

auch vor Beginn des Kongresses gedruckt werden, doch kann nicht garantiert werden, daß sie der zuständigen Abteilung zugeordnet werden; sie mögen vielmehr in einem Anhang erscheinen.

5. Das amerikanische Komitee wird die Mitteilungen oder Referate weder revidieren, noch redigieren. Von den zwecks Veröffentlichung eingehenden Manuskripten werden entweder die Originale veröffentlicht oder die mitgesandten Autorreferate, oder nur ihr Titel, unter Beifügung des Namens und der Postadresse des Vf., oder überhaupt nicht, je nach der Entscheidung des „Komitees für Vorträge und Veröffentlichungen“.

6. Die Vff. erhalten keine Fahnenabzüge von den eingereichten Vorträgen oder Referaten; alles, was von dem amerikanischen Komitee gedruckt wird, wird in genauer Übereinstimmung mit dem für die Veröffentlichung ausgewählten Manuskript des Vf. gedruckt werden.

7. Die Diskussionen werden in der offiziellen Sprache, in welcher sie gehalten werden, protokolliert werden, und den Teilnehmern daran wird Gelegenheit geboten werden, den schriftlichen Bericht darüber zu redigieren; das amerikanische Komitee wird den derartig redigierten schriftlichen Diskussionsbericht abdrucken, ohne daß Fahnenabzüge den Teilnehmern zugesandt werden.

8. Zuvor veröffentlichte Arbeiten sollen ohne vorherige Einwilligung des Abteilungsexekutivkomitees, des „Komitees für Aufsätze und Veröffentlichungen“ und des Exekutivkomitees des Kongresses weder verlesen, noch in dem „Bericht“ des Kongresses abgedruckt werden.

Bemerkung: Das amerikanische Komitee wird mit dem Abdruck der Arbeiten in der ersten Hälfte des Juli 1912 beginnen, wobei es den Umfang der Auflage nach den bis zum 1./7. 1912 eingezahlten Mitgliederbeiträgen bestimmen wird. Um sich ein Exemplar des „Berichtes“ zu sichern, ist deshalb der Betrag vor diesem Tage einzuzahlen. Bei späterer Einzahlung kann der „Bericht“ nur geliefert werden, soweit die extra gedruckten Exemplare reichen.

Bestimmungen des „Komitees für Abteilungsverhandlungen“:

1. Der Vortrag des Inhaltes einer Arbeit in einer Abteilung oder Unterabteilung soll nicht länger als 10 Minuten dauern; erfordert der Vortrag des Originals längere Zeit, so ist er entsprechend zusammenzufassen.

2. Alle Teilnehmer an Diskussionen müssen vom Rednertisch, nicht vom Zuhörerraum aus sprechen; wo tunlich, sind Diskussionen dem Abteilungssekretär schriftlich und im voraus einzuhandeln.

3. Bei Diskussionen erhält jeder Teilnehmer 5 Minuten Zeit, falls nicht die Anwesenden mit einer Verlängerung der Zeit einverstanden sind.

4. Geschäftsordnung:

a) Die Verlesung des Protokolls der vorhergehenden Sitzung soll sich auf unerledigte Beschlüsse und Anträge beschränken.

b) Hierauf ist in die Tagesordnung einzutreten.

c) Die Sitzungen der Abteilungen und Unter-

abteilungen dauern von 10—12 Uhr vormittags und von 2—4 Uhr nachmittags; an Nachmittagen, an welchen öffentliche oder allgemeine Vorträge stattfinden, von 1—3 Uhr.

d) Mitteilungen, welche in der Sitzung, für welche sie angesetzt sind, nicht zum Vortrag gekommen sind, sind in derjenigen späteren Sitzung aufzunehmen, in welcher die Tagesordnung vor Sitzungsschluß erledigt wird; Ausnahmen hiervon sind unstatthaft.

e) 15 Minuten vor Sitzungsschluß soll mit einem neuen Vortrage nur auf einstimmigen Beschluß der Anwesenden begonnen werden.

Die vorstehenden Bestimmungen werden in dem Rundschreiben als „tentative“ (versuchsweise) bezeichnet, mit dem Zusatz, daß Ausstellungen daran, welche von Verbesserungsvorschlägen begleitet sind, von dem Sekretär des Kongresses gern entgegengenommen werden.

Ein neuer Vorschlag des Hauptvorstandes betrifft die Einrichtung eines „Special Interests Registration Bureau“ (neben dem allgemeinen Registrierungsbureau), bei welchem Mitglieder, welche an einer der „speziellen Gruppen der chemischen Industrie“ interessiert sind, sich einschreiben lassen sollen. Diese Listen sollen dann entweder in Form eines täglich zur Verteilung kommenden Flugblattes oder am „schwarzen Brett“ allen Teilnehmern zugänglich gemacht werden, um auf diese Weise die speziellen Fachkollegen ohne Zeitverlust zu persönlichem Meinungsaustausch zusammenzuführen.

Die chemischen und verwandten Gesellschaften sowohl wie die Einzelchemiker in allen Ländern werden dringend ersucht, dem Sekretär des Kongresses ihre Ansichten darüber mitzuteilen:

1. ob ein derartiges „Special Interests Registration Bureau“ erwünscht ist; und

2. falls eine spezielle Registrierung eingerichtet wird, welche Überschriften die einzelnen Listen tragen sollen, um eine genaue Spezialisierung der verschiedenen chemischen Interessen darzubieten.

[A. 56.]

Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1910.

Von Dr. H. VON KÉLER, Leverkusen.

Das verflossene Jahr brachte der anorganischen Großindustrie manche Neuerung und manchen Fortschritt:

Industrie des Schwefels.

Die Bestrebungen, den Schwefelkies ganz oder wenigstens teilweise durch Schwefel zu ersetzen, scheinen in Europa noch immer von keinem Erfolg gekrönt zu sein. Es ist eben der Preis des Schwefels, trotz des Anwachsens seiner Lagerbestände in Sizilien, noch nicht so weit gesunken, daß er erfolgreich mit dem Pyrit konkurrieren könnte. Der notwendige Neubau oder zum mindesten Umbau

der Röstöfen mag auch viele von seiner Benutzung abschrecken. Wenigstens ist es nicht bekannt geworden, daß deutsche Schwefelsäurefabriken sizilianischen oder Louisianischwefel abrösten. So sind auch die von Prof. Oddo¹⁾ für die Schwefelröstung ausgearbeiteten Ofentypen bisher nicht bei uns zur Ausführung gekommen.

Eine neue Extraktionsmethode des Schwefels aus Mineralien oder Gesteinen beschreibt A. de Gregorio Rocasolano²⁾. Das Verfahren unterscheidet sich von den bisher bekannten vor allem dadurch, daß man durch eine Operation die beiden Handelsmarken, den rohen und den Raffinatschwefel, aus den Gesteinen gewinnen

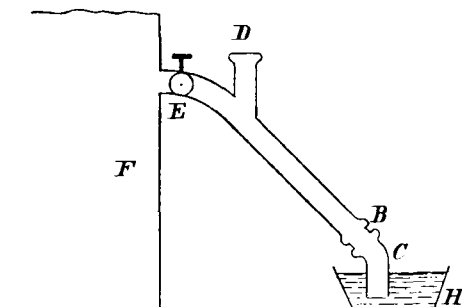


Fig. 1.

kann. Durch die Öffnung D wird das schwefelhaltige Material in ein geneigtes Rohr, das unten durch einen eisernen Rost abgeschlossen ist, eingeführt. Das Rohr wird erhitzt, der Schwefel schmilzt, fließt durch den Rost in eine mit Wasser gefüllte Vorlage H und beginnt bei weiterer Temperatursteigerung teilweise aus der Vorlage zu sublimieren. Durch eine Klappe E, die in der Zuleitung zur Sublimationskammer F angebracht ist, wird der Gang des Prozesses geregelt.

P. E. Williams³⁾ gewinnt Schwefel aus gebrauchter Gasreinigungsmasse durch Behandlung derselben mit konz. Ammoniak. Es resultiert eine Ammoniumpolysulfidlösung, die zwecks Schwefelabscheidung erhitzt wird. Das entweichende Ammoniak wird absorbiert und wieder verwandt. —

Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren.

Besondere Neuerungen an Kiesöfen sind nicht bekannt geworden. Zur Abröstung des Feinkieses werden von größeren Werken jetzt wohl ausschließlich mechanische Öfen benutzt, deren größte Typen bis 25 t Erz in 24 Stunden chargieren sollen.

Zu erwähnen wäre ein von H. Daniel und H. Römer konstruierter Ofen (D. R. P. 208 354; diese Z. 22, 883 [1909]). Hier sind die Etagen durch rotierende Trommeln ersetzt. Diese sind parallel übereinander angeordnet und stehen untereinander in Verbindung. Das abzuröstende Erz

wird selbsttätig von oben durch die einzelnen Trommeln bewegt.

