

tion unter Hydratisierung annehmen zu müssen glauben. Allerdings könnte auch beim Eingießen des Produktes in Wasser der beobachtete, ein wenig höhere Wassergehalt als zuvor von neuem aufgenommen worden sein, wobei sich Guignetgrün als unter diesen Umständen unbeständig nicht zurückbilden wird. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Veränderung mit konz. Schwefelsäure jedenfalls nicht merklich vor sich, wie wir fanden. Aufschluß darüber, ob wirklich eine Isomerisation des Guignetgrüns mit warmer konz. Schwefelsäure eintritt, kann natürlich nur die Tensionsbestimmung des Wassers der mißfarbigen Substanz geben, die bei stattgehabter Umwandlung in das graugrüne isomere Hydrat charakteristisch niedrig, bei Absorption des aufgenommenen Wassers aber wesentlich höher sein muß als die des Guignetgrüns.

Wenn wir daher auch nicht die Konstitution des Guignetgrüns anzugeben vermögen, da, wie bei den allermeisten anorganischen Verbindungen, das Molekulargewicht uns fremd ist, so halten wir doch eine Hydratisomerie nach wie vor nicht nur für ausreichende, sondern auch für die beste Deutung von Unterschied und Umwandlungsfähigkeit der beiden verschiedenen Chromoxydhydrate.

Soweit daher die Mitteilungen von Eibner und Hue sich nicht mit den unserigen decken, müssen wir unsere Angaben aufrecht halten, die wir noch durch eine Berichtigung über das spez. Gew. der beiden Isomeren (= 2,9) ergänzen.

[A. 25.]

Die Herstellung der chemisch-reinen Mineralsäuren.

Von Dr.-Ing. E. SCHÜTZ.

(Eingeg. 17./2. 1911.)

Über die Fabrikation der chemisch reinen Mineralsäuren — Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure — sind in der Literatur nur geringe Angaben vorhanden. Es wird in den meisten Fabriken, die sich mit der Darstellung dieser Säuren befassen, ihre Art der Produktion gewissermaßen als ein Geheimnis gehütet, woraus sich erklärt, daß nur so wenig darüber zerstreut zu finden ist.

Über die Größe der Produktionen irgendwelche Angaben zu machen, ist leider nicht möglich, so viel aber dürfte wohl feststehen, daß die Produktionsmenge nicht unbedeutend sein muß, da die Fabriken, die solche Säuren herstellen, sie auch weiter in großen Massen sofort verarbeiten; besonders solche Werke, die sich mit der Darstellung von pharmazeutischen Artikeln befassen. Auch ist ferner der Verbrauch in der großen Zahl der Laboratorien nicht zu unterschätzen, wird doch in den meisten Fällen mehr von diesen Reagenzien gebraucht als für gewöhnlich erforderlich ist.

An die Reinheit jener drei Säuren werden von seiten der Verbraucher sehr hohe Anforderungen gestellt. Dr. K r a u c h ¹⁾ schreibt darüber kurz fol-

gendes, worauf im Betrieb bei der Herstellung jedenfalls zu achten ist. Reine Schwefelsäure muß selbstredend hell und farblos sein; 10 g sollen in der Platinschale keinen Rückstand hinterlassen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Abwesenheit von Salpetersäure, Selen, reduzierenden Substanzen, Blei und sonstigen Metallen, ferner von Arsen, den Halogenen; um dies zu konstatieren, wird eine Anzahl von Erkennungsmethoden von K r a u c h angegeben.

Bei der Salpetersäure kann es sich um folgende eventuelle Verunreinigungen handeln: Rückstand, Schwefelsäure, Chlor, Schwermetalle, Erden, Jod und Untersalpetersäure; für chemisch reine Salzsäure endlich käme in Betracht: Schwefelsäure, Rückstand, Arsen, schwere Metalle, Tonerde, Kalk, schweflige Säure, Bromwasserstoffsäure.

I. Darstellung von chemisch reiner Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84.

Ohne Zweifel wird heutzutage, wie es Lunge ²⁾ richtig betont, die chemisch reine Schwefelsäure in den allermeisten Fällen aus der Destillatsäure fabriziert, die bei der Herstellung der sog. 66er Säure in Platinkesseln resultiert. Zwar wird diese Säure in den Graden von 18—24° Bé. schon vielfach als solche verkauft, besonders zum Füllen von Akkumulatoren, aber ein großer Teil wird, als besonderer Fabrikationszweig, der weiteren Konzentration auf Säure von 1,84 spez. Gew. unterworfen. Wie man oben erfahren hat, muß diese Säure die Abwesenheit einer Anzahl von Verunreinigungen ergeben, die aus den ursprünglichen Rohprodukten, wie Schwefelkies, Zinkblende, Kupferkies, Gasmasse herkommen. Es ist selbstverständlich, daß, je reiner diese Materialien sind, um so leichter sich auch ein einwandfreies Produkt durch die Konzentration herstellen lassen.

