

verlängert, um an dieser Stelle des Apparates eine Vermischung der Gase vollkommen zu verhindern. Andernfalls würde diese

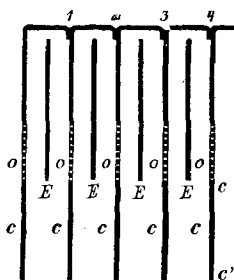


Fig. 289.

Mischung in Folge des Durchganges der Gasblasen unter den Scheidewänden eintreten.

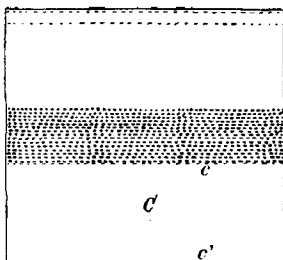


Fig. 290.

### Unorganische Stoffe.

Darstellung hochprocentiger Salpetersäure ohne Verwendung concentrirter Schwefelsäure erfolgt nach Chemische Fabrik Rhenania (D.R.P. No. 106 962) in der Weise, dass die nach beendeter Salpetersäuredestillation von einer vorhergehenden Operation im Kessel verbleibende heisse Bisulfatschmelze mit wässriger Schwefelsäure (gewöhnlich 60° B.) in bestimmtem Verhältniss gemischt, unter Verdampfung des Hydratwassers Polysulfat bildet, welches dann seinerseits durch Einführen der entsprechenden Menge Salpeters wieder in Bisulfat verwandelt wird, wobei gleichmässig höchstconcentrirte Salpetersäure abdestillirt. Nach beendeter Salpetersäuredestillation und Ausschaltung der Salpetersäurecondensationsvorlagen erfolgt Wiederbildung von Polysulfat durch Einführen von Schwefelsäure in die rückständige heisse Bisulfatschmelze und so fort in ständigem Kreislauf. Das nach Maassgabe des zersetzten Salpeters erhaltene überschüssige Bisulfat wird entweder als solches abgezogen oder nach der Überführung in wasserfreies Polysulfat zu anderweitigen Fabrikationen als vortheilhafter Ersatz für hochconcentrirte 66 grädige Schwefelsäure verwendet.

Die bisher übliche Darstellung der Salpetersäure erfolgt ausschliesslich durch directe Einwirkung von Schwefelsäure von 60° oder 66° B. auf Nitrate. Es wird ein um so stärkeres Destillat erhalten, je concentrirter die zur Zersetzung dienende Schwefelsäure ist. Zur Gewinnung möglichst hochprocentiger Säure bez. deren Monohydrat ist die Verwendung möglichst hochconcentrirter 66 grädiger Schwefelsäure erforderlich in Verbindung mit fractionirter Destillation (zuweilen mit Zuhülfenahme eines Vacuums).

Der stürmische und unregelmässige Reactionsverlauf bei der directen Einwirkung hochconcentrirter Schwefelsäure auf den Salpeter ist die Ursache, warum vielfach zur Zersetzung des Salpeters nur 60 bis 62 grädige Schwefelsäure verwendet und zur Darstellung von ausschliesslich hochprocentiger Salpetersäure lieber eine wiederholte Destillation der hierbei erhaltenen schwächeren Fraction mittels 66 grädiger Schwefelsäure vorgenommen wird.

Nachdem der von vorhergehender Operation möglichst abgekühlte Destillationskessel mit einer seinem Fassungsraum entsprechenden Menge Salpeter und Schwefelsäure beschickt ist, muss zu Anfang der Destillation das Gemisch von Salz und Säure zur Vermeidung einer plötzlichen und energischen Einwirkung der Schwefelsäure auf die ganze Masse des eingefüllten Salpeters äusserst vorsichtig erhitzt werden, während gegen Ende eine sehr starke Erhitzung bis zu 300° zur völligen Zersetzung erforderlich ist. Es destillirt zunächst hochprocentige Säure über, während gegen Ende, bei stärkerer Erhitzung, sämmtliches in den verwendeten Materialien enthaltene Wasser, unter Beendigung der Reaction, als schwache Säure abdestillirt. Die durch den Chlorgehalt und sonstige Verunreinigungen des in der chemischen Grossindustrie hauptsächlich zur Verwendung kommenden Chilisalpeters verursachte Entwicklung von leicht flüchtigen Chlorstickoxyden und Untersalpetersäure erfolgt fast ausschliesslich zu Anfang der Destillation und mit solcher Heftigkeit bei etwas starkem Feuer, dass zur Vermeidung von Verlusten ausgedehnte Condensationsvorrichtungen erforderlich werden. Nachdem der Destillirapparat auf die höchste Temperatur gebracht und die Destillation beendigt ist wird die Feuerung unterbrochen und die zurückbleibende Schmelze abgezogen. Erst nach mehrstündigem Stehen behufs genügender Abkühlung kann der Kessel zur Vorahme einer weiteren Operation mit einer frischen Charge beschickt werden.

