

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 14.

6. April 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: Bremen, Obernstr. 16. Breslau, Schweidnitzerstr. 11. Dresden, Seestr. 1. Elberfeld, Herzstr. 38. Frankfurt a. M., Kaiserstr. 10. Hamburg, Alter Wall 78. Hannover, Geosgr. 39. Kassel, Obere Königstr. 27. Köln a. Rh., Hohestr. 145. Leipzig, Petersstr. 19, I. Magdeburg, Breitweg 184, I. München, Kaufingerstraße 26 (Domfreiheit). Nürnberg, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. Stuttgart, Königstr. 11, I. Wien I, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Ost: Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren 609.

D. Stavorinus: Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung 615.

P. Friedländer: Über Schwefelfarbstoffe 615.

O. Mohr: Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905 (Schluß) 619.

S. Duckworth: Anwendung von elektrolytischem Chlor bei der Textilbleiche 624.

REFERATE:

Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 625; — Farbenchemie 634; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 637.

WIRTSCHAFTLICH-GEWERBLICHER TEIL:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Produktion von Phosphaten in den Vereinigten Staaten 642; — Neu-York; — Geschäftsbericht der General Chemical Co.; — Konsolidierungen und Trusts 643; — Kanada: — Wien 644; — Prag; — Berlin; — Essen; — Leipzig; — Die Tätigkeit des Reichsversicherungsamtes im Jahre 1905 — Handelsnotizen 645; — Dividenden; — Personalaufzettel; — Neue Bücher 648; — Bücherbesprechungen 649; — Patentlisten 651.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: — Bezirksverein Hannover: Schaper: Über unser neues Handels- und Industriemuseum 654; — Bezirksverein Hamburg: E. Glinzer: Technische Heizwertbestimmung fester, flüssiger und luftförmiger Brennstoffe; — Bezirksverein Württemberg: Philip: Neuerungen auf dem Gebiete der Getreide 655; — Bezirksverein Rheinland-Westfalen: Besichtigung des Brauhauses Essen-Borbeck; — Hauptversammlung 1906 656.

Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren.

Vortrag gehalten im Verbande technisch-wissenschaftlicher Vereine zu Hannover.

Von H. Ost.

Jede Fabrikation drängt nach vollständiger Aufarbeitung ihrer Rohstoffe; man arbeitet am wirtschaftlichsten, wenn man die Rohstoffe ganz in verkaufliche Haupt- und Nebenerzeugnisse, ohne Abfälle, umsetzt. Junge Industrien sind von diesem Ideale oft weit entfernt; so die Leuchtgasindustrie vor 50 Jahren, als sie aus den Steinkohlen nur Gas als Haupt- und Koks als Nebenerzeugnis gewann; die heutigen Gasanstalten verwerten auch den Teer, den Stickstoff der Kohlen als Ammoniak und Cyan und den Schwefel für Schwefelsäure, so daß es hier keinen Abfall mehr gibt.

Demselben Ziele hat sich die Rübenzuckerindustrie nach 100jährigem Bestehen genähert. Von den Zuckerrüben verbleiben zunächst die Blätter und die ausgelaugten Schnitzel dem Landwirte als Viehfutter, wodurch die Zuckerindustrie das Gepräge einer landwirtschaftlichen Industrie erhält; die Fabrik verarbeitet den Rübensaft, und ihre Aufgabe besteht in der Trennung der 16% Zucker von 2,5% Nichtzuckerstoffen, welche der Saft von 100 Gewichtsteilen Rüben im Mittel aufgelöst enthält. Die „Schlammsaturation“ besiegt etwa 40% der Nichtzuckerstoffe, worunter alle Phosphorsäure und ein Drittel des Stickstoffs; diese werden im

„Scheideschlamm“ als Dünger verwertet. Der größere Teil der unorganischen und organischen Nichtzuckerstoffe läßt sich aus der Zuckerlösung nicht ausscheiden, dieser Teil sammelt sich nach dem Auskristallisieren des Zuckers in der Melasse und geht bei der Melasseentzuckerung oder bei der Melassebrennerei in die Schlempe über.

Als bisherige Höchstmenge sind in Deutschland im Jahre 1901/1902 aus 16 Mill. Tonnen Rüben in sämtlichen Zuckerfabriken 2 290 000 t Zucker (als Rohzucker berechnet), einschließlich Melassezucker, hergestellt worden, im Werte von rund $\frac{1}{3}$ Milliarde M, bei einer Ausbeute von 14,3% aus 100 Rüben. (Die beste Ausbeute hatte das Jahr 1902/1903 mit 15,7%). 1901/1902 wurden 484 700 t Melasse gewonnen, und zwar 370 100 t Rohzucker und 114 100 t Raffineriemelasse; davon sind 57% entzuckert (52,6% nach dem Strontianverfahren) 7,3% gingen in Melassebrennereien, und der Rest von 35,7% ist größtenteils verfüttert worden. In normalen Zeiten ist am wirtschaftlichsten die Entzuckerung mit Strontian, weil man dadurch den Zucker als menschliches Nahrungsmittel und zugleich die unorganischen und organischen Nichtzuckerstoffe der Melasse am besten nutzen kann.

