So präpariert, hat es eine nahezu unbegrenzte Lebensdauer. Es verliert nicht mehr an Aktivität und ändert auch nicht mehr sein Aussehen, so wie das nicht präparierte, das schon nach ein paar Operationen ein anderes, mehr lichtgraues und metallisch glänzendes Aussehen erhält. Um das Reaktionsvermögen des Eisenschwamms möglichst intensiv zu gestalten, haben wir ihn fein pulverisiert und mit Soda als Bindemittel brikkettiert. Dadurch erhöht sich die Wirksamkeit des Apparates höchst bedeutend, d. h. im selben Reaktionsraum kann in derselben Zeit viel mehr Stickstoff dargestellt werden. Wie wir fanden, kann man bei solchen Brikketts damit rechnen, daß gegen 60% des Eisens an der Reaktion in jeder Periode teilnehmen. Das Absorptionsvermögen der Masse ist so kräftig, daß eine bedeutende Gasgeschwindigkeit angewendet werden kann.

Die Ursache dieser alkalischen Einwirkung kann ich zwar nicht genügend genau angeben, doch ist es wohl ganz sicher, daß dieses Aktivierungsvermögen mit dem Umstand zusammenhängt, daß metallisches Eisen mit geschmolzenem Natriumhydrat reagiert, und zwar unter Wasserstoffgasentwicklung und unter Bildung von einer Art Doppeloxyden von Eisen und Natrium, deren Zusammensetzung nicht genau bestimmt ist, und die mehr reaktionsfähig als reines Eisen sind.