Als besonders geeignetes Ausgangsmaterial benutzt man die Destillatsäure, die von der Abrostung reiner Zinkblende herrührt, da es große Mengen von Schwefelzink gibt, die beinahe frei von Arsen und Selen sind, welche letztere beiden nur mit großen Schwierigkeiten aus der Destillatsäure fernzuhalten sind. Die Stärke dieser Destillatsäure richtet sich für gewöhnlich nach dem Hauptprodukt, das nach der Konzentration aus dem Platinkesseln abläuft. Da die größte Menge der 66er Schwefelsäure nur 92—93% H₂SO₄ enthält, so fällt auch die Destillatsäure nur schwach aus, d. h. in einer Stärke von 18—20° Bé. Dies ist allerdings für die weitere Verarbeitung nur als ein Vorteil anzusehen, denn je dünner die Säure ist, um so größer ist die Reinheit des nachfolgenden Konzentrates, aber naturgemäß wachsen damit die Kosten des Fertigproduktes.

Die Konzentration bis zu 1,84 spez. Gew. vollzieht sich am besten in zwei Phasen, indem man zuerst eine Säure von 58—60° Bé. herstellt und diese dann weiter bis auf 66° Bé. bringt. Wenn die Destillatsäure den Kühler am Platinkessel verlassen hat, darf sie nur noch in Berührung mit Glas, Platin oder Porzellan kommen; auch ist dafür Sorge zu tragen, daß keine Unreinlichkeiten aus der um-

¹⁾ Die Prüfung der chemischen Reagenzien. 3. Aufl. 1896.

²⁾ Handbuch der Sodaindustrie. 3. Aufl., Bd. 1. Schwefelsäure. S. 709.

gebenden Atmosphäre in diese Säure hineingelangen können.

Für die erste Konzentration bis zu 58—60° Bé. verwendet man vorteilhaft einen kleinen Platinkessel in der Form, wie sie jetzt fast überall gemäß Angabe von Deplacé verwendet werden. Ebenso wie es bei der Konzentration gewöhnlicher Kammer-säure in Pfannen mit Unterfeuerung gelingt, Säure von 60° Bé. herzustellen, ohne daß merkliche Mengen von Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen zusammen fortgehen, ebenso kann man in gleicher Weise in einem solchen kleineren Platinkessel die Destillatsäure von ca. 20 bis 60° Bé. konzentrieren, ohne daß fühlbare Mengen von Schwefelsäure aus dem Helme dieses Kessels entweichen; man kann also dieses Wasser nach geeigneter Kondensation ohne weiteres fortlaufen lassen. Bringt man einen Rohr-ansatz an den Helm an und kühlt diesen durch Hineinlegen in eine Rinne, die beständig von gewöhnlichem Wasser durchflossen wird, so kann das durch die Konzentration der Säure entstandene Wasser alsbald in irgend einen Kanal abgeführt werden.

Der Platinkessel wird durch eine Feuerung erhitzt, die mit Steinkohlen beschickt wird, und die in ihrer Konstruktion diejenigen Vorsichtsmaßregeln enthalten muß, die bei Einmauerungen von Platinkesseln stets beobachtet werden müssen, damit keine Beschädigung am Boden des Kessels eintritt³⁾.

