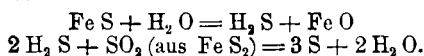


Zur Selbstentzündung von Kohlen.

Ein im Freien lagernder Schlackenhaufen, welcher aus größeren Schlacken und aus Flugasche bestand und jedenfalls nicht unbeträchtliche Mengen unverbrannter Kohle enthielt, war längere Zeit den Witterungseinflüssen ausgesetzt. Durch noch vorhandene glühende Schlacken und infolge der Einwirkung von Luft und Wasser war der Haufen im Innern in Glut gerathen und zeigte nun das interessante Bild eines kleinen Vulkans. Die Oberfläche war an mehreren Stellen geborsten und bildete bis zu 5 cm breite Spalten, welchen grosse Mengen von Wasserdampf entströmten. An den Wänden der Spalten aber hatten sich, so tief wie man erkennen konnte, sehr schön ausgebildete Schwefelkrystalle und bis zu 1 cm starke Krusten von Salmiak abgesetzt. In der Nähe der Spalten liegende grössere Schlackenstückchen waren ganz mit Schwefelkrystallen überzogen, ebenso der umgebende Boden mit mehr oder weniger starken Salmiakkrusten. Der Schwefel war in sehr schönen monoklinen Nadeln bis zu 8 mm Länge ausgebildet, während die aus einem Haufwerk von Krystallen bestehenden Salmiakkrusten, deren einzelne Krystalle kaum millimeterstark waren, deutlich Octaëder- und Ikositetraëderflächen erkennen liessen. Der Salmiak enthielt geringe Spuren von Schwefelsäure; Eisenchlorid als Sublimationsproduct war nicht nachzuweisen.

Die Entstehung solcher Sublimate, welche auf bekannten Umsetzungen beruht und in dem Stickstoffgehalt, sowie der nicht unbedeutenden Menge Schwefel in den Kohlen ihre Ursache hat, ist wohl schon häufiger beobachtet, doch dürften wohl selten so schön ausgebildete Krystalle dabei entstehen, wie im vorliegenden Falle. Ein Versuch, in einem über die Spalten gestellten Trichter noch grössere Krystalle zu erhalten, misslang, weil durch den sich condensirenden Wasserdampf der Salmiak gelöst wurde und nun mit feinvertheiltem Schwefel gemischt in dünnen krystallinischen Krusten die Wandungen bedeckte.

Die Entstehung des freien Schwefels ist wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen zu erklären:



Ammoniumsalze befinden sich bekanntlich stets im Destillat der Steinkohle.

Rud. Grimm.

Unorganische Stoffe.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Benutzung von eisenoxydhaltiger Contactsubstanz vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim (D.R.P. No. 107 995). Die Patentschrift lautet folgendermaassen: Die vorliegende Neuerung bezweckt die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid direct aus den Röstgasen von Schwefelkies, Blenden oder ähnlichen schwefelhaltigen Ausgangsproducten unter Benutzung von Kiesabbränden oder ähnlichen eisenoxydhaltigen Substanzen, um die schweflige Säure in Schwefelsäureanhydrid überzuführen.

Versuche in dieser Richtung sind seit langer Zeit bereits angestellt worden; sie haben indessen zu einem praktischen Resultat bisher nicht geführt.

So wurde bereits am 13. Febr. 1854 W. Hunt ein engl. Patent (No. 1919, v. J. 1853) ertheilt, nach welchem die schweflige Säure von Röstgasen aus Pyriten zum Theil in Schwefelsäure übergeführt werden sollte, indem man sie durch einen auf Rothglut zu erhaltenden Kanal leitete, welcher, wenn dies für nöthig erachtet werden sollte, mit Bimsstein oder Steinbrocken oder einem anderen gegen die Einwirkung der Hitze und der Säure widerstandsfähigen Material zu füllen war.