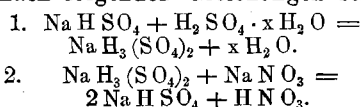
Es ist ersichtlich, dass durch dieses abwechselnde Erhitzen auf hohe Temperatur und Wiederabkühlenlassen des Destillationsapparates sowohl ein grosser Apparatverschleiss (häufiges Springen der Kessel und Thonvorlagen), wie unnützer Kohlenverbrauch bei beschränkter Productionsleistung bedingt ist, während andererseits die Verwendung hochconcentrirter Schwefelsäure gegenüber der im Verhältniss viel billigeren 60 grädigen Schwefelsäure an sich die Darstellung hochprocentiger Salpetersäure vertheuert.

Das nach dem gewöhnlichen Verfahren

in den Gusskesseln zurückbleibende geschmolzene saure schwefelsaure Natrium (Bisulfat) wird unmittelbar nach beendigter Salpetersäuredestillation mit der zur Bildung von  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  berechneten Menge 60 grädiger Schwefelsäure gemischt; durch die hohe Temperatur der Schmelze (etwa  $250^\circ$ ), unterstützt durch die Wärmeentwicklung bei Bildung von  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$ , wird der grösste Theil des in der Schwefelsäure enthaltenen Wassers verdampft und der Rest durch weiteres Erhitzen ausgetrieben, wobei die Temperatur abermals auf 250 bis  $260^\circ$  gesteigert werden muss. Sobald diese Temperatur erreicht ist und keine Wasserdämpfe mehr entweichen, wird die Feuerung unterbrochen und der zur Rückbildung von  $\text{NaHSO}_4$  nöthige Salpeter eingetragen. Zweckmässig geschieht dies ununterbrochen auf mechanische Weise unter Umrühren der mit sinkender Temperatur steif werdenden Masse. Es destillirt in gleichmässigem Strome eine schwach gelb gefärbte Salpetersäure über mit einem Durchschnittsgehalt von 95 Proc.  $\text{HNO}_3$ . Die Destillation erfolgt durch das heisse Polysulfat ohne weitere äussere Wärmezufuhr nach Maassgabe des zugeführten Salpeters sofort und vollkommen, die Feuerung wird nur unterhalten, um die Schmelze flüssig zu erhalten. Gegen Ende der Salpeterzufuhr, wenn fast alles Polysulfat in Bisulfat umgewandelt ist, wird wieder stärker erhitzt, bis sämtliche Salpetersäure ausgetrieben ist und die Schmelze die anfängliche Temperatur von  $250^\circ$  erreicht hat.

Es wird dann der Kesselinhalt, welcher nunmehr die doppelte Menge Bisulfat enthält, mit der entsprechenden Menge 60 grädiger Schwefelsäure vermischt. Nach der Entwässerung des Bisulfat-Schwefelsäuregemisches wird die Hälfte des gebildeten Polysulfats  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$  abgezogen und u. U. zu anderen Fabrikationen als Ersatz für 66 grädige Schwefelsäure verwendet, während mit der im Kessel verbleibenden Hälfte zur Salpetersäuredarstellung wie vorher verfahren wird.

