

Natrium und Kohle ein neuer Weg zur Gewinnung von Cyannatrium aus Kalkstickstoff gegeben, der vielleicht eine rationelle Verarbeitung der Überproduktion an Kalkstickstoff ermöglicht. Mit dem Studium dieser interessanten Reaktionen des Dicyandiamids im Schmelzfluß sind wir jetzt beschäftigt, und wir hoffen, demnächst über diese Versuche berichten zu können.

Resultate der Arbeit.

1. Ausgehend von der früher gewonnenen theoretischen Erkenntnis, daß die Dicyandiamidbildung in wässrigen alkalischen Cyanamidlösungen durch die Gleichung



dargestellt wird, wird ein neues Verfahren zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen beschrieben, bei dem allein durch fraktionierte Neutralisation bzw. Ausfällung des in den Lösungen vorhandenen Kalkes dafür gesorgt wird, daß in der Lösung die Konzentration der CNNH -Ionen und die des freien Cyanamids immer einander gleichbleiben, und so die Dicyandiamidbildung mit maximaler Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt wird.

2. Es wird dieses Verfahren durch kinetische Versuche experimentell geprüft und mit den bisher bekannten technischen Verfahren der Dicyandiamidgewinnung aus Kalkstickstoff, die mit Ammoniak bzw. Zinkcyanamid als Reaktionsbeschleunigern arbeiten, verglichen.

3. Die Dicyandiamidbildung in neutralen Cyanamidlösungen bei Gegenwart des schwer löslichen Zinkcyanamids als Bodenkörper ist eine heterogene Katalyse, bei der das Zinkcyanamid als Katalysator dient.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser heterogenen Katalyse ist von der Rührgeschwindigkeit praktisch unabhängig, es ist also nicht die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern ein langsam verlaufender chemischer Vorgang für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmend. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieser langsam verlaufende Vorgang auch durch die Gleichung



dargestellt wird.

5. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dicyandiamidbildung bei Gegenwart von Zinkcyanamid ist nicht der Katalysatormenge proportional, sondern sie steigt schneller an als diese.

6. In kalkhaltigen Cyanamidlösungen wird die Dicyandiamidbildung durch die Gegenwart von Chlorcalcium katalytisch beschleunigt.

7. Es werden Ausbeutebestimmungen nach den verschiedenen Verfahren ausgeführt und gezeigt, daß die Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen mit guter Ausbeute möglich ist.

Dresden, im April 1914.

[A. 71.]

Ein weiterer Beitrag zur Geschichte des direkten Ammoniakgewinnungsverfahrens.

Von D. BAGLEY, London.

(Eingeg. 19./3. 1914.)

Der Inhalt der unter dem vorgenannten Titel in *Angew. Chem.* 26, I, 593—596 (1913) erschienenen Abhandlung von Ohnesorge, die übereinstimmt mit einer gleichzeitig in der englischen Zeitschrift „The Iron and Coal Trades Review“ (Nr. 2380, S. 563f.) gebrachten Veröffentlichung, ist bereits in verschiedenen Zuschriften¹⁾ als von einem einseitigen Parteistandpunkte, nämlich zugunsten der Firma H. Koppers diktiert, gekennzeichnet worden. Diese Stellungnahme des Vf. erklärt sich allerdings, wie schon die erst genannte Zeitschrift in Nr. 102/3 *Angew. Chem.* vom 26./12. 1913 zum Ausdruck gebracht hat, in erster Linie aus seiner Tätigkeit als Patentanwalt der Firma H. Koppers.

¹⁾ *Angew. Chem.* 26, I, 816 (1913); *The Iron and Coal Trades Review* Nr. 2383 v. 31. Okt. 1913, S. 690, und Nr. 2386 v. 21. Nov. 1913, S. 810.

Indessen zeigt der Inhalt der Abhandlung von Ohnesorge, daß einen Anlaß zu dieser Veröffentlichung neben anderem eine von den Firmen Dr. Otto & Co. und Still kürzlich herausgebrachte Neuerung auf dem Gebiete der direkten Ammoniakgewinnung geboten hat, wegen der zurzeit vor dem Patentamt zwischen den genannten beiden Firmen einerseits und der Firma H. Koppers andererseits als gegnerischen Parteien ein bislang noch nicht abgeschlossenes Verfahren schwebt. Über den Gegenstand dieser Neuerung wie auch über zahlreiche sonstige Punkte ist von dem Vf. eine Reihe von Angaben gebracht worden, die der Berichtigung bedürfen. Dieser Richtigstellung sollen die nachfolgenden Ausführungen vornehmlich dienen.

Schon der Ausgangspunkt der Ohnesorgeschen Ausführungen, daß nämlich der Anfang der praktischen Entwicklung der direkten Ammoniakgewinnung am besten durch die Namen Brunck und Koppers gekennzeichnet werde, ist geschichtlich falsch:

Das direkte Ammoniakgewinnungsverfahren läßt sich in Wirklichkeit noch weit in das vergangene Jahrhundert zurückverfolgen. Sicher gilt dies jedenfalls von der Industrie der Kohlengasbereitung und Nebenproduktengewinnung in Großbritannien und besonders von der Hochofenindustrie Schottlands, wie dies beispielsweise die geschichtlichen Angaben in „Stahl und Eisen“ 1896, 381 ff. beweisen. In den Kreisen der älteren Gasfachleute Englands ist es allgemein bekannt, daß besonders in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zahlreiche praktische Versuche zur direkten Ammoniakgewinnung durchgeführt worden und manche Anlagen tatsächlich in Betrieb gewesen sind, die mit den heute gewohnten Ausführungen, also beispielsweise auch den von Koppers, die größte Ähnlichkeit hatten und insbesondere, was hier ausdrücklich bemerkt sei, zum Teil auch schon das Merkmal der direkten Herstellung festen, verkaufsfähigen Ammoniaksalzes aufwiesen. Im übrigen wird auch im letzten Teile der nachfolgenden Ausführungen noch näher darauf eingegangen werden, wie weit sogar die speziellen Merkmale des heutigen Verfahrens von Koppers durch die technische Literatur aus früherer Zeit als bekannt nachzuweisen sind.

Kann man so die Anfänge der Entwicklung dieser Technik noch weit vor Brunck und Koppers zurückverfolgen, so darf man andererseits auch bei der Betrachtung der neueren, seit dem Auftreten von Brunck und Koppers datierenden Entwicklung, auf die sich Ohnesorge im weiteren beschränkt, auf keinen Fall, wie es fast durch die ganzen Ausführungen des Vf. hindurch geschieht, Koppers als Hauptträger der technischen Entwicklung bezeichnen.

Vielmehr muß diese Stellung im wesentlichen der Firma Dr. Otto & Co. zuerkannt werden, die zuerst das Problem der vollständigen Teerscheidung, der einzigen Voraussetzung der direkten Ammoniakgewinnung, in eigenartiger Weise gelöst hat.

