

Durch diese Eigenart wurde er zu einem unvergleichlichen Lehrer. Ohne eigentlich „Schule zu machen“ in dem üblichen Sinne des Worts, hat er während fünf Jahrzehnten ungezählte Schüler gebildet und auf sie durch die Originalität und Vielseitigkeit seines Genies, durch die gewissenhafte Strenge der im Laboratorium gestellten Forderungen wie durch seine freudige Arbeitslust in ganz seltenem Maße anregend und erzieherisch gewirkt. Unmittelbar oder mittelbar, bewußt oder unbewußt haben Generationen von Männern der Wissenschaft wie der Praxis unter dem Einfluß gestanden, den Robert Bunsen als Forscher und Lehrer auf sie geübt, und es ist dieses Fortwirkens kein Ende.

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

Von Dr. H. VON KÉLER, Leverkusen.

(Schluß von S. 542.)

Industrie des Ammoniaks.

Die Bestrebungen, ein brauchbares Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen zu finden, waren im verflossenen Jahre besonders eifrige und haben auch zu einem Erfolge geführt.

Haber ist es mit Hilfe von R. Le Rossignon⁶⁵⁾ gelungen, die Synthese des Ammoniaks in technisch brauchbarer Form zu realisieren. Sie erreichen dies durch Anwendung von Drucken von etwa 200 Atm. und einer Temperatur von 500°. Um die Ammoniakbildung möglichst vollständig zu gestalten, wird die Gaszirkulation unter dauerndem Hochdruck vorgenommen und Bildungsgefäß, Abscheidungsgefäß und Umlaufpumpe in einen Kreis hintereinander geschlossen. Durch mäßige Kühlung läßt sich das Ammoniak unter den hohen Drucken im Abscheidegefäß verflüssigen.

Als Katalysator wurde zunächst Osmium⁶⁶⁾ verwendet, dann dieses, da der Weltvorrat gering ist, durch Uran ersetzt.

Das neue Verfahren wurde von Haber im Verein mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik verschiedentlich verbessert, siehe Deutsche Patentanmeldungen B. 55 295, Kl. 12k, vom 19./5. 1910. H. 47 700, Kl. 12k, vom 15./8. 1910. H. 47 701, Kl. 12k, vom 8./8. 1910.

Die Fabrikation des Ammoniaks aus Nitriden und Metallstickstoffverbindungen hat noch keine größere Verbreitung gefunden.

Dr. Ottokar Serpeck⁶⁷⁾, Niedermorseweiler, der ziemlich bahnbrechend auf diesem Gebiete vorgegangen ist, hat in weiterer Ausarbeitung seiner Verfahren festgestellt, daß für die Gewinnung von Aluminiumnitrid durch Erhitzen eines Gemenges von Tonerde und Kohle im Stickstoffstrom die günstige Temperatur bei ungefähr 2000°⁶⁸⁾ liegt.

Siliciumnitrid gewannen Alf Sinding-Larsen und Ole Johannes Storm⁶⁹⁾, Christiania, bisher durch Einwirkung von Stickstoff auf eine Lösung des Siliciums in einem Metall, z. B. Eisen⁶⁹⁾, Aluminium⁷⁰⁾.

Sie verdampfen jetzt Silicium in einem elektrischen Ofen⁷¹⁾ und leiten in diesen gleichzeitig Stickstoff ein. Es entsteht Siliciumnitrid, das als feines, pulverförmiges Produkt in Filterkammern abgeschieden wird. Man schließt zweckmäßig dieses Verfahren unmittelbar an die Siliciumgewinnung aus SiO₂-haltigen Materialien an.

Die Stickstoffabsorption soll noch dadurch gefördert werden⁷²⁾, daß die Erhitzung in einer Atmosphäre geschieht, die außer Stickstoff eine genügende Menge eines Reduktionsmittels, z. B. Kohlenwasserstoffe, enthält.