Im allgemeinen war die Kammerchwefelsäurefabrikation auch im vergangenen Jahre eifrig bemüht, eine möglichst intensive Produktion pro Kubikmeter Reaktionsraum zu erzielen und einen völligen Ersatz der Kammern durch andere, kleinere Apparate anzustreben.

Dr. Th. Meyer⁴⁾, Offenbach, hat seine Tangentialkammern verbessert. Bisher wurden die Gase an einer Stelle des Bodens abgeführt. Es entstand dadurch ein ringförmiger Raum stagnierender Gase vom ungefähren Querschnitt eines rechtwinkligen Dreiecks. Zur Behebung dieses Übelstandes werden die stagnierenden Gase durch ein besonderes Abzugsrohr aus der Kammer entfernt und besonders tangential wieder eingeführt.

Mehrere Neuerungen hat Hugo Petersen⁵⁾, Wilmersdorf, vorgeschlagen. Er will die Glover- und Gay-Lussacapparatur in zwei voneinander getrennte Teile zerlegen. Die eine Abteilung soll mit einer normalen Nitrose resp. Gloversäure, die andere mit schwächerer Säure berieselt werden. Die schwächere Säure vermag Stickoxyde aufzunehmen und sie schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur wieder abzugeben. Man hat bekanntlich versucht, durch Vergrößerung der im Kreislauf befindlichen Stickoxydmengen die Produktion zu erhöhen, hat also dementsprechend möglichst große Gay-Lussac- und Glovertürme gebaut. Diese Vergrößerung findet darin eine Grenze, daß ein gegebenes Quantum Röstgase nur eine bestimmte Menge Nitrose denitrieren kann. Durch die von Petersen angewandte Teilung des Systems wird dieser Übelstand vermieden, indem der eine Teil des Systems in normaler Weise mit starken Säuren arbeitet, während der andere Teil als Berieselung eine schwächere Säure erhält, die nur in ihm zirkuliert und so stark ist, daß sie Stickoxyde noch leicht absorbiert und sie ohne Anwendung besonders hoher Temperatur oder Verdünnung wieder abgibt. Es ist daher möglich, die Menge der umlaufenden Stickoxyde bedeutend zu vermehren, sie technisch vollständig zu absorbieren, ohne daß dabei das Hauptsystem eine schwächere und unvollständig denitrierte Gloversäure liefert.

Nach einem Zusatzpatent⁶⁾ kann man die Berieselungssäuren der beiden verschiedenen Systemteile auch getrennt halten, ohne gezwungen zu sein, die beiden verschiedenen starken nitrosen Säuren auf zwei Glover auflaufen zu lassen. Die dünne Nitrose des einen Systems kann an Stelle der Kammer- säure (sie hat ungefähr dieselbe Grädigkeit) auf den Glover laufen und zur Verdünnung der hier zu denitrierenden Nitrose des starken Systems dienen. Der Glover liefert dann denitrierte 60grädige Säure, von der ein Teil zur Berieselung der Gay-Lussacs des starken Systems dient, der Rest als Verkaufssäure ausscheidet. Die Gay-Lussacs des schwachen Systems erhalten als Berieselung Kammer- säure der ersten Kammer.

Im übrigen will Petersen⁷⁾ zur Absorption

¹⁾ Chem.-Ztg. 1908, 146. D. R. P. 225 321; diese Z. 23, 2284.

²⁾ Anales de la Sociedad espanola de Fisica y Chimica 1910, 264.

³⁾ Engl. Pat. 596/1909 v. 9./1. 1909.

⁴⁾ D. R. P. 226 792; diese Z. 23, 2340.

⁵⁾ D. R. P. 219 829; diese Z. 23, 1052.

⁶⁾ D. R. P. 225 197; diese Z. 23, 2099.

⁷⁾ D. R. P. 217 773.

der nitrosen Gase schwächere Säuren als 60grädige benutzen. Eine Säure von 54–56° Bé. soll die Eigenschaft haben, etwa das Vierfache an Stickstoffsaurestoffverbindungen aufzunehmen als 60grädige Säure. Die Denitrierung der resultierenden Nitrose verläuft schon bei niedriger Temperatur sehr rasch und vollständig.

Auch soll es vorteilhaft sein, zur Verstärkung der Absorptionswirkung das in der Gloversäure vorhandene Eisenoxysulfat in Oxydsulfat überzuführen⁸⁾. Das geschieht dadurch, daß man einen kleinen Teil der aus dem ersten Gay-Lussac kommenden Nitrose mit der Gloversäure vermischt und diese dann erst weiter verwendet.

Eine Verbesserung in der Konstruktion der Bleikammern erreicht Petersen dadurch, daß er die Verschiebung der Bleikammerwände, die infolge der durch Temperaturschwankungen eingetretenen Formveränderungen oft nötig ist, leicht ausführbar macht⁹⁾. Die Verstellung erfolgt durch Verschiebung der Aufhängelager, die an den

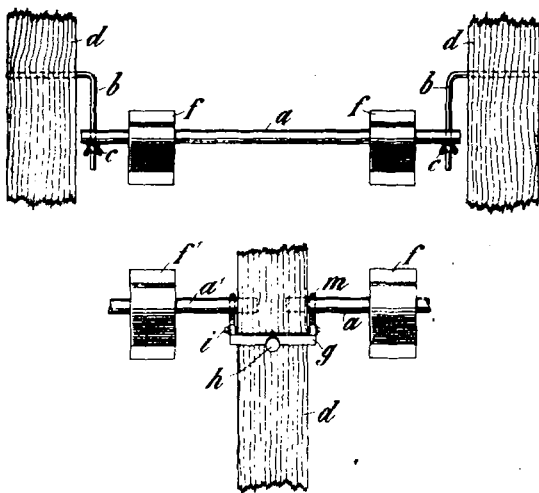


Fig. 2.

Rahmenteiln längs denselben beliebig feststellbar angebracht sind (vgl. Fig. 2).

Eine Verbesserung in der Wassereinspritzung ist Scherfenberg und Prager¹⁰⁾ patentiert worden. Der Hauptnachteil der Wassereinspritzung liegt bekanntlich darin, daß der feine Wasserstaub infolge der ungleichmäßigen Verteilung der Gase in den Kammern nur ungenügend in Reaktion gebracht wird, und so Wassertropfen in die Bodensäure gelangen. Scherfenberg und Prager bringen im Innern der Kammern durchbrochene, mit geriffelter Oberfläche versehene Zwischenwände an und spritzen das Wasser aus Düsen dagegen. Es wird dadurch eine gute Durchmischung der Gase mit dem Wasser erzielt und die Verdünnung der Bodensäure vermieden (s. Fig. 3).

Von den Turmapparaten, die an Stelle der Kammern jetzt vielfach empfohlen werden, dürften die der ersten Österreichischen Sodafabrik Hruschau

und C. Opl und die der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron wohl am meisten Beachtung verdienen.

Hruschau¹¹⁾ läßt die Röstgase in einem System von z. B. sechs Türmen auf nitrose Säure einwirken. Die Beförderung der zur Berieselung notwendigen nitrosen Säure geschieht durch Emulseure, die teilweise durch komprimierte Röstgase betrieben werden. Das System besteht aus einer Reihe von Türmen, von denen immer zwei so zusammen arbeiten, daß die von dem einen Turm abfließende Säure auf den anderen gegeben wird. Die vollkommen denitrierte Säure des ersten Turmes geht auf den letzten, dessen schwache Nitrose auf den ersten Turm.

Griesheim¹²⁾ arbeitet in Türmen mit einem solchen Salpetersäureüberschuß, daß keine Spur von SO₂ aus den Oxydationstürmen in die nachfolgende Salpetersäureregeneration gelangt. Sie trennt — und das ist das Charakteristische an dem Verfahren — den Prozeß der Schwefelsäurebildung räumlich und zeitlich von dem der Salpetersäureregeneration.

Ein neuer Turmapparat ist E. W. Kaufmann¹³⁾, Köln, patentiert worden. Die Röstgase passieren zunächst eine Staubkammer mit horizontalen Kanälen und werden dann durch einen Ventilator in den eigentlichen Reaktionsraum ge-

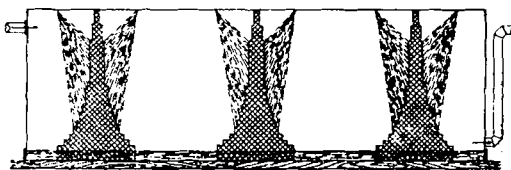


Fig. 3.

bracht. Dieser besteht aus einem eisernen, innen ausgemauerten, zylindrischen Gefäß. Hier kommen die Röstgase mit der nötigen Wassermenge und nitrosen Gasen zur Reaktion. Die Temperatur wird auf 150–200° gehalten, der Zufluß des Wassers so geregelt, daß die abfließende Säure mindestens 62° Bé. stark ist. Die den Reaktionsturm verlassenden nitrosen Gase gelangen nach Passierung eines Kühlers in den Gay-Lussac. Die abfließende „Nitrose“ wird in Apparaten, die ähnlich den alten Kochtrommeln konstruiert sind, denitriert; die Stickoxyde treten wieder in den Reaktionsturm. Das Verfahren soll gegenüber den Bleikammern nur geringe Anlagekosten und eine kleine Grundfläche erfordern, außerdem Säuren von hoher Konzentration liefern.

