

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 14.

8. April 1910.

Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie 1909.

Von Dr. H. von KÉLER.

(Eingeg. 7.1. 1909.)

Die anorganische, chemische Großindustrie hatte auch im verflossenen Jahre auf ihren verschiedenen Gebieten manchen Fortschritt zu verzeichnen.

Ich will es versuchen, über die wichtigsten der Neuerungen und Verbesserungen einen kurzen Überblick zu geben.

Industrie des Schwefels.

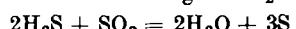
Die Situation der sizilianischen Schwefelindustrie wird kritischer. Die Konkurrenz des „Louisiana“-Schwefels gestaltet sich immer drückender. Sie bedeutet für Sizilien¹⁾ heute einen Ausfall an Absatz von rund 200 000 t pro Jahr.

Die Vorschläge Prof. G. Oddos²⁾, das Schwefelerz zur Fabrikation von Schwefelsäure zu verwenden, haben bis jetzt keinen Erfolg gezeigt. Nur in den Vereinigten Staaten, wo die Frachtfraage die Schwefelkiesverwendung öfter beeinträchtigt, arbeitet eine Reihe von Schwefelsäurefabriken andauernd mit Schwefel als Ausgangsmaterial.

Von Neuerungen wären folgende zu verzeichnen:

Dr. Emil Fleischer - Dresden³⁾ (Fig. 1) gewinnt Schwefel durch Einwirkung von SO_2 auf H_2S . Er destilliert einen Teil des Schwefels der zur Anwendung kommenden Schwefelmetalle und gewinnt durch Röstung mit Luft und Dampf aus dem übrigen Schwefel SO_2 und H_2S . In einem Schachtofen a wird durch die Einfüllvorrichtung b das Schwefelmetall auf den Rost c geschichtet. Unter den Rost führt man durch die Röhren f und d Luft und Wasserdampf ein.

Es verdampft aus den Schwefelmetallen ein Teil des Schwefels, außerdem bildet sich in den unteren Teilen des Ofens SO_2 , in den oberen H_2S . Die Gase gehen durch den Kühler g, und der sich hier abscheidende Schwefel wird durch i abgezogen. In einem weiteren Kühler h, den man zweckmäßig nach Art des Gloverturmes oder eines Reaktionsturmes überhaupt konstruiert, findet dann die bekannte Einwirkung der SO_2 auf H_2S statt:



In den zweiten Kühler bläst man noch etwas Wasserdampf ein, und hält die Temperatur unter 100°.

Gustav Henrik - Hellsing³⁾ fabriziert ebenfalls Schwefel durch Umsetzung von SO_2

mit H_2S . Bei der trockenen Destillation schwefelhaltiger Steinkohle erhält man H_2S -haltige Destillationsgase. Läßt man diese auf eine Lösung von SO_2 einwirken, so entstehen neben Schwefel ge-

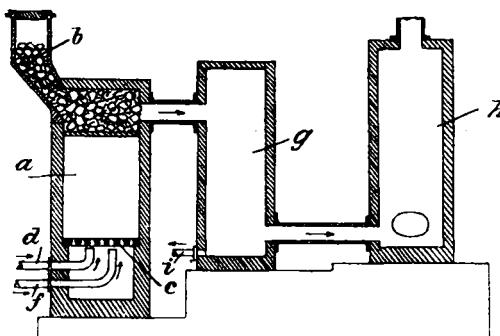


Fig. 1.

wisse Mengen von Schwefelsäure, resp. Thioschwefelsäure, die natürlich einen Verlust an Schwefel bedeuten; außerdem wird nicht aller Schwefel ausgefällt, und ein Teil bleibt gallertartig in Lösung. Verwendet man aber ein Lösungsmittel für SO_2 , das stets einen Überschuß von freier Schwefelsäure enthält, so werden diese Übelstände behoben. Die verd. Schwefelsäure verhindert die Bildung von kolloidalem Schwefel und wirkt der Entstehung von Thioschwefelsäure entgegen.

Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren.

Die altehrwürdige Industrie hat auch im vergangenen Jahre sich redlich bemüht, der Konkurrenz des modernen Kontaktprozesses standzuhalten, und so sind ihre Bemühungen, Verbesserungen einzuführen, recht lebhafte gewesen.

Ein neuer Ofen zur Abrostung von Schwefel stammt von Ch. W. Lyman - New-York⁴⁾. Es soll hier eine vollständige Verbrennung von Schwefel zu SO_2 dadurch erreicht werden, daß man den geschmolzenen Schwefel und Luft unter Druck in eine Verbrennungskammer einströmen läßt, so daß eine innige Mischung bei der bei gleichzeitiger Zerstäubung des Schwefels stattfindet.

Arthur Wocke⁵⁾ (Fig. 2) baut zur Abrostung des Schwefelkieses einen Ofen mit schrau-

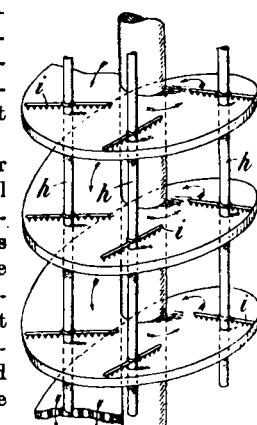


Fig. 2.

¹⁾ Chem. Industr. 1909, 560.

²⁾ D. R. P. 205 017; diese Z. 22, 458 (1909).

³⁾ D. R. P. 209 960; diese Z. 22, 1279 (1909).

⁴⁾ Amer. P. 911 735.

⁵⁾ D. R. P. 210 657; diese Z. 22, 1464 (1909).

benförmig angeordneten Arbeitsbahnen. An ein und derselben Achse sind mehrere schraubenförmig gewundene Arbeitsflächen angeordnet. Jede dieser Flächen besitzt eine Beschickungs- und Entleerungsöffnung. Auf den Arbeitsflächen sind eine beliebige Anzahl von Rührarmen, die besondere Drehachsen besitzen, verteilt. Bei einer vollen Umdrehung bestreicht jeder Rührarm nur einen Teil der Arbeitsfläche und bewegt das abzuröstante Erz vom Rande und der Mitte fort. Der Ofen bietet wohl den Vorteil, daß das Erz leicht fortbewegt wird, und daß an den Rändern der schraubenförmigen Arbeitsfläche, sowie in der Nähe der Welle ein Zurückbleiben noch nicht vollständig abgerosten Erzes vermieden wird.

Ein weiterer neuer mechanischer Röstofen ist von der Erzröstgesellschaft m. b. H. Köln gebaut worden. Es ist dies ein Ofen mit schnellaufendem Differentialrührwerk. Der Ofen hat drei Etagen; das Rührwerk macht drei Touren in der Minute. Garantiert wird eine vollendete Abrostung von 3 t Pyrit in 24 Stunden. Irgend welche Betriebsresultate sind bis jetzt nicht veröffentlicht worden.

Neuerungen an den Staubkammern, die bei der zunehmenden Verbreitung der mechanischen Kiesöfen immer mehr an Bedeutung für den ganzen Betrieb gewinnen, sind nicht bekannt geworden.

Fritz Projahn (D. P. A. Kl. 12, P. 15 176 vom 6./12. 1909) reinigt die Röstgase durch Überleiten über eine poröse Tonerdesulfatmasse, wie sie z. B. durch Erhitzen von wasserhaltigem Aluminiumsulfat erhalten wird. Das Arsen soll dadurch fast vollständig aus den Röstgasen entfernt werden.

Ein Apparat zur Erzielung von Röstgasen von gleichförmiger Temperatur und Konzentration wurde John L. Tufts⁶) patentiert. Schwankungen in Temperatur und Konzentration der Röstgase sind unvermeidlich. Um diese Schwankungen möglichst auszugleichen, leitet der Erfinder das Röstgas nach Passierung einer Staubkammer in einen „Ausgleicher“. Dieser besteht aus einer geräumigen, gemauerten Kammer, deren Inneres mit durchbrochenem Ziegelwerk ausgesetzt ist. Das Röstgas wird durch einen Ventilator durch den Ausgleicher gesaugt und durch ein regulierbares Luftventil hier die gewünschte Luftmenge eingeführt. Aus dem Ausgleicher gelangt nun das Röstgas, das jetzt schon eine verhältnismäßig große Gleichförmigkeit in Temperatur und Konzentration besitzt, in mehrere Kiesöfen, und zwar führt man es oberhalb der Roststäbe ein. In diesem Ofen geht die Verbrennung in stärkerer Weise vor sich, wenn der Gehalt der Gase an SO_2 gering und der an O₂ hoch ist; natürlich in schwächerem Maße, wenn die Verhältnisse umgekehrt sind. Es resultiert also ein Röstgas von annähernd gleichförmiger Temperatur und Konzentration, das für die direkte Einführung in Glover und Kammersystem oder für den Kontaktprozeß sehr geeignet ist.

Verschiedene Verbesserungen haben Glover und Gay-Lussacäume erhalten.

O. Niedenführ⁷) (Fig. 3) will die bei der

Denitrierung auftretende Reaktionswärme ohne Beeinträchtigung der konzentrierenden Wirkung dadurch herabdrücken, daß sie den Gloverturm in zwei getrennte Apparate, einen Kühl- und einen Konzentrationsapparat zerlegt. Die Säure, die zu dem Konzentrationsraum herabfließt, ist im wesentlichen denitriert, aber doch heiß genug, um von den Röstgasen auf 60° Bé. konzentriert zu werden. Andererseits wird in dem oberen, mit der Kühlung versehenen Denitrierraum ein übermäßiges Steigen der Temperatur, das stets Salpetersäureverluste bedingt, vermieden. — Die Wirkung des Gay-Lussacäumes sucht Hugo Petersen⁸) dadurch zu erhöhen, daß er die Kammergase vor dem Eintritt in den Gay-Lussac durch einen Reaktionsturm, der mit kalter, stark nitroser Säure von 55° Bé. berieselte ist, hindurchführt. Die 55er Säure besitzt eine größere Absorptionsfähigkeit für SO_2 als eine 60er Säure und hält alle etwa noch vorhandene SO_2 zurück, sie zu Schwefelsäure oxydierend. Außerdem werden in dem Zwischenturm die Gase vollständig getrocknet und abgekühlt. Der Hauptvorteil dürfte wohl der sein, daß bei dem hier vorliegenden Verdünnungsgrad der Nitrose eine Umwandlung der Stickoxyde in Untersalpetersäure und andere, nur schwer absorbierbare Stickoxyde durch die SO_2 nicht zu befürchten ist.

Um bei gleichmäßiger Berieselung der Glover- und Gay-Lussacäume auch die Menge der pro Stunde durchlaufenden Rieselflüssigkeit genau ermitteln zu können, haben Friedrich Klute und Hugo Ising⁹) einen Verteiler konstruiert. Zwischen Säurebehälter und Verteiler ist ein Schwimmerventil eingeschaltet. Am Gehäuse des Ventils sind mehrere Ablaufrohre angeordnet, die mit je einer Absperrvorrichtung versehen sind. Bei geöffnetem Zustande wird die ganze Rohrweite freigegeben, so daß bei einer Veränderung der aufzugebenden Säuremenge nicht, wie bisher üblich, ein Ventil verstellt wird, sondern für jede Menge der durchzulassenden Säure ein oder mehrere Hähne ganz geöffnet oder ganz geschlossen werden. Dadurch soll vermieden werden, daß durch Festsetzen von Fremdkörpern in nicht ganz geöffneten Absperrventilen, wie sie bisher verwendet wurden, eine unbeabsichtigte Änderung der aufzugebenden Säuremenge eintritt.

Natürlich hat das verflossene Jahr uns auch wieder einige neue Füllkörper für Glover und Gay-Lussacäume beschert.

⁶) N. S. Pt. 891 116; diese Z. 22, 647 (1909).

⁷) D. R. P. 207 760; diese Z. 22, 648 (1909).

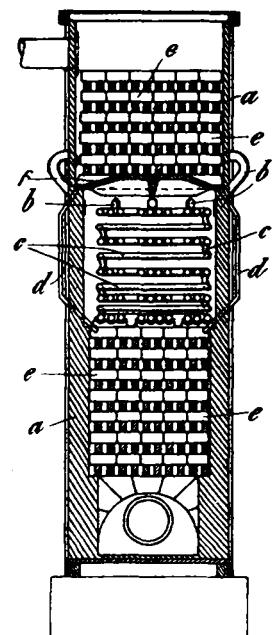


Fig. 3.

Hugo Petersen¹⁰⁾ empfiehlt prismatische Füllkörper. In der einfachsten Art der Ausführung ist der Körper ein vierseitiges Prisma. Die Seitenflächen sind also dachförmig geneigt, und die Grundfläche ist so gestaltet, daß der Körper wie gewöhnliche Ziegel in gitterförmig angeordneten Schichten aufgebaut werden kann. Die Säure, die auf diesen Füllkörper aufläuft, wird, wenn sie auf die breite, schräge Fläche trifft, teilweise zurückgeworfen und dadurch zerstäubt.

Vier neue Füllkörper patentiert F. Steinbrecht¹¹⁾ (Fig. 4): Nr. a ist ein Würfel, dessen sechs Seiten in Form vierseitiger, pyramidaler Flächen ausgehölt sind. Bei Nr. b ist eine Form

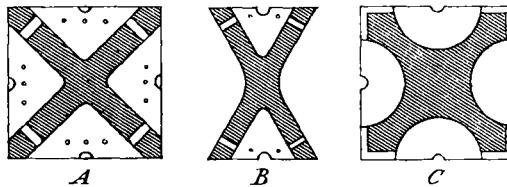


Fig. 4.

gewählt, die aus zwei mit den Spitzen aufeinander gestellten hohlen Kegeln besteht. Nr. c ist ein Würfel mit kugelförmigen Aushöhlungen seiner Seitenflächen. Nr. d ist dem Typ b ähnlich, nur sind zwei sechseitige Pyramiden mit den Spitzen vereinigt.

Die Körper, die aus gesintertem, vollständig undurchlässigen, säurefesten Material hergestellt sind, haben unter ihrem oberen Rande Ablauflöcher oder Rinnen. Diese haben den Zweck, daß bei nicht wagerecht ausgeführtem Einbau doch ein gleichmäßiger Ablauf in dünnen Strahlen ermöglicht wird.