Von 1 t Melasse bleiben bei der Strontianentzuckerung etwa 350 kg eingedickte Schlempe von 1,4 spez. Gew. mit 75% Trockensubstanz. Welche Stoffe sind in diesem schwarzbraunen Sirup enthalten? Rund 30% der Schlempestoffe sind Mineral-salze mit vorherrschendem Kali. Alles Kali, welches der Saft der lebenden Rübe enthält, ist hier in konzentrierter Form noch vorhanden, und die Schlempe

lädt uns ein, diesen wertvollen Stoff, den wir als Kainit auf den Rübenacker gestreut haben, wiederzugewinnen, und zwar in wesentlich veredelter Gestalt, als kohlensaures Kali, Pottasche. Das geschieht seit 50 Jahren sowohl in Melassebrennereien wie in Entzuckerungsfabriken, in einfacher aber roher Weise durch Verbrennen der Schlempe. Man erhitzt die eingedickte Schlempe in offenen Flammöfen mit überschüssiger Luft, so daß alles Organische verbrennt, und die Mineralstoffe als sogenannte „Schlempekohle“ oder Schlempeasche hinterbleiben. Diese Schlempekohle ist heute in allen Zuckerrübenländern ein wichtiges Nebenerzeugnis des Rübenbaues; 100 Melasse geben 9—10% oder 100 Rüben $\frac{1}{4}$ % Schlempekohle mit 50—75% Pottasche, so daß die deutsche Zuckerindustrie jährlich 15 000 t Schlempekohlenpottasche gewinnt, und die Zuckerrübe die hauptsächlichste und unversiegbare Quelle für dies wertvolle Kalisalz geworden ist.

Etwa 70% der Schlempestoffe sind organischer Natur und setzen sich aus außerordentlich vielen chemischen Verbindungen zusammen: Resten von Zucker, dextrinartigen Stoffen, viel Essigsäure, Ameisensäure und anderen flüchtigen Säuren, viel Milchsäure, einem Spaltungsprodukt des Zuckers; vor allem aber aus organischen Stickstoffverbindungen, die nahezu die Hälfte von der Trockensubstanz der Schlempe ausmachen. Dazu gehört das Betain, Trimethylglykokoll, welches schon in der Rübe vorhanden ist und alle mechanischen und chemischen Behandlungen der Fabrikation standhaft ertragen hat, 10% vom Gewichte der dicken Schlempe ausmachend; dann die lange Reihe von Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe und Amide: Leucin und ein kürzlich aufgefundenes Isoleucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und andere; sämtlich optisch aktiv und in salzsaurer Lösung stärker rechts drehend als in neutraler, erschweren sie die Ermittlung des Zuckergehaltes in der Melasse durch Polarisation erheblich. Noch schlimmer sind sie als starke Melassebilder; stickstoffreiche Rübensaft, wie sie besonders aus unreifen oder lange gelagerten Rüben erhalten werden, lassen sich schwer verarbeiten. Die Veredelung der Rübe hat sich nicht auf die Verminderung ihres Stickstoffgehaltes erstreckt, ohne Stickstoff wächst die Rübe nicht, und die heutigen Fabrikäfte sind nicht stickstoffärmer als früher; der Stickstoff gelangte zwar bei dem alten Preßverfahren reichlicher in die Säfte als bei der Diffusion, wurde aber durch die Knochenkohlenfiltration viel besser wieder entfernt, als es heute geschieht.

Bei dem heutigen Arbeitsverfahren werden etwa 30% vom Stickstoff des Diffusionssafes bei der Scheidung und Saturation ausgefällt, die im Scheideschlamm als Dünger nutzbar gemacht werden; weitere 30—40% gehen beim Eindampfen des Saftes langsam als Ammoniak fort, dessen Nutzbarmachung wiederholt versucht, aber noch nicht gelungen ist. Etwa 20% vom Ganzen gelangen in die Melasse und schließlich in die Schlempe. Das ist nicht viel, aber dies wenige haben wir in der eingedickten Schlempe in sehr konzentrierter Form; von 0,2% N des Diffusionssafes sind wir auf 4% N in der dicken Schlempe gekommen.

Wie nutzt man diesen konzentrierten Stickstoff am besten aus? Man kann die ganze Schlempe als

Dünger auf den Acker bringen, was zuweilen geschieht, aber das ist unwirtschaftlich, denn auf diese Weise geht die Schlempepottasche verloren, deren Kaliwert man dem Acker viel billiger als Kainit gibt¹⁾; vielmehr ist seit Jahrzehnten das Ziel der Melasseindustrie, diesen Stickstoff gleichzeitig mit der Schlempepottasche in eine nutzbare Verbindung umzusetzen.

Es sind die erfindungsreichen Franzosen gewesen, welche 1877—1880 diesem Bestreben die erste praktische Folge gegeben haben. Auf Grund ausgezeichneter Studien des Chemikers Vincent wurde in der Melassebrennerei Courrières in Nordfrankreich (Pas de Calais) eine große Anlage errichtet, welche mehrere Jahre in folgender Weise gearbeitet hat²⁾. Man unterwarf die eingedickte Schlempe in liegenden eisernen Retorten bei Rotglut der trockenen Destillation, ähnlich wie es die Gasanstalten mit den Steinkohlen machen; dabei verbrennen die organischen Stoffe nicht, weil keine Luft zutritt, sondern werden durch die hohe Temperatur in einfacher zusammengesetzte Verbindungen aufgespalten, Gase und flüchtige Flüssigkeiten, die man auffängt; gleichzeitig gewinnt man die Schlempekohle als Rückstand wie bisher, nur enthält sie Kohlenstoff beigemengt, der ihren Wert aber nicht beeinträchtigt. Von den Destillaten kommen in Betracht Ammoniak, Methylamine, Methylalkohol und viele brennbare Gase. Besonders die Methylamine erregten das Interesse der Fachwelt in hohem Maße, jene substituierten Ammoniake, welche A. W. Hofmann 1849 synthetisch aus Ammoniak und Methylalkohol hergestellt hatte, die aber noch kostbare Präparate waren und bis heute geblieben sind. Sie stammten offenbar aus dem Betain der Schlempe, dessen Molekül aus den beiden Atomgruppen des Trimethylamins und der Essigsäure aufgebaut ist, aus denen es sich auch künstlich zusammensetzen läßt. Als Ausbeuten in der Fabrik wurden täglich aus 980 dz Melasse, neben 250 hl Alkohol von 90% und 100 dz Schlempekohle erhalten: 18 dz rohe Methylaminsalze, 16 dz Ammonsulfat, 10 dz Methylalkohol; dazu 40 dz Teer und viel Gase, die zum Heizen dienten. Dünnerne Schlempen von 35° Bé. gaben vorwiegend Trimethylamin, dickere von 40° Bé. mehr Di- und Monomethylamin; daneben Propyl- und Isobutylamin.