Von sonstigen Apparaturen, die den Ersatz der Kammern bezwecken, wäre die von Julius Fels¹⁴⁾, Berlin, zu erwähnen. Der Erfinder arbeitet mit mechanischen Hilfsmitteln, Flugrädern oder dgl., die nicht nur eine Durchmischung der Gase unter sich, sondern auch eine Mischung mit der Bodensäure gestatten (Fig. 4). Die Röstgase treten nach Passieren des Glovers bei a in den ersten der mechanischen Säurebildner. Zwischen Glover und

⁸⁾ D. R. P. 226 793; diese Z. 23, 2294.

⁹⁾ D. R. P. 218 726; diese Z. 23, 1052.

¹⁰⁾ R. R. P. 219 789; diese Z. 23, 765.

¹¹⁾ D. R. P. 217 187; diese Z. 23, 328.

¹²⁾ D. R. P. 226 610; diese Z. 23, 628.

¹³⁾ D. R. P. 226 219; diese Z. 23, 2294.

¹⁴⁾ D. R. P. 228 696; diese Z. 24, 88.

dem ersten Säurebildner schaltet man zweckmäßig einen Ventilator ein. Solche Säurebildner sind in beliebiger Zahl angeordnet. Die Reaktionsgase werden durch die Leitungen r_1, r_2, r_3 von einem nach dem anderen geführt, die gebildete Kammerensäure läuft durch Verbindungsrohre s_1, s_2, s_3 dem Gasstrom entgegen. Ein eventueller Überschuß kann nach Maßgabe der Denitrirung durch Überläufe u_1, u_2, u_3 abgezogen werden.

lard¹⁶⁾, der eine immer größer werdende Verbreitung findet und auf der Verwendung heißer Gase beruht, die in leeren Türmen mit fein verteilter Säure nach dem Gegenstromprinzip in Berührung gebracht werden, dürfte der Apparat von O. Proells-Kansas und W. S. Hall¹⁷⁾, Argentine, Bedeutung haben. Er ist in seinen Hauptteilen aus Gußeisen konstruiert und an allen Stellen, die von Säuredämpfen getroffen werden können, durch einen

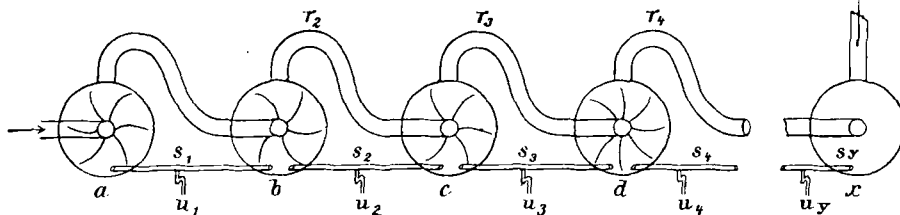


Fig. 4.

O. Wentzki¹⁸⁾, Frankfurt a. M., läßt die Reaktionsräume selbst rotieren. Er vereinigt mehrere rotierende Zylinder durch Hintereinanderschaltung zu einem System. Die Zylinder sind horizontal gelagert und drehen sich um eine feste Achse. Die Achsen dienen gleichzeitig zum Zu- und Ableiten der Reaktionsgase. Sie sind deshalb hohl und ragen nur wenig in die Zylinder hinein. Ihre Enden sind nach oben gebogen. Die Innenwandung der Zylinder ist mit schaufelförmigen Längsleisten versehen. Beim Rotieren wird dadurch die Flüssigkeit in die Höhe gehoben, in steter Bewegung ge-

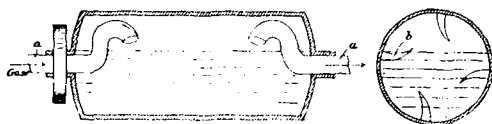


Fig. 5.

halten und die Wände fortwährend mit Säure bespült. Bei Beginn der Fabrikation wird der erste Zylinder mit nitroser Säure oder einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure beschickt. Die übrigen Zylinder erhalten Schwefelsäure. Die durch einen Ventilator angesaugten Röstgase treten durch das Achsenrohr zunächst in den mit nitroser Säure gefüllten Zylinder ein; es entsteht Schwefelsäure, und nitrose Gase werden frei, die in dem zweiten und dritten Zylinder zur Absorption gelangen. Allmählich wird die in dem ersten Zylinder befindliche nitrose Säure denitrirt, und es wirken die Röstgase nunmehr auf die im zweiten Zylinder vorhandene Nitrose. Es entsteht jetzt hier Schwefelsäure und gleichzeitig im nächsten Zylinder nitrose Säure usw.

Auch die

Konzentration der Schwefelsäure, die naturgemäß mit der zunehmenden Bedeutung des Kontaktprozesses etwas an Interesse verliert, hat einige Neuerungen zu verzeichnen.

Außer dem Konzentrationsapparat von Gail-

lares¹⁹⁾ besteht aus einem Vorverdampfer, einem Fertigverdampfer und einer Abscheidevorrichtung für die mit dem Wasserdampf entweichenden Säureteilchen. Den Vorverdampfer bildet ein großer, zylindrischer Kessel mit abgerundetem Boden. An diesem Kessel ist außen, etwas über seiner halben Höhe ein Winkelring angebracht, der mit seiner breiten, horizontalen, oberen Fläche den Boden des Fertigverdampfers bildet. Die innere Seitenwand des Fertigverdampfers ist dicht um die Außenwand des Kessels herumgeführt, während die Außenwand auf dem oberen Ende der Feuerung aufliegt. Dieser Verdampfer bildet daher eine mehr breite als hohe Rinne, die um den oberen Teil des Kessels gezogen ist. Die Feuergase erhitzen den Boden, die Außenwand des Kessels und den Boden des Fertigverdampfers. Die zu konzentrierende Säure läuft von oben kontinuierlich in den Kessel ein, sammelt sich konzentriert am Boden und wird durch ein hier angebrachtes Steigrohr dem Fertigverdampfer zugeführt. Neben der Eintrittsöffnung ist eine Zwischenwand angebracht, welche die Säure zwingt, über den heißen Boden des Verdampfers seiner ganzen Länge nach in dünner Schicht zu fließen, bevor sie zu der an der anderen Seite der Zwischenwand befindlichen Übertrittsstelle nach dem Kühler kommt. Auf diesem langen Wege soll die Säure bis auf 98% H_2SO_4 konzentriert werden.

Proells¹⁸⁾ will 66grädige Säure im Bleikammersystem herstellen. Er verwendet drei Glover, von denen der eine zum Abkühlen der Röstgase, der zweite zum Denitrieren und der dritte zum Konzentrieren dienen soll.

Der Keiler'sche Pfannenapparat¹⁹⁾ ist durch eine neue Anordnung der Scheidewände des Saturer und Ersatz des Dampfinkjektors durch einen außerhalb des Systems angebrachten Ventilator verbessert worden. Die Scheidewände stehen nicht mehr parallel, sondern quer zum Gasstrom. Dadurch

¹⁶⁾ D. R. P. 192 155; diese Z. 21, 796.

¹⁷⁾ V. S. A. Pat. 960 702.

¹⁸⁾ V. S. A. Pat. 962 174.

¹⁹⁾ D. R. P. 229 676. Diese Z. 24, 184 (1911).

¹⁵⁾ D. R. P. 230 534; diese Z. 24, 427.

hat man die Möglichkeit, eine gewisse Anzahl von Hemmwänden anzubringen, und damit eine große Teilung des Gasstromes zu erreichen.

Bei den Verdampfungsapparaten mit Schalen²⁰⁾ versucht man, in säurebeständigem Metall oder Quarzglas einen Ersatz für das Porzellan zu finden.

Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren.

Die so außerordentlich wichtige Industrie hat verschiedene Verbesserungen eingeführt.