Neue Füllkörper werden auch von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron angewendet¹²⁾ (Fig. 5). Die idealste Füllung für Absorptionstürme ist diejenige, die für ein Maximum an freiem Raum auch ein Maximum an wirksamer Oberfläche bietet. Es ist demnach die beste Füllung eines Reaktionsturmes eine solche, die aus außerordentlich dünnwandigen Flächen, die in der Richtung des Gasstromes angeordnet sind, besteht. Solche ideale Turmfüllungen lassen sich aber, ihrer geringen Bruchfestigkeit wegen, praktisch nicht leicht durchführen. Griesheim will nun die technische Verwendung sehr dünnwandiger Körper als Füllung für Türme dadurch ermöglichen, daß sie dünnwandige Ringe mit dickwandigen so kombiniert, daß die letzteren als Träger für die ersten dienen. Sie setzt also in die bisherigen Zylinder, deren Größe und Weite natürlich veränderlich ist, mehrere dünnwandige Zylinder ein. Dadurch wird die wirksame Oberfläche auf die einfachste Weise vervielfacht. Der Erfindungsgedanke, also die Kombination von dickwandigen Ringen als Tragkörper für dünnwandige, läßt sich auch für andere als für Zylinderformen anwenden; so könnte man z. B. zwei- und dreiseitige Prismen, die an zwei Seiten offen sind, dafür gebrauchen. Das Wesentlichste besteht darin, daß starkwandige

Körper dünnwandigen als Schutz gegen Druckbeanspruchung dienen.

Auch Olga Niedenführ¹³⁾-Halensee-Berlin bringt hier Neuerungen. Röhrenförmig, zylindrisch oder prismatisch gestaltete Füllkörper werden mit in verschiedenen Höhen angebrachten Stäben versehen. Die benachbarten Füllkörper besitzen entsprechende Öffnungen oder Einschnitte, in welche die Stäbe eingreifen. Die Füllkörper bekommen dadurch einen vorzüglichen Halt und können in einer Höhe bis zu 1 m verwendet werden. Da sie am oberen Ende entsprechend ausgespart und bequem aufeinander zu setzen sind, wird die Zeit für die Ausführung der Füllung eines Turmes bei Anwendung dieser Körper sehr beschleunigt.

Die Gay-Lussactürme wollen N. L. Heinz und H. Petersen¹⁴⁾ nur noch mit 54–55er Säure berieseln. Eine solche Säure soll etwa das Vierfache an Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aufnehmen, also vielmehr als die bisher zur Anwendung gekommene 60er Säure.

An den Bleikammern selbst sind auch Änderungen vorgenommen worden.

Eine Verbesserung der Konstruktion bringt das System Moritz¹⁵⁾. Das gesamte Kammergebäude wird in Eisen oder Eisenbeton aufgestellt. Mittels geeigneter Rund- oder Flacheisen sind an der Dachkonstruktion die Wände und die Decke so aufgehängt, daß das übliche Kammergerüst in Wegfall kommen kann. Es steht da-

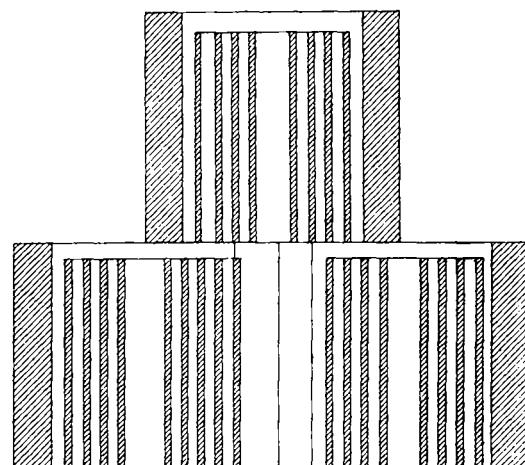


Fig. 5.

durch der Ausdehnungsbewegung der Wände möglichst wenig Widerstand entgegen. Aus demselben Grunde ist auch die Decke stark gewölbt. Die Wände des Kammerschiffes sind aus Eisenblech dargestellt. Der Aufbau einer solchen Kammer soll rascher und vor allem billiger zu bewerkstelligen sein, als nach dem bisher gebräuchlichen System.

Ferner wäre die „Foldingkammer“¹⁶⁾

¹⁰⁾ D. R. P. 209 681.

¹¹⁾ D. P. A. 12 244, Kl. 12c. St. vom 6./5. 1909.

¹²⁾ D. P. A. 17 153, Kl. 12c.

¹³⁾ D. R. P. 216 342.

¹⁴⁾ D. R. P. 217 723.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1909, 1220.

¹⁶⁾ Diese Z. 22, 1937 (1909).

zu erwähnen. Der Unterschied zwischen der Falldingkammer und den bisher üblichen besteht darin, daß diese Kammer bedeutend höher ist, sonst aber die gewöhnlichen Größenverhältnisse aufweist. Die Vorteile, die eine solche Kammer bietet, könnte man kurz, wie folgt, zusammenfassen:

1. Die Reaktion wird nur in einer Kammer durchgeführt.
2. Es sind daher die Ersparnisse an Blei ziemlich groß und sollen 35—50% betragen.
3. Raumersparnis.
4. Ausschluß jeder Feuersgefahr, da die Konstruktion ganz aus Eisen und Beton besteht.

Ob die Produktion in solcher Kammer um 25% höher ist, wie der Erbauer angibt, muß dahin gestellt bleiben. In der Vandergrieffanlage der U. S. Steel Comp. und bei der Tennessee-Copper-Comp. ist die Falldingkammer im Betrieb.

Einen neuen Weg zur rationellen Fabrikation der Schwefelsäure haben die Erste Österreichische Sodaefabrik Hruschau & C. Opl mit ihrem „Intensiv“-Verfahren betreten. Sie erzeugen Schwefelsäure durch Einwirkung von SO_2 , also der Rötgase, auf nitrose Säure. Der Prozeß vollzieht sich in einer Reihe von Türmen. Die Beförderung der zur Berieselung dieser Türme erforderlichen nitrosen Säure geschieht durch *Emulsione*, welche zum Teil durch die komprimierten Rötgase betrieben werden. Ein solches Turmsystem, z. B. aus sechs Türmen bestehend, erzeugt 7800 kg Schwefelsäure (H_2SO_4) in einem Reaktionsraum von nur 250 cbm, also ein Säurequantum, zu dessen Gewinnung bisher fast der zehnfache Reaktionsraum nötig war. Es sind daher auch die Herstellungskosten für ein Turmsystem bedeutend niedriger als für ein Kammersystem mit gleicher Produktion.

Kurz vor Jahresschluß ist noch ein beachtenswertes Schwefelsäurefabrikationsverfahren in Türmen von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektrotron zum Patent angemeldet worden. (D. P. A., Kl. 12i. — C. 17 155 vom 9./12. 1909.) Griesheim hat gefunden, daß es möglich ist, ohne größeren Salpetersäureverlust die Bleikammern ganz durch Türme zu ersetzen. Es muß nur die Salpetersäure in solchem Überschuß angewendet werden, daß keine Spur schwefliger Säure aus den Oxydationstürmen in die nachfolgende Salpetersäureregeneration gelangt. Es ist also der Prozeß der Schwefelsäurebildung von der Salpetersäurebildung räumlich und zeitlich quantitativ zu trennen. Das ist das Neue und der Unterschied von anderen Turmverfahren. Auch bei der Wiedergewinnung der Salpetersäure sind ganz bestimmte Gesichtspunkte einzuhalten. Es wurde festgestellt, daß zur technisch vollkommenen Oxydation der Stickoxyde zu Salpetersäure eine gewisse Zeit unbedingt notwendig ist, weil eben die Reaktion in sehr stark verdünnten, stickoxydhaltigen Gasen außerordentlich langsam vor sich geht. Diese Zeit soll mindestens 4 Minuten betragen, so daß ein Kiesofen von 10 000 kg Charge, ca. 40 cbm Rötgas pro Minute liefernd, einen Salpetersäureregenerationsraum von mindestens 160 cbm erhalten muß. Die technische Ausführung des Verfahrens ist folgende:

Die Kiesofenrötgase treten zunächst durch einen Glover und treten dann in die mit 30—35grädigem Salpetersäure berieselten Oxydationstürme ein. Hier findet die Oxydation der schwefligen Säure fast momentan statt. Aus den Türmen läuft eine 50—54%ige Schwefelsäure mit ca. 1% HNO_3 , die zur völligen Denitrierung und Konzentration auf den Glover zurückkommt. Die aus den Oxydationsräumen tretenden Stickoxydgase gehen durch eine Reihe von Türmen, die mit Salpetersäure, d. h. Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen verschiedener Konzentration berieselten sind und werden hier als für den Prozeß gebrauchsfähige Salpetersäure wieder-gewonnen. Zur Überführung der schwefligen Säure, die ein Kiesofen von 10 000 kg Charge liefert, ist ein Gesamtreaktionsraum von nur 200 cbm nötig. Von diesen entfallen nur ca. 30 cbm auf die Oxydation der schwefligen Säure SO_2 , der Rest auf die Salpetersäureregeneration. Ein Zusatzpatent (D. P. A. Kl. 12i — C. 17 849 vom 17./1. 1910) regelt die Temperatur bei diesem Verfahren. Man arbeitet am rationellsten, wenn man die Temperatur in den Teilen der Apparatur, in denen SO_2 zu Schwefelsäure oxydiert wird, in gewissen Grenzen hält, und zwar ist das günstigste Temperaturintervall zwischen 35—65°. Steigt die Temperatur über 65°, so destilliert ein Teil der als Oxydationsmittel dienenden Salpetersäure unbenutzt ab, und sinkt die Temperatur unter 35°, so verläuft die Reaktion bedeutend langsamer, und die Apparatur wird nicht ausgenutzt. Praktisch erreicht man diese bestimmte Temperatur leicht dadurch, daß man die auf den Oxydationstürmen zirkulierenden Säuren auf etwa 50° hält.

Für die Konzentration der Schwefelsäure scheinen gußeiserne Kessel sich immer mehr einzubürgern.

Friedrich¹⁸ will eine Verbesserung bei diesen dadurch herbeiführen, daß er deren unteres Ende mit einem als Schlammfänger dienenden Druckfaß verbindet. Eine solche Anlage soll für eine Tagesproduktion von 5000 kg H_2SO_4 4—5000 Mark kosten und eine Lebensdauer von 1—2 Jahren besitzen. Ein Übelstand bei derartigen Konstruktionsanlagen ist immer das schwache Destillat, eine Säure von 18—20° Bé. Durch Einschaltung eines Turmes, der, mit Kammersäure berieselten, die abziehenden Gase abkühlt, will H. Friedrich dem begegnen.

Hartmann & Benker¹⁹ haben ihren aus „Krellblei“-Vorwärmungspfannen und aus Neutraleisen- oder Quarzglaskonzentrationskesseln zusammengesetzten Apparat verbessert. An Stelle der Quarzgefäße finden auch Porzellantöpfe Verwendung. Die Beheizung der Konzentrationsanlage erfolgt durch Treppenrostfeuerung, so daß auch minderwertige Steinkohlen, Braunkohlen usw. verwendet werden können. Sie haben die Säurekühler vereinfacht, an den Deckplatten der Volvic-Kanäle Verbesserungen vorgenommen und auch den Rekuperator für das Destillat dadurch vereinfacht, daß statt der Koksfüllung ein von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken

¹⁷⁾ Diese Z. 22, 1961 (1909); D. R. P. 217 036.

¹⁸⁾ Diese Z. 22, 1372 (1909).

¹⁹⁾ Chem.-Ztg. 1909, 208. Rep.

hergestelltes granuliertes Material zur Verwendung kommt.

Die **Gloversäure** reinigt **Morançé**²⁰⁾ von Arsen durch Kältebehandlung. Der festgewordene Teil enthält ungefähr nur den zehnten Teil des ursprünglich vorhandenen Arsen.

H. W. Crowther & F. P. Leach²¹⁾ schaffen das Arsen dadurch aus der **Gloversäure** heraus, daß sie das Arsen in Trichlorid überführen und dieses durch Einblasen von Luft oder eines anderen inerten Gases austreiben.

Die **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**²²⁾ reinigt auf ähnliche Weise die Kammsäure von Arsen. Sie hat gefunden, daß die Entarsenierung dünner Schwefelsäuren wesentlich besser gelingt, wenn man die Säure außer mit Salzsäure mit Jod- oder Bromwasserstoffsaure behandelt und dann erst die Extraktion vornimmt. Es ist dann die Entfernung des Arsen durch Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Dichlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. vollständig möglich. So

werden z. B. 1000 kg Kammsäure mit 8 kg Salzsäure von 20° Bé. und einer Quantität Jodwasserstoffsäure beliebiger Konzentration, die 10 g HJ enthält, versetzt. Durch die Mischung leitet man SO₂, also Röstgase, bis zur Übersättigung ein. Hierauf gibt man zur Säure 100—120 kg des Extraktionsmittels und läßt

nach gründlicher Durchmischung klären. Aus der von Arsen befreiten Schwefelsäure wird durch Einblasen von Luft die SO₂ ausgetrieben. Das Extraktionsmittel kann nach kräftigem Waschen mit Wasser wieder benutzt werden.

Das wären die wichtigsten Neuerungen der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kammerverfahren.

Aus Rötgasen wollen A. Coehn & H. Becker²³⁾ mit Hilfe des ultravioletten Lichtes Schwefelsäure technisch darstellen. Nach ihren Angaben ist hier der wichtigste Faktor zur Erreichung einer vollständigen Vereinigung von Sauerstoff und SO₂ die Einhaltung einer geringen Lichtstärke. Es müssen also die Quecksilberlampen, die man benutzt, mit kleinem Quecksilberdampfdruck betrieben werden. Diese Lampen besitzen dann aber bei der geringen Lichtintensität eine geringe Eigenwärme und es ist daher zur Erzielung der nötigen Reaktionstemperatur eine Vorwärmung der Gase notwendig. Jedenfalls soll die Temperatur im Reaktionsraum nicht unter 300° sinken.

Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren.

Auch in dem verflossenen Jahre sind besondere Neuerungen dieses so außerordentlich wichtigen

Zweiges der chemischen anorganischen Großindustrie nicht bekannt geworden.

Eine einfache und vor allem genügende Reinigung der Rötgase wollen Hegeler und L. Heinz²⁴⁾ (Fig. 6) erreicht haben. Die Rötgase werden mit einem Teil der im Verlaufe des Prozesses gewonnenen, schon gekühlten Gase vermischt. Sie erhalten dadurch eine Temperatur, die dem Siedepunkt der zum Auswaschen verwandten Flüssigkeit möglichst nahe kommt, ihn aber jedenfalls nicht übersteigt. Das Gasgemisch tritt von unten in den mit Wasser und Schwefelsäure berieselten Turm A und wird gewaschen. Hier soll nun gerade unter den angegebenen Temperaturbedingungen eine außerordentlich vollkommene Ausscheidung der Verunreinigungen bewirkt werden. Die Rötgase passieren dann einen Kühler, einen Trockenturm B und kommen nach erfolgter Vorwärmung in den Kontaktöfen. Der Teil der SO₂-Gase, der zur Herabsetzung der Temperatur der heißen Rötgase erforderlich ist, wird hinter dem Kühler durch einen Ventilator abgesaugt.