In seinen „Metallurgischen Röstprocessen“ (S. 389) beschreibt Plattner Versuche, die in den 1850er Jahren in Freiberg angestellt wurden und die bezweckten, Röstgase aus Röststadeln in Schwefelsäure überzuführen. Als vermittelnde Substanz wurden Quarzbrocken benutzt.

Im Jahre 1852 machte Wöhler (Annal. Chem. Ph. 81, 255) die Beobachtung, dass Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd oder zusammengefalltes Chrom- und Kupferoxyd ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff bei gelinder Rothglut zu Schwefelsäureanhydrid zu oxydiren vermögen.

Viele Jahre später hat es Lunge, gestützt auf die wohlbekannte Thatsache, dass in den Röstgasen von Schwefelkies 8 bis 10 Proc. des abgerösteten Schwefels in Form von Schwefelsäure enthalten sind, unternommen, durch eine längere Reihe von Versuchen (Ber. deutsch. Ges. 1877, 1824) festzustellen, bis zu welchem Procentsatz sich die Umsetzung von schwefliger Säure und Luft in Schwefelsäure überhaupt treiben lässt, wenn man ein Gemenge dieser Gase über eine Schicht glühender Kiesabbrände leitete. Lunge hat in seiner angezogenen Publication wörtlich erklärt, dass die be-

deutenden Widersprüche über die Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies ihn dazu aufgefordert hätten, einen für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation so wichtigen Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterziehen, und ferner, dass es ihm obgelegen habe, eine Versuchsmethode zu wählen, welche ihn nicht zu irrtümlichen Schlüssen leiten könnte.

Auf Grund dieser Voraussetzungen hat Lunge seine Versuche angestellt und ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass im Maximum nur 16 bis 18 Proc. der schwefligen Säure in Anhydrid umgewandelt werden können.

Er hat in Fortsetzung dieser seiner ersten Arbeit später in der Chemzg. (1883 No. 3) controlirende Versuche über seine früheren Resultate mitgetheilt und festgestellt, dass beide Untersuchungen zu genau denselben Ergebnissen führten, nämlich Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Röstung mit vorgelegtem Eisenoxyd bis zu 15,8 Proc. und hat seine Arbeit mit dem Satze geschlossen, „ein Resultat, welches mit dem früher erwähnten so gut stimmt, dass man diesen Gegenstand wohl als erledigt betrachten kann“.

Die durch die engl. Patentschrift No. 3166 v. J. 1888 vorgeschlagene Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid aus reiner schwefliger Säure und reinem Sauerstoff unter Einschaltung einer besonderen Staubkammer und unter Anwendung von erhitztem Platinasbest oder anderen bekannten Contactsubstanzen hat ebenso wenig zu technischen Erfolgen geführt.

Es ist mithin bis jetzt nicht gelungen, die Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Luft durch Einwirkung derselben auf glühende eisenoxydhaltige Materialien bez. die von Wöhler in der oben angezogenen Abhandlung angeführten Oxyde derartig zu steigern, dass diese Reaction für die industrielle Darstellung von Schwefelsäureanhydrid bez. Schwefelsäure in Anwendung kommen konnte.

Im Gegensatz hierzu haben wir nach eingehenden Arbeiten gefunden, dass die Umsetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid auf ein Vielfaches des von Lunge angegebenen Betrages, ja fast bis zur theoretischen Höhe gesteigert werden kann, und dass somit eine industrielle Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid bez. Schwefelsäure nach besagter Richtung hin sehr wohl und mit grossem wirthschaftlichen Vortheil möglich ist.

Die Reaction zwischen schwefliger Säure und Sauerstoff bez. Luft und Contactmasse

ist bisher zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nur in der Weise in grossem Maassstabe ausgeführt worden, dass man die schweflige Säure erzeugte, reinigte, hierauf trocknete und dann erst im Verein mit Sauerstoff bez. Luft auf die Contactsubstanz (Platin) unter Zuhülfenahme äusserlich zugeführter Wärme einwirken liess.

