

Zur Erfüllung der Bedingung, dass der Luftstrom die zu messende Temperatur annimmt, ist ein System von Röhren vorhanden und durch ein geschütztes Platiurohr mit der Kammer *C* verbunden. Dasselb sind auch die Vorrichtungen zum Reinhalten der Ausströmungslöcher beschrieben. Der vom Injector ausströmende Dampfwasserstrahl hält die Kammer *C* auf 100° und gestattet kein Verschmieren der Ausströmöffnung *B*. Vor *A* ist ein mit Baumwolle gefülltes Rohr angebracht, durch welches die frische Luft einströmt, welche, da sie vorher ganz gereinigt ist, die Öffnung *A* nicht verschmieren kann.

Auf die schädliche Einwirkung einer Acetylengasflamme auf Platin macht J. J. Redwood (J. chemical 1898, 1107) aufmerksam. Er benutzte Acetylengas in einem Bunsenbrenner zum Erhitzen eines Platintiegels. Derselbe nahm zunächst an Gewicht zu, und sein Boden hatte das Aussehen von galvanisirtem Eisen. Beim Ausglühen bemerkte man einen Dampf, wenn

muss, in einem bedeckten Gefäss und fügt die übrigen Bestandtheile hinzu. Die Aufbewahrung soll in geschlossenen Flaschen geschehen. (Ref. verwendet seit Jahren ein Gemisch von geschmolzenem Gummi mit Paraffin.)

Unorganische Stoffe.

Schwefelsäurekammer. Th. Meyer (D.R.P. No. 101 376) empfiehlt eine vortheilhafte Gasführung durch eine eigenthümliche Anordnung der Gaseinströmungs- und -Ausströmungsrohre an den Kammern, welche am besten einen kreisrunden oder kreisähnlichen (polygonalen) Querschnitt besitzen. Die Einrichtung selbst besteht darin, dass das Gaseinströmungsrohr an der Seitenwand in der Richtung der Tangente und das Gasausströmungsrohr an der Deckenwand in deren Mitte angebracht ist. (Fig. 42 und 43.) Durch diese Anordnung wird erreicht, dass die Gase eine leb-

Längsschnitt.

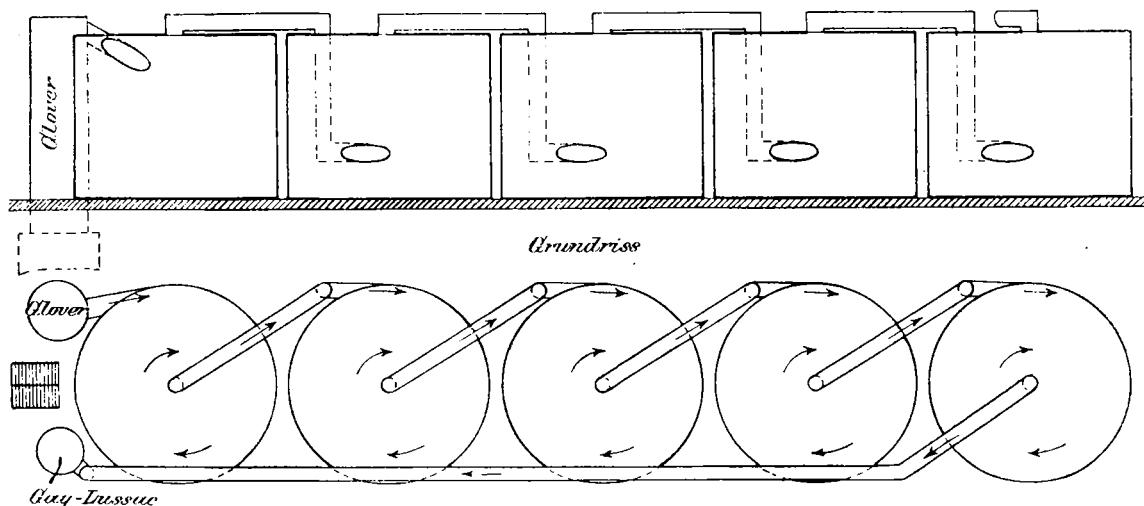


Fig. 42 und 43.

man die Flamme entfernte. Der Tiegelboden erschien darnach schwammig und zeigte eine grosse Anzahl Risse. Die Temperatur war nicht über Kirschrothglut gestiegen. Der auszuhühende Niederschlag war Calciumoxalat.