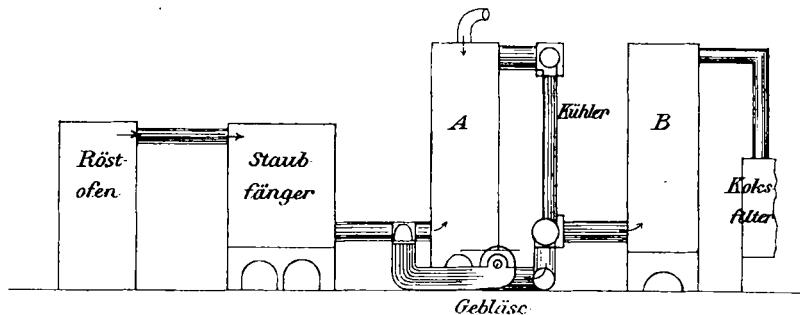


Fig. 6.

G. Eschelmann & A. Hartmann reinigen die Rötgase vor Eintritt in den Kontaktöfen von mechanisch mitgerissenem Öl. Das Öl soll leicht auf der Kontaktsschicht verkohlen und diese bald unbrauchbar machen. Sie leiten daher die Rötgase, nachdem diese die Ansaugmaschine verlassen haben, durch eiserne, mit Koks gefüllte Zylinder, in denen das Öl zurückgehalten wird.

Eine SO₃-Anlage ohne eigentliche Absorption baut Dr. Frederick Gardner-Cottrell²⁵⁾. Die Reaktionsgase, wie sie den Kontaktöfen verlassen, werden abgekühlt und durch Wasser oder verd. Schwefelsäure geleitet. Man kann auch eine dieser beiden Flüssigkeiten in Dampfform in die Gase einführen. Die Menge muß natürlich so bemessen sein, daß die entstehenden Säuretröpfchen die gewünschte Konzentration besitzen. Die Schwefelsäuretröpfchen werden ohne Zuhilfenahme einer Absorptionsmethode durch Zentrifugieren oder auch durch elektrische Entladung von den übrig gebliebenen Gasen getrennt.

Interessant ist ein neuer, turmartiger Absorptionsapparat der Tentelewschen Chemischen Fabrik St. Petersburg²⁶⁾. (Fig. 7). Die Gase werden bei diesem Apparat in feinsten Verteilung durch die Absorptionsflüssigkeit gedrückt; gleichzeitig wird von außen gekühlt. Eine Anzahl

²⁰⁾ Chem.-Ztg. 1909, 430. Rep.

²¹⁾ Chem.-Ztg. 1909, 186. Rep.

²²⁾ D. P. A. Kl. 12c. — C. 17 567.

²³⁾ D. R. P. 217 722

²⁴⁾ Ver. St. Pat. 931 868 vom 24./8.1909.

²⁵⁾ D. R. P. 208 740; diese Z. 22, 886 (1909).

²⁶⁾ D. R. P. 211 999; diese Z. 22, 1726 (1909).

von Absorptionskammern a, a₁, a₂ sind übereinander angeordnet. Jede ist mit der folgenden durch einen Gasübertritt b, der mit einer Haube c überdeckt ist, verbunden. Die Hauben sind zu Kugelschalen, die bis an die Kammerwandung reichen, ausgebildet. Am unteren Ende besitzen diese Kugelschalen versetzte Lochreihen, durch welche die Gase nach der Breite zu verteilt werden. Die zur Absorption nötige Säure tritt oben bei f ein, durchströmt die durch Leitungen g miteinander verbundenen Kammern und tritt aus der untersten Kammer durch das Rohr h heraus. Man kann aber auch jede Kammer mit einem besonderen Zu- und Ablauf versehen.

Kontaktträger, die nur an der Oberfläche platiniert sind, empfiehlt Dr. Max Neumann-Wiesbaden (D. P. A. 9807 vom 1.11. 1909). Die Kontaktträger werden zunächst mit löslichen Re-

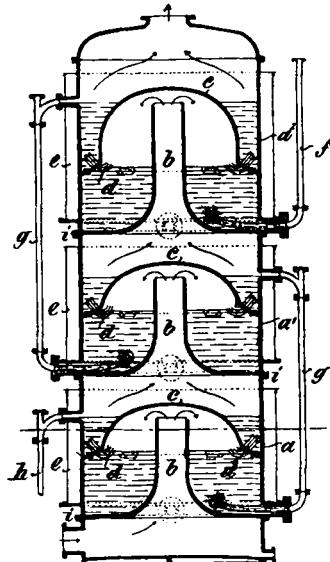


Fig. 7.

agenzien getränkten, und zwar wird die Konzentration dieser Reagenzien je nach der Porosität der Kontaktträger gewählt. Hierauf werden sie entweder in feuchtem oder auch in trockenem Zustande mit solchen Verbindungen nachbehandelt, die mit den ersten durch Umsetzung unlösliche Niederschläge geben. Diese setzen sich in den Poren und Rissen des Kontaktträgers ab und verstopfen diese. Das Verfahren läßt sich z. B., wie folgt, ausführen: Man tränkt den Kontaktträger erst mit Wasser-glas und dann mit Kieselfluorwasser-stoffsäure oder mit BaCl₂ und dann mit Schwefelsäure. Nachher werden die Kontaktträger bei mäßiger Temperatur langsam getrocknet, erhitzt und unter stetigem Rühren mit der Platinlösung, die ein Reduktionsmittel enthält, bestäubt. Nach vollendetem Platinierung werden die Kontaktkörper mit Wasser oder mit einer Säure, in der die Niederschläge in den Poren unlöslich sind, gewaschen.

Sulfat und Salzsäure.

Verbesserungen an den Hand- und mechanischen Öfen sind nicht bekannt geworden.

Eine neue Kondensationsvorrichtung ist O. Niedenführ²⁷⁾ (Fig. 8) patentiert worden. Das HCl-Gas geht aus dem Sulfatofen zunächst in eine Vorkühlung d. Hier wird der größte Teil der Schwefelsäure zurückgehalten. Hierauf passiert das Gas eine Wasserkühlung h und gelangt dann in den ersten kleinen Turm s. Aus diesem wird die Hauptmenge der Säure als 24grädige abgezogen. Die Reste des HCl-Gases strömen durch das Rohr c in eine Wasserkühlung w und von dort durch die Leitung e in einen zweiten Turm f. Die Säure, die sich in diesem Turme verdichtet, wird in den ersten Turm zurückgeführt. Der zweite Turm f wieder wird von der Säure des folgenden Elementes, nachdem diese gekühlt worden ist, berieselten. Finden bei der Kondensationsanlage nur zwei Elemente Verwendung, so wird zur Berieselung des Turmes f außer dem Kondensat des Kühlers g die in einem Nachturn k erzeugte geringe Menge schwachere Säure benutzt. Diese wird durch das Druckfaß o durch die Leitungen v und m auf den Turm f be-

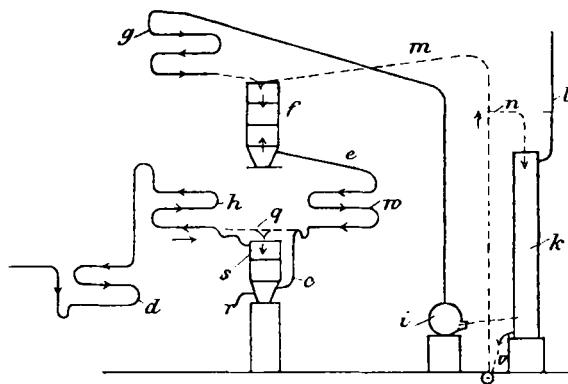


Fig. 8.

fördert. Für die gesamte Gasbewegung sorgt der Ventilator o. Der Nachturn k wird mit ganz dünner Säure oder mit Wasser durch die Leitung n berieselten.

O. Zahn²⁸⁾ hat sein Verfahren zur Gewinnung von Sulfat aus Bisulfat verbessert. Während er früher das Bisulfat mit einem großen Überschuß an Wasser zersetzte und auf diese Weise ein kristallisiertes Sulfat erhielt, das erst entwässert werden mußte, arbeitet er jetzt mit möglichst wenig Wasser. Als zweckmäßig hat sich ein Zusatz von 7 kg Wasser auf 100 kg Bisulfat erwiesen. Die freiwerdende wasserhaltige Schwefelsäure wird konzentriert und der breiige Rückstand, der aus Na₂SO₄ und etwas H₂SO₄ besteht, in einem Calcinerofen gebrüht.

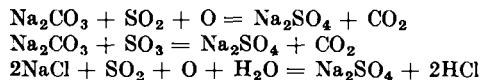
Die Chemische Fabrik Buckau-Magdeburg²⁹⁾ gewinnt Natriumsulfat aus den Aschen der Braunkohlen. Man hat bisher den Schwefel der Braunkohlen nur dadurch nutzbar gemacht, daß man durch Auslaugen der längere Zeit an der Luft gelagerten Kohlen Eisen-vitriol resp. schwefelsaure Tonerde gewann. Buckau will nun den Schwefel größtenteils als Na₂SO₄ wiedergewinnen. In den Kohlen ist bereits nach

²⁷⁾ D. R. P. 205 963; Chem.-Ztg. 1909, Rep. 108.

²⁸⁾ Ver. St. Pat. 921 329 vom 11.5. 1909.

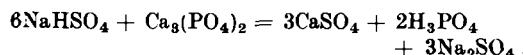
²⁹⁾ D. R. P. 209 909; diese Z. 22, 1276 (1909).

dem Schwelen eine beträchtliche Menge von Sulfat vorhanden. Bei der Verbrennung tritt dann der noch vorhandene Schwefel mit dem Na_2CO_3 und NaCl in Reaktion, und zwar nach folgenden Gleichungen:



Man laugt nun die Asche aus und benutzt die erhaltene Sulfatlauge wiederholt, bis sie genügend mit Na_2SO_4 angereichert ist. Der fertig ausgelaugte Aschenrückstand kann als Düngekalk Verwendung finden.

Zu erwähnen wäre hier noch ein Verfahren zur Gewinnung von Glaubersalz resp. von Sulfat aus phosphorsaurem Kalk, Phosphatgestein und Natriumbisulfat von H. Strickler-Neu-York³⁰⁾. Man kocht die Sulfate mit einer Lösung von Natriumbisulfat. Es verläuft folgende Reaktion:



Man filtriert vom Gips ab und erhält durch Eindampfen und Krystallisation Glaubersalz und Phosphorsäure.

Eine wichtige Neuerung hat die Fabrikation der Ätzalkalien

zu verzeichnen:

Das D. R. P. 189 835 des Salzbergwerkes Neustadt beschreibt ein Verfahren zur Fabrikation von wasserfreiem Ätzalkali, nach dem die Kalischmelzen unter Röhren abgekühlt und das sich ausscheidende Salz von der Mutterlauge getrennt werden.

Ein Nachteil dieses Verfahrens dürfte darin liegen, daß die hochkonzentrierten Schmelzen beim Abkühlen wohl schon bei 200° steif werden und eine vollständige Trennung der ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge nicht mehr möglich ist. Jedenfalls wird infolge der hohen Temperatur die Trennung technisch schwieriger sein.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron vermeidet in ihrem neuen Fabrikationsverfahren diesen Übelstand. (D. P. A., C. 17 456 u. 17 782, IV, 121, vom 13./I. 1910.)

Die Ätzalkalilauge wird zunächst bis zu einer Konzentration von mindestens 92% eingedampft. Hierauf wird unter Röhren die Schmelze bis ca. 220° abgekühlt. Sie bildet jetzt einen dicken Brei, so daß eine Trennung der reichlich ausgefallenen wasserfreien Krystalle von der Mutterlauge ohne weiteres nicht mehr möglich ist. Griesheim setzt nun zu dem Brei eine Schmelze hinzu, die so beschaffen ist, daß sie auch bei einer Abkühlung unter 200° keine wesentlichen Krystallmengen ausscheidet. Es ist daher möglich, die Schmelze so weit herunterzukühlen, daß die Trennung von Lauge und Krystallen keine technischen Schwierigkeiten bietet. Hat die zum Verdünnen verwandte Schmelze die richtige Stärke, so tritt nur eine ganz geringe Wiederauflösung der gebildeten wasserfreien KOH-Krystalle ein. Die Verunreinigungen gehen zum größten Teil in die Mutterlauge.

³⁰⁾ Ver. St. Pat. 917 502 vom 6./3. 1909.

Die Industrie des Chlors.

E. A. Sperry³¹⁾ erzeugt wasserfreies Chlor aus chlorhaltigen Gasen durch eine systematische Abkühlung und Erwärmung. In einem System von Kammern wird zuerst aus den Gasen festes Chlorhydrat gebildet. Dieses wird dann wieder in Chlor und Wasser zerlegt. Das Chlor wird durch einen Saugventilator aus dem System fortgeführt, während das chlorhaltige Wasser in einem Kessel durch Erwärmen von Chlor befreit und dieses wieder in den Prozeß zurückgeleitet wird. Die chlorhaltigen Gase treten zunächst in einen Turm von unten ein, durchströmen diesen und werden durch eine entgegenfließende Kälteleitung auf 5° abgekühlt. In weiteren drei Kammern wird die Abkühlung bis auf -20° fortgesetzt. Das Chlor wird dadurch in Chlorhydrat übergeführt und letzteres wieder zerlegt.

Die großen Chlormengen, welche bei der elektrolytischen Gewinnung der Alkalimetalle abfallen, will J. W. Aylsworth³²⁾ in Salzsäure überführen und gleichzeitig praktisch wertvolle Chlorverbindungen gewinnen. Er leitet das trockene Chlorgas durch eine Reihe geheizter terassenförmig übereinander angeordneter Gefäße. In das oberste Gefäß pumpt man z. B. geschmolzenes Naphthalin. Das Naphthalin fließt von einem Gefäß ins andere herunter, dem Chlorgasstrom entgegen, und wird so allmählich chloriert. Aus dem untersten Gefäß kommt das chlorierte Produkt in heizbare Reservoirre und wird hier durch Einblasen von Luft von dem mechanisch zurück gehaltenen Chlor befreit. Das HCl-Gas entweicht aus dem letzten, am höchsten stehenden Gefäß und wird auf irgendeine Weise kondensiert. Das hoch chlorierte Naphthalin verwendet man infolge seiner Feuerbeständigkeit zum Imprägnieren von Holz und Geweben. Natürlich kann man an Stelle des Naphthalins auch andere Kohlenwasserstoffe nehmen, so z. B. Paraffin. Auch Harze können zur Anwendung kommen. Dann müssen aber die chlorierten Produkte hoch erhitzt werden. Es spaltet sich dabei HCl ab und das Harz geht in eine teerartige Masse über.