An diesen Platinkessel schließt sich unmittelbar der zweite Teil der Apparatur an, und zwar mit demselben in folgender Weise verbunden. An den Ausflußstutzen des Platinkessels wird ein Rohr aus Platin quer angeflanscht, das je an dem einen Ende einen Hahn aus Platin besitzt, durch welche die bis auf 60° Bé. vorkonzentrierte Säure zur weiteren Verarbeitung in den nunmehr folgenden Teil der ganzen Anlage unter Zuhilfenahme von Porzellanröhren gelangen kann; in diesem geschieht alsdann die Konzentration bis zu 66° Bé. Es muß diese in einem Materiale vor sich gehen, das von heißer stärkerer Schwefelsäure in keiner Weise angegriffen wird. Da hochprozentige Schwefelsäure sowohl Platin wie auch Gold in geringer Menge löst, können selbst diese Metalle dafür nicht in Frage kommen. Man braucht deshalb gutes Porzellan, das allerdings den Nachteil besitzt, daß die noch näher zu beschreibenden und in Anwendung stehenden Schalen leicht springen, wodurch der ganze Betrieb still gelegt werden muß, und die Reparaturkosten arg steigen. Heutzutage ist man übrigens in der angenehmen Lage, anstatt Schalen aus Porzellan solche von geschmolzenem Quarz in der erforderlichen Größe verwenden zu können, ein Material, an dem mit Bezug auf die Haltbarkeit selbst bei stark wechselnden Temperaturen geradezu erstaunliche Anforderungen gestellt werden können. Zwar dürfte vorläufig noch der Kostenpunkt derartiger Schalen eine gewichtige Rolle spielen; demgegenüber muß aber betont werden, daß der Schalenverbrauch selbst bei einem so guten Material, wie dem der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Berlin, ziemlich groß ist. Ein Springen dieser Schalen rührt für gewöhnlich von mangelhaftem Feuern

her; wird eine Schale alsdann defekt, so fließt ein Teil Säure in die Feuerung, und die Anlage muß zur Reparatur völlig stillgelegt werden, was einerseits einen Ausfall an Produktion ergibt und andererseits die Betriebskosten wesentlich steigert. —

Im Anschluß an den beschriebenen Auslauf aus dem Platinkessel werden für gewöhnlich zwei Reihen von Schalen aufgestellt, und zwar so, daß durch die Schnauze der einen die Flüssigkeit bequem in die nächstfolgende einfließen kann, aus welchem Grunde diese alsdann etwas tiefer gestellt wird. Die Form der Schalen ist rund, nur der Ausguß — die Schnauze — ist bedeutend länger als sonst und so gebogen, daß sie einige Zentimeter in die nächstfolgende Schale hineinragt. Die Größe der Schalen, d. h. ihr Inhalt und ihre Anzahl richten sich naturgemäß nach der Größe der ganzen Anlage und der Höhe der Produktion, welche letztere wieder davon abhängig ist, wieviel Destillatsäure in 24 Stunden zur Verfügung steht. Wichtig ist bei diesem Teile der Anlage ebenfalls die Beschaffenheit der Feuerung. Die Schalen stehen in kreisrunden Formen, hergestellt aus feuerfestem Material, und zwar so, daß ein Teil ihres Bodens der Erwärmung ausgesetzt wird, während der obere Teil von der Rundung der gemauerten Form selbst gehalten wird. Bei Porzellanschalen empfiehlt es sich, den Boden nicht direkt der Wärme des Feuers auszusetzen, sondern ihn zu schützen, z. B. dadurch, daß man erst ein starkes Drahtgeflecht in die kreisrunde Öffnung legt, hierauf ein Stück Asbest und auf dieses erst die betreffende Schale aufsetzt. Es muß bei dieser Feuerung mit sehr gutem Zuge gearbeitet werden, damit nicht etwa Kohlenstoffpartikelchen durch feine Öffnungen in den Inhalt der Schalen gelangen, die sofort die darin befindliche Säure schwarz färben würden. Übrigens sei an dieser Stelle bemerkt, daß bei Inbetriebnahme einer solchen ganzen Anlage stets die zuerst gewonnene Säure dunkel gefärbt ist, da sich eine geringe Menge organischer Substanz stets in dem Innern der Schalen noch vorfindet, die die zu Anfang gewonnene Säure unbrauchbar macht. Nach Verlauf einer kurzen Periode wird die herausfließende Säure alsdann allmählich wasserhell.

Während der Platinkessel mit Kohle beheizt werden kann, tut man gut, die Schalenbatterie mit Koks zu erhitzen, wodurch eine sehr gleichmäßige Wärme erzielt werden kann. Die Ausgüsse der beiden am tiefsten stehenden Schalen ragen aus der Vorderwand des Gemäuers hervor und sind durch Abdeckung gegen Staub usw. sorgfältig geschützt. Die aus denselben ablaufende warme Säure fließt zuerst durch ein Platinrohr, das in eine größere Rinne gelagert ist, durch welche nach dem Gegenstromprinzip Kühlwasser fließt. Von diesem Platinrohr fließt die 66er Säure zuerst durch das kommunizierende Rohr eines Glaszylinders, das oben trichterförmig erweitert ist, steigt alsdann in dem Zylindergefäß empor und fließt durch ein oberhalb angebrachtes seitliches Glasröhrchen direkt in den Gasballon, in dem sie versandt wird, ab. In dem Zylinder schwimmt beständig ein Aräothermometer. An diesem kann bequem jederzeit die geforderte Konzentration kontrolliert werden; ist die Säure zu stark, so läßt man in den Platinkessel etwas mehr

³⁾ Näheres in Lunge, Sodaindustrie. Bd. 1. Schwefelsäure. S. 768ff.