Hier wäre zunächst die von Henry Howard²¹⁾, Boston, Mass., konstruierte Staubkammer zu erwähnen. Die absolute Reinheit der SO_2 -Gase ist für den Verlauf des Kontaktprozesses, wie bekannt, die erste Hauptbedingung. Durch die mechanischen Öfen mit ihrer unvermeidlichen Staub-

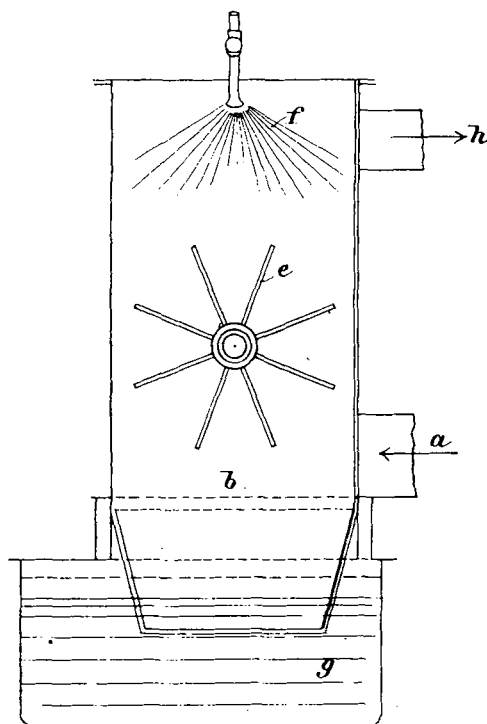


Fig. 6.

entwicklung ist man daher gezwungen, der Staubkammer ein besonderes Interesse zu widmen. In der Howard'schen Staubkammer sind eine große Anzahl von Blechen horizontal parallel übereinander liegend angebracht.

E. Brandenburg schlägt für Beseitigung des Flugstaubes die Einführung von Gaszentrifugen vor. Diese haben sich im Hochofenbetrieb vollkommen bewährt. (Siehe diese Z. 22, 2490 [1909]).

Es sind noch andere neue Apparate zum Niederschlagen von Flugstaub in großer Zahl konstruiert worden.

So von A. Geyer und W. Witter²²⁾, Hamburg. Durch einen Behälter geht eine horizontal gelagerte Welle, an der radial eine Anzahl von Schlagarmen befestigt ist. Diese drehen sich mit mehreren hundert Touren in der Minute, werden

durch Düsen von oben mit feinverteiltem Wasser bespritzt und beherrschen mit ihren Schlagflächen den gesamten freien, vom Gas durchströmten Querschnitt des Behälters. Damit der Widerstand, der dem Gasdurchtritt sich bietet, möglichst gering ist, sind die Schlagarme so auf der Welle verteilt, daß die Verbindungslinie ihrer Befestigungsstellen in einer oder mehreren Schraubenwindungen um die Welle herumläuft. Die Gase treten unten in den Apparat ein und verlassen ihn oben. Die ausgeschiedenen Staubteile werden in einem Wasserbehälter aufgefangen.

Einfach in seiner Konstruktion ist der von Karl Heine²³⁾, Düsseldorf, zum Patent angemeldete Staubabscheider. Den Gegenstand der Erfindung bildet eine besondere Anordnung von Prallflächen. Diese reichen stellenweise nicht bis an die Gefäßwandung; es bleibt eine schmale Öffnung von 3–4 mm, durch die ein kleiner Teil des Gases hindurchgedrückt wird, so daß das neu hinzutretende Gas die Ecken bespült, an die Prallflächen gelangt und Wirbel bilden kann. Die Größe der Öffnungen hängt von dem Gasquantum und von der Gaseschwindigkeit ab. Natürlich dürfen die Spalten nicht so groß sein, daß das ganze Gasquantum hindurchgehen kann, sondern nur ein ganz geringer Teil — nur so viel, um zu verhindern, daß eine Stagnation in den Ecken C eintritt.

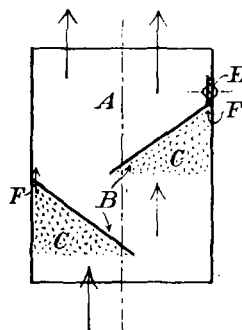


Fig. 7.

Die Gesellschaft der Tentelew'schen Chemischen Fabrik²⁴⁾, St. Petersburg, benutzt zur Abscheidung von Flugstaub ein mit körnigem Material gefülltes Filter. Sperrung und Wiederöffnung des Gasein- und -austritts werden selbsttätig durch das Spülwasser bewirkt.

Die Reinigung der Röstgase von Schwefelsäureanhydrid will die Badische Anilin- und Sodafabrik²⁵⁾ durch Anwendung hoher Temperaturen und gleichzeitiger Reduktion mittels Kohle erreichen.

Messel²⁶⁾, London, schlägt denselben Weg ein, indem er die Röstgase über erbsengroßen Gaskoks, der auf 425° erhitzt ist, leitet.

Natürlich ist man bestrebt, die Katalysatoren in möglichst wirksamer Form anzuwenden.

Karl Schick²⁷⁾ reduziert Platin aus Lösungen auf Quarz oder Porzellan und erhitzt auf 1400° bis zur Erweichung.

O. Niedenführ²⁸⁾, Halensee, erzeugt einen Platinüberzug auf hohlen, durchbohrten oder durchbrochenen Metallkörpern. Der Platinüberzug kann sowohl auf elektrolytischem als auf rein chemischem

²³⁾ D. R. P.-Anm. H. 49 431, Kl. 12e; jetzt Pat. 230 182; diese Z. 23, 2148 (1910).

²⁴⁾ D. R. P.-Anm. G. 28 998. Kl. 12c. Vom 3./10. 1910.

²⁵⁾ Franz. Pat. 414 387.

²⁶⁾ D. R. P. 226 331; diese Z. 23, 2998.

²⁷⁾ V. S. A. Pat. 971 149.

²⁸⁾ D. R. P. 225 705; diese Z. 23, 2190.

²⁰⁾ Chem.-Ztg. 1909, R. 208.

²¹⁾ Amer. Pat. 896 111.

²²⁾ D. R. P. 227 387.

Wege gebildet werden. Als Metallkörper werden Gußeisen, Kupfer, Zink und Aluminium verwendet. Vor den Kontaktkörpern aus Ton, Porzellan usw. dürfte der vorliegende den Vorteil haben, daß infolge der guten Wärmeleitungsfähigkeit dem Kontaktraum leicht eine gleichmäßige Temperatur gegeben werden kann.

Neumann²⁹⁾, der ebenfalls nur an der Oberfläche platinierter Kontaktkörper verwendet, hat diese dadurch verbessert, daß er die Oberfläche der porösen Porzellankugeln zunächst mit einer Lösung von Kaliwasserglas oder Bariumfluorid trankt und dann mit Kieselfluorwasserstoff resp. Schwefelsäure behandelt. Dadurch sollen die Poren und Risse verstopft werden, so daß bei der Platinierung an Platin gespart wird.

Um auch Feinkiesabbrand an Stelle des bisher benutzten Grobkiesabbrandes als Katalysator verwenden zu können, schlägt Theodore J. Wrampelmeier³⁰⁾, Berkeley, vor, den Abbrand mit ein wenig verd. Schwefelsäure zu brikettieren. Die zu einer plastischen Masse geformte Mischung wird dann erhitzt, und dadurch der Überschuß von Wasser und Schwefelsäure ausgetrieben. Aus der resultierenden harten Kruste werden Stücke in der gewünschten Größe gebrochen.

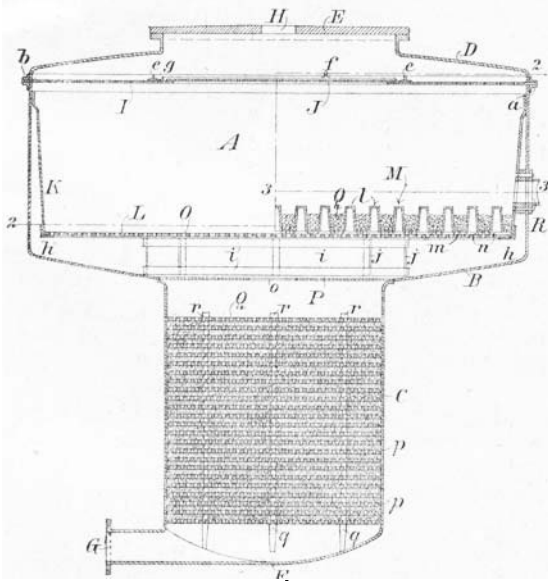


Fig. 8.