Auf der Pariser Weltausstellung 1878 war diese Fabrikation das große Ereignis für die Chemiker, sie ist aber schon 1881 wieder eingegangen, nur in den Lehrbüchern hat sie noch ein Jahrzehnt bestanden. Man fand keine Verwendung für die Methylamine, und es ist ja immer ein großes Wagnis, eine Industrie auf Stoffe zu gründen, für welche noch kein Bedarf vorliegt. Vincent hat dann die als solche unverkäuflichen Methylamine durch Salzsäure in Ammoniak und Chlormethyl gespalten und das Chlormethyl, ein bei -22° flüssiges Gas, in Kupfer- und Stahlzylindern verflüssigt in den Handel gebracht, 1 kg für 4 Fcs.; er suchte es für Kälterezeugung zu verwenden, in kleinen Frigorifern,

1) 100 kg Kali, K_2O , kosten im Kainit 12 M, in der rohen Schlempekohle 30—35 M.

2) Scheiblers Z. f. Rübenzuckerind. 1877, 401; 1879, 256; 1880, 2, 33; 1881, 2, 285; 1882, 1, 49.

und statt des Äthers der damaligen Carrémaschinen, auch zum Methylieren in der Teerfarbenindustrie; aber für beide Zwecke fanden sich bald bessere Mittel. Auch der Versuch einer Fabrik in Croix 1879³⁾), die käuflichen Methylamine durch Erhitzen in glühenden Röhren in Ammoniak und Blausäure zu zerlegen und letztere als Ferrocyanikum zu verwerten, hatte keinen Erfolg.

Man sieht mit Bedauern diese Versuche scheitern, welche außerordentlich anregend auf die Wissenschaft und Technik der Schlempe gewirkt haben und zugleich die Anfänge der Industrie der komprimierten Gase bilden. Erst mit Beginn des neuen Jahrhunderts ist es der inzwischen herangereiften deutschen chemischen Technik gelungen, das Problem der Verwertung des Schlempestickstoffs zu lösen.

Der Wurf gelang der Zuckerraffinerie Dessaу, welche die Zuckerindustrie schon mit einer anderen Erfindung, der wichtigsten der Neuzeit, der S r o n t i a n e n t z u c k e r u n g, beschenkt hat. In mühevollen Jahren, 1871—1875, ist dieses Entzuckerungsverfahren der Melasse durch den 1897 verstorbenen Direktor R e i c h a r d t geschaffen und dann nach Hildesheim und anderen Fabrikationsstätten verpflanzt worden und hat bald alle anderen Verfahren aus dem Felde geschlagen. Seit 1894 hat die Dessauer Fabrik die Schlempefrage in Angriff genommen und sie nach 6jähriger Arbeit dadurch gelöst, daß sie nicht, wie die meisten Erfinder nach V i n c e n t, das Hauptgewicht auf die Gewinnung von Ammoniak gelegt hat⁴⁾, sondern auf das viel wertvollere C y a n, welches die Fabrik Croix bereits aus den reinen Methylaminen im Kleinen herzustellen versucht hatte, das nunmehr unmittelbar durch Überhitzen der rohen Schlempengase gewonnen wurde, wo es bisher übersehen war. Die Seele dieser Versuche⁵⁾ ist neben den Direktoren der Dessauer Raffinerie (jetziger Direktor V e n a t o r) Herr B u e b gewesen, welcher soeben mit einer weiteren genialen Erfindung, den stehenden Gasretorten, an die Öffentlichkeit getreten ist. Wesentlich zu statthen kam der Dessauer Fabrik die plötzliche starke Nachfrage nach Cyankalium für die Goldgewinnung; und so müssen wir zunächst einen kleinen Absteher in das Gebiet des Cyans machen.

Der Engländer M a c A r t h u r F o r r e s t führte um 1890 in den Goldminen Transvaals die Cyanidlaugerei ein⁶⁾. Die dortigen Golderze mit z. B. 15—18 g Au in 1 t werden durch Pochwerksamalgamation entgoldet, sie werden in Pochwerken naß zerkleinert und mit Quecksilber behandelt,

³⁾ D. R. P. 9409.

⁴⁾ Siehe besonders D. R. P. 15 751 (1880).

⁵⁾ D. R. P. 86 913 (1894); 87 725 (1895); 104 953 (1898); 113 530 (1899); 122 280 (1900).

⁶⁾ Vgl. J. L ö v y, diese Z. 18, 947 und 984.

welches die Hauptmenge des Goldes, das „freie“ Gold herauslöst. Das in Pyrite usw. eingeschlossene Gold bleibt im Pochschlamme, den „tailings“, zurück, man zerlegt diese durch Schlammprozesse in Grobes, Mittleres und Feines und zieht aus diesen Anteilen noch 5—3 g Au pro Tonne mit Vorteil durch eine Cyankaliumlösung heraus, welche große Lösungsfähigkeit für Gold, freies und gebundenes, besitzt, vorausgesetzt, daß es in feinster Verteilung vorhanden ist. Auch Silber, Kupfer und Zink lösen sich, aber langsamer. Man verwendet Cyankaliumlösungen von 0,5—0,05% Gehalt, und in dieser Verdünnung ist die giftige Substanz, zumal die Lösung stark alkalisch ist, für die Arbeiter ungefährlich. Aus der goldhaltigen Cyanidlauge wird das Metall durch Einstellen von frisch verbleiten Zinkspänen, oder nach Siemens & Halske durch den galvanischen Strom ausgefällt. Diese Cyanidlauge hat inzwischen auch in Australien und Nordamerika festen Fuß gefaßt und gewinnt stetig an Boden.