Destillatssäure einlaufen; ist sie zu schwach, so vermindert man natürlich den Einlauf um ein wenig.

Was nun die Kosten dieser doppelten Konzentration anbelangt, so setzen sich dieselben zusammen aus dem Gesteuerungswerte der dünnen Destillatssäure, den Kohlen und dem Koks wie den Löhnen, abgesehen von den Amortisationskosten und den Generalunkosten. Der Preis für die Destillatssäure dürfte von den einzelnen Fabriken sehr schwankend angesetzt werden; für 100 kg chemisch reine Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. gebrauchte man an Kohlen ca. 100 kg, an Koks ca. 148—152 kg; die Löhne betragen pro 100 kg Säure ca. 1,70 M wobei allerdings zu beachten ist, daß die betreffenden Arbeiter in der Tag- und Nachtschicht auch noch zwei Platinkonzentrationen für gewöhnliche 66er Säure mit zu versehen hatten, wofür sie ebenfalls noch besonders bezahlt wurden. —

II. Die Darstellung chemisch reiner Salzsäure.

Während bei der chemisch reinen Schwefelsäure das Ausgangsmaterial selbst in reiner Form vorliegt, muß bei der Fabrikation der chemisch reinen Salzsäure auf spezielle Rohmaterialien gesehen werden. Als solche kommen bei der zunächst zu beschreibenden Methode in Betracht: Reines Chlornatrium und gereinigte Schwefelsäure. Als Salz dient das sog. „Weißsalz“ der Salinen, ein Produkt, das dem Speisesalz so gut wie gleich kommt; von besonderer Wichtigkeit ist, daß nur minimale Mengen von Eisen in diesem Salze vorhanden sind, da die beim Zersetzungsprozeß entstehenden Eisen-Chlorverbindungen nur schwer zu kondensieren sind, in die Säure aber natürlich nicht gelangen dürfen. Unangenehm störend können auch Jod und Ammoniak wirken, falls diese in dem anzuwendenden Salze vorhanden sein sollten; es ist also ganz speziell auf diese Verunreinigungen zu prüfen.

Die Schwefelsäure, die man zur Zersetzung des Chlornatriums gebraucht, muß vor der Anwendung einem Reinigungsprozeß unterworfen werden. Als Verunreinigungen kommen zur Geltung geringe Mengen von Salpetersäureverbindungen und ganz besonders ein Gehalt an Arsen. Man gebraucht die Schwefelsäure in einer Stärke, wie sie als Kammer-säure produziert wird, am besten solche, die noch etwas SO_2 enthält, da solche Säure frei von Stickstoffsäuren ist. Zur Entfernung des Arsens muß diese Säure, die gewöhnlich 50—53° Bé. stark ist, bis auf 30° Bé. mittels Wasser verdünnt werden. Das Arsen wird in dieser Konzentration alsdann durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die Apparatur dazu ist in L u n g e s Handbuch der Schwefelsäurefabrikation Seite 695 und folgende ausführlich beschrieben. Nach der Ausfällung des Arsens und Filtration wird diese Säure in Bleipfannen mit Unterfeuerung bis auf 60° Bé. konzentriert.

Der Prozeß der Herstellung chemisch reiner Salzsäure ist nun genau derselbe wie er für gewöhnliche Salzsäure angewandt wird, d. h., Schwefelsäure zersetzt Chlornatrium unter Bildung von Chlorwasserstoff, der in wässriger Lösung alsdann gewonnen wird, während als Rückstand in diesem Falle nur saures Sulfat gewonnen wird, damit keine größeren Mengen von schwer kondensierbarem Schwefeltrioxyd entstehen, das die Salzsäure ver-