In dem neuesten Stadium der Entwicklung tritt dann Still neben Dr. Otto & Co. Schon die eingehende Art und Weise, in der sich Ohnesorge mit den Leistungen der Firmen Dr. Otto & Co. und Still beschäftigt, läßt zur Genüge erkennen, welche Bedeutung er ihnen selbst beimißt.

Die Angriffe von Ohnesorge gegen das neue Stillsche Verfahren zur direkten Ammoniakgewinnung und gegen die von Still in seinen Veröffentlichungen vertretenen Auffassungen über die physikalischen Vorgänge beim Sättigungsprozeß sind es, auf die im folgenden zunächst entgegen werden soll.

Bekanntlich sind beim direkten Ammoniakgewinnungsverfahren die Kernfragen, um die sich der Streit der Meinungen dreht, immer die beiden folgenden: „Heiße oder kalte Teerscheidung?“ und „Sättigetrieb mit oder ohne äußere Wärmezufuhr?“ Wenn auch vielfach der Standpunkt vertreten wird, daß die Antwort auf diese Fragen schließlich immer nur die Praxis selbst geben könne, so lassen sich doch unter Berücksichtigung der praktischen Erfahrungen bestimmte Grundsätze aufstellen, von denen aus man zu einer Entscheidung der gestellten Fragen gelangen kann.

So hat Still vor einiger Zeit in einer Abhandlung in der Zeitschrift „Glückauf“ (1911, Nr. 39, 40 und 41) die beim Betriebe von Ammoniakstättigern für Destillationsgase obwaltenden Verhältnisse näher untersucht und an Hand von Zahlenbeispielen, die den praktischen Erfahrungen möglichst nahe angepaßt waren, das Maß der verfügbaren und der erforderlichen Wärmemengen beim Sättigungsprozeß rechnerisch ermittelt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist, daß unter gewöhnlichen Verhältnissen beim Einleiten wassergesättigter Destillationsgase in ein Sättigungsbad bei allen praktisch in Betracht kommenden Eintrittstemperaturen die durch chemische Bindung des Ammoniaks freiwerdende Reaktionswärme immer weitaus genügt, um alle Wärmeverluste zu decken und einen geordneten Betrieb des Stättigers zu ermöglichen, d. h. also, ständig mit Sicherheit alles Ammoniak in Form festen Salzes zu gewinnen. Diese eingehend begründeten Feststellungen greift Ohnesorge im wesentlichen mit dem Hinweis darauf an, daß Still seine eigenen Theorien durch die Praxis nicht habe beweisen können, da bei einer neueren Stillschen Anlage der Ammoniakstättiger mit den „üblichen“ Einrichtungen zum Erwärmen der Lauge versehen sei. Diese Darstellung Ohnesorges entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

Das Vorhandensein einer derartigen Einrichtung für äußere Wärmezufuhr, die schon in der vom Vf. selbst angezogenen Quelle ausdrücklich — womit ihre Bedeutung klar umgrenzt ist — als Aushilfsmittel für besondere Vorfälle bezeichnet wird, kann an der Richtigkeit der Rechnungsergebnisse von Still selbstverständlich nicht das Geringste ändern. Die vom Vf. geäußerten Zweifel wären nur zulässig, wenn sie durch praktische Erfahrungen, die mit Stättigeranlagen für direkte Ammoniakgewinnung im regelmäßigen Betriebe ständig gemacht werden, gestützt würden. Diese tatsächlichen Erfahrungen der Praxis sprechen aber entschieden für die Richtigkeit der Stillschen Anschauungen. Beispielsweise ist es Still vor nicht sehr langer Zeit auf einer neuerrichteten Kokereianlage in Westfalen sogar gelungen, den Stättiger für direkte Gewinnung des schwefelsauren Ammoniaks aus dem Gas von 60 Öfen ohne Zuhilfenahme von äußerer Wärmezufuhr in Betrieb zu setzen und dabei in dem Sättigungsbad, das lediglich mit kalter verdünnter Schwefelsäure angesetzt war, nach Verlauf von ca. 30 Stunden festes Ammoniaksalz zu erzeugen. Auch beim Dauerbetriebe von Stättigern, wo ja die Bedingungen viel weniger schwierig als bei einer Inbetriebsetzung liegen, sind derartige Erfahrungen regelmäßig gemacht worden. Den besten Beweis für die Richtigkeit der Stillschen Ansichten bildet die Tatsache der Temperaturerhöhung des durch die Sättigungsflüssigkeit streichenden Gases und das dabei zu beobachtende Maß derselben. In der Regel beträgt die sich einstellende Temperaturerhöhung des Gases bei Anlagen nach dem neuen Stillschen Verfahren, wo Eintrittstemperaturen des Gases vor dem Stättiger von etwa 70° in Frage kommen, im Durchschnitt ungefähr 6—8°. Man vergleiche hierzu auch die Angabe von Dr. Korten in seinem auch von Ohnesorge angezogenen Artikel in „Glückauf“, 1913, 1104, wo Temperaturen des Gases vor dem Stättiger von ca. 75° und solche hinter demselben von 80—85° festgestellt werden. Das Maß dieser Temperaturzunahme des Gases, die selbstverständlich lediglich auf die Einwirkung der Reaktionswärme zurückzuführen ist, ist in voller Übereinstimmung mit den von Still in dem angezogenen Artikel in „Glückauf“ 1911 rein rechnerisch ermittelten Werten, und diese Übereinstimmung bildet eine neue Bestätigung der Stillschen „Theorien“.

Wenn man im Auge behält, daß eine Temperaturerhöhung des Gases im Stättiger auf Kosten der Reaktionswärme allein tatsächlich festzustellen ist, so leuchtet auch ohne weiteres ein, daß von dem Gase auch merkliche Wassermengen aus dem Bade weggetragen werden müssen, da das abziehende Gas entsprechend seiner durch die Einwirkung der Reaktionswärme erhöhten Temperatur imstande ist, mehr Wasser aufzunehmen als in ihm beim Eintritt in den Stättiger vorhanden war. Aus diesem Grunde ist es auch immer möglich, bestimmte Mengen von Fremdwasser wie sie z. B. als Spül-

wasser beim Ausschleudern des fertigen Ammoniaksalzes benötigt werden, dem Sättigungsbad zuzusetzen und durch die Reaktionswärme vollständig zu verdampfen, so daß also hierbei eine unzulässige Verdünnung des Bades nicht eintreten kann.

Im übrigen ist es dem Schreiber dieser Zeilen auch verschiedentlich bekannt geworden, daß selbst Fachleute, die mit Kopperschen Anlagen für direkte Gewinnung des Ammoniumsulfates zu tun gehabt haben, ganz die Ansichten von Still teilen, nämlich, daß unter gewöhnlichen Verhältnissen die durch die Reaktionswärme gebotene Wärmeerzeugung vollständig genügt, um einen einwandfreien Betrieb des Stättigers zu ermöglichen und dauernd festes Salz zu erzeugen.

