

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 16.

22. April 1910.

Zur Geschichte der Entwicklung des Kontaktverfahrens für Darstellung von Schwefelsäureanhydrid in den Vereinigten Staaten.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. 11.3. 1910.)

Die nachstehenden Mitteilungen über die Entwicklung des Kontaktverfahrens für die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid in den Vereinigten Staaten, die mir von unbedingt zuverlässiger Seite zugekommen sind, dürften vielleicht für weitere Kreise Interesse besitzen.

Die erste erfolgreiche Einführung des katalytischen Systems zur Schwefelsäurebereitung in den Vereinigten Staaten fand im Jahre 1898 statt, wo die Badische Anilin- und Soda-fabrik im Staate New-Jersey eine Versuchsanlage zur Durchführung der Erfindungen von Knietsch errichtete und dadurch die außerordentliche Wichtigkeit und den Wert der Ideen dieses, leider der Wissenschaft und der Technik so früh entrissenen Forschers demonstrierte. Infolge dieser Anlage als Ausgangspunkt der späteren Erwerbung der Knietsch-schen Patente durch die General Chemical Company hat das Kontaktverfahren seine gegenwärtige ausgedehnte Entwicklung in den Vereinigten Staaten erreicht.

Ein Jahr später, also 1899, errichtete die Mineral Point Zinc Company in ihren Werken im Staat Wisconsin einen Apparat nach den Patenten von Schröder und Grillo, durch den die Schefeldioxydgase von der Verhüttung arsenfreier Zinkerze, die bis dahin verloren gingen, verwertet werden sollten. Da man zu jener Zeit die Einzelheiten einer vollständigen Durchführung des Kontaktverfahrens noch nicht allgemein beherrschte, so ist es nicht zu verwundern, daß diese Anlage mehrmals umgebaut und schließlich abgebrochen wurde.

Die General Chemical Company begann die Errichtung ihrer ersten Anlage nach dem System von Herrershoff im Jahre 1900 und führte im Jahre 1902 die Darstellung von Schwefelsäure nach diesem Verfahren in ihrem Hauptwerke in New-York durch. Diese Anlage ist seitdem ununterbrochen mit demselben Kontaktmateriale im Betriebe gewesen; die katalytische Substanz ist nie von neuem berührt worden. Dies war die erste Fabrikanlage in den Vereinigten Staaten, in der arsenhaltige und sonst verunreinigte Pyritofengase verarbeitet wurden.

Eins der Herrershoffschen Patente kam im Jahre 1904 in Konflikt mit einem der Badischen Anilin- und Soda-fabrik gehörigen Patente von Knietsch. Das Endergebnis der dadurch verursachten Schritte war dies, daß die Badische und die General Chemical Company sich verständigten,

indem die General alle die der Badischen gehörigen amerikanischen Patente erwarb, später auch die der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, der Tentelewschen Chemischen Fabrik und von Rabe.

Es heißt, die General Chemical Company habe tatsächlich seit 1903 alle ihre Bleikammeranlagen in den Vereinigten Staaten abgebrochen, indem sie die alten Kammer- und Konzentrationsanlagen fast ganz durch Kontaktanlagen ersetzte. Die anderen Fabriken, die in den Vereinigten Staaten nach dem Kontaktverfahren arbeiten, sind mit wenigen Ausnahmen Lizenzträger der General.

Die Anwendung der Erfindungen von Herrershoff auf diejenigen von Knietsch führte zu substantziellen Änderungen, welche das Verfahren für amerikanische Verhältnisse geeigneter gemacht haben, und wovon einige unter gewissen Umständen vielleicht auch anderswo großen Wert besitzen werden. Unter diesen Änderungen seien erwähnt: die Ausschaltung von großen Kompressoren, die Vermeidung des Leitens von Gasen durch Flüssigkeiten und die veränderte Einrichtung für die Wärmeregulierung, wobei die Reaktionswärme in besonderen Wärmeüberträgern, nicht in der Kontaktkammer selbst, entfernt wird. Diese Systeme sind so wirksam, daß, wie es heißt, Umwandler, die jetzt schon neun Jahre lang in kontinuierlicher oder fast kontinuierlicher Arbeit stehen, noch nie geöffnet worden sind und ebensogut arbeiten wie je vorher. Auch im Gebiete der Absorption sind durch die vereinigte Erfindertätigkeit von Knietsch und Herrershoff Verbesserungen eingeführt worden, durch welche die Stärke der Säuren mittels kontinuierlicher Zirkulation von großen Säuremengen konstant erhalten wird, und wobei auch der früher an dieser Stelle erforderliche Überdruck fast bis auf Null herabgebracht worden ist.