Aus Ammoniumchlorid gewinnt N. L. G. Whitehouse³³⁾ Chlor oder Salzsäure neben Ammoniak. Er erhitzt das Ammoniumchlorid mit einem Oxyd der seltenen Erden, z. B. mit Cerdioxyl. Am besten erhitzt man das Gemenge beider auf 350° . Es spaltet sich nun Ammoniak ab, und das Cerdioxyl geht in Certrichlorid über. Steigert man nun die Temperatur bis auf 500° und bläst gleichzeitig Luft ein, so zerfällt das Trichlorid in Cl und Cer oxychlorid. Das Cer oxychlorid gibt, mit 2 Mol. NH_4Cl erhitzt, wieder Ammoniak und Trichlorid, so daß die Reaktion bei Anwendung eines geeigneten Apparates in geschlossenem Kreislauf durchführbar ist.

Die Fabrikation der Salpetersäure aus Chilesalpeter hat nur wenige Neuerungen zu verzeichnen. Verbesserungen an Öfen und Retorten sind nicht bekannt geworden.

³¹⁾ Ver. St. Pat. 905 602 vom 1./11. 1909.

³²⁾ Ver. St. Pat. 914 223] vom 2./3. 1909; Chem.-Ztg. 1909, 219. Rep.

³³⁾ Ver. St. Pat. 921 975 vom 18./5. 1909; Chem.-Ztg. 1909, 399. Rep.

Dr. C. Uebel - Darmstadt³⁴⁾ konzentriert verd. Salpetersäure durch Destillation mit Schwefelsäure. An und für sich ist eine solche Konzentrationsart bekannt. Neu ist, daß Uebel die Konzentration stufenweise vornimmt, daß er zunächst die verd. Salpetersäure bei höherer Temperatur mit einer Schwefelsäure von Mittelstärke destilliert, sie so vorkonzentriert und dann das Destillat mit einer stärkeren Säure bei niedriger Temperatur behandelt. Für beide Operationen verwendet er dieselbe Schwefelsäure. Sie wird zuerst für die Hochkonzentration und dann, wenn sie verdünnt ist, für die Vorkonzentration benutzt. Er arbeitet mit zwei Destillationsgefäßen. Die Schwefelsäure wird am besten als 80%ige angewendet, und zwar nimmt man das Dreifache der zu konzentrierenden Salpetersäure. Die verd. Salpetersäure läuft direkt in das zweite Destilliergefäß, während die Schwefelsäure erst in das eine und dann in das zweite Gefäß eintritt. Aus dem zweiten Gefäß destilliert eine Salpetersäure von ca. 70—75% HNO_3 . Sie wird kondensiert, fließt in das erste Gefäß, aus dem dann ein Salpetersäuredampf von etwa 90% abdestilliert. In einem Dephlegmator kann dieser zu einer Säure von 96—98% HNO_3 kondensiert werden. Man kann nach diesem Verfahren auch die Abfallsäure mancher Nitrierprozesse konzentrieren. Die in den Nitriersäuren enthaltene Schwefelsäure dient dann gleich als wasserentziehende Substanz.

Ein neues Konzentrationsverfahren ist auch von Dr. Karl von Vietinghoff³⁵⁾ zur Patentierung eingereicht, inzwischen aber zurückgezogen worden. Das Verfahren besteht darin, daß zunächst die zu konzentrierende Salpetersäure mit Gaswasser oder mit aus Gaswasser gewonnenem Ammoniak abgesättigt wird. Man erhält eine Ammoniumnitratlösung, die man zur Trockne ein dampft. Das trockene Ammoniumnitrat zersetzt man mit konz. Schwefelsäure und gewinnt Ammoniumsulfat und eine konz. Salpetersäure. Dabei ist vor allem darauf zu achten, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt und keine Zersetzung des Ammoniumsulfats eintritt. Man kann das trockene Ammoniumnitrat auch mit weniger als der theoretisch nötigen Menge Schwefelsäure zersetzen, gewinnt dann natürlich nicht alle Salpetersäure, erhält aber als Destillationsrückstand ein Gemisch von Ammoniumsulfat und -nitrat, welches ein vorzügliches Düngemittel vorstellen soll.

Die Fabrikation von Salpetersäure aus Kalksalpeter haben die Chemischen Werke vorm. H. Byk - Charlottenburg³⁶⁾ neuerdings verbessert. Bisher lösten sie den krystallisierten Kalksalpeter in konz. Schwefelsäure, erwärmen unter Umrühren einige Stunden auf 100° und trennten die erhaltene Salpetersäure von dem Gips durch Abpressen oder Zentrifugieren. (D. R. P. 208 143 diese Z. 22, 748 [1909].) Es wurde nun gefunden, daß je nach der Konzentration der angewendeten Säure ein Gips abfällt, der mehr oder weniger wasserfrei ist, oder mehr oder weniger Kry stallwasser enthält. Man soll den Gips praktisch

vollkommen in hydratisierter Form gewinnen können, wenn man auf eine Salpetersäure hinarbeitet, die nicht wesentlich stärker als 59% ist.

Das Hauptinteresse war auch im verflossenen Jahre der Gewinnung von Salpetersäure resp. Nitrat aus Luftstickstoff zu gewendet. Alle die Erfinder, die auf diesem Gebiete bahnbrechend vorgegangen sind, waren bemüht, ihre Verfahren und Apparate zu verbessern. Es sind daher die bekannt gewordenen Neuerungen sehr zahlreich.

C. Birkeland³⁷⁾ (Fig. 9) hat seinen Ofen verbessert. In seinen früheren Ofen waren die Elektroden axial in das Magnetfeld eingeführt und man erhielt so eine Flamme, die um die Achse der Elektroden rotierte. Jetzt verwendet Birkeland einen langen, eisernen, zylindrischen Ofen mit folgender Konstruktion: B ist der eiserne, mit feuerfestem Material ausgekleidete Ofen. Durch zwei abnehmbare, steinere Enden gehen die Elektroden C. Die zu oxydierende Luft wird durch die Öffnungen D eingeblasen, und die Reaktionsgase werden durch die korrespondierenden Öffnungen E fortgeführt. Der Zylinder ist von einem Gewinde A umgeben. Dieses wird durch direkten oder Wechselstrom gespeist und erzeugt das magnetische Feld. Die Flammenbogenbildung wird am einfachsten dadurch eingeleitet, daß man die Elektroden für einen Augenblick aneinanderführt. Entfernt man sie dann, so bildet sich eine sehr heftig rotierende Flamme; die Bewegung der Flamme teilt sich dem zu oxydierenden Gase mit, und es wird ein sehr inniger Kontakt zwischen Flamme und Gas erzeugt.

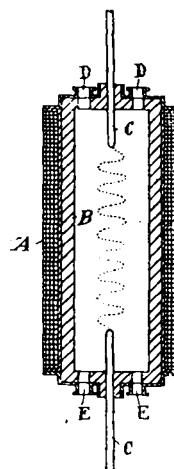


Fig. 9.

Mannigfach sind die Verbesserungen, welche die Badische Anilin- und Soda fabrik bei ihrem Verfahren durchgeführt hat. Sie verwendet bekanntlich einen Ofen, der im Prinzip darin besteht, daß im Innern eines Rohres die Elektrode isoliert angebracht ist, und die Gase in rascher Bewegung zwischen Rohrwand und Elektrode hindurch getrieben werden (D. R. P. 201 279). Später änderte sie das Verfahren dahin ab, daß die Gase ganz oder teilweise erst jenseits der Elektrode eingeführt wurden (D. R. P. 204 997). Die Entladungen gegen die zunächst liegenden Partien der leitenden Rohrwand wurden dadurch behoben, daß man an dieser Stelle die Entfernung zwischen Elektrode und Rohrwand groß genug mache oder Isoliermittel zwischen beiden anbrachte. Jetzt hat die Badische Anilin- und Soda fabrik festgestellt, daß es nicht nötig ist, sich auf die Anwendung einer einzigen, isoliert angebrachten Elektrode im Rohrinnern zu beschränken, sondern daß man in einem Rohr auch mehrere Elektroden anbringen kann³⁸⁾.

³⁴⁾ D. R. P. 210 803; diese Z. 22, 1468 (1909).
³⁵⁾ D. P. A. 8284, Kl. 12c, V. vom 2/8. 1909.
³⁶⁾ D. P. A. 17 106, Kl. 12c. C. — Zusatz zu D. R. P. 208 143.

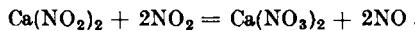
³⁷⁾ U. S. P. Nr. 906 682 vom 15./12. 1908; diese Z. 22, 645 (1909).
³⁸⁾ D. R. P. 212 501; diese Z. 22, 1810 (1909).

Es entstehen dann eine Anzahl nebeneinander brennender Flammbögen. Diese suchen zwischen den Elektroden nicht auf dem kürzesten Wege den Ausgleich, und man erhält eine sicher und ruhig brennende Flamme. Die zu oxydierenden Gase leitet man an den Elektroden vorbei oder führt sie oberhalb der Elektroden in das Reaktionsrohr ein.

Anstatt eines Rohres kann man im allgemeinen auch mehrere Rohre in einen Ofen einbauen. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik trifft dann die Anordnung so, daß die in der Nähe des Gaseintritts angeordneten Elektroden untereinander als Gegen-elektroden dienen (D. R. P. 212 051). Dadurch verbinden sich die entstehenden Lichtbögen in dem gemeinsamen Raum untereinander.

Aus den gewonnenen nitrosen Gasen erhält die Badische Anilin- und Soda-fabrik³⁹⁾ jetzt unmittelbar technisch reine Nitrate in fester Form. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf die nitrosen Gase werden die vorhandenen Stickoxide in Salpetersäure übergeführt. Dabei ist es gleichgültig, ob bei der betreffenden Temperatur ein Teil der Salpetersäure dissoziiert bleibt. Die so behandelten Gase läßt man von festen Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien absorbieren. Beim Zusammentreffen der Dämpfe mit diesen Absorptionsmitteln tritt eine lebhafte Reaktion ein, die Dämpfe werden sehr rasch absorbiert, und der dissozierte Teil vermag sofort wieder neue Mengen von Salpetersäure zu bilden, so daß eine überaus rasche Absorption der gesamten Salpetersäure erfolgt. Die Temperatur des Absorptionsmittels hält man so hoch, daß das zugeführte und bei der Salzbildung wieder freiwerdende Wasser in Dampfform entweicht. Man gewinnt auf diese Weise wieder feste, praktisch nur aus Nitrat bestehende Produkte; es ist dies ein großer Fortschritt, da bei Absorption nitroser Gase ohne Wasserzufuhr immer Gemische von Nitraten und Nitriten resultieren.

Solche Gemische von Nitraten und Nitriten führt die Badische Anilin- und Soda-fabrik dadurch in Nitrate über, daß sie dieselben bei höherer Temperatur mit höheren Oxyden des Stickstoffs, z. B. Stickstoffdioxyd behandelt. Die Reaktion entspricht der empirischen Gleichung:



Sie beginnt bei 280°, verläuft am raschesten und vollständigsten bei 300°.

Schließlich versucht die Badische Anilin- und Soda-fabrik⁴¹⁾, Stickoxide und Salpetersäure aus Stickstoff-Sauerstoffgemischen mit Hilfe einer unter Druck brennenden Kohlenoxydflamme zu gewinnen. Sie läßt die Flamme in einem langen Kanal brennen und gibt ihr, um die entstehenden nitrosen Produkte rasch aus ihrem Bereich zu bringen, eine nadelförmige Gestalt. Die Reaktionsgase werden ohne Entspannung durch einen Kühltrichter geführt, und es soll sich erreichen lassen, daß Abscheidung von flüssigem oder festem Stickstofftetroxyd eintritt, ohne daß CO₂ mit niedergeschlagen wird. Man soll auch direkt konz.

Salpetersäure gewinnen können, wenn man Wasserdampf dem zur Verbrennung bestimmten CO in der richtigen Menge beimischt.

In neuester Zeit haben Haber und Caates eine Abhandlung über die Stickoxydverbrennung veröffentlicht (Z. f. phys. Chem. 1909, 337). Das Resultat ihrer Untersuchungen ist dieses, daß bei der Verbrennung von Kohlenoxyd im Stickstoff-Sauerstoffstrom der Temperaturkoeffizient sehr klein ist, und daß eine Drucksteigerung viel wirksamer ist als eine Erhöhung der Temperatur.

Mehrere Neuerungen hat auch die Salpetersäureindustriegesellschaft Gelsenkirchen⁴²⁾ (Fig. 10) durchgeführt, zunächst ein Verfahren zur Hintereinanderschaltung von Flammenbogen.

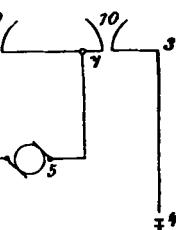
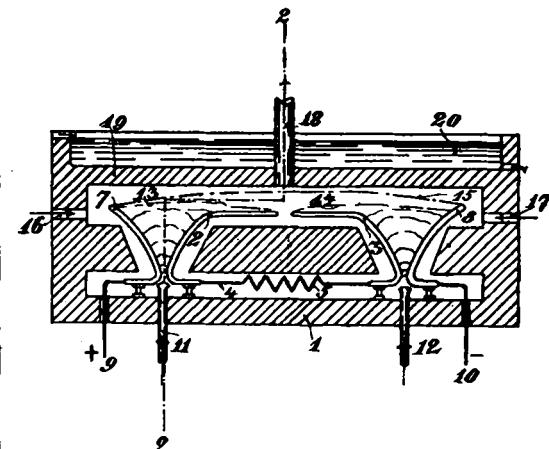


Fig. 10.

Das Wesentliche der Erfindung liegt darin, daß von den in den Hochspannungskreis hintereinandergeschalteten Flammen alle bis auf eine durch einen besonderen Hochspannungskreis überbrückt werden. Dieser Hilfs- oder Nebenhochspannungskreis besitzt eine vierfach höhere Spannung als der eigentliche Arbeitsstromkreis oder Haupthochspannungskreis.

So sind z. B. in dem Arbeitsstromkreis 1, 2, 3, 4 nur zwei Hochspannungsflammen 9 und 10 eingeschaltet. Es ist daher auch nur erforderlich, die eine Hochspannungsflamme 9 durch den Hilfsstrom-



standes kurz geschlossen, und zwar in solcher Weise, daß die zwischen den einzelnen Hörnerpaaren in die Höhe wandernden Flammenbogen mit Hilfe der zu oxydierenden, an den Außenseiten der Hörnerpaare zugeführten Gase, sich zu einer gemeinsamen Flamme vereinigen.