unreinigen würde. Die Zersetzungsgefäße bestehen aus verbleiten Eisenpfannen, für gewöhnlich von rechteckigem Querschnitte, oben geschlossen durch eine schwache Wölbung. Unter jedem Zersetzungsgefäß befindet sich eine kleine Feuerung, die den ganzen Verlauf des Prozesses unterstützt. In der Mitte des ebenfalls verbleiten Gewölbes befindet sich eine Öffnung zum Abzug des Chlorwasserstoffs, und zwar wird dieser zunächst durch ein Tonrohr abgeführt, um alsdann durch ein zylindrisches Glasgefäß geführt zu werden. Letzteres ist mit Glas-perlen oder auch Glasscherben gefüllt, um hier dem Gase eine recht große Oberfläche zu bieten; in diesem Glasgefäße müssen sich die noch entstandenen geringen Mengen von Chloriden wie auch etwa mitgeführte Schwefelsäure abscheiden. Vorteilhaft ist es, dies Glasgefäß noch mit Wasserkühlung zu versehen. Von hier aus tritt das Salzsäuregas durch ein T-Rohr in zwei Reihen von Glasballons, die je in einer Reihe untereinander verbunden sind und als Absorptionsgefäße dienen. Zu diesem Zwecke ist jeder Glasballon mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch welche rechtwinklig gebogene Glasröhren gesteckt werden, von denen der eine Schenkel bis auf den Boden reicht, während der andere so kurz ist, daß er die Flüssigkeit in dem einzelnen Ballon nicht berührt und zur Ableitung des Restgases in einen weiteren Glasballon dient. Die Glasballons werden ca. bis zu Dreiviertel mit dest. Wasser gefüllt, in dem sich das Salzsäuregas niederschlägt. Da die Absorption unter Wärmeentwicklung vor sich geht, muß das Material des Glasballons gleichmäßig und gut sein, und die Aufstellung so erfolgen, daß durch Luftkühlung diese Wärme so gut als angängig abgeführt werden kann. Man arbeitet nun so, daß am Ende der letzten Glasballons die nicht absorbierbaren Gasreste durch eine kleine Saugpumpe abgesaugt werden, wodurch überhaupt ein Zug durch das ganze System erzielt wird. Je mehr die Absorption in den Ballons aus weißem Glase vor sich geht, um so mehr nimmt die entstehende Reaktionswärme in den ersten Ballons ab und teilt sich den weiteren mit. Von Zeit zu Zeit wird alsdann eine Probe gezogen; die Sättigung ist als beendet anzusehen, wenn einzelne Ballons 24° Bé. zeigen. Die fertige Säure wird sofort in mit eingeschliffenen Stopfen versehene Flaschen abgefüllt, in denen auch der Versand erfolgt. Die noch nicht fertige Säure wird in die ersten Glasballons übergehebert, die geleerten mit dest. Wasser neu beschickt und durch Ansetzen der Pumpe die Absorption von neuem eingeleitet, bis das Zersetzungsgefäß kein Salzsäuregas mehr abgibt; das in demselben enthaltene flüssige Bisulfat wird in Formen abgelassen und nach der Erstarrung zur Weiterverarbeitung an die eigentliche Sulfatfabrikation abgegeben.

Diese soeben beschriebene Methode ist zwar etwas umständlich und nicht ganz billig, ergibt aber bei sorgfältiger Betriebsführung ein gutes, einwand-freies Produkt. Durchschnittlich gebrauchte man auf einer Fabrik für 100 kg chemisch reine Salzsäure von 23—24° Bé. an Salz 153 kg, an Schwefelsäure 60° Bé. 72 kg, an Kohlen 47 kg, oder man erhielt andererseits für 100 kg Schwefelsäure von 60° Bé. 138 kg chemisch reine Salzsäure von 23—24° Bé. und von 100 kg Salz 60 kg HCl chemisch rein,

während 100 kg Salzsäure chemisch rein 0,80 M an Löhnen erforderten.

Es soll nun noch eine zweite Methode hier angegeben werden, bei der es dem Vf. gelang, eine chemisch reine Salzsäure auf weit billigerem Wege herzustellen. Als Ausgangsmaterial diente das unreine Salzsäuregas, wie es bei der Fabrikation des gewöhnlichen Sulfates entsteht, und zwar wurde das Pfannengas dazu benutzt, da es in stärkerer Konzentration an Chlorwasserstoff zu erhalten ist.