Die New-Jersey Zinc Company ist Eigentümerin des Schröder-Grillo-schen Verfahrens für die Vereinigten Staaten. Außer ihrer eigenen Anwendung desselben auf Zinkerze hat sie einige Lizzenzen an andere Firmen in den Vereinigten Staaten abgegeben. Von den Eigentümern der Knietsch-schen Patente wurde der Einspruch erhoben, daß die eben erwähnten, ebenso wie alle anderen brauchbaren Kontaktverfahren, gewisse grundlegende Erfindungen des Knietsch-schen Verfahrens anwenden. Darüber wurden Prozesse angestellt, aber man kam zu einem Vergleiche, der den Herrershoff-Knietsch-schen Patenten in der zukünftigen Ausbildung des chemischen Feldes den Vorrang läßt.

Einige Lizenzträger in den Vereinigten Staaten verwenden das sog. Mannheimer System. Nach meinen Gewährsmännern steht dieses System entschieden hinter den oben erwähnten zurück; auch behaupten die Eigentümer der Knietsch-schen Patente, daß es ihre grundlegende Erfindun-

gen verletzte, und sie haben mehrere Prozesse in den Vereinigten Staaten zur Erzwingung dieser Ansprüche angestellt. [A. 58.]

Zürich, 10. März 1910.

Über den Trockenprozeß des Leinöls.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 9.2. 1910.)

Während A. Genthe¹⁾ obigen Prozeß als eine molekulare Autoxykatalyse und die Sikkative nur als Pseudokatalysatoren anspricht, hält ihn S. Fokins²⁾ für eine hemimolekulare Autoxykatalyse. Einige von mir angestellte Versuche sprechen gegen die Ansicht Fokins.

In einer Porzellanschale wurde Baumwollgarn mit ungefähr der dreifachen Menge Leinölsäure — die Gesamtfettsäuren wurden einige Tage in einen Keller gestellt und dann filtriert — getränkt und unter zeitweiligem Umwenden 4 bis 6 Tage an der Luft liegen gelassen. Das zerkleinerte Material wurde dann nacheinander mit kaltem Petroläther, Äther und Alkohol erschöpfend ausgezogen. Beim freiwilligen Verdunsten hinterließ der Petroläther eine hellgelbe, teilweise krystallisierte Masse (A), der Äther einen dicken, gelben Sirup (B) und der Alkohol eine gelbrote, amorphe, harzartige Masse (C). Dem Gewicht nach verhielten sich A : B : C ungefähr wie 2,5 : 3,5 : 1.

Alle drei Körper enthalten aktiven Sauerstoff. Läßt man die alkoholische Lösung mit einer frisch bereiteten alkoholischen Jodkaliumlösung einige Zeit stehen, verdünnt mit Wasser und setzt Stärkelösung zu, so entsteht jedesmal eine starke Blaufärbung. Rascher erfolgt die Reduktion in essigsaurer Lösung. Das von Engler und Wild³⁾ angegebene Verfahren zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist indessen nicht geeignet, weil auch das Reduktionsprodukt in Wasser unlöslich ist. Ich verfuhr in folgender Weise. 0,3—0,5 g Substanz werden in 20 ccm kalten Eisessigs gelöst und zu dieser Lösung 2 ccm 50%ige wässrige Jodkaliumlösung und 1 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 1) zugefügt. Gleichzeitig ist ein blinder Versuch ohne Peroxyd auszuführen. Nach genau einstündigem Stehen wird mit 50 ccm Wasser verdünnt, Stärkelösung zugegeben und mit Thiosulfatlösung auf Farblos titriert. Das gefundene Jod wird, nach Abzug des beim blinden Versuch freigewordenen, auf Sauerstoff umgerechnet

$$\frac{O}{J_2} = \frac{16}{253,8} = 0,063.$$

Im ungefähren Durchschnitt wurden folgende Gehalte an aktivem Sauerstoff gefunden:

A	0,4%
B	1,7%
C	0,9%

Die Autoxydation ist keine quantitative, alle drei Körper absorbieren noch Jod. Die Jodzahl

¹⁾ Diese Z. 19, 2087 (1906).