So sind z. B. auf dem Boden des Ofens 1 zwei nach Art von Hörnerblitzableitern gebogene Elektrodenpaare isoliert angeordnet. Die beiden inneren gegeneinander gerichteten Elektroden 2 und 3 jedes einzelnen Paares sind am Fuße durch die Leitung 4 miteinander verbunden. In die Leitung ist der Widerstand 5 eingeschaltet. Die oberen Enden der Elektroden 2 und 3 sind so verlängert, daß sie nahezu, jedoch nicht vollständig aneinander stoßen. Die äußeren Elektroden 7 und 8 sind an die Starkstromleitung 9 und 10 angeschlossen. Unter den Kniestellungen der Elektroden mündet je eine Düse 11 und 12, durch welche ein Luftstrom eingeblasen wird, und zwar in der Stärke, daß die zwischen beiden Elektrodenpaaren entstehenden Flammen so weit nach oben getrieben werden, daß sie sich zu einer gemeinsamen, langen und ruhigen Flamme vereinigen. Die zu oxydierende Luft tritt bei 16 und 17 in den Ofen. Die Reaktionsgase verlassen ihn bei 18. 20 ist eine Wasserkühlung.

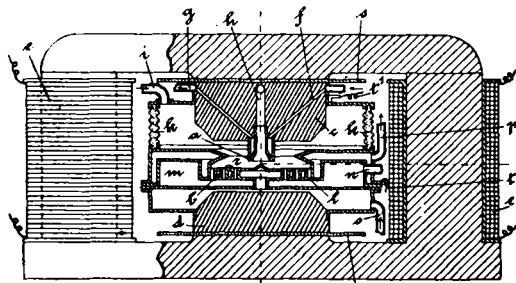


Fig. 12.

Aus den nitroen Gasen gewinnt Gelsenkirchen dadurch eine reine Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration, daß sie die Gase mit Zuhilfenahme künstlicher Kälte unter 0° abkühlt⁴⁴⁾. Man erhält dadurch nicht nur ein besseres Ausbringen, sondern auch eine stärkere Säure. Bisher wurden in die heißen Reaktionsgase zur Kondensation Wasser oder Wasserdampf in solchen Mengen eingeblasen, daß erst bei einer Temperatur unter 100° die Abscheidung der Salpetersäure erfolgte (D. R. P. 196 112). Die gewonnene Säure war dabei höchstens 53%.

J. Moscicki benutzt zur Erzeugung von Stickoxyden durch die rotierende Flamme einen Apparat⁴⁵⁾ (Fig. 12), der folgendermaßen konstruiert ist: Dem Ende einer Zentralelektrode steht ein die Gegenelektrode bildender Metallkörper auf Kurzschlußnähe gegenüber. Unmittelbar hinter die Stelle der höchsten Erhitzung werden Gase, die nicht an der Reaktion teilnehmen, eingeblasen. Als solche Gase können Wasser dampf oder mit Stickoxyden bereits bereicherte, g e n ü g e n d g e k ü h l t e G a s e verwendet werden, und zwar führt man die Gase durch die zentrale Elektrode

selbst zu. Um die Gase kegelförmig auszubreiten, trägt der der zentralen Elektrode gegenüberstehende Metallkörper eine kegelförmige Erhöhung. Die Elektroden a und b ordnet man so an, daß die Flamme unter der Wirkung des magnetischen Feldes in unmittelbarer Nähe der flachen Elektrode b rotiert. Die an der Reaktion nicht teilnehmenden Gase gehen durch h, die zu oxydierenden Gase durch i. Die Hilfsgase werden durch den Kegel b der Elektrode B abgelenkt. Kurzschlüsse der rotierenden Flamme werden vermieden, weil der Kegel der Hilfsgase eine Ausbreitung der heißen, ionisierten Gase zwischen den beiden Elektroden verhindert.

Zwischen seinen Ofen und der Absorptionsanlage schaltet Moscicki⁴⁶⁾ einen Kondensationsturm ein, der mit irgend einem verteilenden Füllmaterial ausgesetzt ist. Den Turm berieselte er mit einem Gemisch von Schwefelsäure von 60—61° Bé. und der in der Absorptionsanlage

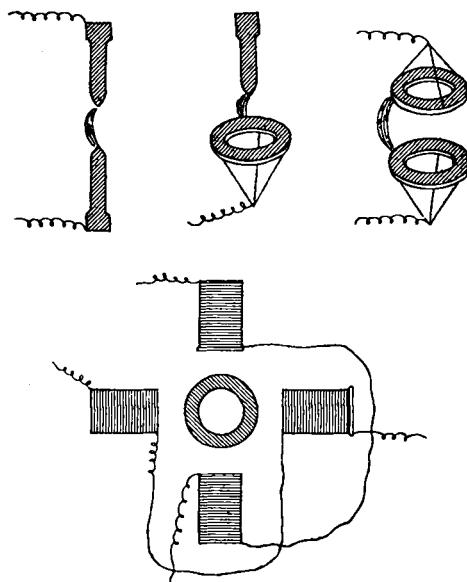


Fig. 13.

gewonnenen ca. 60%igen Salpetersäure. Die Gase treten aus dem Ofen von unten in den Turm ein und sättigen sich hier rasch mit Salpetersäure. Diese gesättigten Gase werden in einen zweiten Turm geleitet, in dem der größte Teil der mitgeführten Salpetersäure kondensiert und in konzentrierter Form gewonnen wird. Die nicht kondensierten Salpetersäuredämpfe werden mit den Gasen in einen Absorptionsturm geführt, in dem sie von einer auflaufenden verdünnten Salpetersäure aufgenommen werden.

Die unten im Kondensationsturm sich anstreuende salpeterfreie verdünnte Schwefelsäure wird in Bleigefäßen wieder auf 60—61° Bé. konzentriert. Dies geschieht in der Weise, daß man die aus dem Ofen kommenden, zum Kondensationsturm gehenden Gase unter den Bleipfannen hindurchführt.

A. Adrien Naville, Philippe A.

⁴⁴⁾ D. R. P. 20 518; diese Z. 22, 208 (1909).

⁴⁵⁾ D. R. P. 209 959; diese Z. 22, 1278 (1909).

⁴⁶⁾ D. P. A. Kl. 12c. M. 35 616.

Guye & Charles P. Guye⁴⁷⁾ (Fig. 13) haben gefunden, daß ein durch Wechselstrom erzeugter Flammenbogen, der in einem drehenden, magnetischen Feld angeordnet ist, welches von einem Wechselstrom geringerer Periodizität gespeist wird, eine doppelte Bewegung erhält. Diese doppelte Bewegung ist zur Erzeugung chemischer Reaktionen sehr günstig, so auch zur Oxydation von atmosphärischem Stickstoff sehr geeignet. Man läßt den Wechselstrom z. B. zwischen

Elektroden überspringen wie sie in Fig. 13 dargestellt sind. Die Elektroden müssen in einem magnetischen Drehfeld angeordnet sein, dessen Periodizität von der des Lichtbogenstromes verschieden ist. Die nitrosen Gase absorbieren Nerville und Genossen in Wasser. Sie trocknen sie vorher und oxydieren sie vor der Absorption so weit als möglich.

Von sonstigen Apparaten zur Gewinnung von Stiokoxyden wären weiter folgende zu erwähnen:

Der Apparat der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen G. m. b. H., Neu-babelsberg⁴⁸⁾ (Fig. 14).

Der Lichtbogen brennt in einem allseitig durchlöcherten Rohre B. Das Rohr ist von einem Gefäß A umgeben, das als Windkessel dient, und in welches die zu oxydierende Luft einströmt. Durch die kleinen Löcher in den Rohrwandungen tritt die Luft in den Lichtbogen. Dadurch wird erreicht, daß der Bogen nirgends unter die erforderliche Temperatur abgekühlt wird; vielmehr wird die zur Erhitzung der zugeführten Luft verbrauchte Wärme durch die

Hitze des Lichtbogens gedeckt. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, das den Lichtbogen umschließende Reaktionsrohr aus einzelnen ringförmigen Körpern herzustellen. Man ordnet diese so übereinander an, daß zwischen je 2 Körpern ein Spalt für den Eintritt der Luft in den Reaktionsraum bleibt.

Die Elektrochemischen Werke, G. m. b. H. Berlin⁴⁹⁾ arbeiten mit Hochspannungs-

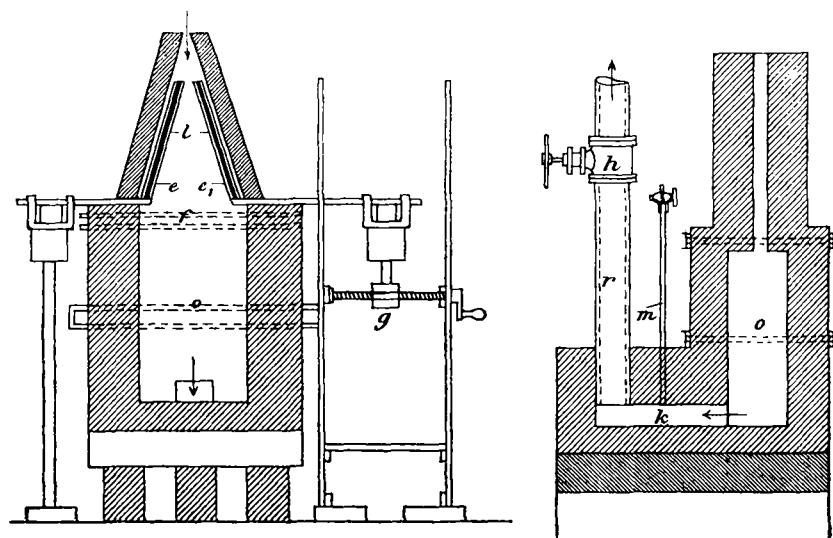


Fig. 15.

bogen, die in einem Ringraum wandern. Sie erzeugen zwischen zwei konzentrischen, leitenden Ringen einen Lichtbogen bei einer Spannung von 5—10 000 Volt. Der Bogen wird durch eine wirbelartige Drehung der Luft bewegt. Die Geschwindigkeit ist an dem äußeren Ringe größer als an dem inneren und so bildet sich der Lichtbogen nicht an zwei gegenüberliegenden Punkten der Ringe. Er wird vielmehr auseinandergezogen und umgibt den inneren Ring in Form einer Spirale. Ist die Energiemenge genügend groß, so erfüllt die Flamme den Kreisring fast vollständig. Die Luft gelangt in einer schraubenförmigen Bewegung durch die Flamme und mischt sich beim Austritt aus dem Flammenkranze infolge der heftigen, ihr noch innewohnenden Bewegung sofort mit der an den Wandungen des Apparates schon abgekühlten Luft, so daß eine Zersetzung der gebildeten nitrosen Gase fast gar nicht eintritt.

Einen neuen Apparat zur Erzeugung eines ruhig brennenden Lichtbogens haben auch Kuhnheim & Co. - Niederschöneweide konstruiert⁵⁰⁾ (Fig. 15). Der Reaktionsraum F ist in Form einer Pyramide ausgestaltet. Er ist wie der ganze Ofen aus Schamotte hergestellt und ist an der Spitze offen, so daß die atmosphärische Luft eintreten kann. Der Ofenraum steht mit einer regulierbaren Zugquelle in Verbindung. In dem Reaktionsraum befinden sich zwei aus T-Eisen hergestellte Elektroden E und E₁. Man verwendet einen auf 3000 Volt transformierten Strom. Ist der Lichtbogen eingeleitet, und der Stand der Elektroden mit Hilfe der Leivvorrichtung G eingestellt, so wird die Drosselklappe in der Leitung zur Zugvorrichtung h so weit geöffnet, daß der Lichtbogen etwa bis zur Mitte der Elektroden heruntergezogen wird und hier stehen bleibt. Hier ist nun die Auftriebskraft des Lichtbogens durch die Zugkraft der Zugvorrichtung (Schornstein) aufgehoben, der Lichtbogen brennt ruhig und füllt den Ausschnitt des Reaktionsraumes vollständig aus. Die

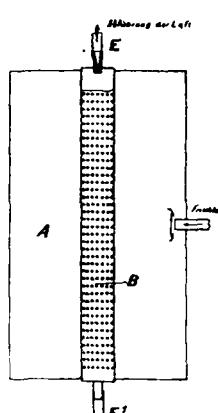


Fig. 14.

⁴⁷⁾ D. R. P. 210 821; diese Z. 22, 1468 (1909).

⁴⁸⁾ D. R. P. 211 196; diese Z. 22, 1613 (1909).

⁴⁹⁾ D. R. P. 206 948; diese Z. 22, 551 (1909).

⁵⁰⁾ D. R. P. 212 881; diese Z. 22, 2244 (1909).

zu oxydierende Luft wird oben in den offenen Reaktionsraum eingeführt.

Die Bemühungen, den Stickstoff der Luft mit Hilfe von Flammenbrennbaren Gasen zu oxydieren, scheinen bis jetzt keinen praktischen Erfolg gezeigt zu haben. Neue diesbezügliche Vorschläge sind folgende:

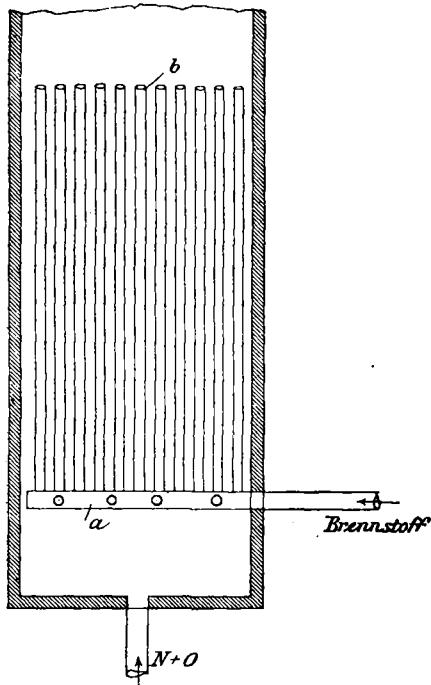


Fig. 16.

Oscar Bender⁶¹⁾ (Fig. 16) will Stickoxyde gewinnen durch Verbrennen von atmosphärischem Stickstoff in einem Ofen, der mit

durch wird zunächst eine zu starke Erhitzung des Rostes und dadurch dessen rascher Verschleiß verhindert, dann aber wird gleichzeitig das zu oxydierende Gas durch die Röhrchen verteilt und vorwärmbar.