Es sei in diesem Zusammenhange beispielsweise auf eine Äußerung von F. Schreiber, Waldenburg, in seiner Abhandlung: „Fortschritte in der Destillationskokerei“, die in Angew. Chem. 25, 2291 (1912) veröffentlicht ist, verwiesen, welche wörtlich lautet:

„Ich habe versucht, die Vorwärmung des Gases ganz zu vermeiden, und habe auch in diesem Falle bei Temperaturen von 30—35° einwandfreie Salz- bildung erhalten.“

Daß die Bedeutung, welche Koppers ursprünglich der Wärmezufuhr zum Sättigungsprozeß in Form von vorheriger Erwärmung des ammoniakhaltigen Gases beigelegt hat, zum mindesten maßlos übertrieben war, beweisen übrigens am besten seine eigenen Ausführungen solcher Anlagen von heute:

Während in den ersten Kopperschen Patenten zur Wiedererwärmung des gekühlten Gases ein kompletter Rohgaskühler vorgeschlagen wird, in welchem ein großer Teil der Wärme des Rohgases an das gekühlte und wieder zu erwärmende Gas übertragen werden soll, begnügt sich Koppers heute in der Praxis mit dem Einbau einer Dampfheischlange von ganz minimalen Abmessungen in den Weg des Gases vor dem Ammoniakstättiger, die dem Gas bestenfalls eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden erteilt und jedenfalls nur eine verschwindende Wärmemenge abgibt. Danach hat der Gaserwärmapparat bei Koppers selbst nur rudimentären Charakter. Er scheint ihn nur beizubehalten aus Gründen der Geschäftsehre.

Die vorstehenden Darlegungen dürften schon zur Genüge gezeigt haben, daß die von Still in der Fachliteratur vertretenen Ansichten über die Bedeutung der Reaktionswärme beim Sättigungsbetriebe mit den Erfahrungen der Praxis vollkommen übereinstimmen, und somit jedenfalls keine Berechtigung besteht, sie kurzer Hand mit dem bloßen Hinweis darauf abzutun, daß Still selbst seine Sättigungsanlagen mit Einrichtungen zur Ermöglichung einer Wärmezufuhr ausstatte. Die Anbringung derartiger Einrichtungen, die, wie schon erwähnt, ausdrücklich nur zur Aushilfe in besonderen Fällen vorgesehen werden, hat eben keine andere Bedeutung, als das in jedem größeren Werksbetrieb übliche Bereithalten von Reserven für gewisse besonders wichtige Betriebseinrichtungen, die auch immer nur die Bestimmung haben, in Fällen von unvorhergesehenen Störungen schnelle Abhilfe zu schaffen und eben wegen dieser ihrer Bestimmung keinen vernünftigen Menschen zu der Auffassung Anlaß gegeben, daß die für den normalen Betrieb vorgesehenen Einrichtungen unzulänglich und mangelhaft seien.

Was nun die Streitfrage der „heißen“ und „kalten“ Teerscheidung anlangt, so dürfte einem jeden Fachmann wohl schon die bloße Überlegung sagen, daß die Beseitigung des Teeres durch Kühlung der Gase, die sog. kalte Teerscheidung rein für sich betrachtet der heißen Teerscheidung an Einfachheit und Wirksamkeit überlegen sein muß und von diesem einzigen Standpunkte aus den Vorzug verdienen würde. Wenn man dann weiter berücksichtigt, daß diese Art der Teerscheidung bei dem älteren Verfahren der Ammoniakabscheidung durch Wasser von jeher die Regel gewesen ist und demnach von vornherein als das Nächstliegende gegeben war, so ist es einfach unrichtig, wenn man Koppers, der bei seinem Verfahren in der schließlich zur praktischen Ausführung gelangten Form jene ältere Arbeitsweise der Teerbeseitigung einfach unverändert übernommen hat, das be-

sondere Verdienst zusprechen will, daß erst er diesen Weg als den einzig richtigen erkannt habe. Im Gegenteil zeigt die eigene Entwicklung des Verfahrens von Koppers, daß dieser gar nicht von Anfang an ein wirkliches „kaltes“ Verfahren im Auge gehabt hat, sondern auf ein solches erst später, offenbar als Verlegenheitsbehelf, gekommen ist. Aus dem Inhalt der ersten Koppersschen Patente, insbesondere des britischen Patentes 20 870/1904, ergibt sich nämlich klar, daß Koppers zunächst eine Teerscheidung in der Wärme, nämlich bei Temperaturen in der Nähe des natürlichen Taupunktes, der bekanntlich bei etwa 70–80° liegt, vorgesehen und dabei berücksichtigt hatte, daß sein Vorschlag der Abkühlung des Gases bis auf solche Temperaturen die Abscheidung nur eines Teiles des gesamten Teergehaltes bewirken konnte; es werden nämlich von ihm in dem erwähnten britischen Patent und ebenso in dem entsprechenden deutschen Patent 181 846 zur vollständigen Entfernung des nach der Kühlung noch verbliebenen Restes des Teeres, die ja gerade das Wesen des Problems ausmacht, noch weitere besondere Vorrichtungen, darunter ein ausgesprochener Teerwaschapparat, welcher in seiner Arbeitsweise völlig den bei der heißen Teerscheidung gebräuchlichen Methoden entspricht, angegeben. Erst bei späteren wirklichen Ausführungen seines Systems, deren erste aber mehrere Jahre nach der Anmeldung der erwähnten Patente erfolgte, hat Koppers den Grundsatz der vollständigen Abkühlung der Gase, in genau der gleichen Art wie bei dem alten, indirekten Verfahren der Ammoniakabscheidung durch Wasser, praktisch durchgeführt, und dieses Zurückgreifen auf die frühere Arbeitsweise des indirekten Verfahrens ist es gewesen, welches für das Kopperssche Verfahren die treffende Bezeichnung „halbdirektes Verfahren“ gezeitigt hat.

Es muß zu diesem Punkte hier eben besonders betont werden, daß die Aufgabe, ein „direktes Ammoniakgewinnungsverfahren“ zu schaffen, wie schon oben angedeutet in jedem Falle nur auf die Lösung des Problems der Teerscheidung hinausläuft. Dies zu erkennen und einzusehen, ist für jeden Fachmann so selbstverständlich, daß es keinen Sinn hat, schon in dieser Erkenntnis ein „erfinderisches“ Verdienst erblicken zu wollen. Nur danach, wie dieses Problem der Teerscheidung im einzelnen Falle gelöst worden ist, kann man ermesen, ob und wie weit in dem so geschaffenen Verfahren der direkten Ammoniakgewinnung eine „Erfindung“ erblickt werden darf. Prüft man nun nach diesem richtigen Gesichtspunkt, so muß man zugeben, daß bis in die neueste Zeit hinein allein das auch von Ohnesorge kritisierte Verfahren der Firma Dr. Otto & Co. Anspruch darauf machen durfte, als eine wirkliche und wertvolle Neuerung zu gelten, da ohne Zweifel die Ottosche Teerscheidung mittels Teerstrahlgebläse auf diesem Gebiete etwas Eigenartiges und Neues von praktischem Werte darstellte.