Hiermit entstand für die chemische Industrie Europas die Aufgabe, Cyankalium zu beschaffen, welches bis dahin nur in der Galvanostegie, zum Vergolden oder Versilbern eine bescheidene Rolle gespielt hatte. Den Rohstoff lieferten zunächst die Gasanstalten, welche die Spuren Cyan des rohen Leuchtgases in der trockenen Reinigungsmasse aufsammeln, hieraus stellt man Ferrocyanikum und aus diesem durch Schmelzen mit metallischem Natrium Cyankalium-Natrium her; 100 kg Steinkohlen liefern bis 100 g Cyankalium, d. h. 1 Promille. Dann setzte das fieberrhafte Suchen der Erfinder nach neuen Verfahren ein, und von den neuen Synthesen haben zwei hauptsächlich glänzende Erfolge aufzuweisen: einmal das Natriumverfahren der Frankfurter Scheideanstalt, welche, vom Natrium und Ammoniak ausgehend, über Natriumamid und Dinatriumcyanamid in quantitativer Ausbeute ein unmittelbar verkäufliches Schmelzprodukt, ein hochprozentiges Cyannatrium gewinnt; und zweitens das Dessauer Verfahren, welches aus dem Schlempestickstoff zwar auf umständlicherem Wege, aber auch mit Umgehung des Ferrocyanins, Cyannatrium erzeugt. Diese beiden Verfahren arbeiten höchst preiswürdig, ersteres, weil es seinen teuren Rohstoff (1 kg Na 2,85 M) in vollkommenster Weise umsetzt; letzteres, weil es einen wertlosen Abfall als Rohstoff verwendet. Durch diese beiden Verfahren ist die Herstellung des Cyankaliums und -natriums aus der Gasreinigungsmasse und überhaupt aus Ferrocyaniden unrentabel geworden, und der Schwerpunkt der Cyankaliumindustrie geht von England an Deutschland über; das deutsche Fabrikat kämpft trotz eines Differentialzolles in Transvaal erfolgreich mit dem englischen.

Englands Produktion an Cyankalium beträgt heute, nach zuverlässiger Privatmitteilung, wenigstens 4000 t. Deutschlands Ausfuhr an Cyanpräparaten (nach Abzug der Einfuhr) betrug:

	1886	1890	1895	1900	1904
Cyankalium	17 t à 3000 M	73 t à 3200 M	1119 t à 3200 M	1337 t à 1950 M	3288 t à 1300 M [663 t nach Ver. Staat.]
Ferrocyanikum	441 t „ 1600 „	306 t „ 1420 „	237 t „ 1600 „	378 t „ 1300 „	763 t „ 925 „
Ferrocyanatrium	—	80 t „ 1050 „	124 t „ 1250 „	107 t „ 980 „	410 t „ 700 „
Berliner Blau	535 t „ 1500 „	442 t „ 1700 „	607 t „ 2000 „	631 t „ 1310 „	607 t „ 1210 „
Wert Sa.	1 567 000 M	1 505 000 M	5 541 000 M	4 030 000 M	6 076 000 M

Die Ausfuhrzahlen für Cyankalium (welche stets das Cyanatrum einschließen) decken sich annähernd mit der Produktion, da nur wenig im Inlande bleibt. Die gewaltige Steigerung von 1895 zeigt das Erstarken der Cyanidlaugerei an; diejenige von 1904 das Erstarken der Synthesen, welche zugleich den Preissturz von 3200 M auf 1300 M pro Tonne zur Folge hatten. 1905 ist die Ausfuhr an Cyankalium auf 4002 t gestiegen, Wert à t 1160 M, wovon 2129 t nach Südafrika, 940 t nach den Vereinigten Staaten, 198 t nach Japan, 172 t nach Australien und 161 t nach Rußland gingen.

II.

Wir gehen nun über zu der Fabrikation von Cyanatrum und Ammoniumsulfat aus Schlempe, wie sie seit 1902 in Dessau und seit 1904 in einer zweiten größeren Anlage, der „Ammonia“ in Hildesheim betrieben wird. Die Dessauer Schlempevergasungsanlage bildet mit der Dessauer Raffinerie ein Ganzes, sie verarbeiten jährlich 55 000 t Melasse und die daraus abfallenden 18 000 bis 20 000 t dicker Schlempe. Die Ammonia erhält die Schlempe von den Melasseentzuckerungsfabriken Hildesheim und Oschersleben, welche zusammen 90 000 t Melasse jährlich entzucken (H. 55 000 t, O. 35 000 t) und daraus 30—32 000 t dicke Schlempe mit rund 4,0% N gewinnen. Die

der meiste Teer sammelt und seitlich abfließt, während die Gase weiter ziehen. Vorn sind die Retorten mit luftdicht schließendem Deckel versehen; hier wird die ausgeglühte Schlempekohle gezogen. Geheizt wird von der Feuerung b aus, durch Kohlen, hauptsächlich aber durch die von der Kondensation zurückkehrenden Gase, die reichlich zur Verfügung stehen und 2500—3000 Kal. Heizwert pro cbm besitzen. Eine Destillation dauert 3—4 h. Die Schlempekohle darf in der Retorte nicht schmelzen, weil dadurch viel Schwefelkalium entstehen, und die Retorte rasch zerfressen werden würde; bei normalem Betriebe halten die Retorten ein Jahr und nach Erneuerung des Bodens nochmals solange. Man macht augenblicklich Versuche mit Chamotteretorten, welche innen mit (im elektrischen Ofen) geschmolzenem Korund überzogen sind — von der Adolfshütte bei Bautzen — und mit Stahlretorten. Die Schlempekohle enthält neben den üblichen Salzen mit vorherrschendem kohlensaurem Kali, 15—20% fein verteilten Kohlenstoff, sie wird in anderen Fabriken, z. B. in der zur Dessauer Raffinerie gehörenden Strontian- und Pottaschefabrik in Roßlau auf Pottasche verarbeitet. Der übelriechende Teer der Vorlage wird an Kokereien verkauft.