Nach einer späteren Patentanmeldung (Kl. 12i, B. 51 927 vom 30./9.) verwendet Bender Brennstoffe, die bei der Verbrennung nennenswerte Wassermengen liefern.

Eine neue Verbrennungskammer hat Georg Kettler - Osternburg⁶²⁾ (Fig. 17) konstruiert. In dem Ofen A ist eine Platin- oder Porzellanschlange b eingebaut. Durch das Rohr c wird in den Ofen eine Mischung von Luft und Leuchtgas, Benzin, Petroleumdampf u. dgl. eingeleitet, so daß bei Entzündung des Gemisches der Ofen gleichmäßig auf 1200—1300° erwärmt wird. Durch die Schlange wird ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff geführt, hier vorgewärmt und in dem Rohrstück e durch eine weitere Erhitzung mittels eines Gemisches von Benzindämpfen und Sauerstoff auf 2000° gebracht. Eine weitere Steigerung der Temperatur wird durch Einblasen von Acetylengas und Sauerstoff durch erreicht. Die Gase streichen nun durch ein geneigtes, mit Öffnungen versehenes Rohr l. Durch die Löcher kann das Absorptionsmittel in das Rohr eindringen. Die Reaktionsgase werden dadurch rasch abgekühlt und absorbiert.

Es wurde auch versucht, Stickoxyde aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennung zu gewinnen.

Dr. F. Häusser - Nürnberg⁶³⁾ saugt durch einen Kompressor das explosive Gemisch an und drückt es in die Explosionsbombe, bis die gewünschte Kompression erreicht ist. Sodann wird das Gemisch in der Bombe zur Explosion gebracht und pumpt nach erreichter Höchsttemperatur in eine gekühlte Vorlage aus, wodurch das Reaktionsgemisch so weit abgeschreckt wird, daß

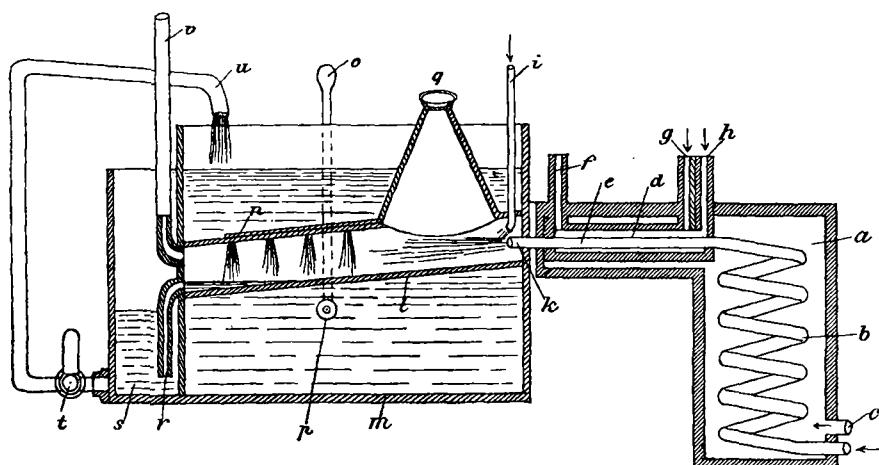


Fig. 17.

kohlenstoff- oder wasserstoffhaltigen Brennstoffen befeuert ist. Die Öffnungen des Hohlrostes a münden zunächst in dünne Röhrchen b, an deren Ende dann erst die Verbrennung erfolgt. Hier-

kein merklicher Zerfall des bei der explosionsartigen Verbrennung gebildeten Stickoxydes stattfindet.

Die Konzentration der gewonnenen dünnen

⁶¹⁾ D. R. P. 217 550; diese Z. 23, 380 (1910).

⁶²⁾ D. R. P. 209 961; diese Z. 22, 1278 (1909).

⁶³⁾ D. R. P. 216 518; diese Z. 22, 288 (1909).

Salpetersäure vollzieht das Schwebisch Nitric Syndikat - Stockholm in zwei Phasen⁵⁴⁾. Es konzentriert die 25—30%ige Säure zuerst durch direkte Berührung mit den Gasen auf 60% und destilliert diese Säure nachher mit konzentrierter Schwefelsäure.

Zum Bewegen und Leisten der heißen Stickoxyde verwendet W. Ostwald - Großbothen⁵⁵⁾ Apparate aus Nickelstahl. Es ist dabei nur darauf zu achten, daß keine Kondensation eintritt, da der Nickelstahl seine Unangreifbarkeit nur gasförmigen Stickoxyden gegenüber besitzt.

Bei der Fabrikation der Salpetersäure aus Ammoniak will die Chemische Fabrik Griesheim - Elektron⁵⁶⁾ durch Anwendung eines eigenartigen Platinkontaktkörpers einen Fortschritt erreicht haben. Sie will konstatieren haben, daß die Ursache der Abnahme der Wirksamkeit des bisher verwandten Platinkontaktes in einer durch die Reaktion bewirkten oberflächlichen Auflockerung besteht. Es geht also das Platin in eine dem Platinschwamm ähnliche Form, die nur schlechte Ausbeuten an Stickoxyden liefert, über. Der neue Platinkörper wird so hergestellt, daß man das Platin in sehr dünner Schicht auf einem feuerfesten Material, wie Quarzit, neuglasiertem Porzellan niederschlägt und alsdann so stark glüht, daß diese Platinschicht mit dem feuerfesten Träger versintert. Die Temperatur wird also so hoch gesteigert, daß nicht nur die Schicht von Platinmoor zusammensintert, sondern daß auch ein oberflächliches Erweichen des Kontaktträgers selbst stattfindet und beide miteinander ein organisches Ganze bilden.

Von sonstigem Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure seien noch das Dieffenbachsche und das Verfahren von Dupré⁵⁷⁾ erwähnt.

Dieffenbach und Moldenhauer wollen Stickoxyde und Salpetersäure aus Blausäure gewinnen. Beim Verbrennen von Blausäure und Luft entsteht CO, Wasser und Stickstoff. Es bilden sich aber infolge der sehr hohen Verbrennungstemperatur fast keine Stickoxyde. Leitet man aber das Gasgemisch bei 500—600° über Katalysatoren wie Platin, Palladium, Iridium, Braunstein, so soll die Stickoxydbildung fast vollständig eintreten.

Dupré⁵⁸⁾ will Nitrate auf eine zum mindesten sehr unwahrscheinliche Art und Weise, fabrizieren, und zwar dadurch, daß er über ein Gemenge von Mangansalzen z. B. Mangancarbonat und Soda bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt der Mischung liegen, Luft leitet. Aus der ungeschmolzenen Masse laugt er den gebildeten Saipeter aus. Die ungelöst gebliebenen höheren Manganoxyde sollen zur Chlorgewinnung Verwendung finden. —

Industrie des Ammoniaks.

Für eine billige, technische Gewinnung von Ammoniak besteht heute noch immer das größte Interesse.

⁵⁴⁾ Norw. Pat. 17 124 vom 1./8. 1909.

⁵⁵⁾ D. R. P. 207 154; diese Z. 22, 645 (1909).

⁵⁶⁾ D. P. A. Kl. 12c. C. 17 336 vom 29./7. 1909.

⁵⁷⁾ Ver. St. Pat. 914 813.

⁵⁸⁾ D. P. A. Kl. 12c. D. 19 353 vom 17./6. 1909.

Die künstliche Darstellung kann entweder aus den Elementen oder, was wohl aussichtsreicher sein dürfte, über die Nitridbildung hinweg erfolgen.

Bei der Darstellung aus den Elementen mittels der Katalyse ist ein technischer Erfolg nur erreichbar, wenn es gelingt, die Gase verhältnismäßig rasch zu vereinigen. Eine rasche Vereinigung läßt sich wie bekannt bei den bisherigen Katalysatoren nur bei Temperaturen von mindestens 1000° erzielen. Andererseits ist bekannt, daß die Konzentration, welche das Ammoniak in einem Stickstoff-Wasserstoffgemenge bei diesen hohen Temperaturen erreichen kann, ungemein gering ist. Bei tieferen Temperaturen haben sich alle Katalysatoren, die man bisher zur Bildung von Ammoniak herangezogen hat, als sehr träge in ihrer Wirksamkeit erwiesen.

Aussichtsreicher erscheint die Gewinnung des Ammoniaks aus Nitriden. Hier hat sich vor allem Dr. O. Serpeck - Niedermorschweiler⁵⁹⁾ Verdienste erworben. Serpeck hat jetzt gefunden, daß in den Induktionsöfen ein sehr bequemer und leicht kontrollierbarer Arbeitsherd für einen Großbetrieb zur kontinuierlichen Darstellung von Aluminiumnitriden vorliegt. Mit Kohle übersättigtes Eisen, also Eisencarbid wird durch einen Generatorgasstrom in Zirkulation gehalten. Man treibt dabei die Temperatur so hoch, daß das Eisencarbid recht dünnflüssig ist. Bringt man nun auf dieses Eisencarbid bei Gegenwart von Stickstoff ein Gemisch von Tonerde und Kohle, so tritt sehr rasch die Bildung von fast reinem Aluminiumnitrid ein. Bei ununterbrochener Zugabe des Tonerde-Kohlegemisches an dem einen Ende des Umlaufkanals kann am andern Ende ununterbrochen das Nitrid abgeschlackt werden.

Später hat Serpeck⁶⁰⁾ sein Verfahren noch wesentlich verbessert. Er arbeitet nur mit einem Gemisch von Tonerde und Kohle und erhitzt dieses zunächst so hoch, daß die Tonerde teilweise in Carbid übergeht. Das Carbid ist in dem übrigen Gemisch fein verteilt. Man erhitzt zweckmäßig so lange, bis 15—20% des Tonerde-Kohlegemisches in Carbid umgewandelt sind, wobei man ein Zusammenfließen des Carbides möglichst vermeidet. Nun wird kräftig Stickstoff hindurchgeblasen. Die Nitridbildung setzt sofort mit außerordentlicher Hitzeentwicklung unter CO-Bildung ein.

In der Versuchsfabrik in Niedermorschweiler soll man Nitride mit fast theoretischem N-Gehalt auf diese Weise gewinnen, wobei zur Bindung von 1 kg Stickstoff in Form von Aluminiumnitrid ca. die Hälfte der elektrischen Energie wie bei der Herstellung von Cyanamid und ein Achtel wie beim Birkeland - Eydessen Verfahren benötigt wird⁶¹⁾.

Auch von anderer Seite sind Versuche zur Nitridfabrikation gemacht worden.

Alf Sinding-Larsen & Ole Johannes Storm - Christiania⁶²⁾ gewinnen Sili-

⁵⁹⁾ D. R. P. 216 746; diese Z. 23, 228 (1910).

⁶⁰⁾ D. P. A. Kl. 12c. S. 27 492 vom 25./10. 1909.

Zusatz zum D. R. P. 216 746.

⁶¹⁾ Diese Z. 22, 886 (1909).

⁶²⁾ D. R. P. 217 037; diese Z. 23, 378 (1910).

ciumnitrid aus Silicium und Stickstoff. Sie lösen das Silicium in einem Metall, mit welchem es eine bei der Reaktionstemperatur flüssige Legierung bildet, z. B. Eisen, und diese Legierung wird mit einem Stickstoffstrom behandelt. Es geht die Gesamtmenge des Siliciums in Nitrid über.

Da alle Nitridbildungsprozesse nur mit reinem Stickstoff oder mit sehr stickstoffreichen Gasen praktisch technisch durchführbar sind, so erfordern die Gewinnungsverfahren von reinem Stickstoff immer mehr Interesse. Im verflossenen Jahre sind nachstehend aufgeführte neue N-Fabrikationsverfahren bekannt geworden:

O. P. H u r f o r d⁶³⁾ gewinnt reinen Stickstoff aus Luft. Das Verfahren besteht darin, daß kohlenstoffhaltige Materialien unter Lufteinwirkung verbrannt werden. Die Kohlensäure, etwaige SO_2 , Schwefelsäure werden durch Wasser absorbiert und der Wasserdampf kondensiert, so daß Stickstoff in fast reinem Zustand gewonnen wird.

Aus Verbrennungsgasen gewinnen die Nitrogen-Gesellschaft m. b. H., Berlin (D. R. P. 215 608) und Frank & Caro - Berlin⁶⁴⁾ (D. R. P. 204 882, auch D. R. P. 183 702) reinen Stickstoff, indem sie die Verbrennungsgase über das Gemisch eines Metalloxydes und des betreffenden freien Metalles leiten.

Das Wesentliche dieser Verfahren liegt darin, daß der gesamte Sauerstoff der Luft restlos in Kohlensäure umgewandelt wird, und daß andererseits auch der Kohlenstoff restlos zu Kohlensäure verbrannt wird, so daß auch keine Kohlenwasserstoffe in den Gasen enthalten sind.

Schließlich hat M e w e s sein durch das D. R. P. 179 782 geschützte Stickstoffgewinnungsverfahren weiter ausgebildet. Flüssige Luft, die in irgend einem Prozeß gewonnen ist, wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum zerlegt. Das Mischungsverhältnis in den N- und O-abdämpfen wird dadurch für die Abtrennung des Stickstoffes immer günstiger.

Die Ammoniakgewinnung aus sonstigen Quellen hat verschiedene Vorschläge zu verzeichnen:

W o l t e r e c k⁶⁵⁾ will jetzt mittels Torf Ammoniak technisch und rentabel gewinnen. In Retorten wird bei 450° Luft und Wasserdampf über Torfziegel geblasen. Neben Ammoniak wird Essigsäure und Paraffin gewonnen. Es sollen 1—1½% Essigsäure, 3—8% Paraffin und 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, auf trockenen Torf berechnet, erhalten werden. Demgegenüber behauptet C a r o, daß es ein Trugschluß sei, wenn man annahme, daß der Torf als Katalysator wirke. Die NH_3 -bildung aus Wasserdampf und Luft mittels Torf sei lediglich vom Stickstoffgehalt des Torfes abhängig.

J e a n E f f r o n t - Brüssel⁶⁶⁾ gewinnt Ammoniak aus Schlempe. Die Schlempe wird eingedampft und mittels erhitzter Luft vollständig eingetrocknet. Hierauf destilliert man sie bei 500° unter Mitwirkung von überhitztem Wasserdampf.

⁶³⁾ N. S. Pat. 914 279; diese Z. 22, 1691 (1909).

⁶⁴⁾ D. R. P. 215 608; diese Z. 22, 2434 (1909).

D. R. P. 204 882; diese Z. 22, 457 (1909).

⁶⁵⁾ Chem.-Ztg. 1909, 277.

⁶⁶⁾ D. R. P. 209 114; diese Z. 22, 1035 (1909).