Wir unterscheiden uns nun in unserer Arbeitsweise sehr wesentlich von der vorherzeichneten, insbesondere dadurch, dass wir von vornherein getrocknete Luft dem Röstapparat zuführen und infolgedessen sofort ein wasserfreies, reactionsfähiges Gemisch von schwefliger Säure und Luft (Sauerstoff) erzeugen, welches ungereinigt, ungekühlt direct mit der durch die Verbrennung des Kieses erzeugten Temperatur, also ohne jede weitere Zufuhr von äusserer Wärme, auf die eisenoxydhaltige Contactmasse einwirkt und so Schwefelsäureanhydrid bildet.

Lunge hat bei seiner im kleinsten Maassstabe ausgeführten Arbeit fein zerriebenen Schwefelkies in einem Porzellanschiffchen durch Überleiten getrockneter Luft abgeröstet und die erhaltenen Röstgase durch die zur Hälfte mit Kiesabbrand gefüllte und durch Anwendung äusserer Zufuhr von Wärme im Glühen erhaltene Glasröhre geleitet und dabei die früher erwähnten Resultate erhalten, die seiner Meinung nach die Frage über die Verwendbarkeit der Reaction für den Grossbetrieb definitiv erledigen.

Wir haben dagegen die von Lunge in der Glasröhre vollzogene Reaction zwischen schwefliger Säure und Sauerstoff bez. Luft in einen Kieselofen verlegt und arbeiten demnach mit ganz anderen Mitteln und unter ganz anderen Verhältnissen wie Lunge.

Lunge war, um die Contactsubstanz auf Rothglut zu bringen, gezwungen, äusserlich zugeführte Wärme zu benutzen und konnte dabei schon in Rücksicht auf die Schmelzbarkeit des bei seinen Versuchen verwendeten Glasrohres gar nicht die hohe Temperatur einhalten, wie wir sie im Röstofen erzielen. Es war ihm ferner nicht möglich, bei der von ihm gewählten Versuchsanordnung die Contactmasse einer continuirlichen Einwirkung der Reactionsgase auszusetzen, welchen Weg wir von vornherein einschlugen und wobei wir zu der Erkenntniss gelangten, dass die Contactmasse erst nach und nach durch fortgesetztes Einwirken der heissen Reactionsgase von schwefliger Säure und Sauerstoff das Maximum ihrer Reactionsfähigkeit erreicht und dass es hierfür nicht genügt, die Contactmasse, wie es Lunge gethan hat, im einfachen Luftstrom auszuglühen.

Diese Erkenntnis blieb Lunge bei seinen unterbrochenen Einzelversuchen verschlossen, ebenso wie diejenige, dass die Reaktionsfähigkeit von frischen, unmittelbar dem Röstofen entnommenen Kiesabbränden an und für sich erheblich grösser ist als diejenige von solchen Abbränden, die bereits längere Zeit gelagert und dem Einfluss der Luft ausgesetzt waren.

Berücksichtigt man ferner, dass wir mindestens das Fünffache der von Lunge constatirten Ausbeute erzielen, so ergibt sich der grundsätzliche Unterschied zwischen unserem für den Grossbetrieb nutzbar gemachten Verfahren und den irreführenden Versuchen von Lunge.

Wir haben somit als die Ersten die Möglichkeit erkannt, Schwefelsäureanhydrid mit hoher industrieller Ausbeute aus schwefligsäurehaltigen Röstgasen durch Überleiten derselben über eisenoxydhaltige Materialien (Kiesabbrände) herzustellen.

Für die praktische Ausführung verfahren wir beispielsweise für die Verarbeitung von Schwefelkies wie folgt:

Der rohe Schwefelkies wird in einem gewöhnlichen Kiesofen zur Verbrennung gebracht. Die zur Verbrennung notwendige Luft wird vor der Einführung in den Ofen vollständig getrocknet und beim Passiren der noch heissen Kiesabbrände vorgewärmt.