2. Die aus den Retorten abziehenden Schlempegase bestehen aus Wasserdampf,

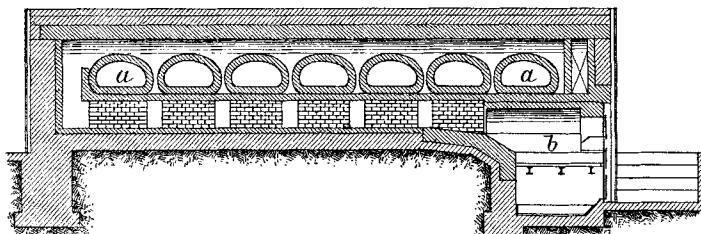


Fig. 1.

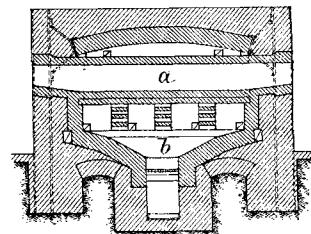


Fig. 2.

beiden Hildesheimer Fabriken gehören, wenn sie auch unter getrennter Direktion stehen, eng zusammen, wie in Dessau, sie beschäftigen etwa 700 Arbeiter und verbrennen jährlich 70—80 000 t Steinkohlen, fast doppelt soviel wie das ganze übrige Hildesheim. Ich beschreibe die Einrichtung der Ammonia in Hildesheim, soweit sie mir durch das Entgegenkommen des Herrn Direktors Dr. Kochendorfer und aus den Patentschriften bekannt geworden ist. Der Betrieb zerfällt in vier Abteilungen: 1. die Destillation der Schlempe, 2. das Überhitzen der Schlempegase, 3. die Kondensation des Ammoniaks und der Blausäure, 4. die Herstellung der Verkaufsware.

1. Zur Destillation der Schlempe dienen liegende Chamotteretorten, welche denen der Gasanstalten nachgebildet, aber größer als diese sind⁷⁾. Im Retortenhause sind 112 Retorten, je 7 nebeneinander in einem Ofen eingemauert, s. Fig. 1 und 2. In der Mitte fließt die dicke Schlempe aus einem darüber stehenden Meßbehälter ein, 180 kg für eine Destillation; hinten führt ein Steigrohr mit Klappenverschluß die Gase und Teer in ein weites, auf den Ofen liegendes Rohr, in welchem sich

CO_2 , CO , H , CH_4 , wenig schweren Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Ammoniak, Methylaminen und Methylalkohol, sie enthalten aber so gut wir gar kein Cyan. Zum „Cyanisieren“ gelangen sie in einen großen Schamottste in Überhitzer, Fig. 3, der durch Generatorgase zuvor auf 1000° erhitzt worden ist; beim Durchstreichen der Gase durch das heiße Gemäuer entsteht reichlich Blausäure⁸⁾.

Wie so oft, ist hier die Technik der Wissenschaft vorausgeilelt. Für die Entstehung dieser Blausäure fehlt es bisher an einer genügenden Erklärung. Man weiß schon lange, daß aus Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen bei hoher Temperatur, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, Blausäure entsteht; man weiß auch schon, aus D. R. P. 9409 der Gesellschaft Croix, daß insonderheit die Methylamine, wenn sie dampfförmig durch rotglühende Röhren geleitet werden, Ammoniak und Blausäure bilden. Man kann für diese Umsetzung eine Gleichung aufstellen: $2\text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{HCN} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$; aber eine Erklärung ist damit nicht gegeben. Durch zahlreiche Versuche im Kleinen und im Großen ist ermittelt worden, daß außer der

⁷⁾ Vgl. D. R. P. 87 725.

⁸⁾ Vgl. D. R. P. 87 725 u. 113 530.

Temperatur der Gehalt der Gase an H, CH₄ und H₂O von großem Einfluß auf die Ausbeuten an Blausäure ist, daß zu hohe Temperatur die Blausäure wieder zerstört, und daß mit der Bildung der Blausäure im Überhitzer die Methylamine verschwinden, während der Ammoniakgehalt ziemlich unverändert bleibt; man kennt also empirisch die Bedingungen, unter denen man aus den gegebenen Schlempgasen die besten Ausbeuten erzielt. Die Ausbeuten werden sich aber sicher steigern lassen, sobald man den Vorgang des „Cyanisierens“ wissenschaftlich beherrschen wird. Das Gas, welches den Überhitzer verläßt, hat z. B. folgende Zusammensetzung:

7 Vol %	Blausäure
7 " "	Ammoniak
8 " "	Kohlenwasserstoffe, meist CH ₄
12 " "	Wasserstoff
18 " "	Kohlenoxyd
24 " "	Kohlensäure
24 " "	Stickstoff
100 Vol %	

gemessener Gasvolumina mittels einer Mischung von Ätznatron und Eisenvitriol und Titrieren des Ferrocyan mit Zinksulfat.

3. Absorption. Wir denken nun zuerst an die große Giftigkeit der Blausäure und fragen, ist eine derartige Fabrikation, welche ein 7%iges Blausäuregas in 500 mm-Rohren durch weite Räume fortleitet, überhaupt möglich ohne Gefahren für das Fabrikpersonal? Ich habe daran gezweifelt, als ich zum ersten Male die Fabrik betrat, aber bei öfteren Besuchen überzeugte ich mich, daß die heutige Technik jede Gefahr mit Sicherheit ausschließt, und niemals konnte weder in den Fabrikräumen, noch in den Schornsteingasen die geringste Spur Blausäure aufgefunden werden. Am besten ergibt sich die Gefahrlosigkeit des Betriebes aus den langjährigen Erfahrungen namentlich der Dessauer Fabrik und der die Fabrik überwachenden Ärzte. Das ganze Rohrsystem von den Retorten bis zur letzten Absorption steht unter Luftverdünnung; zwei eingeschaltete Gassauger (nebst ebensoviel Reserven) stellen einen Unterdruck von zusammen 150 mm Quecksilbersäule her, so daß an jedem