Einen neuen Kontaktofen (Fig. 8) benutzt die Gesellschaft der Tentelewschen Chem. Fabrik³¹⁾, St. Petersburg. Die Erfindung betrifft diejenige Art von Kontaktapparaten, bei welchen ein von den SO₂-Gasen durchströmter Ausgleichsraum der Kontaktmasse vorgeschaltet ist. Die hier frei werdende Wärme wird in den Ausgleichsraum zurückgestrahlt. Die Kontaktmasse ist so auf die zwei hintereinander geschalteten Reaktionsräume verteilt, daß im vorderen Raum der Hauptteil der Masse in gleichmäßiger Form über eine große Schicht ausgebreitet und der Rest auf den nachgeschalteten Reaktions-

raum verteilt ist. Der Apparat besteht aus einer weiten zylindrischen Kammer A, die den Ausgleichsraum K enthält. Der Gaseintritt erfolgt durch H. In diesem Raum ist die Hauptmenge des Kontaktmaterials ausgebreitet. Daran schließt sich eine zylindrische Kammer C von geringerem Durchmesser mit dem Rest der Kontaktmasse. Die beiden Kammern verbindet ein sich nach unten verjüngender Zwischenraum B. In die Kammer A ist zur Verteilung der einströmenden Gase eine Siebplatte J eingesetzt. Zur Bildung des Ausgleichsraumes ist unter der Siebplatte ein sich dicht an die Kammerwand anschließender Hohlkegelstutzen K angebracht. Er ist an seinem unteren Rande mit einem nach innen gerichteten Flansch h versehen. Dieser stützt im Verein mit einem in der Zwischenkammer B angeordneten Gestell die Hauptschicht der Kontaktmasse. Das Gestell besteht aus zwei Ringen, die durch die Säulchen i miteinander verbunden sind. Darauf liegt ein gelochter Boden L, auf diesem ein zweiter, aus quadratisch durchlochenden Platten bestehender. In dem Mittelteil dieser Platten erheben sich hohle, oben geschlossene, unten offene Türmchen M. Der platierte Asbest wird zwischen ihnen ausgebreitet und so durch die Türmchen aus der Kontaktmasse die überschüssige Wärme entzogen und den zuströmenden SO₂-Gasen zugeführt.

In neuester Zeit kommt neben den in Europa gebräuchlichen Kontaktverfahren das von Herreshoff ausgearbeitete in Amerika in Aufnahme. Es sind hier zwei Kontaktofen mit einer dazwischen liegenden Gasvorwärmung hintereinander geschaltet.

Riesenfeld³²⁾, Freiburg, schlägt vor, durch Einwirkung eines elektrischen Funkenstromes auf Röstgase, wobei die Temperatur unter 46° zu halten ist, Schwefelsäureanhydrid zu gewinnen. Es bildet sich Ozon, und die Gase sollen im Sinne der Gleichung $3\text{SO}_2 + \text{O}_3 = 3\text{SO}_3$ reagieren.

Sulfat und Salzsäure.

Hier sind wenig technische Neuerungen zu verzeichnen. Die Handöfen werden immer mehr von den mechanischen verdrängt. Besonders scheint sich der Ofen des Vereins chemischer Fabriken einzuführen.

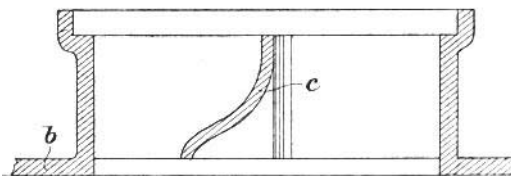


Fig. 9.

Ein neues Absorptionsgefäß für Salzsäure hat Cellarius³³⁾, Mühlgraben bei Riga, konstruiert. Das Gasluftgemisch strömt in den Eintrittsstutzen, (Fig. 9) in dem ruhende oder bewegliche Leitflächen so eingebaut sind, daß sie den Gasen vor dem Eintritt eine wirbelnde Bewegung erteilen. Die Leitflächen bilden z. B. ein Kreuz von Flügeln, das mit

²⁹⁾ D. R. P. 188 503; diese Z. 21, 795.

³⁰⁾ V. S. A. Pat. 948 947.

³¹⁾ D. R. P. 227 095; diese Z. 23, 2190.

³²⁾ D. R. P. 229 274. Diese Z. 24, 88 (1911.)

³³⁾ D. R. P. 227 714.

dem Stutzen fest verbunden ist und mit diesem herausgenommen werden kann.

Aus Bisulfat gewinnt Dr. C. Uebel³⁴⁾, Darmstadt, dadurch calciniertes Sulfat und Schwefelsäure, daß er das über die Schmelztemperatur erhitzte Bisulfat durch Düsen mittels erhitzter Preßluft in einem hochoverhitzten, turmartigen Raum verstäubt. Den Boden dieses Raumes bildet ein Calcinerherd. Die von hier entweichenden Säuredämpfe strömen gemischt mit der überhitzten Luft den eingestäubten Bisulfatpartikelchen entgegen und bewirken so eine möglichst weitgehende Zersetzung. Die Teilchen, die auf dem Calcinerherd ankommen, bestehen aus einem schwer schmelzbaren Gemisch von Na_2SO_4 und NaHSO_4 und werden hier fertig calciniert. Aus den abgehenden sauren Gasen wird durch Kühlung und Kondensation Schwefelsäure gewonnen.

Dr. M. Landeker und Dr. L. Weiß³⁵⁾ fabrizieren Salzsäure resp. Chlor aus Chlorcalcium. Man hat seit langem versucht, Salzsäure dadurch aus Chlorcalcium und Chlormagnesium zu gewinnen, daß man diese in festem Zustande mit Kieselsäure oder Tonerde mischte und darauf bei Rotglut Wasserdampf einwirken ließ. Die Ausbeuten waren immer schlecht. Die Erfinder arbeiten so, daß sie in der Chlorcalciumlauge Borsäure oder lösliche saure Phosphate der Erdalkalien auflösen und durch Düsen in erhitzte Gefäße verspritzen. Man soll auf diese Weise das Chlor des Chlorcalciums oder Chlormagnesiums quantitativ als HCl erhalten. Zur Gewinnung von Chlor muß natürlich ein Oxydationsmittel, z. B. Braunstein, zugegeben werden.

Das Zusammenbacken des heißen gemahlenden Sulfats wird nach einem Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. 229 273; vgl. S. 39) dadurch vermieden, daß man es bis zum Erkalten in steter Bewegung erhält. Die einzelnen Teilchen befinden sich während des Abkühlens in gegenseitiger Berührung und Verschlebung, und sind dabei dem Luftzutritt entzogen. Das heiße Material kommt z. B. in eine Trommel und wird durch deren Rotation oder durch ein Rührwerk in der erforderlichen Bewegung erhalten.

Die Fabrikation der

Ätzalkalien und des Chlors

hat keine besonderen Verbesserungen erfahren. Zu erwähnen wäre die von Dr. O. Dieffenbach und Dr. Moldenhauer³⁶⁾ ausgearbeitete Gewinnungsmethode von Chlor und Magnesia aus Chlormagnesium. Es ist bekannt, daß beim Überleiten von Luft oder Sauerstoff über hochoverhitztes Chlormagnesium Chlor entwickelt und Magnesiumoxyd gebildet wird. Aber trotz Anwendung der verschiedensten Arbeitsmethoden war es nicht möglich, die Reaktion so zu leiten, daß sie für eine technische Darstellung von Chlor angewendet werden konnte. Selbst bei den höchstgehenden Temperaturen blieb die Zersetzung des Chlormagnesiums eine unvollständige. Die Erfinder haben durch Versuche festgestellt, daß es, um einen glatten Reaktionsverlauf zu erreichen, unbedingt nötig ist, von vorn-

herein das Chlormagnesium aufs feinste zu pulvern und während des Zersetzungsprozesses für erneutes Zerkleinern der zusammenbackenden Massen Sorge zu tragen. Als Apparatur dienten beliebige Öfen oder Retorten, die auf 700–800° heizbar sind. Besonders bewährt haben sich röhrenförmige, innen feuerfest ausgekleidete Erhitzungsapparate, die mit geeignetem Rührwerk versehen sind, ähnlich wie die mechanischen Chlorkalkerzeuger. Die zur Zersetzung nötige Luft wird vorteilhaft vorgewärmt.

Salpetersäure aus Salpeter.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik³⁷⁾ hat ein neues kontinuierlich gehendes Salpetersäuregewinnungsverfahren ausgearbeitet. Das Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure passiert eine Reihe aufeinanderfolgender Destillationsgefäße. Diese werden einzeln geheizt und in ihnen die Mischung durch mechanische Rührung fortwährend in Bewegung gehalten. Hierbei ist zu beachten, daß die aus den Gefäßen austretenden Dämpfe sich nicht unter sich mischen, was durch Anordnung der Destillationsrohre in Form von Syphons erreicht wird.

Die Arbeitsweise ist folgende: Natronsalpeter und Schwefelsäure werden miteinander vermahlen und in 5 Destillationsblasen verteilt. Man heizt die einzelnen auf

110–120°

150–170°

210–250°

260–280°

280–300°.

Das erste Gefäß liefert ungefähr 60% der Gesamtsalpetersäure, und zwar in Form von 96 bis 97%iger Salpetersäure, das zweite gibt eine Säure von 88–90% Gehalt, das dritte eine solche von 60%, das vierte eine von 15% und das fünfte und letzte gibt eine Säure, die nur 2–5% HNO_3 enthält.