T. B.

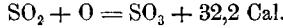
Ein Schmiermittel für Glasstöpsel erhält man nach Fr. C. Phillips (Chem. N. 78, 311), indem man 70 Th. reines Gummi, 25 Th. Walrat und 5 Th. Vaseline zusammenschmilzt. Das Gemisch haftet am Glase, wird durch Alkali nicht verseift und ist durchscheinend. Noch besser ist ein Gemisch von 70 Th. reinem Gummi und 30 Th. gelbem Bienenwachs. Man schmilzt zunächst das Gummi, welches rein und frisch sein

hafte Spiralbewegung annehmen, welche, wenn der Eintritt tangential erfolgt, dem Mittelpunkt zu allmählich sich verlangsamt und schliesslich in eine aufwärts gerichtete Bewegung übergeht, worauf sich beim Eintritt in die nächste Kammer der Vorgang wiederholt. Es wird also durch diese Anordnung erreicht, dass für einen bestimmten Kammerraum der von den Gasen zurückzulegende Weg unverhältnismässig länger ist, als er bei der bisher üblichen Art der Einführung und Abführung der Gase sein kann. Es zeigt sich dementsprechend eine ungemein viel lebhaftere Bewegung der Gastheilchen, hierdurch aber und durch die infolge der Rotation erzeugte Centrifugalkraft wird eine bedeutend bessere Durchmischung der Gase bewirkt. Ein an-

derer Umstand, der gleichfalls den Säurebildungsprocess beschleunigt, besteht darin, dass die Gase bei ihrem Eintritt in eine Kammer, also im heissten Stadium, sich zuerst — und zwar infolge der Centrifugal-kraft mit Reibung — an der kühlenden Aussenwand entlang bewegen.

Zur Herstellung von Schwefelsäure macht R. Hasenclever (Chem. Ind. 1899, 25) sehr werthvolle Mittheilungen, aus denen entnommen sein mag, dass die Badische Anilin- und Soda-fabrik die Anhydrid-fabrikation so verbesserte, dass die meisten übrigen Fabriken den Betrieb einstellten.

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik beschrieb ihr Verfahren auf „Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure-anhydrid und dabei verwendbare Apparate“ in der österreichischen Patentschrift wie folgt: „Bei der Vereinigung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäure-anhydrid wird bekanntlich eine grosse Wärme-menge frei, die von Hess (Poggend. Ann. 56, 471) und Thomsen (Ann. ch. ph. 30, 442) genau gemessen worden ist, nämlich



Da nun die Reaction zwischen SO_2 und O sich erst bei höherer Temperatur vollzieht, so ist es nothwendig, die Gase oder das Gasgemisch vorzuheizen, bevor sie unter dem Einfluss von Contactsubstanzen sich miteinander verbinden können. Zu dieser den Gasen schon vor Eintritt in die Reaction zugeführten Wärme kommt demnach noch die Verbindungswärme hinzu, und hierdurch kann ihre Temperatur je nach ihrem Gehalt an schwefliger Säure ganz enorm, bis zu heller Glut gesteigert werden.

Wir haben nun gefunden, dass diese Anhäufung von Wärme bei der praktischen Ausführung der Darstellung von Schwefelsäure-anhydrid sehr schädlich wirkt. Die auftretenden Schädigungen sind mannigfacher Art: die eisernen Apparate werden vorzeitig durch Oxydation zerstört, die Wirkung der Contactsubstanz wird abgeschwächt, die Leistungsfähigkeit der Apparate wird vermindert, und vor allen Dingen der Verlauf der Reaction, der möglichst quantitativ sein sollte, wird beeinträchtigt.

Der ungünstige Verlauf der Reaction erklärt sich durch die von uns gemachte Beobachtung, dass eine theilweise Rückzersetzung von SO_3 in SO_2 und O schon bei Temperaturen erfolgt, die die günstigsten Bildungs-temperaturen nur wenig übersteigen, während zugleich die Vereinigung von SO_2 und O in den ersten Theilen der Contactmasse sich sehr viel rascher vollzieht als in den darauf-

folgenden und daher der ganze Apparat von Anfang an überhitzt wird. Die Umkehrung der Reaction nimmt um so grösseren Umfang an, je mehr der Contactapparat durch den besprochenen Wärmeüberschuss überhitzt wird, also je mehr Gas oder je concentrirteres Gas durch den Contactapparat strömt; infolge dessen wird entweder eine weitgehende Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff überhaupt verhindert, oder es wird schon gebildetes Anhydrid rückwärts zersetzt. Daher verlässt die schweflige Säure den Apparat theilweise unverändert und kann höchstens noch durch anderweitige Vorkehrungen, z. B. Verarbeitung in einer Bleikammer, Darstellung von Bisulfit u. s. w. nutzbar gemacht werden.