Es haben eben die reinen „kalten“ Verfahren, die man nach dem Vorstehenden immer nur als primitiven Ausweg gegenüber der Schwierigkeit der Teerscheidung betrachten darf, ihre grundsätzlichen Mängel, die immer wieder zu Vervollkommnungen des „heißen“ Verfahrens der Teerscheidung Anregung gaben; sie bestehen, wie bekannt, in der Abscheidung bedeutender Mengen ammoniakhaltigen Kondenswassers aus dem Gase, die eine besondere Verarbeitung zur Wiedergewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks nötig machen, und in der dadurch bedingten Bildung großer Abwassermengen. Diese Mißstände sind zuerst in glücklicher Weise durch das neue Stillsche Verfahren zur direkten Ammoniakgewinnung beseitigt worden, das unter Beibehaltung des Prinzips der kalten Teerscheidung und der damit verknüpften Vorteile eine fast völlige Vermeidung von ausgefallenen ammoniakhaltigen Kondenswässern und damit eine Verringerung der lästigen Abwässer bis auf ein ganz geringfügiges Maß möglich macht. Auf die Einzelheiten des Verfahrens selbst kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei dieserhalb auf die schon einmal erwähnte Abhandlung von Dr. Korten: „Das Verfahren von Still zur direkten Gewinnung des Teers und Ammoniaks aus Koksofengasen“, in der Zeitschrift „Glückauf“

1913, Nr. 28, Seite 1102 ff. verwiesen. Dieses neue Verfahren von Still hat Ohnesorge ebenfalls in den Kreis seiner Erörterungen gezogen, deren Ergebnis die Unterstellung ist, daß auch dieses Verfahren schon früher von Koppers vorgeschlagen worden sei, und zwar in seinem deutschen Patent 181 846 und dem entsprechenden britischen Patent 20 870/1904. Diese Behauptung des Verfassers ist durchaus irreführend und nötigt zu einem näheren Eingehen auf die Sache, damit jeder Leser klar den Unterschied zwischen dem älteren Vorschlage von Koppers und dem neuen Verfahren von Still erkennen kann. Zu diesem Zwecke sind hier zwei Zeichnungen Fig. 1 und Fig. 2 beigelegt, die der Übersichtlichkeit halber nur ganz schematisch, unter ausschließlicher Beschränkung auf die zum Vergleich erforderlichen Teile, die Wesenszüge der beiden Verfahren zum Ausdruck bringen.

Fig. 1 stellt die Einrichtung für das in Frage kommende Verfahren von Koppers dar, wobei der Einfachheit halber die gleichen Beziehungsbuchstaben wie in der deutschen Patentschrift 181 846 benutzt worden sind. Die hier interessierende Stelle aus der letzteren, welche von Ohnesorge nicht wörtlich zitiert worden ist, lautet:

„Während in dem Kühler *f* als Kühlmittel etwa gebräuchliches Kühlwasser benutzt wird, das allein größere Wärmemengen dem Prozeß entzieht, wird in den vorhergehenden Kühlern *d* und *b* das entleerte Gas als Kühlmittel verwendet. Indem das Gas durch Rohrleitung *n* in den Kühler *d* tritt, den es im Parallel- oder Gegenstrom zum Rohgase passiert, erfährt es durch die mittelbare Beheizung eine Temperaturerhöhung, die genügt, um das mittels Rohr *o* aus dem Behälter *i* in den Kühler *d* eingeleitete Niederschlagwasser des Rohgases wieder zu verdampfen, bis auf einen Rest, der alles gebundene Ammoniak enthält und gesondert weiter verarbeitet wird.“

Die von Koppers gedachte, in den zitierten Worten niedergelegte Arbeitsweise ist an Hand der Figur 1 leicht verständlich. Das von den Öfen ankommende Rohgas tritt durch die Leitungen *a*, *c*, *e* der Reihe nach in die drei Kühler *b*, *d*, *f* ein, von denen der letzte ein gewöhnlicher Wasserrohrkühler ist. Das gekühlte Gas wird dann unter der Wirkung des Gassaugers *l* durch die Leitungen *g* und *n*

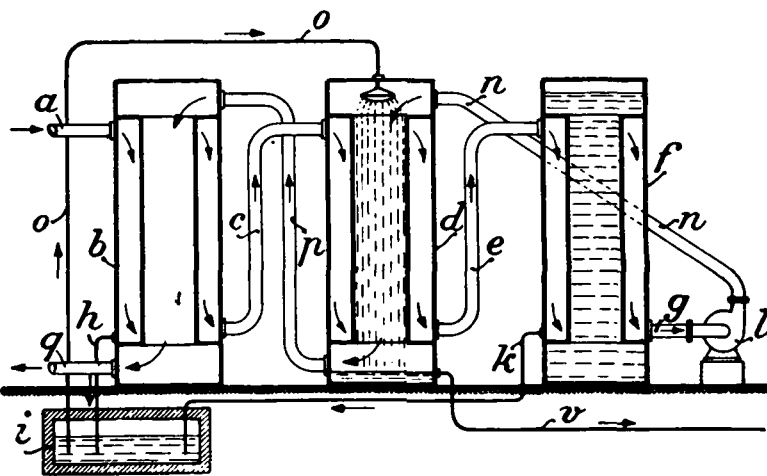


Fig. 1.

zurück nach dem zweiten Kühler *d* und weiter durch die Leitung *p* nach dem ersten Kühler *b* geführt, um schließlich durch die Leitung *q* fertig zur Ammoniakabsättigung vorbereitet zu entweichen. Das in die beiden ersten Kühler *b* und *d* zurückgeführte, gekühlte Gas dient in diesen als Kühlmittel für das von den Öfen kommende Rohgas und wird hierbei auf Kosten der Wärme des letzteren wiedererwärmt. Bei diesem Vorgange soll nun zugleich — und das ist der hier für den Vergleich mit dem Stillschen Verfahren interessierende Punkt — das bei der Kühlung der Rohgase in den beiden Kühlern *b* und *f* abgeschiedene Kondenswasser, das durch die Leitungen *h* und *k* in einen Behälter *i* abgefließen ist, durch eine Leitung *o* in den mittleren Kühler *d* oben

eingespritzt und hierdurch zusammen mit dem Strome des durch die Leitung *n* eintretenden, gekühlten Gases erwärmt und in letzteres hineinverdampft werden, so daß von ihm schließlich nur ein Rest unten durch die Leitung *v* abfließt, der einer Destilliervorrichtung zwecks Austreibens des Ammoniaks zugeleitet wird.