Aus solchem unreinen Gas müssen zur Herstellung reiner Säure folgende Unreinheiten entfernt werden: die Schwefelsäure bzw. das Anhydrid, das Eisenchlorid und Eisenchlorür wie das Arsenchlorür. Etwa vorhandenes freies Chlor ist schon im Sulfatofen selbst durch Zugabe von ein wenig Holzkohlenpulver zu entfernen. Die oben erwähnten Beimengungen in dem Salzsäurestrom lassen sich nun je nach ihrer mehr oder weniger schwierigen Kondensierbarkeit in folgender Weise beseitigen. Die Schwefelsäure und auch die geringe Menge von auftretendem Anhydrid mittels eines Tonturmes, gefüllt mit z. B. L u n g e - R o h r m a n n schen Platten oder sonst mit dem heutzutage in so großer Menge vorhandenen anderen Füllkörpern. Der Turm kann ständig mit Schwefelsäure von 92—93% H_2SO_4 berieselt werden, die immer von neuem benutzt wird. In einem zweiten sich an diesen anschließenden Turm wird einerseits der noch nicht völlig absorbierte Rest der Schwefelsäure gebunden und werden die Eisenverbindungen abgeschieden. Zu diesem Zwecke ist der Turm mit recht porösem Koks von Walnußgröße sorgfältigst vollgepackt. In einem dritten Turme endlich, der natürlich in geeigneter Weise mit dem zweiten Turme verbunden ist, erfolgt sodann die Abscheidung des Arsenchlorürs, das allerdings wegen seiner so großen Flüchtigkeit die größte Schwierigkeit bereitet. Aus diesem Grunde mußte auch seine Füllung mit einem Materiale erfolgen, welches sehr große Kondensationsfähigkeit besitzt. Sie wurde in Form von nicht zu klein gekörnter bester Holzkohle gefunden. Diese besitzt infolge ihrer großen Porosität eine außerordentlich große Oberfläche und damit eine ausgezeichnete Fähigkeit, gasförmige Produkte in fester oder flüssiger Form zurückzuhalten.

Es ist nun erforderlich, daß der Salzsäurestrom vor Eintritt in jeden Turm gut gekühlt wird, wovon eine intensive Reinigung desselben wesentlich abhängt; bei dem letzten Turm wird das Niederschlagen des Arsens noch besonders dadurch gesteigert, wenn er in seiner Form so ausgebildet wird, daß das durchströmende Gas gezwungen ist, seine Geschwindigkeit des öfteren zu wechseln. Auch ist zur Erzielung eines reinen Salzsäurestromes eine genau regulierte Geschwindigkeit in dem gesamten Systeme von einschneidender Bedeutung. Die Absorption eines so gereinigten Gases geschieht alsdann in ähnlicher Weise, wie vorhin beschrieben; der Zug wird in dem ganzen System durch einen am Ende desselben aufgestellten Ventilator oder einer Vakuumpumpe erzeugt. Bei dieser Methode kann nur ein bestimmter aliquoter Teil des Salzsäuregasquantums eines Sulfatofens benutzt werden, dessen Menge sich nach der Größe — Höhe und Durchmesser — der betreffenden Türme richtet. Je nach der Menge der herzustellenden reinen Salz-

säure müßten ev. mehrere solcher Turmsysteme nebeneinander aufgestellt werden. Es möge nur noch zum Schluß bemerkt werden, daß eine solche Reinigung von Gasen, je nach der Natur derselben in etwas veränderter Form, sich auch für eine Reihe von anderen Gasen verwenden läßt. —

Für chemisch reine Salzsäure müssen endlich noch zwei patentierte Verfahren Erwähnung finden. Das D. R. P. 109 488/1900 der „Harkortschen Bergwerke und Chemischen Fabriken zu Schwelm und Harkorten“ stellt reine Salzsäure dadurch her, daß das Salzsäuregas mit einer Lösung von Zinnchlorür in Berührung gebracht wird, wodurch allerdings zunächst nur das Arsen entfernt wird. Das Gas wird demgemäß durch eine derartige Lösung hindurchgeleitet, oder man leitet das Salzsäuregas in Waschtürme, die mit Zinnchlorürlösung berieselt werden. Das Arsen fällt alsdann als bräunlicher Niederschlag aus als eine Zinnarsenverbindung, aus der allerdings das teure Zinn wiederzugewinnen wäre. Auch ist hierdurch nur diese eine Unreinlichkeit aus dem Salzsäurestrom entfernt, und müßten für die anderen noch vorhandenen verunreinigenden Bestandteile weitere Vorkehrungen der beschriebenen Art getroffen werden. —