Der Vorgang dieser Darstellungsmethode findet nach folgenden Gleichungen statt:



Die mit vorliegendem Verfahren erzielte neue technische Wirkung und deren Vortheile gegenüber der bisherigen Darstellungsweise hochconcentrirter Salpetersäure sind folgende:

1. Der Destillirkessel bleibt in ununterbrochenem Betrieb auf fast gleichmässiger Temperatur von etwa 220 bis  $260^\circ$  und ist daher ein Zeitverlust und häufiges Springen des Kessels

durch ständig sich wiederholendes Anfeuern, Erhitzen auf höchste Temperatur und Wiedererkaltenlassen des Destillirapparates vermieden.

2. Die Destillation der Salpetersäure erfolgt in gleichmässiger Entwicklung in dem Maasse, wie der Salpeter auf mechanische Weise in das heisse Polysulfat eingeführt wird. Fast unmittelbar nach beendigter Eintragung des Salpeters ist auch die Salpetersäuredestillation beendigt. Es resultirt eine gleichmässig hochprocentige Salpetersäure von schwach gelber Farbe und durchschnittlich 95 Proc.  $\text{HNO}_3$ , unabhängig von dem Wassergehalt der zur Polysulfatbildung ursprünglich verwendeten Schwefelsäure. Das sonst so lästige Einstellen und Vermischen der einzelnen Fractionen fällt weg.

3. Dadurch, dass die Wärme der bei jeder Operation resultirenden Reaktionsmasse für den darauf folgenden Process ausgenutzt wird, erzielt man bei geringerem Kohlenverbrauch eine wesentlich erhöhte (etwa doppelte) Productionsleistung, weil die beiden Operationen (Polysulfatbildung und Salpetersäuredestillation) nicht mehr Zeit beanspruchen als die eigentliche Salpetersäuredestillation nach der bisherigen Methode, so dass die Zeit des Kesselfüllens und Abkühlens erspart wird.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass durch Änderung der molecularen Verhältnisse von Bisulfat und Schwefelsäure andere Polysulfate, wie das Pentasulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ , erhalten und zur Darstellung hochprocentiger Salpetersäure verwertet werden können; jedoch ist die Verwendung der molecularen Verbindung  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$  die geeignetste, weil deren Darstellung und vollkommene Entwässerung durch die heisse Bisulfatschmelze am schnellsten und bei niedrigster Temperatur erfolgt.

Um hygroskopische Stoffe (Kainit, Potasche o. dgl.) vor Wasseraufnahme zu schützen, empfiehlt D. Morck (D.R.P. No. 106 228) das Vermischen derselben mit Wasser abstossenden Stoffen (Fetten, Ölen, Petroleum) und Lockerungsmitteln, wie Kiesguhr, Kohlenpulver u. dgl., bez. letzteren allein, falls sie wie Braunkohle, Steinkohle genügend wasserabstossend an sich sind. Besonders soll das Verfahren für Mischungen geeignet sein, z. B. Mischungen von Ammoniumsulfat und Superphosphat.

Bestimmung von Schwefelsäure. G. Lunge (Z. anorg. 21, 194) widerlegt die entsprechenden Angaben von F. W. Küster (das. S. 73) und zeigt, dass auch bei der Schwefelbestimmung in Kiesabbränden und anderen Erzen seine Ammoniakmethode völlig genaue Resultate ergibt, dass sie aber auch für diesen praktischen Fall ebenso „unnöthig“ wie diejenigen von Küster und Thiel und von Meineke ist, indem die Watson-Lunge'sche Methode (d. Zft. 1892, 449) viel schneller und genügend genau zum Ziele führt.

Wiedergewinnung der salpetersauren Gase bei der Schwefelsäurefabrikation. Nach A. F. Izidore und M. Biscons (D.R.P. No. 106 022) schliesst sich eine Kammer *P* (Fig. 291) an die Bleikammer an. In die Kammer ist ein Kanalsystem *C* aus Blei von cylindrischer oder pris-

entgegengesetzt dem Wege der Schwefelsäure und treten bei *a B B<sub>1</sub> B<sub>2</sub>* miteinander und mit der Schwefelsäure in innige Berührung. Die eingeführte Luft hat die Bestimmung, die abgemagerten Stickstoffverbindungen wieder höher zu oxydiren. Durch *D* treten die erschöpften Gase aus.