Wie aus dieser kurzen Erläuterung zu ersehen ist, besteht das Wesentliche des Kopperschen Vorschlags darin, zwischen zwei einander benachbarten, durch trennende Wandungen geschiedenen Räumen, von denen der eine von dem heißen Rohgase und der andere von dem gekühlten teerfreien Gase durchströmt wird, einen Wärmeübergang von dem einen heißeren an den anderen, kälteren Gasstrom durch die zwischen beiden befindlichen Rohrwandungen hindurch zu bewirken und dabei zugleich einen Teil des aus dem Rohgase ausgefallenen Kondenswassers wieder in das entteerte Gas hineinzuverdampfen.

Es möge nun an Hand der Fig. 2 das neue Verfahren der Firma Still kurz erläutert werden, soweit dies hier zum Verständnis und zum Vergleich erforderlich ist. Die in der Zeichnung schematisch dargestellte Einrichtung zur Durchführung des Stillschen Verfahrens umfaßt den zum Kühlen des Gases dienenden Kondenser *a*, den zum Wiedererwärmen des Gases dienenden Verdunster *b* und einen in der Mitte angeordneten Zwischenkühler *c*, der unabhängig von den beiden erstgenannten Apparaten betrieben wird. Der Kondenser *a* und der Verdunster *b* werden von oben her mit Wasser berieselt, das mit dem eingeführten Gase in direkte Berührung und dadurch in Wärmeaustausch gebracht wird. Der Zwischenkühler *c* ist ein gewöhnlicher, indirekt wirkender Wasserröhrenkühler. Das direkt von den Öfen kommende heiße Rohgas tritt mit einer Temperatur von etwa 80–100° durch die Leitung *d* in den oberen Teil des Kondensers *a* ein und trifft hierin mit dem durch die Leitung *h* von oben eingeführten

wird das völlig abgekühlte Gas von oben her mit dem aus dem Kondenser *a* abgelaufenen heißen Wasser, das durch die Leitung *i* herangeführt worden ist, berieselt und durch die direkte Einwirkung desselben wieder auf eine Endtemperatur von ca. 70° erwärmt. Während dieses Vorgangs wird das Gas zugleich mit einer gewissen Menge Wasser, die annähernd der bei der vorherigen Kühlung ausgefallenen Kondensatmenge gleich ist, in Form von Dampf beladen, entsprechend seinem Sättigungsvermögen bei der erhöhten Temperatur. Das wiedererwärmte Gas tritt durch die Leitung *k* oben aus und ist damit für die unmittelbar nachfolgende direkte Ammoniakabsorption vorbereitet. Das in den Verdunster *b* heiß eingeführte Wasser kühlt sich bei der Berührung mit dem zu erwärmenden Gase bis annähernd auf dessen Eintrittstemperatur, nämlich bis etwa 30–35° ab und fließt durch die Leitung *l* einem Tiefbehälter *m* zu, von dem aus es durch die Leitung *h* direkt wieder auf die Spitze des Kondensers *a* gebracht wird, um hierin sofort von neuem als Kühlmittel für das heiße Rohgas zu dienen. Wie man sieht, vollführt das im Betriebe befindliche Wasser ständige einen vollkommenen Kreislauf durch die ganze Anlage, indem es in dem Kondenser *a* und in dem Verdunster *b* abwechselnd nacheinander zum direkten Kühlen bzw. zum direkten Wiedererwärmen des Gases dient, ein Vorgang, bei welchem zugleich mit dem Wärmeübergang zwischen Wasser und Gas zuerst, bei der Kühlung, Wasser aus dem Gase kondensiert und später, bei der Wiedererwärmung, solches in das Gas wieder hineinverdampft wird.

Der Unterschied zwischen dem von Koppers ehemals vorgeschlagenen und dem von Still neuerdings eingeführten Verfahren ist nach der vorstehend gebrachten Darlegung ohne weiteres klar. Koppers erstrebte eine Übertragung der Wärme der Rohgase an die bereits gekühlten Gase durch Wärmeaustausch von dem einen Gasstrom unmittelbar an den anderen durch trennende Rohrwandungen hindurch, Still dagegen überträgt die Wärme der Rohgase zunächst an eine direkt mit denselben in Berührung gebrachte Kühlflüssigkeit und führt die aufgenommene Wärme später aus der letzteren wiederum durch direkte Einwirkung auf die Gase in diese zurück, womit die Möglichkeit geschaffen ist, diese als „Wärmeträger“ wirkende Kühlflüssigkeit ständig im Betrieb zirkulieren zu lassen, da sie im Laufe der Zeit eine nennenswerte Vermehrung durch Kondensate des Gases nicht erfährt. Mit dem gekennzeichneten Wesensunterschiede ist für jeden Fachmann die Entscheidung über den praktischen Wert und die Durchführbarkeit des Verfahrens ohne weiteres gegeben. Bekanntermaßen ist es in der Wärmetechnik eine höchst unbequeme und schwierige Aufgabe, die Wärme eines Gasstromes an einen anderen Gasstrom durch trennende Rohrwandungen zu übertragen, sobald es sich um nur einigermaßen bedeutende Gas- und Wärmemengen in der Zeiteinheit handelt. Dieser Fall liegt hier aber vor, sogar mit der Erschwerung, daß nicht allein die fühlbare Wärme des Gases in Betracht kommt, sondern vor allem auch die latente Wärme des im Gase enthaltenen Wasserdampfes, welch letztere, nebenbei bemerkt, das Zwanzigfache und mehr der eigentlichen Gaswärme ausmachen kann. Dazu kommt, daß der verfügbare Temperaturunterschied für einen Wärmeübergang aus dem Rohgase an das bereits gekühlte Gas in der Art, wie ihn Koppers bei jener Angabe seines Patents sich gedacht hat, praktisch sehr gering ist; er beträgt, wie man aus den Temperaturangaben beim Stillschen Verfahren entnehmen kann, im Durchschnitt nicht mehr als vielleicht 10–20°, unter Umständen noch weniger. Wenn man sich dies vor Augen hält und daran denkt, daß schon bei der gewiß viel günstigeren gewöhnlichen Kühlung von Destillationsgasen in Wasserröhrenkühlern umfangreiche Einrichtungen nötig sind, um eine vollständige Herabkühlung der Gase zu erreichen, so kann man sich leicht vorstellen, daß zur Durchführung des von Koppers vorgeschlagenen Verfahrens mit einem auch nur annähernd ähnlichen Erfolge, wie er beim Stillschen Verfahren tatsächlich praktisch erzielt worden ist, Einrichtungen von geradezu ungeheuerem