Das D. R. P. 121 886 der Chemischen Fabrik De Haën benutzt zur Darstellung reiner Säure allerdings schon eine solche Salzsäure, die auf irgendwelche Art vom Arsen vorher befreit worden ist, und bringt diese auf reine dest. Säure dadurch, daß sie in siedende Schwefelsäure von einer solchen Verdünnung geleitet wird, daß ihr Siedepunkt nur etwa 10° über dem der Salzsäure liegt. Als dann destilliert in ununterbrochener Weise reine Salzsäure von einer Stärke wie die in die Schwefelsäure einfließende. Ob allerdings in dieser Säure sich nicht doch geringe Mengen von Eisenverbindungen wie Schwefelsäure selbst, finden werden, entzieht sich der Kenntnis des Vf. Prinzipiell ist dies Verfahren dem sehr ähnlich, das H a s e n c l e v e r anwendet, um einen gleichmäßigen Strom von Salzsäuregas für den Deaconprozeß zu erzielen. Beim Hasencleververfahren fanden sich aber in dem Strome, abgesehen von Arsen, auch Eisen in seinen Chlorverbindungen und geringe Mengen Schwefelsäure vor, welche Verunreinigungen sich nach einiger Zeit in der Wirksamkeit der mit Kupferchlorid getränkten Tonkugeln im Deaconersetzer bemerkbar machten. —

III. Darstellung chemisch reiner Salpetersäure.

Von den drei Mineralsäuren ist die Fabrikation chemisch reiner Salpetersäure am einfachsten. Steht zur Darstellung der Salpetersäure allgemein ein Natronsalpeter von minimal 96% NaNO_3 und maximal 1% NaCl , wie auch z. B. eine Schwefelsäure aus reiner Zinkblende zur Verfügung, so ist man zwar schon imstande, selbst bei der gewöhnlichen Herstellung im Großen in eisernen Zylindern — abgesehen von einer Nachbehandlung des erhaltenen Produktes — eine chemisch reine Säure herzustellen, wenn man gewissermaßen in der Mitte der Zeit beim Destillationsprozeß einer Charge diesen Teil der Säure für sich besonders auffängt. Man erhält in solchem Falle zwar eine Säure, die nur noch eine geringe Menge von Chlor und Untersal-

petersäure enthält, die aber, was besonders wichtig ist, frei von Jod ist, welch letzteres Element sonst schwer aus der Säure entfernt werden kann. Es ist nun allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, stets die richtigen Zeitpunkte innezuhalten, um ein Produkt von der gewünschten Reinheit zu erhalten, besonders, was den Gehalt an Jod anbelangt. Es wird daher auch in den meisten Fällen der folgende Weg vorgezogen, um chemisch reine Salpetersäure zu erhalten. Man unterwirft den oben erwähnten Teil der aus Zylindern erzeugten Säure einer nochmaligen Destillation. Ein solches Destillat entspricht dann nach einer einfachen Nachbehandlung allen gewünschten Anforderungen. Diese zweite Destillation geschieht in einem kleinen Platinkessel, der die Form der schon erwähnten Deplacékessels besitzt. An dem einen Ende desselben befindet sich ein trichterförmiger Einlauf, durch den die zu destillierende Säure in das Innere des Kessels selbst gelangt. Unterhalb des Kessels befindet sich eine Feuerung, durch deren Wärme ein Teil der im Innern durchfließenden Säure dampfförmig wird. Diese tritt durch einen Dom in der Mitte des Kessels aus; in diesem Dome, ebenfalls aus Platin, liegt ein Platinsieb und hierauf Glasperlen oder Glasherben, um ein Überspritzen des Kesselinhaltes zu verhindern; die dampfförmige Salpetersäure tritt dann durch ein weiteres Platinrohr, das an dem Dome mittels eingeschlifffnem Flansch befestigt ist und durch eine Gegenstromkühlung abgekühlt wird, ein und schlägt sich tropfbar flüssig in demselben nieder. Am Ende dieses Platinrohres fließt alsdann die Säure durch ein kleines, senkrecht daran angelötetes Röhrchen und angesetzt daran Glasrohr sofort in die Flasche, in der die Säure zum Versand gelangt. Der Rest der nicht destillierten Säure fließt unmittelbar aus dem Platinkessel selbst ab und enthält noch die Verunreinigungen, die in dem Ausgangsmaterial vorhanden sein sollten. Auch diese Säure wird in einem Platinrohr, wie vorhin beschrieben, gekühlt und muß zu anderer Verwendung weiter gegeben werden.