Eine Verbesserung in der Kondensation der Salpetersäuredämpfe bringen F. L. Nathan, L. M. Thomson und W. Thomson³⁸⁾. Bei den meisten Kondensationen werden die stickoxydführenden Dämpfe der Salpetersäure von oben nach unten durch die Kühler geführt, die Salpetersäure nachher separat gereinigt. Hier werden die zu kondensierenden Dämpfe von unten nach oben geführt, ihre Kühlung also von oben bewirkt. Die Säure ist daher nahezu frei von Stickoxyden, weil die heiße Salpetersäure, wie sie am unteren, wenig kalten Ende der Kühlung ankommt, sofort die gasförmigen Stickoxyde abgibt.

Eine neue Konzentrationsmethode für Salpetersäure rührt von Dr. E. Brauer³⁹⁾, Leipzig, her. Er benutzt als Entwässerungsmittel Phosphorsäure oder Arsensäure für sich oder deren Gemische. Die Phosphorsäure hat vor der bis jetzt benutzten Schwefelsäure den Vorteil, daß sie mit der Salpetersäure keinerlei chemische Verbindung eingeht. Man hat daher zur Gewinnung der konz. Salpeter-

³⁴⁾ D. R. P. 226 110; diese Z. **23**, 2294.

³⁵⁾ D. R. P. 223 169; diese Z. **23**, 1902.

³⁶⁾ Diese Z. **23**, 1386 (1910).

³⁷⁾ D. R. P. 227 377; diese Z. **23**, 2338.

³⁸⁾ Franz. Pat. 406 809.

³⁹⁾ D. R. P. 222 680; diese Z. **23**, 1385.

säure nicht stärker zu erhitzen, als zur Destillation nötig ist. Man spart an Brennmaterial und hat keine Zersetzung der Salpetersäure zu befürchten, erhält also eine stickoxydfreie, konz. Säure. Arsensäure und ihre Salze wirken ähnlich.

Salpetersäure aus Luftstickstoff.

Auch im verflassenen Jahre waren alle Erfinder, die auf diesem Gebiete bahnbrechend vorgegangen sind, eifrig bemüht, ihre Apparate, ihre Verfahren zu verbessern. Es sind daher zahlreiche Neuerungen bekannt geworden.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁰⁾ erzeugt zwischen einer heißen Kathode und einer gekühlten, zur Abführung der Gase hohlen Anode unter schwachem Minderdruck einen Gleichstromlichtbogen. Dabei ist der Abstand der Elektroden und die auf die Flächeneinheit derselben entfallende Energie so gering gehalten, daß infolge der Wärmeableitung durch die Elektroden ein relativ kalter Bogen entsteht.

Es soll möglich sein, mit einer Stromstärke von 0,1–0,2 Amp. bei einer Spannung von 120 bis 300 Volt zwischen den Elektroden einen Bogen zu gleichmäßigem Brennen zu bringen.

In früheren Patenten hat die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴¹⁾ ein Verfahren beschrieben, bei welchem Lichtbögen durch einen Gasstrom, der ihnen entlang geführt wird, in großer Länge ständig brennend erhalten werden. Dabei wird das Gas zwischen der Elektrode oder den Elektroden und den Wandungen des Reaktionsraumes geführt oder ganz oder teilweise erst jenseits der Elektroden in das Reaktionsgemisch eintreten gelassen⁴²⁾.

Es wurde nun konstatiert, daß man auch so arbeiten kann, daß man jenseits der Elektrode das Gas zuführt und diesem eine Bewegungsrichtung erteilt, die der Strömungsrichtung der Gase am Lichtbogen entlang entgegengesetzt ist.

Das Verfahren sei schematisch durch folgende Skizze dargestellt.

Die beiden Rohre K und R sind so angeordnet, daß zwischen ihnen ein schmaler, ringförmiger Raum bleibt. Durch diesen gehen die Gase in das Rohr R. Sie bewegen sich an der Wand des Rohres nach P hin, im Innern des Rohres aber in entgegengesetzter Richtung nach K. Wird nun zwischen P und K ein Lichtbogen entzündet, so brennt derselbe in der von P nach K gerichteten Gasströmung.

Die Absorption der nitrosen Gase will die Ba-

dische Anilin- und Sodafabrik⁴³⁾ jetzt durch Suspension von Basen oder basisch wirkenden Mitteln ausführen. Bei den Apparaten, wie sie bisher zur Absorption mit suspendierten Basen arbeiteten, setzte sich in den Zwischenräumen des Füllmaterials ein die Absorption erschwerender Schlamm ab. Es wurde gefunden, daß sich die Absorption der nitrosen Gase in ausgezeichneter Weise glatt ausführen läßt, wenn man das Absorptionsmittel in feiner Verteilung dem Gasgemisch zuführt.

Als Basen kommen für das Verfahren die Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der alkalischen Erden oder der Magnesia in Betracht.

Die gewonnenen Nitrite führt die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁴⁾ durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitrate über. Nach dem Hauptpatent werden die nitrithaltigen Lösungen mit Salpetersäure versetzt und aus den entwickelten Gasen nach Luftzusatz die Salpetersäure regeneriert.

Um die in den Gasen stets vorhandene Kohlensäure unschädlich zu machen, wird nach einem Zusatzpatent⁴⁵⁾ das nitrose Gas vor der Luftzumischung über alkalische Substanzen in fester, suspendierter oder gelöster Form geführt. Ein geeigneter Apparat zur Überführung der Nitritlösung in Nitratlösung ist in der Patentschrift 223 026 vom 31./7. 1909 beschrieben; diese Z. 23, 1961.

Technisch reine Nitrate gewinnt die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁶⁾ in der Weise, daß begrenzte Mengen von Wasserdampf den Reaktionsgasen beigemischt, und diese dann über feste, basische Substanzen (Oxyde, Hydroxyde, Carbonate) geleitet werden. Dabei muß die Temperatur so hoch gehalten sein, daß alles während der Vereinigung der gasförmigen Salpetersäure mit den Basen freiwerdende Wasser in Dampfform erhalten bleibt.

Reines Magnesiumnitrat erzielt sie⁴⁷⁾ durch Einwirkung der erhaltenen nitrosen Gase auf Magnesia bei höherer Temperatur.

Um salpetrige Säure aus Lösungen zu entfernen, verstäubt die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴⁸⁾ solche Lösungen. Zweckmäßig werden Düsen angewendet, bei denen komprimiertes Gas aus einer feinen Öffnung ausströmt, das dann die zugeleitete Lösung, die aus einem die Düse ringförmig umgebenden Rohr zutritt, mit sich fortreibt. Zur Wiedergewinnung der entweichenden Stickoxyde gelangen die Gase nach Kondensation von Flüssigkeitströpfchen in einen Absorber.

Die Dynamit-A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co.⁴⁹⁾ hat eine neue Vorrichtung zur Erzeugung stetig brennender Lichtbogen konstruiert. In einem röhrenförmigen, nicht leitenden Behälter sind an den Enden die beiden Elektroden eingeführt, zwischen denen der Länge nach über die Innenfläche des Behälters hin ein Lichtbogen erzeugt wird. Außerhalb des Behälters ist eine Anzahl einander gegenüber liegender, rotierender, magnetischer Felder der Länge nach über das Rohr verteilt. Durch die An-

⁴³⁾ Diese Z. 23, 763 (1910).

⁴⁴⁾ D. R. P. 220 539; diese Z. 23, 1050.

⁴⁵⁾ D. R. P. 223 586.

⁴⁶⁾ Engl. Pat. 10 897.

⁴⁷⁾ Diese Z. 23, 1239 (1910).

⁴⁸⁾ D. R. P. 229 780; diese Z. 24, 281.

⁴⁹⁾ D. R. P. 228 849; diese Z. 24, 87.

⁴⁰⁾ D. R. P. 227 012; diese Z. 23, 2337.

⁴¹⁾ D. R. P. 204 997, 212 051, 212 501; diese Z. 22, 168, 1810, 1811.

⁴²⁾ Diese Z. 23, 1959 (1910).

ordnung der Magnete kommt der Bogen nicht zur Rotation, sondern soll veranlaßt werden, teils an den Rohrwandungen sich zu bewegen, teils auch den Innenraum des Rohres mehrfach zu durchkreuzen. Die in den Innenraum eingeführte Luft wird infolgedessen abwechselnd der Erhitzung durch den Bogen und der Abkühlung durch die kalt gewordenen Rohrwandungen unterworfen.