Die Umwandlung der stickstoffhaltigen Substanzen in Ammoniak erfolgt dabei viel leichter, wenn der Schlempe ein Harz zugesetzt wird. Das Harz bildet mit den an die stickstoffhaltigen Substanzen gebundenen Basen Seifen, und die hierdurch frei werdenden Stickstoffverbindungen gehen leicht bei der Destillation in Ammoniak über. Bei dem bisherigen Gewinnungsverfahren wurde nur ein geringer Teil des Stickstoffs als Ammoniak erhalten. Das Destillat enthielt größtenteils Ammoniakverbindungen, die schwierig zu verwerten waren⁶⁷⁾.

Aus Exkrementen gewinnt K. E. F r y k l i n d-Stockholm⁶⁷⁾ Ammoniak. Die Exkremeante wurden in Apparaten mit rotierendem Rührer, dann in solchen mit auf und ab gehenden Gitterböden durchmischt, wodurch sie in halbflüssigem Zustand erhalten werden. Hierauf destilliert man sie mit Kalkmilch und absorbiert das Ammoniak in Schwefelsäure.

Auch aus Torfauszügen, Abfällen der Zuckergärung, Abwässern von der Wollentfettung⁶⁸⁾ wird Ammoniak gewonnen.

Diese Substanzen werden nach Zusatz geringer Mengen von Aluminiumsalzen bei einer Alkalität, die bis 8 g kohlensaurem Kalium im Liter entspricht, der Wirkung von Gärungserregern in Gegenwart von Luft bei einer Temperatur von 38 — 42° ausgesetzt.

Aus den Hochofengasen gewinnt W. J. D u m a c h i e⁶⁹⁾ Ammoniak. Das in den Gasen enthaltene freie oder gebundene Cyan wird mittels Wasserdampf dadurch in Ammoniak übergeführt, daß man die Gase der Hochglutzone des Ofens entzieht und sie außerhalb des Hochofens in heißem Zustand mit zersprühtem Wasser unter Zuführung von geringen Luftmengen innig mischt.

In der Fabrikation von Ammoniumsalzen sind keine Neuerungen bekannt geworden.

Cyanverbindungen.

Die Fabrikation von Cyaniden aus Alkali und Erdalkalihydroxyden hat Dr. N i k o d e m C a r o⁷⁰⁾ verbessert. Es ist bekannt, daß beim Überleiten von Stickstoff über ein Gemenge von Alkali- oder Erdalkalioxyden oder Carbonaten mit Kohle Stickstoffverbindungen entstehen, und daß ein Zusatz von Chloriden die Reaktion befördert. C a r o wendet statt der Chloride Fluoride an. Das ist für den Prozeß der Gewinnung von Cyaniden von Wichtigkeit, weil die Fluoride in Wasser sehr schwer- oder unlöslich sind, so daß man nach dem Auslaugen der erhaltenen Reaktionsmassen Lösungen erhält, die leicht auf das Reindprodukt verarbeitet werden können.

Reines Cyannatrium aus rohen Lösungen gewinnt J. T s c h e r n i a k - London⁷¹⁾. Die durch Absorption blausäurehaltiger Gase erhaltenen rohen Lösungen sind mit Natriumcarbonat, Sulfat, NaCl und freiem Äztnatron verunreinigt. Man behandelt diese Lösungen mit Blausäure und alkalischen

⁶⁷⁾ Ver. St. Pat. 918 744.

⁶⁸⁾ D. P. A. Kl. 12k. E. 13 511 vom 1./7. 1909.

⁶⁹⁾ D. R. P. 215 532; diese Z. 22, 2438 (1909).

⁷⁰⁾ D. R. P. 212 706; diese Z. 22, 1810 (1909).

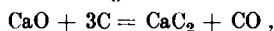
Erden und verdampft sie nach Abtrennung des ausgeschiedenen Erdcarbonates im Vakuum zur Krystallisation ein. Beim Abkühlen scheidet sich das krystallwasserhaltige Cyanid ab, das im Vakuum oder einem Gasstrom getrocknet wird.

Nach J. Bueb - Dessau⁷²⁾ preßt man zweckmäßig Cyanidkrystalle zu Briketts. Diese Briketts werden gleich nach der Herstellung in geschlossene Gefäße gebracht, in denen sie unter Evakuierung mehrere Stunden auf 70° erhitzt werden. Die Briketts werden dadurch steinhart und gegen mechanische wie gegen atmosphärische Einwirkung widerstandsfähig.

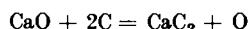
Die Industrie der Carbide und Silicide

hat auch Verbesserungen erfahren.

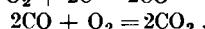
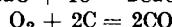
Remo Catani⁷³⁾ will Carbide bei geringem Kohlenverbrauch gewinnen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß bei der Carbidbildung die Reaktion nicht nach der bisher angenommenen Gleichung:



sondern im Sinne der Reaktion:



verlaufen soll. Man kann den Prozeß durch folgende drei Gleichungen ausdrücken:



Catani nimmt nun die Beschickung genau entsprechend der ersten Reaktion vor. Er benutzt für die Darstellung von Calciunicarbid ein Gemenge von 24 Gewichtsteilen Kohle, die mit gelöschem Kalk überzogen ist, und 56 Gewichtsteilen gebranntem Kalk.

Die Cyanidgesellschaft m. b. H., Berlin⁷⁴⁾ hat ein neues Verfahren zum Mahlen des Carbids angewendet. Beim Mahlen des Carbids können durch Einwirkung feuchter Luft im Mahlraum der Mahlmaschinen Gasgemenge entstehen, die bei einer Funkenbildung zu Explosionen führen können. Solche Funkenbildungen treten leicht ein, da sich im Carbid oft harte, metallische Einschlüsse befinden. Die Cyanidgesellschaft begiebt dieser Gefahr dadurch, daß sie den abgeschlossenen Mahlraum der Maschine mit trockenem Stickstoff anfüllt. Andere inerte Gase kann man nicht anwenden, da sowohl Luft wie CO_2 , Kohlenoxyd u. dgl. auf die Carbide zersetzend einwirken.

Für die Fabrikation der Silicide sind mehrere Patente genommen worden.

Diese Produkte finden infolge ihrer großen Härte immer mehr als Schleifmittel Anwendung. Sie sind außerordentlich widerstandsfähig gegen chemische Agenzien und haben zur Erzeugung spezieller Stahlsorten für Schiffs-schrauben, Panzerplatten große Bedeutung gewonnen.

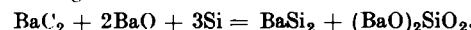
⁷¹⁾ D. R. P. 207 886; diese Z. 22, 645 (1909).

⁷²⁾ Ver. St. Pat. 912 538.

⁷³⁾ N. S. Pat. 918 419; diese Z. 22, 1611 (1909).

⁷⁴⁾ D. R. P. 211 067; diese Z. 22, 1611 (1909).

Merck - Darmstadt⁷⁵⁾ gewinnt diese Verbindungen nach einem neuen Verfahren. Silicium wird mit einem Gemisch von Superoxyden und Oxyden der Erdalkaligruppe in einem solchen Verhältnis angewendet, daß durch Initialzündung die Masse von selbst abbrennt, und das Silicid in regulinischer Form erhalten wird. Nebenbei entstehen Silicate der Erdalkalimetalle nach der Gleichung:

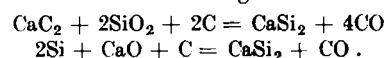


Bei weiterer Ausbildung der Reaktion hat sich gezeigt, daß dieses Verfahren nicht nur mit reinem Silicium ausgeführt werden kann, sondern daß auch dessen Legierungen mit Eisen denselben Dienst tun.

Goldschmidt - Essen⁷⁶⁾ gewinnt Silicide durch Erhitzen eines Gemenges von Kalk, Baryt oder Strontian mit Silicium im elektrischen Ofen⁷⁷⁾. Ein Zusatz von Flußmitteln befördert die Reaktion.

Ein weiterer Fortschritt liegt in der Erkenntnis, daß man das Calcium und Silicium in einer solchen Form verwendet, daß es mit der Kieselerde oder dem Kalk kein Silicat oder irgend eine schwer reduzierbare Substanz gibt.

La cie générale d'électrochimie de Bozel - Paris⁷⁸⁾ verwendet Calciumcarbid anstatt Kalk und Silicium in Form von metallischem Silicium anstatt der Kieselsäure. Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



Zur Ausführung des Verfahrens genügt es, Handelscarbid mit etwa 85% CaC_2 zu verwenden.

Damit wären die Fortschritte auf den einzelnen Gebieten der eigentlichen anorganischen Großindustrie besprochen. Es erübrigt noch, der Fortschritte zu gedenken, die in der technischen Erzeugung kleinerer Produkte gemacht worden sind. Aus der großen Zahl dieser Produkte können nur die wichtigsten hier hervorgehoben werden.

Wasserstoffsuperoxyd und Persalze

Eine neue Gewinnungsart dieses so außerordentlich wichtigen Produktes ist nicht bekannt geworden.

Die Chemische Fabrik Kirchhoff - Berlin⁷⁹⁾ reinigt Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Filtration über wasserhaltigen Alkalialuminatsilicaten.

Merck - Darmstadt⁸⁰⁾ macht Wasserstoffsuperoxydlösungen durch einen Zusatz von Harnsäure oder Barbitursäure haltbar.

Aus der großen Zahl der Patentanmeldungen zur Gewinnung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Produkten seien nur die wichtigsten hier aufgeführt.

⁷⁵⁾ D. R. P. 215 609; diese Z. 22, 2434 (1909).

⁷⁶⁾ D. P. A. Kl. 12c. N. 38 268 vom 30./9. 1909.

Zusatz zum D. R. P. 215 609.

⁷⁷⁾ D. R. P. 204 567; diese Z. 22, 208 (1909).

⁷⁸⁾ D. R. P. 206 785; diese Z. 22, 644 (1909).

⁷⁹⁾ D. P. A. Kl. 12c. C. 17 905 vom 20./9. 1909.

⁸⁰⁾ D. R. P. 216 263; diese Z. 23, 42 (1910).

E. Merck - Darmstadt⁸¹⁾ fabriziert Superoxydekarbonate und Superoxydsulfate. Das Verfahren besteht darin, daß man Superoxyde oder Superoxydhydrate der Erdalkalimetalle mit sauren Carbonaten oder Bisulfaten von Alkalimetallen in wässriger Lösung in Wechselwirkung bringt. Z. B. nach der Reaktion:



Bei den bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Superoxydsalzen mußte entweder zuerst Wasserstoffsuperoxyd als solches hergestellt und z. B. auf Natriumcarbonat zur Einwirkung gebracht werden, oder man mußte feste oder flüssige Kohlensäure mit dem Superoxydhydrat mischen, eine technisch schwer ausführbare Manipulation.

Paul Wack - Straßburg⁸²⁾ erzeugt ein Oxydationsmittel durch Lösen von Braunstein in Schwefelsäure bei Gegenwart von Mangansulfat. Das Produkt enthält den Braunstein in löslicher Form, so daß man bei niedriger Temperatur arbeiten kann. Es soll in festem Zustande bei Abschluß von Feuchtigkeit unveränderlich und daher versandfähig sein.

Eine nicht ätzende, die Faser konservierende Wasch- und Bleichflüssigkeit bringt Dr. Max Vogtherr⁸³⁾ in den Handel. Man leitet in eine Sodalösung bis zur beginnenden Kohlensäureentwicklung Chlor, versetzt mit NaOH und darauf mit Kohlensäure, bis sie weder NaOH, noch Na_2CO_3 , sondern nur Bicarbonat neben Hypochlorid und NaCl enthält.

Ein weiteres Wasch- und Bleichmittel fabriziert F. Gruner - Eßlingen⁸⁴⁾. Nach einer früheren Patentanmeldung werden als schützendes Deckmittel für das Na_2O_2 Tetrachlorkohlenstoff und analoge Chlorsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe oder Paraffinreihe angewendet. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Schutzmittel bei längerem Gebrauch nicht indifferent gegen das Metall der Waschapparate sind. Besonders Tetrachlorkohlenstoff greift in Gegenwart von Wasser Eisen und Kupfer energisch an, und es entstehen bei der Wäsche die gefürchteten, beschmutzend wirkenden Metallseifen. Diesen Übelstand beseitigt Gruner dadurch, daß er an Stelle des Tetrachlorkohlenstoffes gechlortere Derivate der Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe anwendet, so vor allem das Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen.

Eines der wichtigsten Persalze, das Natriumperborat, wird von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Rößler nach einem neuen Verfahren dargestellt (Kl. 12i. D. 1570). In 200 Teile Wasser werden 156 Teile Natriumperoxyd eingetragen unter Zugabe von so viel Eis, daß keine wesentliche Temperaturerhöhung stattfindet. Nun fügt man 124 Teile Borsäure zu und leitet so lange staubfreie Rauchgase, die arm an SO_2 sein müssen, ein, bis 50 ccm einer abfiltrierten Probe nur 5—10 ccm einer $1/10$ -n. Permanganatlösung entfärbten. Während der ganzen

Operation sorgt man für gute Kühlung und verdünnt durch Hinzugabe von Eis und Wasser. Die Temperatur muß nahe an 0° bleiben.

Perboratlösungen von erhöhter Brauchbarkeit erhält man nach Dr. Leopold Sarason⁸⁵⁾ durch einen Zusatz von Borax zum Perborat. Dadurch wird die Löslichkeit in Wasser befördert, außerdem wird die Abspaltung des labilen Sauerstoffes durch Katalysatoren erheblich verzögert.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁸⁶⁾ erzeugen ein festes Natriumperoxyd und Superoxydhydrat durch Behandlung von technischem, 3%igem Wasserstoffsperoxyd mit überschüssigem NaOH.

Wichtige Präparate, deren Fabrikation heute auch die Großindustrie übernommen hat, sind die

Hydrosulfite.

Die Neuerungen in der Fabrikation dieser Produkte sind nach der erfolgreichen Bearbeitung, die ihre technische Gewinnung von Seiten der B. A. S. F. erfahren hat, keine besonders einschneidenden.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. - Elberfeld⁸⁷⁾ gewinnen ein festes, hochprozentiges Zinkhydrosulfit-Natriumsulfit durch Umsetzung einer Zinkhydrosulfitlösung mit Natriumbisulfit.