Wir haben nun ein Verfahren erfunden, das die soeben beschriebenen Nachtheile vermeidet und darin besteht, dass wir der Contactmasse und den Contactapparaten den schädlichen Wärmeüberschuss durch äussere Kühlung eigens und in regulirbarer Form entziehen. Hierdurch erreichen wir einen von der Menge und Concentration des zu verarbeitenden Gases in weiten Grenzen unabhängigen Temperaturzustand des Contactapparates, der die zur vollständigen Bildung von SO_3 günstigsten Temperaturen umfasst. Infolge dessen ist es möglich, die Ausbeute an Schwefelsäure-anhydrid quantitativ in ähnlicher Weise zu gestalten, wie dies beim Kammerprocess der Fall ist, und es werden die Apparate und die Contactmasse durch den kälteren Verlauf der Reaction geschont und ihre Leistungsfähigkeit ausserordentlich erhöht.

Die Ausführung des Verfahrens kann mannigfach variiert werden und hängt besonders von der Concentration der zu verarbeitenden Gase ab. Die Abkühlung des Contactapparates erzielen wir im Allgemeinen durch einen in seiner Stromstärke und seiner Temperatur regulirbaren Gasstrom, z. B. mit Luft oder mit den zu verarbeitenden Gasen selbst. Doch kann die Abkühlung auch auf eine andere Weise, z. B. in Flüssigkeitsbädern, insbesondere in Metallbädern, deren Temperatur regulirbar ist, ausgeführt werden.

Bei Verwendung der zu verarbeitenden Gase selbst zur Kühlung des Contactapparates führen wir den Gasstrom, dessen Totalstärke hiervon ganz unabhängig bleibt, ganz oder theilweise in einen das Contactrohr umgebenden Raum, in dem er der Contactmasse die überschüssige Wärme entzieht. Die aus dem Kühlraum austretenden Gase werden dann auf die für den günstigen Verlauf der Reaction geeignete Temperatur gebracht, bevor sie in die Contactmasse ein-

treten; hierzu ist je nach der Concentration der Gase u. U. noch ihre besondere Abkühlung oder Heizung erforderlich.

Zu einer dauernden Benutzung der Apparate und der Vermeidung eines Unwirksamwerdens der Contactmasse kann es erforderlich sein, die zu verarbeitenden Gase zuvor einer besonderen Reinigung zu unterwerfen, die sie nicht nur von staubförmigen Verunreinigungen, sondern auch von schädlichen gasförmigen Verunreinigungen (Beimischungen), z. B. von Arsen, Phosphor- und Quecksilberverbindungen befreit.“

Die belgischen Patentansprüche lauten:

I. In No. 137 751.

1. Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (beziehungsweise dieses enthaltenden Gasen) aus schwefliger Säure und Sauerstoff bez. Luft oder anderen schwefligen Säure und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen, unter Vermittlung der üblichen Contactsubstanzen, darin bestehend, dass die die Contactmasse enthaltenden Apparate, in welche das auf die zur Reaction erforderliche Temperatur erhitzte und u. U. von schädlichen Beimengungen gereinigte Gasgemisch eintritt, zur Entfernung der entstehenden überschüssigen, die Reaction beeinträchtigenden Wärme einer regulirbaren äusseren Kühlung unterworfen werden.

2. Der zu diesem Zweck construirte Apparat, welcher dann eingehend an Beispielen für seine Anwendung beschrieben wird.

II. In No. 137 752.

1. Verfahren zur Darstellung und Reinigung der bei der Abröstung von Schwefelerzen oder Schwefel oder sonstwie entstehenden und zur Erzeugung von Schwefelsäureanhydrid dienenden Gasgemische, darin bestehend, dass man zuerst die heissen Gase mittels eines Gas- oder Dampfstromes gehörig mischt und dadurch etwaigen unverbrannten Schwefel vollkommen verbrennt, die in den heissen Gasen enthaltene concentrirte Schwefelsäure durch Zuführung von Wasserdampf verdünnt und hierdurch die harten Verbindungen der Schwefelsäure mit den Unreinigkeiten in lockeren Schlamm verwandelt, sowie die Angreifbarkeit der Apparate und die Bildung von schädlichen Wasserstoffverbindungen verhindert, dass man weiter die Gase allmählich abkühlt und hierauf einem Waschprocesse so lange unterwirft, bis die Vornahme einer optischen und chemischen Untersuchung die Abwesenheit von staub-, nebel- und gasförmigen schädlichen Stoffen, wie Arsen, Phosphor und Quecksilber und ihrer Verbindungen ergibt, worauf die Gase schliesslich getrocknet werden, falls sie mit wässerigen Flüssigkeiten gewaschen waren.