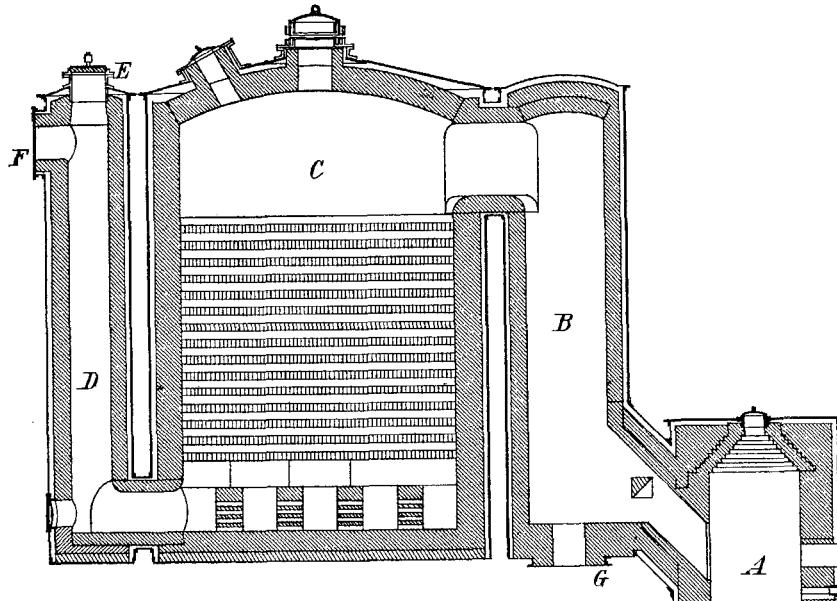


Fig. 3.

Im Überhitzer wird reichlich Kohlenstoff abgeschieden.

Die Einrichtung der Überhitzer ist verschieden. Bei Fig. 3 streichen die Heizgase vom Gaserzeuger (Generator) A durch B C D und entweichen bei E, von wo sie in den gemeinsamen Fuchs abgesaugt werden. Nach Abstellung der Heizgase (welche auch den abgelagerten Kohlenstoff verbrennen) ziehen die Schlempgase in entgegengesetzter Richtung von F nach G durch den heißen Raum. Mit sinkender Temperatur, die durch Le Châtelier-pyrometer registriert wird, nimmt der Gehalt an Blausäure ab, und man stellt die Schlempgase auf einen zweiten, inzwischen geheizten Überhitzer. Zwei Überhitzer sind abwechselnd im Betriebe, und ein dritter steht in Reserve. Der Gehalt an Blausäure wird ständig untersucht durch Absorption

Apparate eine vorgeschriebene Druckverminderung herrscht, die an einzelnen Manometern und außerdem noch an einer Druckzentrale ständig angezeigt wird. Bei etwaigen Undichtigkeiten kann also kein Gas aus-, sondern nur Luft eintreten. Auch hier hat wieder die Gasanstalt als Vorbild gedient; sie hat ja auch mit dem giftigen Kohlenoxydgase zu tun (wenn es auch der Blausäure an Giftigkeit nachsteht) und weiß damit umzugehen; und jeder Kohlengasgenerator erzeugt Heizgase, die bis 50% Kohlenoxyd enthalten und anstandslos sogar unter Atmosphärendruck fortgeleitet werden.

Der vom Überhitzer abgesaugte Gasstrom hat nun eine Reihe von Kühl-, Wasch- und Absorptionsapparaten zu passieren, deren Aufgabe es ist, die wertvollen Bestandteile, nämlich die Blausäure und das Ammoniak, möglichst frei von Verunreinigungen zu erhalten.

nigungen aufzufangen, und zwar die Blausäure mit solchen Lösungsmitteln, welche bei der weiteren Verarbeitung direkt zum marktfähigen Cyanatatrium führen. Das ist nun die schwierigste Aufgabe für die gesamte Cyanindustrie gewesen, weil die Cyanalkalien in wässriger Lösung wenig beständig sind; und noch vor 10 Jahren konnte man keinen anderen Weg, als den über die kochbeständigen Ferrocyanide. So hat auch Dessau anfangs gearbeitet; man leitete die cyanisierten Gase, noch ammoniakhaltig, durch eine konz. Eisenvitriollösung, wie es heute die Gasanstalten mit dem blausäurearmen Steinkohlengas nach B e b (D. R. P. 112 459) machen, und erhielt dabei den „Blauschlamm“, eine unlösliche Ferrocyanammonverbindung von der Zusammensetzung $2\text{NH}_4\text{Cy} + \text{FeCy}_2$ oder $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{FeCy}_6)_2$ ⁹⁾, welche dann in Ferrocyanatatrium und weiter durch Schmelzen mit Natrium in Cyannatrium übergeführt wurde. Erst später ist es gelungen, die Blausäure direkt in Cyannatrium umzuwandeln. Wie dies heute im einzelnen geschieht, ist natürlich Fabrikgeheimnis, man darf aber wohl annehmen, daß man zunächst Ammoniak mit Schwefelsäure absorbiert, und daß die Blausäure als Cyannatriumlösung gewonnen wird, die man trotz ihrer Zersetzungsfähigkeit eindampft. Die schließlich übrig bleibenden Gase kehren, durch Gassauger fortbewegt, zu den Retortenöfen zurück, wo sie als willkommener Heizstoff dienen, und wo zugleich alle riechenden Bestandteile verbrannt und unschädlich gemacht werden.