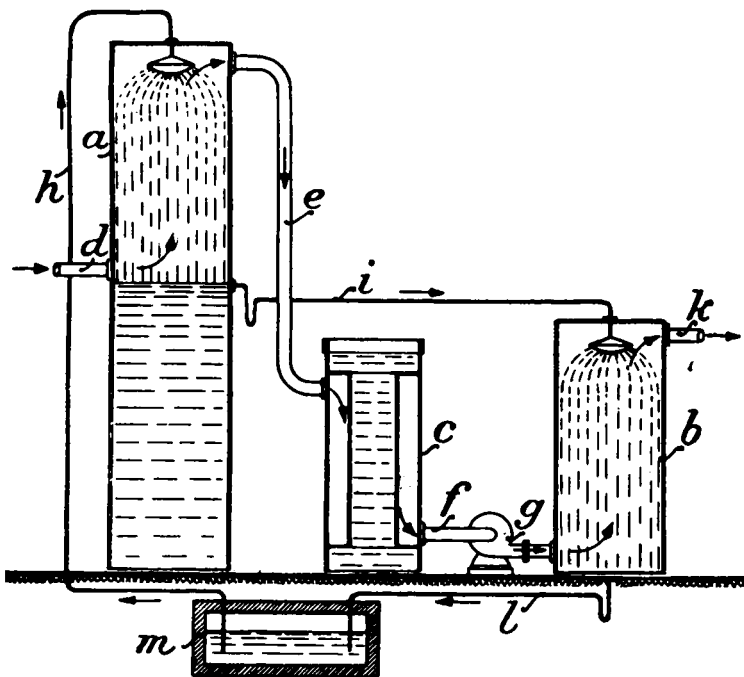


Fig. 2.

Strome kalten Wassers zusammen. Hierbei wird das Gas auf etwa 30–40° abgekühlt, während sich das eingespritzte Wasser bis auf etwa 70–80° erwärmt; gleichzeitig werden aus dem Gase Teer und Kondenswasser ausgeschieden und sammeln sich mit dem Einspritzwasser zusammen in dem als Sammelbehälter ausgebildeten unteren Teile des Apparates. Das auf die angegebene Weise abgekühlte Gas wird durch die Leitung *e* dem Zwischenkühler *c* zugeleitet, in welchem es durch gewöhnliches Kühlwasser bis auf ungefähr die Temperatur der Umgebung abgekühlt wird, und aus dem letzteren durch Leitung *f* und Gassauger *g* dem Verdunster *b* zugeführt. In diesem

Umfange vorgesehen werden müßten, die jedoch dann naturgemäß gerade wegen dieser Eigenschaft so bedeutende Wärmeverluste an die Umgebung bedingen müßten, daß die Erfüllung der selbstverständlichen Voraussetzung, die in den Prozeß eingeführte Wärmemenge möglichst vollkommen auszunutzen, ganz aussichtslos und damit die Durchführung des ganzen Verfahrens überhaupt unmöglich wäre. Demgegenüber ist bekanntlich die Wärmeübertragung zwischen einem Gase und einer unmittelbar damit in Berührung gebrachten Flüssigkeit, wie sie das Charakteristikum des Stillschen Verfahrens bildet, von denkbar intensivster Wirkung und gestattet sowohl die Anwendung von äußerst einfachen, wenig umfangreichen Einrichtungen als auch die wirksame Ausnutzung sehr geringer Temperaturunterschiede zur Wärmeübertragung. Mit der Benutzung dieses Mittels der direkten Wärmeübertragung zwischen Gas und Flüssigkeit hat daher Still unzweifelhaft auf ganz neuer Grundlage ein Verfahren zur Behandlung von Destillationsgasen geschaffen, das durch seine Erfolge in der Praxis den Anspruch darauf erworben hat, als wertvoller Fortschritt und als wirkliche Neuerung gegenüber dem bisher Bekannten zu gelten. Die treffendste Bestätigung für die hier gegebene vergleichende Beurteilung des älteren Kopperschen und des neueren Stillschen Verfahrens liefert naturgemäß die Praxis selbst. Tatsache ist jedenfalls, daß das von Koppers angegebene Verfahren, wie es oben erläutert wurde, niemals irgendwo zur praktischen Ausführung gebracht und benutzt worden ist — wohl der beste Beweis für die Richtigkeit der diesseits vertretenen Auffassung, daß die fragliche Idee von Koppers eben von vornherein praktisch überhaupt undurchführbar war. Im Gegensatz dazu hat das Stillsche Verfahren von Beginn seiner Einführung in die Praxis an ohne Zweifel den Nachweis dafür erbracht, daß mit demselben etwas wirklich Brauchbares und Erfolgreiches geschaffen worden ist; diese Tatsache darf wohl als der sicherste Beweis dafür gelten, daß es nicht mit einer früher einmal von anderer Seite angegebenen, als undurchführbar erwiesenen Idee übereinstimmen kann, vielmehr als selbständige neue Erfindung dasteht.

Es bedarf noch einiger Erklärungen zu den Angaben von Ohnesorge, daß das neue Verfahren der Firma Still, auf Grund einer Vereinbarung, nebenher auch von der Firma Dr. Otto & Co. zur Ausführung gebracht wird. Der Fall liegt hier einfach so, daß die Firma Still mit ihrem Verfahren nachweislich lange vor dem Zeitpunkte, wo die Firma Dr. Otto & Co. ihre erste Patentanmeldung auf ein in der Grundidee damit wesentlich übereinstimmendes Verfahren eingereicht hatte, im geheimen eingehende praktische Untersuchungen angestellt und damit selbstverständlich für sich bestimmte Rechte für die gewerbliche Ausnutzung des Geschaffenen erworben hatte, ohne Rücksicht darauf, daß diese Rechtsverhältnisse später nochmals in aller Form gegenseitig bestätigt wurden. Daß das Verfahren von Still auch im Vergleich mit dem von Otto noch einen eigenen Wert und Inhalt besitzt, dem jedenfalls der Charakter einer Erfindung zukommt, beweist der Umstand, daß Still auf sein Verfahren verschiedene eigene Patente, so in Großbritannien und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika — nebenbei bemerkt ein Land, in dem bekanntlich eine sehr strenge Prüfung der Patentanmeldungen stattfindet — erteilt bekommen hat, trotzdem in den betreffenden Ländern daneben Patente auf das Ottosche Verfahren von älterem Anmeldedatum existieren.

Dagegen läßt sich, wie in Wiederaufnahme des oben in der Einleitung Erwähnten hier bemerkt sei, nachweisen, daß die Grundideen sowohl des Brunnckenschen als auch des Kopperschen Verfahrens sogar durch zwei druckschriftliche Veröffentlichungen, die lange Zeit vor Schaffung jener beiden Erfindungen erschienen waren, der Allgemeinheit bekannt gemacht worden sind. Es ist dies bezüglich des Brunnckenschen Verfahrens, das bekanntlich aus dem Jahre 1903 stammt, die britische Patentschrift Nr. 10 313 vom Jahre 1890 von Frank Scudder in England, und bezüglich des aus dem Jahre 1904 stammenden Kopperschen Verfahrens die britische Patentschrift Nr. 20716

vom Jahre 1901 von Thomas Rigby, ebenfalls einem Engländer. Es würde hier allerdings zu weit führen, den Inhalt der fraglichen Druckschriften selbst im Wortlaut zu zitieren; deshalb mag es genügen, nur kurz die wesentlichen für den Vergleich hier in Betracht kommenden Angaben derselben zusammenzustellen.