2. In dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren die Verwerthung der bei dem Kühl- und Waschprocesse abfallenden Producte, namentlich Arsenik, Quecksilber, Selen, Thallium.

III. In No. 137 753.

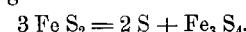
1. Neuerung in dem zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus technischen Gasge-

mischen, welche Schwefeloxyd, Sauerstoff und u. U. noch andere Gase enthalten, dienenden Contactverfahren, darin bestehend, dass die Gase bei gewöhnlichem, atmosphärischem oder auch verminderter Drucke eine Contactmasse durchstreichen, welche im Contactrohr in vielen übereinander befindlichen dünnen und von einander getrennten Schichten auf durchlochten Platten ausgebreitet ist, welch letztere in zweckentsprechenden Abständen übereinander in dem Contactrohr so aufgebaut sind, dass ein Druck der einzelnen Contactschichten auf einander verhindert, und weder die äussere Kühlbarkeit des Contactrohres beeinträchtigt, noch den Gasen ein anderer Weg als der durch die Contactmasse hindurch freigelassen wird.

Aus vorstehenden Patentbeschreibungen und anderen Mittheilungen der Badischen Anilin- und Soda-fabrik ist ersichtlich, dass diese Gesellschaft ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure betreibt, welches einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht haben muss, denn sie bringt nicht nur hochprozentige Säure in grossen Quantitäten in den Handel, sondern hat auch schon seit dem Jahre 1888 keine weiteren Bleikammern mehr errichtet.

Auch von den Höchster Farbwerken ist neuerdings eine Patentanmeldung (F. 10458 v. 5. Jan. 98) auf diesem Gebiete eingereicht worden, welche ebenfalls auf dem Winkler'schen Vorschlage beruht, Schwefelsäure durch Contactwirkung herzustellen.

Die Röstung der Pyrite erfolgt nach Troost zunächst unter Abgabe von Schwefel und Bildung von Ferroferrisulfid,



nach Regnault bleibt ein Schwefeleisen zurück, das auf 100 Th. Eisen 68 Th. Schwefel enthält, was einer Formel Fe_5S_6 entsprechen würde, während für Fe_3S_4 das Verhältniss $\text{Fe} : \text{S} = 100 : 76,2$ ist. A. Lemoine (Bull. Assoc. 12, 334) beobachtete den Vorgang der Röstung in den Öfen einer Schwefelsäurefabrik, die nach dem Maletrasystem in zwei Reihen von je sieben angelegt waren. Jeder Ofen hat 5 Etagen. Die Erze bleiben 50×7 Minuten = 5 Stunden 50 Minuten in jeder Etage und sind nach 29 Stunden 10 Minuten abgeröstet. In der ersten Etage zeigen sich lange bläuliche Flammen über der ganzen Oberfläche des Pyrits, in der zweiten sind die Flammen kürzer, in der dritten sehr kurz und auf die Hälfte der Oberfläche beschränkt, während der übrige Theil glüht. In der vierten Etage glüht nur ein geringer Theil, die fünfte ist ganz dunkel. Die Beobachtungen zeigen, dass in den oberen Etagen bei der dort herrschenden hohen Temperatur freier Schwefel destillirt; denn wenn die

Oxydation der Pyritmoleküle gleichmässig vor sich ginge, etwa nach der Gleichung $2 \text{FeS}_2 + 11 \text{O} = \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$, so sollte keine blaue Flamme auftreten. In der dritten und vierten Etage hat die Destillation des Schwefels aufgehört, sei es, dass der grösste Theil des Pyrits in Monosulfid übergeführt ist, oder dass die Temperatur nicht mehr hoch genug und der Sauerstoffzufluss zu gross ist, als dass freier Schwefel sich verflüchtigen könnte. Bei herausgenommenen Proben macht sich die Bildung von Eisenoxyd erst nach 3×50 Minuten langsam Rösten bemerkbar. Es ist ausser Zweifel, dass in den Pyritöfen eine theilweise Zersetzung stattfindet: $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$. Daneben findet noch ein anderer Vorgang statt. Es scheint die Verbrennung analog der Cementirung des Eisens vor sich geben zu können. Die äusseren Theile des Pyrits verbrennen. Die entwickelte Wärme dissociert darunter liegende Theile in FeS und S , der destillirt und verbrennt. Das gebildete Schwefeleisen oxydirt sich auf Kosten der aussen befindlichen Schicht Eisenoxyd, das seinerseits sich an der umgebenden Luft zurückbildet. So schreitet die Verbrennung allmählich in das Innere fort. Vielleicht entstehen zwischen FeS_2 und FeS noch Zwischenprodukte.