²⁾ Diese Z. 22, 1451 (1909).

³⁾ Berl. Berichte 30, 1678 (1897).

wurde nach Hübner bestimmt, der aktive Sauerstoff geniert hierbei insofern nicht, als die Substanz nur ganz kurze Zeit und nur mit wässriger Jodkaliumlösung in Berührung ist. Folgende Jodzahlen wurden gefunden:

A	113,1
B	64,2
C	42,5

Der Körper A enthält den unveränderten Anteil der Leinölsäure, darunter die durch die Vorbehandlung nicht entfernten gesättigten Fettsäuren und die gesamte Ölsäure⁴⁾, dagegen hat man es in B und C ohne Zweifel mit Oxydationsprodukten der Linolen- und Linolsäure zu tun. Nimmt man an, daß bei der Autoxydation dieser beiden Säuren, wie bei derjenigen des Dimethylfulvens⁵⁾ stets eine Doppelbindung intakt bleibt, so wären folgende Oxydationsprodukte der Leinölsäure zu erwarten:

Formel	Mol.-Gew.	Jodzahl	Aktiver O
Diperoxylinolensäure	$C_{18}H_{30}O_6$	342	74,2 9,4%
Peroxylinolsäure	$C_{18}H_{32}O_4$	312	81,3 5,1%

Daß die für B und C gefundenen Jodzahlen zu niedrig sind, läßt sich durch Polymerisation erklären, dagegen ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich, daß verschiedene Verbrennungszahlen, welche Mulder⁶⁾ für seine „Linoxydsäuren“ und der Verf.⁷⁾ für die aus oxydierten Leinölen abgeschiedenen, petrolätherunlöslichen „Oxysäuren“ angegeben haben, mit der Annahme im Einklang stehen, daß jene Säuren Gemisch von Diperoxylinolen- und Peroxylinolsäure sind.

	% C	% H	% O
Berechnet für $C_{18}H_{30}O_6$	62,4	8,7	28,9
Berechnet für $C_{18}H_{32}O_4$	69,2	10,3	20,5
Mulder	65,7	9,1	25,2
	66,9	8,8	24,3
	64,4	8,9	26,7
Fahrion:	67,4	9,1	23,5
	65,8	8,8	25,4
	64,2	8,9	26,9

Die weitere Untersuchung der Körper B und C ergab, daß sie in hohem Grade zur Wasserabspaltung geneigt sind, so daß sie schon auf dem Wasserbad ständig an Gewicht abnehmen. Dagegen läßt sich, wie bei den Oxyabietinsäuren⁸⁾ konstantes Gewicht erreichen, wenn man vor dem Trocknen die Carboxylgruppe fixiert. Folgende Zahlen wurden gefunden:

	B	C
Verbrauch an $1/1\text{-n. NaOH}$, ccm	5,53	2,28
Gewicht des Na-Salzes, g	1,962	0,905
Molekulargewicht	332,5	375,0

Wie man sieht, stimmt das Molekulargewicht von B wiederum für ein Gemisch von Diperoxylinolen- und Peroxylinolsäure. C dürfte schon Wasser verloren haben und überhaupt als ein Derivat des Körpers B aufzufassen sein, welch letztere schon bei längerem Lagern und noch rascher beim

⁴⁾ Vgl. Chem. Ztg. 17, 1453 (1893).

⁵⁾ Vgl. Engler und Frankenstein, Berl. Berichte 34, 2940 (1901).

⁶⁾ Die Chemie der austrocknenden Öle, S. 60, 65, 66.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 17, 1850 (1893).

⁸⁾ Diese Z. 20, 356 (1907).