Den für die Nitridgewinnung nötigen Stickstoff erzeugt die Cyanidges. m. b. H.⁷³⁾, Berlin, in bekannter Weise durch Überleiten von Luft über Kupfer und nachträgliche Reduktion. Sie benutzt jetzt zur Durchführung der Reaktion eine Doppelretorte, die aus ineinander gesteckten Röhren besteht, und verwendet abwechselnd das äußere und das innere Rohr als Reduktions- bzw. Oxydationsraum, indem abwechselnd durch beide Luft und reduzierendes Gas geblasen werden.

Durch Verflüssigung der Luft und Rektifikation gewinnt H. Blau⁷⁴⁾, Augsburg, Stickstoff und Sauerstoff. Der Sauerstoff, der in der Kolonne unter niedrigerem Druck als das Gasgemisch siedet, wird zur Rückkondensation des Stickstoffes im oberen Teile der Kolonne benutzt. Zweckmäßig setzt man der zu rektifizierenden Luft noch eine geringe Menge aus dem Prozeß selbst gewonnenen Sauerstoffs zu.

Ernst Jäneck⁷⁵⁾ benutzt bei der Zerlegung der flüssigen Luft in ihre Bestandteile als Kühlmittel an Stelle des bisher verwandten flüssigen Sauerstoffs flüssige Luft selbst.

Zur Ammoniakgewinnung aus sonstigen Quellen wäre zu erwähnen:

G. Jones und P. Suarez, London, erzeugen Ammoniak aus erhitztem Torf durch Überleiten von Luft und Wasserdampf. (D. R. P. 220 670; diese Z. 23, 1049.)

Sie wollen den erheblichen Dampfverbrauch dadurch verringern, daß sie einen Teil der wasserdampfhaltigen Austrittsgase unterhalb der Reaktionszone wieder in die Zersetzungsretorte zurückführen. Auch soll dadurch eine Regelung der Reaktionstemperatur, die 500° nicht übersteigen soll, leicht möglich sein.

H. B. Landmark⁷⁶⁾ gewinnt Ammoniak

⁶⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 1910, 244; diese Z. 23, 1385.

⁶⁶⁾ D. R. P. 223 409.

⁶⁷⁾ D. R. P. 216 746; diese Z. 23, 228.

⁶⁸⁾ D. R. P. 224 628; diese Z. 23, 2292.

⁶⁹⁾ D. R. P. 217 037; diese Z. 23, 378.

⁷⁰⁾ V. S. A. Pat. 962 170.

⁷¹⁾ Norw. Pat. 20 017. D. R. P. 229 638.

⁷²⁾ Franz. Pat. 414 837.

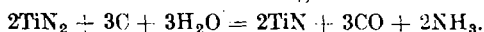
⁷³⁾ D. R. P. 218 671; diese Z. 23, 762.

⁷⁴⁾ D. R. P. 223 843.

⁷⁵⁾ D. R. P. 220 270.

⁷⁶⁾ Norw. Pat. 20 198.

aus Titanstickstoff. Erhitzt man Titanstickstoff und Kohlenstoff im Wasserdampfstrom, so entsteht Ammoniak nach der Gleichung:



Die höhere Stickstoffverbindung des Titans läßt sich durch Behandlung der niederen mit Stickstoff wieder darstellen. Es kann der Prozeß daher kontinuierlich gestaltet werden, indem Wasserdampf und Stickstoff gleichzeitig über ein Gemisch von Titanstickstoff und Kohle geleitet werden.

E. Collett und M. Eckardt⁷⁷⁾, Christiania, zersetzen zur Ammoniakgewinnung Kalkstickstoff, indem sie diesen mit Nitraten gemischt mit Wasserdampf in Reaktion bringen.

Die Fabrikation der verschiedenen

Ammonsalze

hat einige Verbesserungen erfahren:

Ammoniumnitrat will die Norsk Hydro-Elektrik-Kvælstof-Aktieselskab⁷⁸⁾, Norwegen, durch Umsetzung von Kalksalpeter mit Ammonsulfat darstellen. Da der Prozeß aber nicht glatt verläuft, und der Ersatz des Ammonsulfates durch das besser wirkende Ammoncarbonat zu teuer ist, so wird Kalksalpeter in NH_3 eingetragen und Kohlensäure eingeleitet.