4. Das fertige Cyanid kommt gewöhnlich in geschmolzenen Kuchen, neuerdings auch in losen Kristallen als 98—100%iges Cyanatkali um in den Handel. In Wirklichkeit ist es heute fast immer das Natronsalz, und da der Cyanengehalt des NaCy zu dem des KCy sich wie 100 : 75,3 verhält, so besteht das „100%ige“ Cyanid aus 75,3% NaCy und 24,7% Fremdsalzen, Carbonat, Ätznatron, Cyanat und Chlorid. Man stellt nun aber schon reine Präparate, von 128—130% Gehalt auf Cyankali um berechnet, her, insonderheit gelingt dies leicht nach dem Natrium-Schmelzverfahren der Frankfurter Scheideanstalt; selbst diejenigen Fabriken, welche mit Lösungen arbeiten, wie die Staßfurter Chemische Fabrik, die Dessauer Raffinerie und die Ammonia, sind nach den Patentschriften imstande, die Cyanidlösung im Vakuum ohne erhebliche Zersetzung einzudampfen und das Cyanid durch fraktionierte Kristallisation von Fremdsalzen, insonderheit vom Carbonat zu trennen.

Arbeitet man mit dem Kalisalz, so fällt das in konz. Pottaschelösung schwer lösliche Cyanatkali um vor dem Carbonat aus, und zwar stets wasserfrei¹⁰⁾, dampft man dagegen die Natronsalze ein, so kristallisiert zuerst Natriumcarbonat aus, und aus den reineren Mutterlaugen fällt das Cyannatrium in der Kälte mit 2 Mol. Kristallwasser (das schwierig zu entfernen ist), bei Temperaturen über 30% dagegen das wasserfreie Cyanid in Kriställchen, die sich gut schleudern lassen¹¹⁾. Schließlich wird das trockne Cyanid eingeschmolzen und die dunkelrotglühende Schmelze in eisernen Filtriertiegeln mittels Druck-

luft durch eine Filtermasse hindurchgepreßt, so daß es wasserhell abläuft und zu schneeweissen Kuchen von 50 kg und mehr Gewicht erstarrt.

5. Von den vielen interessanten Einzelheiten der neuen Schlempeverarbeitung greife ich noch einige heraus. Die überhitzen Schlempgase enthalten u. a. viel Naphtalin und Acetonitril nebstd Homologen. Ersteres ist ein alter Bekannter der Gasanstalten, die ein Lied davon zu singen wissen, wie schwierig die Kondensation dieses zwar festen, aber ungemein flüchtigen Kohlenwasserstoffes ist. Das Acetonitril, CH_3CN , ist das nächste Homologe der Blausäure, und seine Entstehung aus den Methylverbindungen der Schlempe ist nicht auffallend, sie ist auch Vincent schon bekannt gewesen. Acetonitril ist eine Flüssigkeit von 82° Siedepunkt, mit Wasser mischbar, von

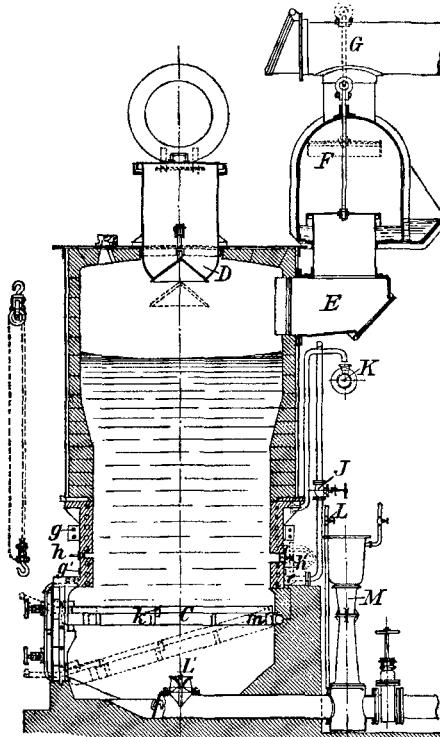


Fig. 4.

schwach süßlichem Geruche, nicht giftig. Ein Teil davon geht durch alle Kühl- und Waschapparate hindurch und kann sich schließlich als essigsaurer Salz im Cyannatrium finden.

Ein kleiner Teil des Schlempstickstoffes geht in Pyridin über. Diese Base wird mit der Ammoniak von der Schwefelsäure gebunden, man kann sie aber vom Ammoniak trennen, wenn man die schwach alkalisch gehaltene Lösung abdestilliert; es geht dann Pyridin als schwächere Base zuerst fort. Man konzentriert die wässrige Pyridinlösung in Kolonnenapparaten und salzt die reinen Basen als ölige Flüssigkeit durch festes Ammoniumsulfat aus. Da an Pyridin für Denaturierungszweck Mangel herrscht, so ist diese neue Quelle, die leicht 50 kg und mehr täglich liefert, sehr willkommen.

Ferner sei ein interessanter Braunekohlen-Gaserzeuger, System Turk, erwähnt welcher auf der Ammonia aus Braunkohlen ei-

⁹⁾ Diese Z. 18, 1098 u. 1323 (1905).

¹⁰⁾ D. R. P. 51 562, 125 572, 130 284.

¹¹⁾ D. R. P. 111 154.

schönes Mischgas von 1250 Kal. liefert. Der heißeste Teil des Ofenschachtes wird von einem zweiteiligen, 1 m hohen Gußeisenringe gg. Fig. 4, gebildet, in welchem zur Kühlung schmiedeeiserne, von Wasser durchflossene Kühlrohre eingegossen sind. Hierdurch wird ein Anschmelzen von Schlacke an der Ofenwand verhindert. In dem abgeschlossenen Raume unter dem Roste C wird durch die Rohre MLL₁ Primär Luft und reichlich Wasserdampf eingeblasen. Zum Abschlacken kippt man den Rost vorn herunter, nachdem in die Spaltöffnungen bei hh₁ einen Hilfsrost eingeschoben ist, der die Kohlenfüllung trägt, bis die Schlacken unten herausgezogen sind. D ist der Fülltrichter mit doppeltem Verschluß, E F der Gaskanal. Das Gas darf nicht zu stark abgekühlt werden, damit seine teeren Bestandteile dampfförmig bleiben.