Ferner hat die Dynamit-A.-G. Nobel⁵⁰⁾ in weiterer Ausarbeitung ihres Verfahrens festgestellt, daß es nicht notwendig ist, den Lichtbogen in einem ihn umschließenden, rohrähnlichen Gefäß zu erzeugen, sondern, daß man ein weites Gefäß beliebiger Form wählen kann. Man ermöglicht dies dadurch, daß in dem Reaktionsgefäß Kränze von Düsen D angeordnet sind. Diese Düsen reichen bis in die Nähe des Lichtbogens und sind über die

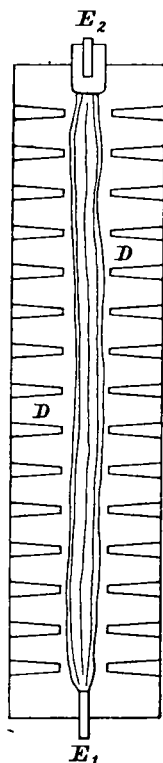


Fig. 11.

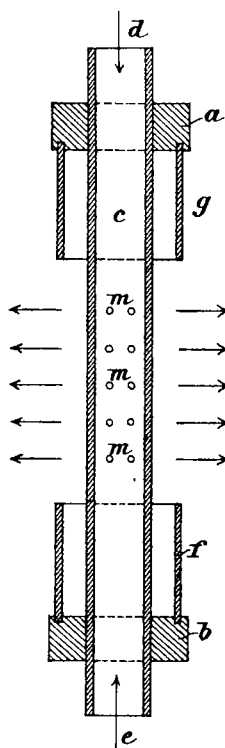


Fig. 12.

ganze Länge desselben verteilt. Der Lichtbogen wird aus diesen Düsen von allen Seiten gleichmäßig angeblasen.

Neue Ofentypen sind weiter konstruiert worden von Dagobert Timar⁵¹⁾, Berlin. Um eine möglichst hohe Temperatur und eine möglichst schnelle Abkühlung der Reaktionsprodukte zu erreichen, erfolgt die Erhitzung in einem Hohlkörper, aus dem das Gasgemisch in Form eines oder mehrerer Strahlen unter Expansion ausströmt. Der Hohlkörper ist dabei selber in den elektrischen Stromkreis eingeschaltet und wird dadurch auf die hohe Temperatur gebracht.

Das Magnesiumrohr C wird bei Inbetriebsetzung des Apparates durch Erhitzen stromleitend gemacht

und dann mittels des Stromes, der durch die Klammern a und b eingeführt wird, auf hoher Temperatur erhalten. Die zur Reaktion kommenden Gase werden bei d und e zugeführt, passieren langsam das heiße Rohr, bis sie zu den Öffnungen m gelangen, aus denen sie mit großer Geschwindigkeit ausströmen. Der durch Expansion der Gase bewirkte Temperatursturz ist sehr beträchtlich.

Eine plötzliche Abkühlung der Gase ermöglicht auch der Apparat von F. L. Du Pont⁵²⁾. Die Quarzröhre a, in der die Elektroden b sich befinden, ist mit einer Glasröhre h umgeben. Durch letztere fließt kaltes Wasser; der Einfluß erfolgt bei j, der Abfluß bei k. Durch ein rotierendes, magnetisches Feld l wird der Lichtbogen k' in beständiger Zirkulation gehalten. Die zu oxydierende Luft tritt

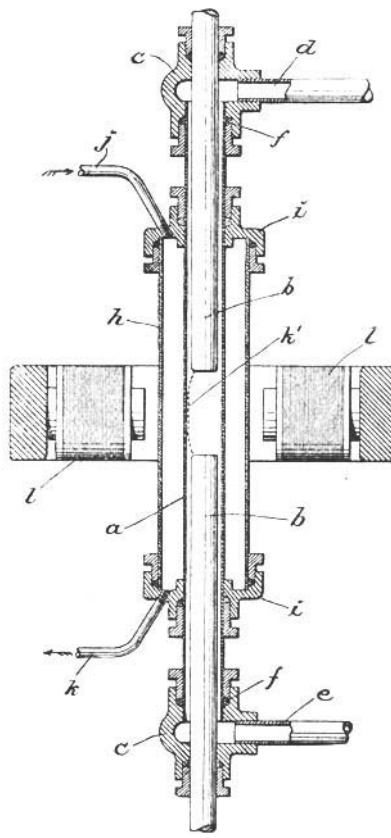


Fig. 13.

mit einem Druck von 50 Atm. bei e ein, durchströmt die Quarzröhre und tritt bei d aus.

Griesheim-Elektron erzeugt horizontale Lichtbögen und entfernt die Reaktionsprodukte dadurch rasch aus ihrem Bereich, daß dem Lichtbogen über seine ganze Länge hinweg aus einem jalousieartigen Spaltensystem dauernd Gas in zum Lichtbogen im Winkel stehender Richtung zugeführt wird. Dadurch ist es dem Lichtbogen unmöglich gemacht, in die Höhe zu steigen; er wird vielmehr durch die nachströmenden Gase nach unten gedrückt und der verschiebbar angeordneten Elektrode zugeblasen (diese Z. 24, 132 [1911]; D. R. P. 228 422).

⁵⁰⁾ D. R. P. 223 336.

⁵¹⁾ D. R. P. 223 887; diese Z. 23, 2292.

⁵²⁾ V. S. A. Pat. 948 372.

Um eine möglichst gedrängte Form des Ofens und damit bei sehr gleichmäßiger Verteilung des Magnetfeldes einen verhältnismäßig kurzen Weg für die Kraftlinien zu erhalten, ordnet Harry Albin⁵³⁾, Stockholm, die Elektroden um einen axialen, die Magnetspule enthaltenden Hohlraum an.

Die Elektroden werden z. B. in Form zweier konzentrischer Ringe angewendet. Die Erfindung gestattet den Bau eines sehr kleinen Ofens von hoher Kapazität.

Die Elektrochemischen Werke G. m. b. H.⁵⁴⁾ gewinnen in einem neuen Apparate Stickoxyde mit Hilfe wandernder Flammenbögen und verbessern hierdurch ihr durch D. R. P. 206 948 geschütztes Verfahren (diese Z. 22, 551 [1909]).

Jeder Lichtbogen wird im allgemeinen durch die starke Bewegung der Gase leicht zum Erlöschen gebracht.

Le Nitrogène S.-A.⁵⁵⁾, Genf, will diesen Übelstand dadurch beseitigen, daß sie den Kopf der

das Kondenswasser abgeschieden und die nitrosen Gase absorbiert. Die Ausbeute läßt sich bei diesem Verfahren noch dadurch steigern, daß man den Sauerstoff bzw. das Stickstoff-Sauerstoffgemisch derart zuführt, daß auch der obere Teil der Brennstoffschicht mehr oder minder berührt und dadurch in entsprechender Weise mit zur Verbrennung gebracht wird.

Dr. K. Baron von Vietinghoff-Scheel⁵⁷⁾, Cöthen (Anh.), verbrennt N_2 mit Kohlenstoff oder wasserstoffhaltigen Substanzen in Gegenwart von Katalysatoren. Das Neue liegt darin, daß die katalytischen Substanzen, und zwar vor allem Fluorcalcium, Fluornatrium, in Staub- oder Gasform in den Reaktionsraum geblasen werden. Auch Metalle oder Metalloxyde, wie Eisen, Eisenoxyd, Kupfer und Kupferoxyd, schließlich scheinbar auch ganz unveränderliche Substanzen, wie Tonerde, Magnesia, Kalk können angewendet werden. Man kann auch dem Brennstoff-Luftgemisch zur Verlängerung des Lichtbogens vor der Verbrennung gasförmige

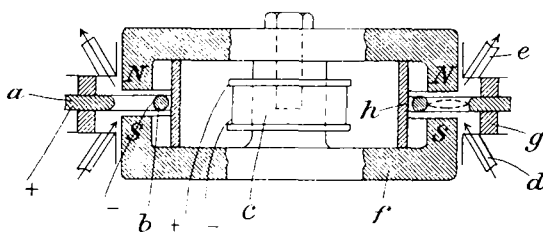


Fig. 14.

Elektroden durch einen feuerbeständigen Schirm schützt oder die Köpfe der Elektroden EE in den Wänden des Apparates zurückgezogen anbringt. Dadurch werden Ausstrahlung und Abkühlung, sowie der Zutritt von Luftschichten verhindert.

Die Verfahren, welche Stickoxyde durch Verbrennung von N_2 mit brennbaren Gasen fabrizieren

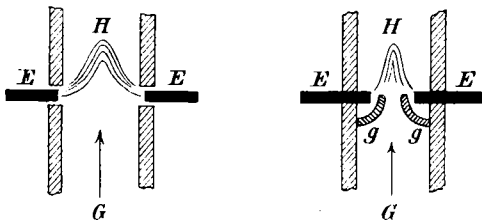


Fig. 15.

wollen, haben auch einige Neuerungen zu verzeichnen.