Dagegen soll die Umsetzung von technischem Calciumnitrat mit schwefelsaurem Ammon nach R. Wedekind & Co. gut vor sich gehen. Es wird ein Überschuß von Calcium- oder Bariumnitrat angewendet, wodurch nach dem Filtrieren Krystalle erhalten werden, die frei von Magnesiumnitrat sind.

Interessant ist ein Verfahren zur Herstellung von kohlensaurem Ammon von Dr. J. Bueß (Deutsche Kontinental-Gasgesellschaft, Dessau)⁷⁹⁾. Das bisherige Gewinnungsverfahren für $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ arbeitet so, daß zunächst auf nassem Wege durch Einleiten von Kohlensäure in eine wässrige kohlen-saure Ammoniaklösung das schwerlösliche NH_4 -Bicarbonat abgeschieden, dann getrocknet und erhitzt wird. Hierzu gehört eine verhältnismäßig kostspielige Apparatur, und Ammoniakverluste sind nicht ganz zu vermeiden. Bueß leitet Ammoniak und Kohlensäure in gasförmigem Zustande zusammen mit Wasserdampf in ein über die Zersetzungstemperatur des Ammoniumcarbonats geheiztes Rohr und kühlt die Dämpfe in irgend einer Weise ab. Das Niederschlagen und die Bildung des kohlen-sauren Ammons tritt bei einer Temperatur von 60° in der Kühlvorrichtung ein.

Cyan und Cyanverbindungen.

Dr.-ing. R. Schall⁸⁰⁾, Stuttgart, hat im Verein mit anderen festgestellt, daß sich absolut trockener Stickstoff mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen zu Cyan verbindet; dabei muß der Kohlenstoff in einer leicht verbrennlichen Form, also z. B. als Holzkohle, aber nicht in einer graphitischen Form verwendet werden.

Das bekannte Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff, gekennzeichnet durch Einblasen von Luft und Wasserstoff in einen zwischen Kohlen-

elektroden gebildeten Lichtbogen, ist für den Großbetrieb zu teuer. Der erforderliche Kohlenstoff wird direkt aus den Elektroden entnommen.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Dr. O. Dieffenbach und Dr. ing. W. Moldenhauer⁸¹⁾, Darmstadt, haben gefunden, daß durch gleichzeitige Einführung von fein verteiltem Kohlenstoff mit dem Stickstoff und Wasserstoff in den Lichtbogen sich das Verfahren bedeutend billiger ausführen läßt.

Bei der Zersetzung der Metalleyanide in wässriger Lösung mit Säuren zwecks Gewinnung von Cyanwasserstoffsäure ist die Ausbeute von Cyanwasserstoff nicht befriedigend:

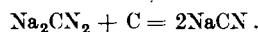
W. Feld⁸²⁾, Zehlendorf-Berlin, mischt die Metalleyanide mit Säuren oder solche entwickelnden Salzen und bläst Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch. Dadurch soll jede Zersetzung des Cyanwasserstoffs vermieden werden..

Alkalicyanid gewinnen John Dewrance und Herbert Ernest Williams⁸³⁾ durch Erhitzen eines Gemisches von Ferrocyanalkalium und Säuren in Gegenwart eines Kupfersalzes. Im Gegensatz zu der bisher üblichen Zersetzungsmethode wird hier alles Cyan gewonnen, weil sich kein unlösliches Ferrocyanisenalkali bildet.

Speziell Cyannatrium erzeugt die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roeßler⁸⁴⁾ Frankfurt a. M. durch Einwirkung von gasförmigem, trockenem Trimethylamin auf geschmolzenes, hoch-erhitztes Natrium. Unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen, Kohle und Wasserstoff findet die Bildung von Cyannatrium statt.