Die britische Patentschrift Nr. 10 313 vom Jahre 1890 beschreibt die Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus heißen Generatorgasen durch direkte Behandlung derselben mit Schwefelsäure. Das Gas soll zunächst durch Kühlung auf eine geeignete Temperatur, etwa 300° F. (= ca. 150° C.) gebracht werden, die genügt, um bei der späteren Sättigung mit Säure das Kondensieren von Wasser zu verhüten. Dann soll das heiße Gas in einem Sättiger durch konzentrierte Schwefelsäure von etwa 140° Twaddle (= 60° Bé.) geleitet werden, wobei Ammoniumsulfat gebildet und in Krystallen abgeschieden wird. Diese Salzkristalle sollen von Zeit zu Zeit entfernt und ein entsprechender Betrag frischer Schwefelsäure zugeführt werden, um die Stärke der Säure im Sättiger ständig auf ihrer Höhe zu halten. — Die Übereinstimmung dieser Vorschriften zur direkten Gewinnung des schwefelsauren Ammoniaks mit den Merkmalen des Brunnckenschen Verfahrens ist, wenn man die fraglichen Angaben im Original liest, eine fast wörtliche, und man muß sich wirklich erstaunt fragen, wie eine derartige Veröffentlichung seinerzeit bei der Erteilung des Brunnckenschen Patents der amtlichen Prüfung hat entgehen können.

Bei der britischen Patentschrift Nr. 20716 vom Jahre 1901 liegt die Sache ganz ähnlich mit bezug auf das Koppersche Verfahren. Die genannte Patentschrift betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Teer und Ammoniak aus Generator- und sonstigen Kohlengasen. Es genügt, hier die Hauptpunkte des Verfahrens zu skizzieren; solche Leser, die diese Angaben im Original nachprüfen wollen, seien besonders auf die Stellen Seite 1 Zeilen 9–12, Seite 3 Zeilen 33–43, Seite 6 Zeile 57 bis Seite 7 Zeile 7 und Seite 7 Zeilen 29–39 aufmerksam gemacht. In der Einleitung der Patentschrift wird darauf hingewiesen, daß bisher die Ammoniak-sättigung bei so hohen Temperaturen des Gases durchgeführt worden sei, daß noch gewisse Teere in dem Gase vorhanden gewesen seien, die eine Mißfärbung des gewonnenen schwefelsauren Ammoniaks bewirkten. Als erstes Ziel der Erfindung wird dann angegeben, die Temperatur des Gases mit Hilfe eines eigenartigen, mechanischen Gegenstromwaschers weiter als sonst üblich, nämlich bis auf einen Betrag zwischen 30 und 70°, zu erniedrigen, zu dem Zwecke, den Wassergehalt des Gases herauszuschaffen und eine größere Menge Teer, als bei den gebräuchlichen höheren Temperaturen möglich, zu entfernen. Die in solcher Weise gekühlten und entteerten Gase sollen dann zwecks Abscheidung des Ammoniaks durch eine Sättigungskammer beliebiger Bauart geleitet und hierin mit säurehaltiger Ammoniaklauge gewaschen werden, wodurch direkt schwefelsaures Ammoniak gebildet werden soll. Über die Vorgänge bei der Ammoniakabsorption wird nun ausführlich dargelegt, daß wegen der vollständigen Sättigung der eintretenden Gase mit Wasserdampf innerhalb der Absorptionskammer keine Wärme verloren gehen dürfte, weil sonst ein Kondensieren von Wasserdampf und damit ein unerwünschtes Verdünnen der Sättigungsflüssigkeit eintreten würde. Um dies zu vermeiden, will der Erfinder der Flüssigkeit Wärme zuführen, beispielsweise durch eine in dieselbe eingetauchte Dampfheizschlange. Als Abänderung hierfür gibt er dann schließlich noch an, das eintretende Gas selbst zu „überhitzen“ („I may, if so desired, superheat the saturated gases entering the washer . . .“), oder mit anderen Worten, die Temperatur des gekühlten Gases wieder zu erhöhen, also genau so, wie es das wesentliche Merkmal des Kopperschen Verfahrens ist.

Im Zusammenhang mit vorstehenden Angaben muß hier noch abgetan werden, was Ohnesorge selbst gegen diese Heranziehung des Engländers Rigby in einer Erwiderung, die in Angew. Chem. 27, I, 40 (1914) abgedruckt ist, vorbringt. Hier sucht Ohnesorge Koppers die Originalität seines Verfahrens gegenüber Rigby dadurch zu retten, daß er auf den Unterschied hinweist, der darin besteht, daß

Rigby das in dem Sättiger gebildete Ammoniaksalz noch in Form einer Lösung gewinnt, die er außerhalb deselben zur Krystallisation bringt, während Koppers, wie jetzt allgemein üblich, das Salz im Sättiger selbst in fester Form sich abscheiden läßt. Dieser Einwand reicht jedoch nicht aus, das Kopperssche Verfahren als neu zu erweisen.

Die Identität des Kopperschen Verfahrens mit dem von Rigby besteht in der Behandlung der Ofengase bis zur erfolgten Verbindung des Ammoniaks mit der Schwefelsäure im Sättigungskasten. Das aber ist gerade der Kern aller direkten Ammoniakgewinnungsverfahren. In soweit ist das Koppersche Verfahren durch Rigby unstrittig vorweggenommen. Der Unterschied beider besteht allein in dem weiteren Stadium der Ausscheidung des Salzes aus der Sättigungsflüssigkeit. Aber auch in dieser Beziehung enthält das Koppersche Verfahren nichts Neues, denn die Arbeitsweise der direkten Abscheidung festen Salzes in Ammoniakstättigern war seit langem bekannt, da sie nicht allein bei der Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak nach dem alten indirekten Verfahren allgemein üblich, sondern auch bei der direkten Ammoniakgewinnung vor Koppers bereits durch Bruck und sogar schon lange vor diesem (vgl. die angezogene britische Patentschrift Nr. 10 313/1890) angegeben war.

Übrigens hat sich auch das deutsche Patentamt schon einmal der Auffassung angeschlossen, daß das Verfahren von Rigby bereits die Vorwegnahme des Kopperschen Verfahrens enthält, denn vor nicht sehr langer Zeit hat eine auf die erwähnte britische Patentschrift von Rigby gestützte Nichtigkeitsklage zu einer Nichtigkeitsklärung des bezüglichen deutschen Patentes von Koppers Nr. 181846 geführt, deren Rechtskraft später nur durch eine Einigung zwischen den Parteien abgewendet worden ist.