Einen noch nicht ganz gehobenen Übelstand der Schlempefabriken, sowohl in Dessau, wie in Hildesheim, bilden die übeln Gerüche, welche besonders dem Teer der Retorten anhaften. Unter denselben Gerüchen leiden in noch stärkerem Maße alle Fabriken, welche die Schlempe in offenen Flammöfen zu Schlempe Kohle verbrennen, und die Dessauer Raffinerie hat seinerzeit als wichtiges Ziel angesehen, durch die Schlempeverkohlung in geschlossenen Retorten diese Gerüche möglichst zu beseitigen¹²⁾. Wenn diese berechtigte Erwartung noch nicht ganz erfüllt ist, so liegt das an der außergewöhnlichen Riechbarkeit dieser chemisch nicht greifbaren Stoffe, die übrigens nach den 12jährigen Dessauer Erfahrungen bei ihrer unendlichen Verdünnung in den Abgasen nicht gesundheitsschädlich sind. Die Ammonia leitet alle riechenden Abgase in Feuerungen, ehe sie in den 75 m hohen Schornstein eintreten, und sie hat von Anfang an geruchlose und namentlich völlig cyanfreie Schornsteingase erzielt; sie ist weiter unausgesetzt bemüht, unbeabsichtigtes Austreten von Gasen aus den Retorten usw. unmöglich zu machen und auch kleinere Quellen von Gerüchen zu verstopfen, so daß die bisher verstimmtten Bewohner Hildesheims hoffentlich bald zufriedengestellt werden. Aber eine große vielgegliederte Fabrik braucht zur feineren Einstellung ihres Betriebsmechanismus Zeit, da jede kleine Änderung auf einer Station andere Stationen in Mitleidenschaft zieht. Besondere Sorgfalt ist auf die Reinigung der A b w ä s s e r zu verwenden, es darf natürlich keine Spur Cyan in die Flüsse oder in den Boden gelangen.

Zum Schlusse soll eine Stickstoffbilanz gezogen werden, die leider noch zu wünschen übrig lässt. Von dem Stickstoff der Schlempe geht etwa die Hälfte verloren, indem zum Teil in den Retorten, zum Teil in den Überhitzern Stickstoff als Element abgespalten wird. Es ist die nächste Aufgabe der neuen Industrie, diesen Verlust zu verringern. Ein Viertel des Schlempstickstoffs etwa wird als Cyanammonium und ebensoviel als Ammoniumsulfat gewonnen. Die Ammonia in Hildesheim ist konzessioniert für eine jährliche Produktion von 1500 t Cyankali um und 1500 t Ammoniumsulfat, die zusammen einen Wert von über 2 Mill. M. besitzen, ein Wert, der aus einem bisher wertlosen Rohstoffe durch

Intelligenz und Beharrlichkeit neu geschaffen worden ist, und der nicht bloß der unmittelbar beteiligten Industrie, sondern auch der Zuckerrübenbauenden Landwirtschaft zugute kommt.

Zur Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung.

Von D. STAVORINUS-Amsterdam.

(Eingeg. d. 17.3. 1906.)

In der Literatur wird ohne Ausnahme angegeben, daß zum Tüpfeln ein spezielles Tupfreaktionspapier (meistens Nr. 601 der Firma Carl Schleicher & Schüll) gebraucht wird, nebst verd. Eisenchloridlösung zum Feststellen des Endpunktes.

Auf dem hiesigen Wester Gaswerk werden die Cyanreinigungsläugen in eigener Fabrik auf Gelbkalium verarbeitet. Die Kontrolle des Betriebs erfordert eine Unzahl Cyanbestimmungen, wobei aber ein kleiner Kniff das Tüpfeln sehr beschleunigt.

Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das dicke Filtrerpapier Nr. 598 der Firma Carl Schleicher & Schüll noch eine geringe Spur Eisen enthält, welche aber ausreicht zur Hervorrufung der Blaureaktion. Man braucht nur mit der (ja immer sauren) zu prüfenden Lösung auf dieses Papier zu tüpfeln, um nach zwei oder drei Minuten den Endpunkt abzulesen. Das Filtern der Lösungen geht auf diese Weise ungemein rasch vor sich.

Schon einige Jahre gebrauchen wir in dem hiesigen Laboratorium kein anderes Reaktionspapier, ohne daß die Reaktion jemals versagt hätte.

Über Schwefelfarbstoffe.

Von P. FRIEDLÄNDER¹⁾.

(Eingeg. d. 20.3. 1906.)

Die Beobachtung, daß beim Erhitzen zahlreicher aliphatischer Verbindungen namentlich von komplizierterer Zusammensetzung mit Schwefel und Schwefelnatrium gelbbraune Substanzen auftreten, die in Schwefelnatriumlösung Baumwolle direkt ohne Beize mit überraschender Echtheit anfärbten, ist bekanntlich ziemlich alt und führte schon Anfang der 70iger Jahre zu der fabrikmäßigen Darstellung des sogenannten Cachou de Laval aus Sägespänen durch E. Croissant und L. Bretonnière. Das Produkt findet auch heute noch Verwendung, wenn sich sein Konsum auch in bescheidenen Grenzen bewegt, aber weitere Konsequenzen wurden zunächst aus der Reaktion nicht gezogen, die weder in technischer, noch in wissenschaftlicher Hinsicht erhebliches Interesse zu bieten schienen.

Es ist das Verdienst R. Vidals, etwa 20 Jahre später (1893) in einer größeren Anzahl von Patenten darauf hingewiesen zu haben, daß auch aromatische Verbindungen, und zwar nament-

¹⁾ Referat über einen Vortrag, gehalten im Frankfurter Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.

¹²⁾ D. R. P. 81 401 (1893) u. 86 913 (1894).