Der ausgeschiedene Kohlenstoff kann entweder durch Filtration entfernt oder durch Natriumcyanamid in Cyannatrium umgewandelt werden:



Calciumcyanamid.

Wegen seines Kalkgehaltes reizt bei Verstaubung das Calciumcyanamid die Haut und die Luftwege. Unangenehm ist es auch, daß bei seiner Handtierung durch den stets vorhandenen Graphit die Hände geschwärzt werden. Diese Übelstände will O. F. Carlson⁸⁵⁾ dadurch beseitigen, daß er das gemahlene, etwas angefeuchtete Produkt mit gasförmiger Kohlensäure behandelt.

Ein beständiges Calciumcyanamid erzeugt die Cyanidgesellschaft m. b. H.⁸⁶⁾, Berlin, durch einen geringen Zusatz tierischer, pflanzlicher oder mineralischer Fette, im allgemeinen durch einen Zusatz wasserunlöslicher Substanzen, die in der Wärme zerfließen. Die Hygroskopizität wird zwar dadurch nicht beseitigt, aber die Temperaturerhöhung, die durch Wasseranziehung entsteht, wird vermindert, eine Ammoniakabspaltung also möglichst vermieden.

Vorzügliche Düngemittel soll man nach E. Collett und M. Eckardt⁸⁷⁾ aus Calciumcyan-

⁸¹⁾ D. R. P. 229 057; diese Z. **24**, 85.

⁸²⁾ D. R. P. 217 272; diese Z. **23**, 379.

⁸³⁾ D. R. P. 224 950; diese Z. **23**, 2097.

⁸⁴⁾ D. R. P. 223 027; diese Z. **23**, 1092 u. 1385.

⁸⁵⁾ Franz. Pat. 404 155.

⁸⁶⁾ D. R. P. 225 179; diese Z. **23**, 2279.

⁸⁷⁾ Norw. Pat. 19 973. Chem.-Ztg. 1910, R. 219.

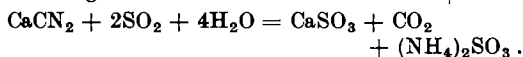
⁷⁷⁾ Norw. Pat. 19 716.

⁷⁸⁾ Franz. Pat. 408 506.

⁷⁹⁾ Diese Z. **23**, 1960 (1910).

⁸⁰⁾ D. R. P. 220 354; diese Z. **23**, 1092.

amid durch Behandlung mit Wasserdampf und schwefliger Säure in der Wärme erhalten:



Vom Calciumsulfid wird abfiltriert und das Düngemittel durch Eindampfen des Filtrates gewonnen.

Die Industrie der

Carbide und Silicide

hat keine besonderen Verbesserungen erfahren.

Frank J. Tone⁸⁸⁾, Niagara-Falls ersetzt den bisher bei der Herstellung von Siliciumcarbid verwendeten Kohlenkern durch im Zickzack liegende Widerstandskörper, und

Dr. A. Kolb⁸⁹⁾, Darmstadt, gewinnt aus Calciumsilicid durch Einwirkung von Stickstoff bei 1000° stickstoffhaltige Silicium-Calciumverbindungen.

Es wären hiermit die Fortschritte, welche die eigentliche anorganische Großindustrie auf ihren einzelnen Gebieten zu verzeichnen hatte, besprochen, und es erübrigt noch, der Fortschritte zu gedenken, die in der technischen Erzeugung kleinerer Produkte gemacht worden sind.

Hier sind besonders das

Wasserstoffsuperoxyd und die Persalze

wichtig geworden.

Die Fabrikation des Wasserstoffsuperoxydes erfolgt trotz der zahlreich vorgeschlagenen anderen Verfahren größtenteils durch Zersetzung von Barium- und in neuerer Zeit von Natriumsuperoxyd.