Das Ergebnis der vorstehenden Ausführungen läßt sich im ganzen dahin zusammenfassen, daß

1. das von Koppers angewandte Verfahren niemals neu war,

2. das neue direkte Verfahren Stills und der Firma Dr. Otto & Co. von Kopperschen Ideen völlig unabhängig ist,

3. die von Ohnesorge vorgebrachten Bemängelungen des Stillschen Verfahrens nicht zutreffen.

Der im Konkurrenzinteresse unternommene Versuch Ohnesorges, Koppers für den heutigen Stand des in Frage stehenden Gebietes der Technik ganz besondere Verdienste zuzuschreiben und ihm unter Zurücksetzung der Leistungen anderer eine Stellung anzuweisen, die ihn als Begründer aller wesentlichen bis jetzt erzielten Fortschritte erscheinen lassen würde, muß als mißlungen angesehen werden; weder vom geschichtlichen noch vom technisch-wissenschaftlichen Standpunkte aus ist hierfür ein Beweis erbracht worden. [A. 46.]

Pikrinsäure für den Urtiter.

Von Dr. Otto Pfeiffer, Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke Magdeburg.

(Eingeg. 8./4. 1914.)

Kürzlich hat A. Sander in Angew. Chem. 27, I, 192 (1914) die Pikrinsäure als Urtiterstoff sowohl für die Jod- wie für die Säuremessung (Jodometrie, Acidimetrie) empfohlen. Damit ist die Aufmerksamkeit auf einen leicht rein erhältlichen und in seinen Eigenschaften genau umschriebenen Körper gelenkt, der zur Gewinnung eines Urtiters für die Maßanalyse in hervorragendem Grade geeignet erscheint. Als besonderer Vorzug hat die gleichzeitige Verwendbarkeit des Urtiters für das Jod- und für das Säuremeßverfahren zu gelten. Ich glaube indessen, daß es des Umweges über das Jod gar nicht bedarf, wenn man auch Mineralsäuren gegen Pikrinsäure einstellen will. Sander verfährt dabei so, daß er einerseits mit der Pikrinsäure-Urlösung, andererseits mit der zu stellenden Mineralsäure aus einem Gemisch von Jodid-Jodat entsprechende Mengen Jod freimacht und diese mit Natriumthiosulfat vergleicht. Zweifel-

los häufen sich die Ablese- und Meßrohrfehler durch ein derartiges mittelbares Verfahren. Gegen die näherliegende unmittelbare Messung von Lauge durch Pikrinsäure-Urlösung wendet sich Sander vorgeifend mit dem Einwande, daß der Farbumschlag von Methylorange, dessen Verwendung auch in Lunge-Berls Untersuchungsmethoden, 3. Bd. S. 304, genannt sei, nicht deutlich erkannt werden könne. Das trifft allerdings zu. Daher hat Vf., von dem der Bericht im Lunge-Berl herrührt, auf der nächstfolgenden Seite 305 an Stelle des Methylorange das leichter ansprechende Dimethylamidoazobenzol mit der besonderen Maßnahme empfohlen, daß man die Lauge in die Pikrinsäure einfließen läßt, und daß man gegen Ende der Messung nicht das Farbgemisch, sondern den einfallenden Tropfen ins Auge faßt. Solange noch eine Spur Pikrinsäure zu sättigen ist, bringt der Laugetropfen eine örtliche Aufhellung hervor, die man auf weißer Unterlage auch bei Gaslicht leicht erkennen kann. Selbst bei Anwendung von $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ -n. Lauge wird die Absättigung bis auf den Tropfen genau. — Diese Schärfe des Umschlages ist bei der Jodmessung niemals zu erreichen, ganz abgesehen davon, daß bei der Rückmessung mit Thiosulfat unter Färbung mit Stärke die erlöschende Blaufärbung immer wiederkehrt.

Durch die verdienstvolle Arbeit von Sander erscheint der Pikrinsäure die erste Stelle unter den Urtiterkörpern für Jod- und Säuremessung gesichert. Für die Einstellung der Säuren empfehle ich aber an Stelle des Umweges über das Jodverfahren die unmittelbare Messung der Urlösung mit Lauge und Dimethylamidoazobenzol unter Beobachtung des einfallenden Tropfens. [A. 63.]

Die Erfindung des Celluloids.

Die goldene Perkin-Medaille, welche für außergewöhnliche Leistungen auf dem Gebiete der angewandten Chemie durch die Society of Chemical Industry U. S. verliehen wird, wurde am 23./1. 1914 im Auditorium des Chemists Club dem Erfinder des Celluloids John Wesley Hyatt überreicht.

Über die Urheberschaft der Celluloidindustrie (Jahresweltproduktion etwa 40 Millionen kg Rohcelluloid) sind auch in deutschen Werken vielfach unrichtige Angaben verbreitet, es mögen daher die folgenden für die Geschichte dieser Erfindung von einigem Interesse sein.

John W. Hyatt, der jetzt 77 Jahre alt ist, begann 1867 seine Versuche zur Herstellung eines Elfenbeinsubstitutes; er gründete mit seinem Bruder in Albany (N. Y.) eine kleine, heute noch existierende Fabrik, und bald wurde seine Aufmerksamkeit auf die Nitrocellulose gelenkt.

Die ersten Beobachtungen an Trockenrückständen von Nitrocelluloselösungen stammen von Scott Archer, 1851; 1845 veröffentlichte Schönbein seine Arbeiten über Schießwolle, 1847 Maynard diejenigen über die Lösungsverhältnisse der Nitrocellulose gegenüber Ätheralkohol. Hyatt hatte bald gewisse Erfolge, und schon in seinen Patenten 88 634 vom 6./4. 1869, 89 582 vom 4./5. 1869 und 91 341 vom 15./6. 1869 beansprucht er den Schutz eines Tauchverfahrens für die Herstellung von Billardbällen, welches dadurch zu charakterisieren ist, daß um einen Kern aus anders geartetem, festem Material durch wiederholtes Eintauchen in Kollodium und Eintrocknen der jeweilig gebildeten Schicht eine plastische Hülle erzeugt wird, die dem Elfenbein ähnlich ist.

Sein Patent 105 338 vom 12./7. 1870 bildet die Grundlage der Erfindung des Celluloids: „Improvement in treating and molding Pyroxyline“; die Ansprüche erstrecken sich auf das Mahlen von Pyroxyline zu einer Pülpe und Zumischung von Campher unter Zuhilfenahme von Wärme und hohem Druck. Modifikationen und Spezifikationen bringen die Patente 156 352, 156 353 und spätere.

Eine Reihe von Schriftstellern nennen Alexander Parkes oder Daniel Spill den Erfinder des Celluloids; dies ist unrichtig; Parkes hat lediglich Nitrocellulose bei seinen Verfahren zur Erzielung von Kunstmassen zu Hilfe genommen, und konnte keine praktisch verwert-