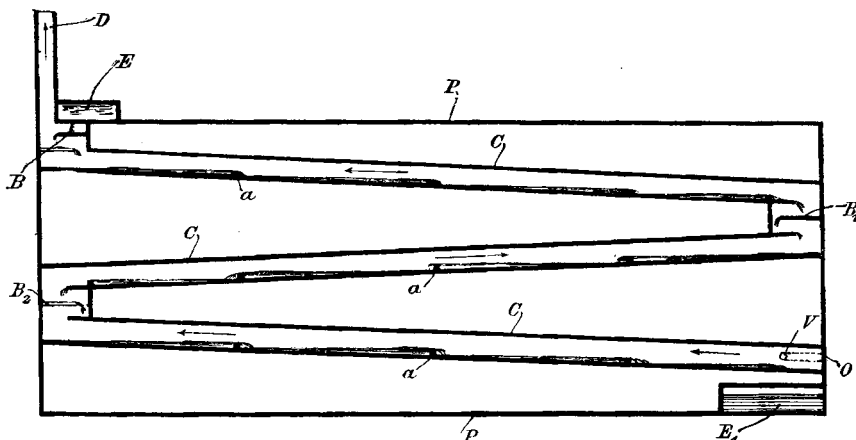


Fig. 291.

matischer Form eingebaut. Die übereinander liegenden Kanäle *C* sind geneigt angeordnet und am Boden mit Erhöhungen oder Hindernissen *a* versehen; an den Enden communiciren die Kanäle abwechselnd rechts und links miteinander, und an diesen Stellen sind die

### Farbstoffe.

Zur Herstellung von spec. schwerem Lampenruss wird nach G. Wegelin (D.R.P. No. 105 633) der zur Verrussung bestimmte Brennstoff, wenn er ein fester

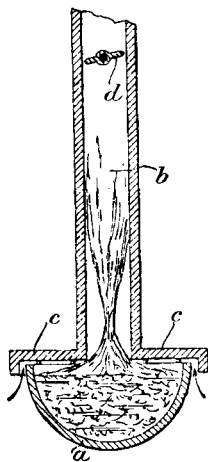


Fig. 292.

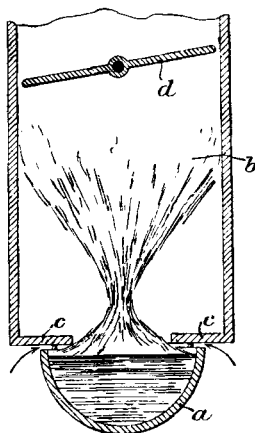


Fig. 293.

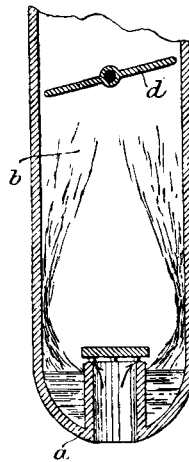


Fig. 294.

Zwischenplatten *B B<sub>1</sub> B<sub>2</sub>* eingebaut. Die Schwefelsäure von 60° kommt aus dem Behälter *E*, durchfliesst im Zickzackwege das abfallende Kanalsystem *B C B<sub>1</sub> C B<sub>2</sub> C* und sammelt sich als Nitrose in dem unteren Behälter *E<sub>1</sub>*. Bei *O* treten die salpetersauren Gase ein, und hier mündet auch das Lufrrohr *V* in das Kanalsystem ein, durch welches mittels eines Ventilators ein mässiger Luftstrom hineingeschickt wird. Die Gase und die Luft durchströmen das Kanalsystem

oder flüssiger ist, einem Behälter *a* (Fig. 292 und 293), falls er aber ein gasförmiger ist, einem geeigneten Brenner zugeführt und zur unvollkommenen Verbrennung gebracht. Um nun durch eine geeignete Luftzuführung den Druck auf die Verbrennungsflamme auszuüben, ist dicht über dem Behälter *a*, also auch in unmittelbarer Nähe der Flammbasis, zwischen Behälter und Ofen *b* ein ringförmiger, schmaler Luftspalt angeordnet, in welchen die Luft mit grosser Schnellig-