Für die Fabrikation von Bariumsuperoxyd ist ein möglichst poröses Bariumoxyd unbedingt nötig. Ein solches wollen C. Rollin & Hedworth Barium Co. Ltd.⁹⁰⁾ aus krystallisiertem Barythydrat gewinnen. Durch einfaches Erhitzen resultiert zwar ein wasserfreies, aber nicht poröses Produkt. Erhitzt man aber das Barythydrat im Vakuum auf mäßige Temperatur, so erhält man ein Hydrat, das gepulvert, mit etwas feinem Bariumsuperoxyd gemischt und geglüht ein sehr poröses, für die Umwandlung in Bariumsuperoxyd geeignetes Bariumoxyd liefert.

Nach einem Patent vom 8./8. 1910 erzielt H. Schulze, Bernburg, ein poröses Bariumoxyd aus einem Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle durch elektrische Erhitzung, und zwar geschieht diese durch in den Ofen gelegte Widerstandstäbe. (D. R. P. 231 645. Kl. 12m; diese Z. 24, 565.)

Dr. Fr. Bergius, Hannover, (diese Z. 24, 86 [1911]) gewinnt Superoxyde der Erdalkalien aus den betreffenden Oxyden, indem er sie in indifferenten Schmelzen, z. B. Ätzalkalien, löst und unter Druck Luft oder Sauerstoff darauf einwirken läßt.

Einen neuen Apparat zur Fabrikation von Natriumsuperoxyd aus metallischem Natrium haben die Société d'Electro-Chimie, Paris, und P. L. Hulin⁹¹⁾, Grenoble, konstruiert.

⁸⁸⁾ V. S. A. Pat. 941 339.

⁸⁹⁾ Franz. Pat. 410 038 u. D. R. P. 222 237; diese Z. 23, 1386.

⁹⁰⁾ Franz. Pat. 405 638, 408 677.

⁹¹⁾ D. R. P. 224 480; diese Z. 23, 2291.

Eine schmiede- oder gußeiserne Retorte A wird durch eine wagerechte Scheidewand B in zwei übereinanderliegende Räume C und D geteilt. Diese Scheidewand berührt die Rückwand der Retorte, reicht aber nicht bis zur Vorderwand. Durch die Tür E werden Behälter mit metallischem Natrium in den Ofen geschoben, und das fertige Produkt herausgezogen. Die für die Reaktion erforderliche Luft wird durch den Rohrstutzen F zugeführt, und die Abgase durch den Stutzen G abgeleitet. In

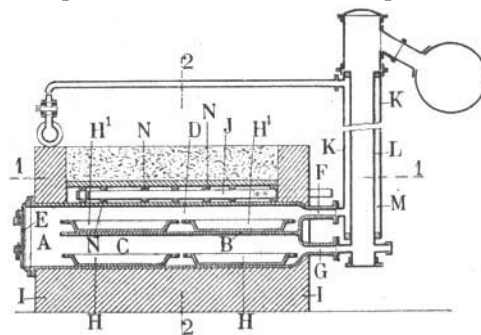


Fig. 16

jedem Raum C und D befinden sich zwei flache, rechtwinklige Aluminiumschiffe H und H1.

Durch den elektrischen Strom wird die obere Kammer auf 350—380° geheizt, dann werden zwei Aluminiumschiffe mit Natrium gefüllt, in die untere Kammer gebracht und nun kohlensäurefreie, trockene Luft darüber geleitet. Nach einiger Zeit wird die Masse in den Schiffen umgewendet, und diese dann in die geheizte obere Kammer gebracht, die untere wieder mit frischem Natrium beschickt. In der oberen Kammer ist nach einigen Stunden das Natrium völlig oxydiert. Die Kolonne K ist angebracht, um die angewandte Luft durch die fortgehenden Gase vorzuwärmen.

Von Gewinnungsverfahren des Wasserstoffsuperoxydes, die nicht von Barium- und Natriumperoxyd ausgehen, wären folgende zu erwähnen.