Das durch die Verbrennung des Kieses erzeugte, sofort reaktionsfähige Gasgemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff (Luft) wird mit der im Röstraum erzeugten Temperatur unmittelbar durch die in einem Oxydationsraum gelagerte eisenoxydhaltige Contactsubstanz hindurchgeleitet und unter der wechselseitigen Einwirkung von schwefliger Säure, Sauerstoff und Contactmasse Schwefelsäureanhydrid erzeugt.

Der technische Effect unserer Neuerung hat neben billiger Anhydridgewinnung nicht nur die Entbehrlichkeit der bisher zur Schwefelsäurefabrikation notwendigen Bleikammern, sondern auch der kostspieligen Platinapparate für die Concentration der Säure im Gefolge und bringt somit eine vollständige Umwälzung und gleichzeitige Vereinfachung in der Fabrikation der Schwefelsäure, dieses für die chemische Grossindustrie wichtigsten Artikels, hervor.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Sauerstoff (Luft) durch Überleiten dieses Gasgemisches über glühende eisenoxydhaltige Contactsubstanzen (Kiesabbrand) mit der Maassgabe, dass die Reaction im unmittelbaren Zusammenhange mit dem Röstprocess stattfindet und die Röstgase ohne äussere Wärmezufuhr mit der Temperatur, welche sie durch den Abröstungsprocess

erhalten haben, über die Contactmasse geleitet werden.

2. Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefligsauren Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abröstung und Oxydation unter Benutzung vorgetrockneter Luft herbeiführt und das auf diese Weise gewonnene, sofort reaktionsfähige Gasgemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff (Luft) mit der durch den Röstprocess gewonnenen Temperatur auf die eisenoxydhaltige Contactsubstanz einwirken lässt.

3. Die Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 in der Weise, dass die als Contactsubstanz benutzten Kiesabbrände in frischem Zustande unmittelbar vom Ofen und ehe sich ihre Reaktionsfähigkeit vermindert hat, verwendet werden.

Farbstoffe.

Darstellung von einfachen und gemischten Indigorothfarbstoffen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 108128) hat gefunden, dass die bei der Darstellung von Indigofarbstoffen gemäss den Verfahren der Patente 54626 und 56273 und ihrer Zusätze und des Patentes 85071 nach dem Abfiltriren des Indigofarbstoffes erhaltenen Mutterlaugen durch Behandeln mit neuer unoxydirtter Lösung der gleichen oder einer anderen der im Verfahren der obigen Patente auftretenden Leukoverbindungen rothe Farbstoffe zu liefern vermögen, welche sich bei der Untersuchung als Indirubin (Indigoroth) bez. substituirte (einfache oder gemischte) Indirubine erwiesen haben. Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt besonders dann, wenn beim Erhitzen der aromatischen Glycine mit Alkalien u. s. w. die Anwesenheit von Luft nicht völlig ausgeschlossen gewesen ist. Die Farbstoffbildung tritt sowohl in neutralen oder alkalischen Lösungen ein, wenn man zunächst das überschüssige Ätzalkali jener Lösungen neutralisirt und dann unter eventuellem Sodazusatz aufkocht, als auch in sauren Lösungen, in welchen letzteren die Abscheidung der Farbstoffe schneller und vollständiger stattfindet. Diese unerwartete Indirubinbildung findet dadurch ihre Erklärung, dass es gelungen ist, in den genannten Mutterlaugen die Anwesenheit von Isatinsäuren nachzuweisen. Durch die weitere Erkenntnis (Pat. 105102), dass diese Isatinbildung auf die Einwirkung von geringen, bei der Alkalischmelze nicht vollkommen ausgeschlossenen Luftmengen zurückzuführen ist, ist nunmehr die Möglichkeit geboten, Indirubin und seine Derivate technisch mit Leichtigkeit herzustellen.

1. Die vom Indigo abgeschiedene Lauge von 700 k einer nach Pat. 85071 unter Beobachtung der in dem Pat. 105102 beschriebenen Abänderung erhaltenen Schmelze