Die leichte Oxydirbarkeit der Pyrite, namentlich in Gegenwart von Feuchtigkeit, hat grossen Einfluss auf die Analyseresultate, der nicht zu vernachlässigen ist. Wird feuchter Pyrit in Gegenwart von Luft auf 100° erwärmt, so tritt theilweise Oxydation ein. Verf. schlägt zur Bestimmung des Wassergehalts und des Schwefels in Pyriten folgenden Weg ein: Die Feuchtigkeit wird bestimmt, indem man eine grosse Menge (20 bis 40 g) der zu untersuchenden Probe bei 100° trocknet. Man pulvert einen zweiten Theil der Probe und bestimmt darin den Schwefel nach Fresenius. In derselben gepulverten Probe bestimmt man die zurückbleibende Feuchtigkeit. Man kann dann den wirklichen Gehalt an Schwefel bezogen auf Trockensubstanz berechnen. *T. B.*

Bestimmung des Kalis als Perchlorat. F. S. Shiver (J. Amer. 21, 33) findet, dass bei der Bestimmung des Kalis in Kalisalzen nach der sogenannten Stassfurtmethode die Resultate stets etwas zu hoch ausfallen. Er zieht deshalb die Bestimmung als Perchlorat vor und zwar nach der Methode von Caspari (vergl. d. Z. 1893, 68). Nach Entfernung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum wird die salzaure Lösung eingedampft, der Rückstand mit 20 cc heissem Wasser aufgenommen und das Anderthalbfache der zur

Zersetzung der Salze theoretisch erforderlichen Menge Überchlorsäure hinzugegeben. Die Lösung wird zur Syrupsdicke eingedampft, mit heissem Wasser versetzt, wieder eingedampft, bis alle Salzsäure verschwunden ist und weisse Dämpfe von Überchlorsäure auftreten. Man digerirt mit 20 cc 96 proc. Alkohol, der 0,2 Proc. Überchlorsäure enthält, bringt schliesslich den Rückstand auf ein Asbestfilter und wäscht mit überchlorsäurehaltigem und schliesslich mit etwas reinem Alkohol nach. Das so erhaltene Kaliumperchlorat enthält keine oder nur geringe Spuren von Phosphorsäure. Auch in Gegenwart anderer nicht flüchtiger Säuren, wie Chromsäure, Borsäure, Weinsäure und Oxalsäure ist nach Angabe des Verf. die Methode anwendbar. Zum Filtriren des Salzes verwendet er den von Kreider für diesen Zweck praktisch gefundenen Gooch'schen Tiegel. Der geeignete Weg zur Darstellung der Überchlorsäure ist die Methode von Kreider. Durch Erhitzen von chlorsaurem Natron erhält man Natriumperchlorat. Dasselbe wird mit Salzsäure versetzt; es scheidet sich Chlornatrium ab, das entfernt wird. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade wird die Überchlorsäure concentrirt. Ein geringer Gehalt an Chlornatrium würde für den angegebenen Zweck unschädlich sein; dasselbe wird auch beim Einengen in überchlorsaures Natrium übergeführt. *T. B.*

Organische Verbindungen.

Zur Darstellung einer fast geruch- und geschmacklosen Ichthyoleiweissverbindung wird nach Knoll & C. p. (D.R.P. No. 100 707) die aus ihren Salzen in Freiheit gesetzte oder als Handelsware bezogene Ichthyolsulfosäure mit einer Eiweisslösung versetzt, der entstandene Niederschlag alsdann zur Entfernung des den unangenehmen Geschmack und Geruch des Präparates bewirkenden ätherischen Öles auf 100 bis 150° erhitzt oder mit Alkohol behandelt. Die so erhaltene geruchsschwache, fast geschmacklose Ichthyoleiweissverbindung soll therapeutische Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Triacetaten der Oxyhydrochinone der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 101 607).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Triacetaten der Oxyhydrochinone, darin bestehend, dass man Essigsäureanhydrid und Chinone der Benzol- und Naphtalinreihe bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auf einander einwirken lässt.