Alexander Hemptinne⁹²⁾, Gent, erzeugt Wasserstoffsuperoxyd aus Wasserstoff und Sauerstoff. Es ist wohl bekannt, daß Wasserstoffsuperoxyd entsteht, wenn man ein Gemisch von Wasserdampf und Sauerstoff über lichtstrahlende Körper leitet oder es durch den elektrischen Lichtbogen führt. Eine technische Gewinnung ließ sich bis jetzt, darauf basierend, nicht durchführen. In großer Menge soll sich nun Wasserstoffsuperoxyd bilden, wenn ein Gemisch von Wasserstoff mit nur 3—4% Sauerstoff der elektrischen Glimmentladung ausgesetzt wird. Bei Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln soll jede Explosionsgefahr ausgeschlossen sein.

Das Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.⁹³⁾, Nürnberg, hat die Wasserstoffsuperoxyderzeugung auf elektrolytischem Wege verbessert. Durch Elektrolyse von Schwefelsäure in geeigneter Konzentration erhält man, wie bekannt, zunächst Überschwefelsäure, wandelt diese in Wasserstoffsuperoxyd um⁹⁴⁾ und trennt letzteres

⁹²⁾ D. R. P. 229 573; diese Z. 24, 182.

⁹³⁾ D. R. P. 217 538; diese Z. 23, 381.

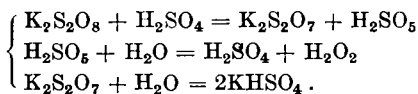
⁹⁴⁾ D. R. P. 199 958; diese Z. 21, 1849.

durch Extraktion oder Destillation von der Schwefelsäure. Die von Wasserstoffsuperoxyd befreite Lösung kommt neuerdings zur Elektrolyse, und so kann das Wasserstoffsuperoxyd im kontinuierlichen Prozeß gewonnen werden.

Das Verfahren ist aber nur bei Anwendung vollständig reiner Lösungen durchführbar, da bei Anwesenheit von Katalysatoren teilweise Zersetzung und Sauerstoffverlust eintreten. Nun geht von dem als Anode verwandten Platin etwas Metall spurenweise in Lösung und liefert so einen zerstörend wirkenden Katalysator. Solche Lösungen⁹⁵⁾ kann man wieder in brauchbaren Zustand versetzen, sie also nach Abscheidung des Wasserstoffsuperoxyds wieder zur Elektrolyse verwenden, wenn man sie unter kräftiger Rührung kurze Zeit mit außerordentlich geringer Stromdichte und -stärke elektrolysiert. Diese Fällung des Platins läßt sich auch mit der Hauptelektrolyse verbinden. Es wird dann in den Anodenraum eine nur von einem Bestandteil des Hauptstromes durchflossene Hilfskathode eingesetzt.

Sind die Lösungen von Katalysatoren frei, so sind sie so beständig, daß man das Wasserstoffsuperoxyd, selbst wenn noch Überschwefelsäure und Caro'sche Säure zugegen ist, durch Destillation im Vakuum isolieren kann.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd haben Albert Pietzsch und Dr. Gustav Adolph⁹⁶⁾, München, ausgearbeitet. Es werden gereinigte feste Salze der Überschwefelsäure in der Wärme mit Schwefelsäure zersetzt. Es verlaufen dabei folgende Zwischenreaktionen:



Da aus dem Persulfat beim Umsetzen mit Schwefelsäure keine Schwefelsäure frei wird, so ändert sich das Konzentrationsverhältnis nicht. Man kann also durch Einbringen von beliebigen Mengen von Persulfat in eine und dieselbe Menge Schwefelsäure, ohne daß die Umsetzungsgeschwindigkeit nachläßt, Wasserstoffsuperoxydlösungen bis zu 30% Gehalt gewinnen. Eine Hauptbedingung für günstigen Verlauf des Prozesses ist aber die vollständige Abwesenheit von festen, mechanischen Verunreinigungen im verwendeten Persulfat.

Die Erfinder⁹⁷⁾ haben das Verfahren dann noch verbessert, indem sie Gemische von festem Persulfat und Schwefelsäure destillieren.