Oscar Bender⁵⁶⁾, Potsdam, verwandelt den Brennstoff eines generatorartigen Ofens durch Zuführung entsprechender Mengen Wasserdampf oder Luft zunächst in ein Wasser- oder Mischgas und verbrennt dieses wasserstoffreiche Brenngas oberhalb der Brennstoffschicht. Die Reaktionsgase werden in bekannter Weise plötzlich abgekühlt,

Verbindungen, wie Nickelcarbonyl, Siliciumchlorid beimischen.

Ähnliche Zusätze verwendet auch K. Södermann⁵⁸⁾. Er läßt Acetylen in die Oxydationsflamme eintreten und will dadurch eine Steigerung der Ausbeuten erzielen, während die H. Otto Pfennigschen Erben das Ausbringen dadurch erhöhen, daß sie den völlig vergastem Brennstoff nach Vermischung mit überhitztem Sauerstoff oder Luft unter Druck durch einen Schlitzbrenner in einen Ofen blasen. Die Form des Ofens ist der erzeugten Flammenscheibe möglichst angepaßt. (D. R. P. 229 142. Diese Z. 24, 87 [1911].)

R. P. Pietet⁵⁹⁾ hat die Beobachtung gemacht, daß nicht nur Stickoxyde aus N und O bei hohen Temperaturen gebildet werden, sondern, daß Stickoxydul an gewissen Stellen der Flamme in erheblichen Mengen vorhanden ist. Er läßt in einer Flamme, die mit einem Gasgemisch von N und O brennt, ein starkes und rasches Temperaturgefälle an derjenigen Stelle eintreten, an welcher nach vorgenommenen Versuchen das Maximum von N_2O sich erwarten läßt.

Salpetersäure erzeugt Vietinghoff-Scheel⁶⁰⁾ aus Stickstofftetroxyd, Wasser und Sauerstoff. Er steigert die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch, daß er den Prozeß unter Druck vornimmt.

Neu ist ein Verfahren zur Abscheidung nitroser

⁵³⁾ D. R. P. 228 755; diese Z. 24, 86.

⁵⁴⁾ D. R. P.-Anm. C. 13 895. Kl. 12h. Vom 24./I. 1910.

⁵⁵⁾ D. R. P. 228 423; diese Z. 24, 133.

⁵⁶⁾ Diese Z. 23, 1662 (1910).

⁵⁷⁾ D. R. P. 222 629; diese Z. 23, 1736.

⁵⁸⁾ Franz. Pat. 413 117.

⁵⁹⁾ D. R. P. 226 687.

⁶⁰⁾ D. R. P. 225 706; diese Z. 23, 2189.

Gase aus Gasgemischen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁶¹⁾, Elberfeld. Es wurde gefunden, daß Holzkohle die nitrosen Gase selbst bei großer Verdünnung absorbiert. Der technische Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man die Gase nach der Absorption in konzentrierter Form bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit wieder austreiben kann, wodurch eine leichtere Umwandlung in Salpetersäure ermöglicht wird.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß K a r l K a i s e r ⁶²⁾, Wilmersdorf, nach einer Patentanmeldung das Ausbringen an Stickoxyden bei der Einwirkung des Flammenbogens dadurch erhöhen will, daß er dem zu oxydierenden Gase geringe Mengen Ammoniakgas beimischt.

Die Gewinnung von Salpetersäure resp. von Nitraten und Nitriten aus Ammoniak erscheint vorläufig nicht sehr aussichtsreich.

Dr. Frank, Charlottenburg, und Dr. Nicodem Caro⁶³⁾ verwenden als Kontaksubstanz ein Gemenge von Thoroxyd mit anderen Oxyden der seltenen Erden. Das Thoroxyd hat den Vorzug, daß bei seiner Bildung aus dem salpetersauren Salz eine starke Aufblähung der Masse eintritt. Da das Oxyd sich dann aus intermediär entstehendem Nitrat immer wieder von neuem bildet, so behält der Kontaktkörper seine Reaktionsfähigkeit.

Dr. K a r l K a i s e r ⁶⁴⁾, Wilmersdorf, vervollkommet den Reaktionsverlauf durch Vorwärmung der zur Verdünnung des Ammoniakgases nötigen Luft, wodurch ein besseres Ausbringen erzielt werden soll.

(Schluß folgt.)

Zur Frage der Bestimmung der Phosphorsäure.

Mitteilung aus dem Laboratorium Stein zu Kopenhagen.

VON GUNNER JØRGENSEN.

(Eingeg. d. 16./2. 1911.)

Dr. N. v. Lorenz hat in der Österr. Chem.-Ztg. Nr. 1 (1911) einen Aufsatz: „Zur Phosphorsäurebestimmung durch direkte Wägung des Ammoniumphosphormolybdates“ veröffentlicht, in welchem er einige kritische Bemerkungen über meinen Aufsatz: „Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure“¹⁾ vorbringt, die mich zu einer Antwort zwingen.

Um die Sachlage völlig zu beleuchten, und um gleichzeitig die Beschwerden v. L o r e n z ' zu widerlegen, will ich mit einer historischen Entwicklung meiner Arbeiten auf diesem Gebiete beginnen und auch der Frage über die Phosphorsäurebestimmung etwas näher treten.

Im Jahre 1905 sandte ich eine Beantwortung einer von „Det kgl. Danske Videnskabernes Selskab“ 1902 ausgeschriebenen Preisaufgabe ein. Sie wurde mit dem ausgesetzten Preise gekrönt und in „Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter“

aufgenommen unter dem Titel: „Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und als Ammoniumphosphomolybdat.“

In dieser Dissertation findet man unter viel anderem eine neue, gründlich durchgearbeitete Modifikation der Molybdän-Magnesiummethode, mittels welcher man die Phosphorsäuremengen in den gewöhnlichen Phosphaten mit einer Genauigkeit von etwa 1:1000 bestimmen kann. Der Unterschied zwischen dieser und den früheren Methoden ist der, daß ich die Fällung des Magnesiumammoniumphosphats mittels einer neutralen Magnesiumlösung in einer ammoniakalischen, fast kochenden Lösung des Phosphates unternehme, wie ich auch die besten Bedingungen, unter welchen die Molybdänfällung auszuführen ist, angegeben habe, indem ich bei 50° mit einem eben hinreichenden Überschuß von einer recht starken Molybdänlösung fälle.

Diese Methode ist später in vielen Laboratorien durchgeprüft worden, wodurch sowohl ihre Genauigkeit als ihre Handlichkeit bestätigt worden ist, wie sie auch seit 1908 in Dänemark bei den Dünger- und anderen Phosphatanalysen offiziell angenommen worden ist, wo sie sehr gut bewährt und gute Dienste geleistet hat.

Der Sekretär der internationalen Kommission für die Analyse der Dünger- und Futtermittel hat nach Durchprüfung meiner Magnesiumfällungsmethode eine Variation derselben in Vorschlag gebracht, die meiner Ansicht nach nicht so praktisch, jedoch aber bei sorgfältiger Ausführung von fast demselben Genauigkeitsgrad zu sein scheint.

Diese neue Variation unterscheidet sich von meiner Methode wesentlich darin, daß man vor der Magnesiumfällung nur bis 60–80° erwärmt, was die Anbringung eines Thermometers in der heißen, ammoniakalischen Lösung notwendig macht, wodurch man, weil man das Gefäß nicht schließen kann, einen Verlust an Ammoniak befürchten muß, wie man auch beim Abfiltrieren des Magnesiumniederschlags das Thermometer zu reinigen hat.

Es war die Absicht des Sekretärs, den internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London 1909 zur Annahme dieser neuen Variation der Phosphorsäurefällung unter dem Namen: „Die Londoner Methode“ als internationale Schiedsanalysenmethode für die Rohphosphate zu bewegen.

Der Vorschlag des Sekretärs wurde aber vom Kongresse nicht angenommen.

Um auch meine Methode für andere als die deutsch lesenden Chemiker zugänglich zu machen, sowie auch, weil sich einige Mißverständnisse von seiten des Sekretärs in der Wiedergabe meiner Methode eingeschlichen hatten, habe ich kurz nach dem Kongreß in London mein Verfahren in „The Analyst“²⁾ kurz beschrieben.

Ich gebe hier in derselben Weise mein Verfahren für die Rohphosphate wieder, weil die ursprüngliche deutsche Veröffentlichung sehr umfassend und deshalb nicht so übersichtlich ist.

1. Die Reagenslösungen.

a) Die Molybdänlösung. 100 g reines Ammoniummolybdat werden in 280 ccm Ammo-

⁶¹⁾ Diese Z. 23, 1662 (1910).

⁶²⁾ Diese Z. 23, 2292 (1910).

⁶³⁾ D. R. P. 224 329; diese Z. 23, 2098.

⁶⁴⁾ Diese Z. 23, 2190 (1910).

¹⁾ Z. anal. Chem. 46, 370 (1907).

²⁾ The determination of phosphoric acid in Mineral Phosphates Analyst 34, 392 (1909).