Calciumhydrosulfitpräparate erzeugt die Badische Anilin- & Soda-fabrik⁸⁸⁾ dadurch, daß sie zu Calciumhydrosulfit in trockener Form oder, in wasserfreien Flüssigkeiten suspendiert, Oxyde der Erdalkalien zumisch und diese eindampft. So werden z. B. 80 l der Natriumhydrosulfitlösung mit einem Gehalt von etwa 16% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit 75 l einer CaCl_2 -Lauge von 30°Bé verrührt. Das abgenutzte Salz wird mit Wasser gewaschen und letzteres wieder durch Alkohol verdrängt, worauf die erhaltene alkoholische Paste mit ungefähr 2 kg fein gepulvertem Kalk verrührt wird. Man trocknet nachher im Vakuum bei $30-40^\circ$ und erhält so ein sehr reines und haltbares Produkt.

Wasserhaltiges Natriumhydrosulfit gewinnt die Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul⁸⁹⁾. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß trockenes, krystallwasserhaltiges Hydrosulfit, wie man es z. B. aus wässrigen Lösungen durch Fällen mit Alkohol erhält, im Gegensatz zu feuchtem in der Hitze so beständig ist, daß man es durch allmäßliches Erhitzen auf Temperaturen von $80-110^\circ$ ohne jede Zersetzung entwässern kann. Zweckmäßig entfernt man die entweichenden Wasserdämpfe durch Vakuum oder indifferente Gase. Man bewahrt so der Masse während der ganzen Entwässerung den staubig trockenen Zustand und erhält das Natriumhydrosulfit als ein weißes, wasserfreies, haltbares Produkt.

In der fabrikatorischen Gewinnung sonstiger

⁸¹⁾ D. R. P. 213 457; diese Z. 22, 2055 (1909).
⁸²⁾ D. R. P. 205 200; diese Z. 22, 209 (1909).
⁸³⁾ D. R. P. 207 258; diese Z. 22, 649 (1909).
⁸⁴⁾ D. R. P. 216 898.

⁸⁵⁾ D. P. A. Kl. 8c. S. 25678.

⁸⁶⁾ D. P. A. Kl. 12c. F. 26 229 vom 10./5. 1909.

⁸⁷⁾ D. P. A. Kl. 12c. F. 27 327 vom 6./9. 1909.

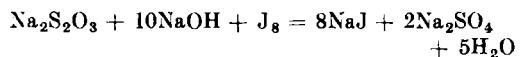
⁸⁸⁾ D. R. P. 217 038; diese Z. 23, 230 (1910).

⁸⁹⁾ D. R. P. 213 586; diese Z. 22, 2150 (1909).

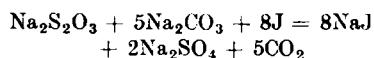
Salze der Alkalien

sind verschiedene Fortschritte zu verzeichnen.

Dr. Joseph Meschorer⁹⁰) hat ein Verfahren zur Umwandlung von Halogenen in Haloidsalze, insbesondere von Brom und Jod in Brom- bzw. Jodsalze der Alkalimetalle ausgearbeitet. Versetzt man eine Thiosulfatlösung abwechselnd mit Alkali und Halogenen und zwar so, daß die Lösung fortwährend heiß bleibt und daß am Ende der Reaktion auf jedes Molekül Thiosulfat die Menge von 10 Mol. Alkali und 8 Atome Halogen verbraucht sein soll, so treten keine Halogenate und keine Thionate auf, Schwefel- und H_2S . H_2SO_4 -Abscheidung finden nicht statt, sondern sämtliches Halogen gelit in das Haloidsalz über:



Die Reaktion geht auch mit den betreffenden Carbonaten:



vor sich.

Ein Alkalisilicat in unmittelbar gebrauchsfertigem, leicht löslichem Zustand fabrizieren William Gossage & Sons - Widness⁹¹). Sie setzen das geschmolzene Silicat der Einwirkung von Wasserdampf oder Luft aus, wobei der Dampf oder die Luft unter Druck in das geschmolzene Silicat gepreßt wird. Man erhält so ein Silicat, das in seinem Aussehen der Baumwolle ähnelt. Es löst sich leicht in heißem Wasser auf und bedarf keiner vorherigen Zerkleinerung.

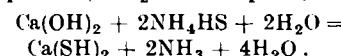
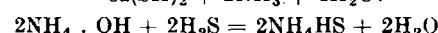
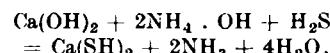
Natriumthiosulfat scheidet Dr. J. Meschorer⁹²) aus alkalischen Lösungen dadurch aus, daß er diese Lösungen mit Fetten, Fettäuren oder Harzen vermischt und die entstehenden Seifen von der das Thiosulfat enthaltenden Mutterlauge trennt.

Ein selbst bei hoher Temperatur unschmelzbares, pulveriges Reduktionsprodukt wird vom Verein chem. Fabriken Manheim fabriziert⁹³). Natriumsulfat und Kohle werden im Verhältnis 1,5 : 1,0 Gew.-T. so fein miteinander vermahlen, daß die Mischung durch ein Sieb von 670 Maschen auf 1 qcm hindurchgeht. Das Gemenge wird dann in einem Muffelofen auf 700—800° erhitzt. Man erhält so ein unschmelzbares Schwefelnatrium.

Von sonstigen Neuerungen in der Präparaten-industrie wären noch folgende zu erwähnen:

Erdalkalisulhydrate gewinnt Sylva in Colniers durch Absorption von H_2S durch Erdalkalihydrat. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Erdalkalihydrat oder Sulfid wesentlich beschleunigt wird, wenn man dem letzteren etwas Ammoniak zusetzt. Es bildet sich nun zunächst Ammonium-

sulfhydrat, welches in Gegenwart von Erdalkalihydrat oder Sulfid sofort seinen Schwefelwasserstoff an diese abgibt. Es entsteht Erdalkalisulhydrat, und Ammoniak wird frei, welches dann durch eine neue Menge von H_2S zu binden ist. Man kann den Prozeß durch folgende Reaktionen ausdrücken:



Schwefelsaure Tonerde fabriziert die Chem. Fabrik Griesheim - Elektron⁹⁴) in der Weise, daß sie tonerdehaltige Materialien, wie insbesondere Ton oder Bauxit ohne vorheriges Glühen mit einem Überschuß von Schwefelsäure kocht. Die Menge der Schwefelsäure wird so bemessen, daß auf je 1 Atom Al und Eisen 2 Mol. Schwefelsäure in Form einer 34—35grädigens Säure kommen. Die saure Aluminiumsulflatlösung wird heiß von dem ungelösten Rückstand getrennt. Aus der Lauge scheidet sich beim Erkalten ein Aluminiumsulfat mit nur 0,03% Fe aus. Um das Eisen noch weiter zu entfernen, löst man abermals in heißer Schwefelsäure und läßt krystallisieren.

Mit der zunehmenden Bedeutung der Luftschiffahrt steigt natürlich das Interesse für billige, technisch leicht ausführbare Wasserstoffgewinnungsverfahren.

Von solchen neuen Darstellungsverfahren wäre zunächst das des Konsortiums für elektrochemische Industrie - Nürnberg⁹⁵) zu erwähnen.

Läßt man Ätznatron auf Silicium, und zwar $\frac{3}{4}$ Mol. Natron auf 1 Mol. Silicium in Gegenwart von Ätzkalk einwirken, so erhält man eine stürmische Wasserstoffentwicklung. Das dabei entstehende Natriumsilicat wird unter Bildung von Calciumsilicat kaustifiziert, ohne daß dieses durch Deckschichtbildung auf den Prozeß hemmend einwirkt.

Praktisch werden in einem mit Rührer versehenen, eisernen Entwicklungsgefäß 2,4 kg Ätznatron und 30 kg Wasser erhitzt und darauf eine innige Mischung von 2,25 kg Silicium und 4 kg $Ca(OH)_2$ durch eine Beschickungsvorrichtung eingesetzt. Im Laufe von 1 Stunde entwickelt sich nahezu die theoretisch erhältliche Wasserstoffmenge.

Die Dellwick - Fleischer - Wassergasgesellschaft erzeugt Wasserstoff durch abwechselnde Reduktion und Oxydation von Eisenoxyden durch reduzierende Gase bzw. Wasserdampf.

Mauricheau - Beaupré bringt ein „Hydrogenit“ genanntes Wasserstoffentwicklungspräparat in den Handel (Compt. r. d. Acad. d. sciences 147, 310—311). Es wird aus Aluminiumspänen, denen eine geringe Menge von Quecksilberchlorid und Cyankalium beigemischt ist, hergestellt. Zur Wasserstoffentwicklung wird es in einem entsprechenden

⁹⁰) D. R. P. 217 035; diese Z. 23, 230 (1910).

⁹¹) D. R. P. 210 885; diese Z. 22, 468 (1909).

⁹²) D. R. P. 211 882; diese Z. 22, 1692 (1909).

⁹³) Ver. St. Pat. 914 271.

⁹⁴) D. R. P. 213 585; diese Z. 22, 2249 (1909).

⁹⁵) D. P. A. Kl. 12m. C. 16 823 vom 10./5. 1909.

⁹⁶) D. R. P. 216 768; diese Z. 23, 226 (1910).

Apparate mit Wasser behandelt, wobei Sorge getragen wird, daß die Temperatur nicht über 80° steigt. 1 kg des Präparates entwickelt bei 15° und 760 mm Druck ca. 1300 l Wasserstoff.

Hiermit wären die wichtigsten Fortschritte, welche die anorganische Großindustrie zu verzeichnen hatte, kurz besprochen und man sieht, daß die Industrie auch im verflossenen Jahre eifrig bestrebt war, ihre einzelnen Zweige vorwärts wachsend auszugestalten. [A. 3.]

Modifizierte Hempelbürette nach Angaben von A. GWIGGNER.

(Eingeg. 18.2. 1910.)

Seit vier Jahren haben wir (Firma Paul Altmann, Berlin NW., Luisenstr. 47) eine bisher noch nicht publizierte, modifizierte Hempelbürette¹⁾ im Vertrieb, welche gegenüber der eigentlichen Hempelbürette ganz wesentliche Vorzüge aufweist. Dieselbe besitzt am oberen Ende einen Hahn mit einer Bohrung, deren Öffnungen 120° von einander abstehen, wodurch es möglich ist, sowohl die Außenluft oder Gasleitung als auch die Gaspipetten in der einfachsten Weise in Verbindung zu setzen und den Abschluß auch während der Absorption zu bewirken. Mit der Pipette erfolgt Verbindung durch eine aufwärts gebogene Capillare. Das Füllen der Bürette mit Gas erfolgt derart, daß man mit Berücksichtigung des Nachlaufes etwa 3 Minuten Gas durchströmen läßt, dann den unteren Hahn gegen die Bürette hin schließt und den Gasrest im unteren Ansatzrohr durch Heben des mit angesäuertem, mit Methylorange gefärbtem Wasser gefüllten Niveaugefäßes, verdrängt.

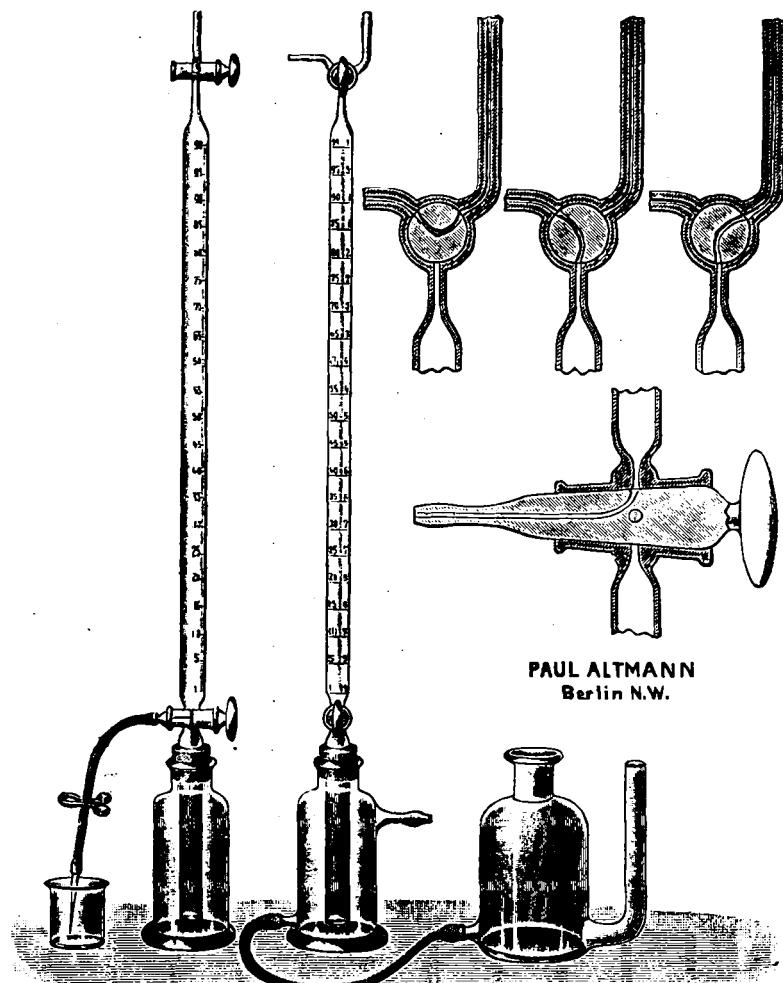
Der Überdruck in der Bürette wird in der üblichen Weise entfernt (in der Voraussetzung, daß die Bürette aus Gasvorratsflaschen unter Druck gefüllt worden ist). Nach Herstellung der Verbindung mit der Pipette mit Hilfe eines zweimal rechtwinklig gebogenen Capillarrohres kann die Luft aus letzterer durch die Ab-

sorptionsflüssigkeit, welche bis zum Bürettenbahn gedrückt wird, vollständig entfernt werden.

Für technische Gasanalysen wird in der Regel die Füllung des Capillarrohres der Pipette bis zum capillaren Ansatz der Bürette genügen, um die Reinspülung des letzteren zu umgehen. Der schädliche Raum ist in diesem Falle auch nur wenige Kubikmillimeter. [A. 38.]

Die Phosphatgewinnung in Mikronesien.

Die Entdeckung großer Phosphatlager auf der kleinen, zur Marschallgruppe gehörigen Insel Nauru, hatte zu weiteren Forschungen mit dem Erfolge angespornt, daß auch unter den Palau, Westkarolinen und Marianen mehr oder weniger reiche Phosphatinseln entdeckt wurden, deren Ausbeute durch deutsche Unternehmer in vollem Umfange begonnen hat.



Die beiden bis jetzt bestehenden großen Phosphatunternehmungen, die englisch-deutsche auf Nauru und die deutsche mit der Zentrale Angaur gaben dem deutsch-amerikanischen Inselreich eine wirtschaftliche Bedeutung, die noch vor wenigen Jahren niemand ahnte. An dieser Entwicklung

¹⁾ Anlaß zur Veröffentlichung ist der Artikel von J. F. Spencer in den Berl. Berichten 42, 1786.