Die Destillation von Wasserstoffsuperoxyd vollzieht in einer einfachen Apparatur ohne besondere Verluste die Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger⁹⁸⁾. Es werden Wasserstoffsuperoxydlösungen unter Hindurchleiten eines starken Stromes indifferenten Gases bei Temperaturen unterhalb 85° destilliert.

Dasselbe Ziel wollen Albert Pietzsch und Dr. Gustav Adolph⁹⁹⁾ dadurch erreichen, daß sie die Destillation der Wasserstoffsuperoxyd-

lösungen in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure vornehmen. Trotzdem hierbei das Wasserstoffsuperoxyd mit der Schwefelsäure zum Teil Caro'sche Säure bildet, lassen sich die Lösungen, wenn sie etwa 50% Schwefelsäure enthalten, ohne Zersetzung destillieren.

Die Österr. chem. Werke A.-G. und Dr. Leo Löwenstein¹⁰⁰⁾, Villach, fügen der zu destillierenden Wasserstoffsuperoxydlösung Cyanwasserstoffsäure oder Sulfoeyanwasserstoffsäure zu. Diese sollen die Zersetzung durch Katalysatoren verhindern.

Für die Haltbarmachung von Wasserstoffsuperoxydlösungen wurden neue Vorschläge gemacht:

Nach J. Arndts¹⁰¹⁾ sollen ganz geringe Mengen von Tannin, Pyrogallol und Gallussäure (1 : 1000) eine 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung lange haltbar machen.

Der Österr. Verein für chem. und metallurg. Produktion¹⁰²⁾, Aussig, versetzt die Wasserstoffsuperoxydlösungen mit so viel Alkohol, daß die Mischung mindestens 10 Gew.-% Alkohol enthält.

Von den

Persalzen

ist das Natriumperborat das wichtigste.

Dr. C. von Girsewald¹⁰³⁾, Halensee, gewinnt nach dem D. R. P. 204 279 Perborate dadurch, daß er Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd auf Borsäure und Natron einwirken läßt und dabei mehr Natron anwendet, als zur Bildung von Metaborat nötig ist, also das Perborat durch den Überschuß ausscheidet. Er hat dieses Verfahren nun so abgeändert, daß er einen aliquoten Teil des Wasserstoffsuperoxyds und der Natronlauge durch Natriumsuperoxyd ersetzt. (Anm. G. 28 935, jetzt D. R. P. 229 675.)

Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler¹⁰⁴⁾, Frankfurt a. M., erzeugt Perborate durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumsuperoxyd in Gegenwart von Borsäure.

Man hat auch versucht, Perborate durch Elektrolyse zu gewinnen.

So elektrolysiert E. A. Pouzenc¹⁰⁵⁾ Lösungen von Handelsborsäure, Meta- und Orthoboraten, welche auf 1 l 30—50 g Borsäure enthalten, unter Anwendung eines Stromes von 5—10 Volt und 1—3 Amp.

Um die Zersetzung der Perborate, die ja im allgemeinen haltbar sind, aber doch bei Temperaturen von 60° und in Gegenwart von Katalysatoren ihren aktiven Sauerstoff abgeben, möglichst hintanzuhalten, mischt Dr. L. Sarason¹⁰⁶⁾, Hirschgarten b. Berlin, den Perboraten etwas pyrophosphorsaures Natrium zu.

Die Chem. Werke Dr. H. Byk¹⁰⁷⁾ fabrizieren für Bleichereizwecke nicht reines Perborat, eben seiner Zersetzlichkeit in Gegenwart von Katalysatoren wegen, sondern sie erzeugen durch Mischung

¹⁰⁰⁾ Chem.-Ztg. 1910, R. 126.

¹⁰¹⁾ V. S. A. Pat. 946 529. Chem.-Ztg. 1910, R. 126.

¹⁰²⁾ Chem.-Ztg. 1910, R. 354.

¹⁰³⁾ Diese Z. **23**, 2189 (1901).

¹⁰⁴⁾ D. R. P. 218 569; diese Z. **23**, 764.

¹⁰⁵⁾ Franz. Pat. 411 258.