Wird durch die dest. Säure nun noch filtrierte reine Luft geblasen, so entweichen hierdurch die letzten Spuren von Chlor und Untersalpetersäure. Man leitet nun den ganzen Destillationsprozeß so, daß eine Destillatsäure von 41–42° Bé. resultiert, in welcher Form sie in den Handel geht. Die aus dem Kessel auslaufende Säure hat für gewöhnlich eine Stärke von ca. 43° Bé. Was die Kosten an Kohle und Löhnen anbetrifft, so betrugen dieselben im Durchschnitt für 100 kg chemisch reine Säure von 41° Bé. an Kohle 18 kg und an Löhnen 0,28 Pf, wenn auch diese Arbeit zugleich mit anderen in der Salpetersäurefabrikation versehen wurde. — Ein größerer Teil dieser chemisch reinen Säuren gelangt aus dem Auslande nach Deutschland, aber in letzter Zeit hat sich auch die heimische chemische Industrie in diesen Artikeln so entwickelt, daß sie völlig in der Lage ist, allen geforderten Ansprüchen an Reinheit und Qualität, wie Quantität genügen zu können. —

[A. 37.]

Mechanische Entleerung von Aufschließkammern für Superphosphat.

Von F. W. BAKEMA, Fabrikdirektor a. D.
Amsterdam-Hilversum.

(Eingeg. d. 6/2. 1911.)

In dieser Z. 23, 2126 (1910) hat Herr Beskow einen Artikel: „Entgegnung auf den Artikel des Herrn F. W. Bakema: Über mechanische Entleerung von Aufschließkammern für Superphosphat“, veröffentlicht. Er sucht darin u. a. zu beweisen, daß der von mir in dieser Z. 23, 1398 (1910) beschriebene Kammerentleerungsapparat „System Svenska“, insofern bedenklich wäre, daß er vielleicht einen schädlichen Einfluß, resp. ein Zurückgehen des Superphosphats, ausüben könnte.

Auch erwähnt Herr Beskow den Streit zwischen Svenska und ihm wegen der sog. Verletzung von seinen Patenten.

Ich möchte zuerst bemerken, daß inzwischen sämtliche Beschwerden über die Bewilligung der Patente „Svenska“ endgültig zurückgewiesen wurden, wie dies bereits durch die Fachblätter bekannt gegeben ist. Das Svenskaverfahren ist nunmehr im Deutschen Reiche patentiert, und auch die von Herrn Beskow erwähnte „Abhängigkeit vom Österreichischen Patente Nr. 34 912“ existiert nicht mehr, weil das K. K. Österr. Patentamt das Patent Svenska neulich ohne irgendwelche Beschränkung bewilligt hat.

Bemerkenswert ist, daß das Beskowverfahren eben in Deutschland nicht patentiert wurde.

Beide Entscheidungen (die deutsche, sowie die österreichische) sprechen durchaus zugunsten von „Svenska“, und weil ich glaube, daß jeder Fachmann Interesse hat, die „Gründe“ zu kennen, welche den beiden Patentämtern Veranlassung gaben, die Patente Svenska zu bewilligen, erlaube ich mir, einen Teil davon hier bekannt zu geben.

Das Kaiserliche Patentamt in Berlin schreibt wie folgt:

„Gründe: Die Behauptung der Einsprechenden und Beschwerdeführerin trifft zu, daß bereits Verfahren bekannt sind, nach welchen das Superphosphat als Block, zu dem es in der Reaktionskammer erstarrt ist, von der Stelle seiner Bildung bewegt und dann zerkleinert wird. Bei dem einen dieser bekannten Verfahren (Patentschrift 193 916) wird das Superphosphat mit dem Reaktionsgefäß, von dem nur die beiden Deckel an den Enden entfernt und die den Bodenschlitz verschließende Platte abgenommen ist, der Zerkleinerungsvorrichtung entgegengeführt. Diese Art des Transportes des Superphosphatblocks ist eine indirekte, weil die auf Rädern stehende Trommel, in der er sich befindet, bewegt wird, und nicht er selbst ohne Anwendung eines Bewegungsübertragungsmittels. Daß ein solches nach Patentschrift 193 916 angewendet wird, geht unzweifelhaft aus ihr hervor. Der etwaige Zweifel, der daran wegen der Angabe der Bewegung des Blockes ohne Hinzufügung des Reaktionsgefäßes in einigen Stellen der Beschreibung entstehen könnte, wird sofort durch den Anspruch 2 der Patentschrift beseitigt, sowie durch die Beschreibung,