¹⁰⁶⁾ D. R. P. 226 090.

⁹⁵⁾ D. R. P. 217 539; diese Z. **23**, 381.

⁹⁶⁾ Diese Z. **23**, 2097 (1910).

⁹⁷⁾ Diese Z. **23**, 2097 (1910).

⁹⁸⁾ D. R. P. 219 154; diese Z. **23**, 763.

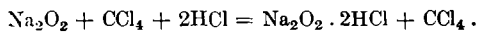
⁹⁹⁾ Diese Z. **23**, 2290 (1910).

von Boraten mit Natriumsuperoxyd Produkte mit geringem Sauerstoffgehalt und mehr Borax, die dafür haltbarer sind.

Neue sauerstoffreiche Salze in fester Form erzeugt Dr. G. F. Jaubert¹⁰⁸), Paris.

Superoxyde der Alkalien, Erdalkalien werden mit Säuren unter Ausschluß jeden Lösungsmittels für Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Zum Beispiel:

1. Übersalzsäures Natrium. Man mischt Natriumsuperoxyd mit Tetrachlorkohlenstoff und leitet in die Suspension langsam trockenes Chlorwasserstoffgas unter Rührung und Kühlung ein. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:

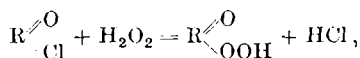


Das Produkt stellt ein reines, in Wasser lösliches Pulver dar und enthält ca. 10% aktiven Sauerstoff.

2. Überameisensaures Natrium. Eine Mischung von Natriumsuperoxyd und Tetrachlorkohlenstoff wird unter Rührung und Kühlung mit Ameisensäure behandelt:

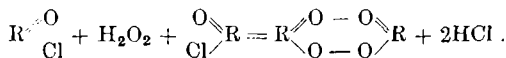
Auf ähnliche Weise gewinnt Jaubert das Übersalz von Natriumessigäther, das Natriumperbenzoat und andere. Die Salze sind alle im trockenen Zustande vollkommen haltbar. Durch Wasser werden sie unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Dr.-ing. J. D. Ans¹⁰⁹), Darmstadt, gewinnt Persäuren und Peroxyde durch Wechselwirkung von Wasserstoffsuperoxyd mit Säurehaloiden. Es bilden sich Persäuren nach der allgemeinen Gleichung:



z. B. aus Chlorsulfonsäure und Wasserstoffsuperoxyd die Carosche Säure,

Peroxyde nach der Gleichung:



z. B. aus Acetylchlorid mit Wasserstoffsuperoxyd das Acetylperoxyd.

Die Fabrikation der für die Färberei und Druckerei wichtigen

Hydrosulfite

hat keine besonderen Verbesserungen zu verzeichnen.

Carl Rademacher & Co., Prag, erzeugen Natriumhydrosulfid aus Formaldehydsulfoxylat und Natriumbisulfid. (Österr. Pat.-Anm. 7120/1909, vom 20./9. 1909. Chem.-Ztg. 1910, Ref. 330.) Sie arbeiten in höchster Konzentration in der Wärme und gewinnen so in einer Operation ein wasserfreies Produkt.

Hydrosulfidlösungen konzentriert die Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger, indem sie solche Lösungen bei mäßiger Temperatur mit einem Strom nicht zersetzend wirkender Gase behandelt. (D. R. P. 223 260.) Als Gase kom-

men desoxydierte Luft, Kohlensäure, Kohlenoxyd in Betracht. Die Temperatur soll 50° nicht übersteigen.

Salze der Alkalien.

Für verschiedene Zwecke ist es notwendig, ein möglichst reines Chlornatrium technisch und billig zur Verfügung zu haben. Charles Glaser und George J. Muller¹¹⁰), Baltimore, laugen das rohe Steinsalz mit einer reinen gesättigten Chlornatriumlösung, die 1–4% Salzsäure enthält, aus. Hierauf folgt eine Waschung mit einer säurefreien NaCl-Lauge.

Die Versuche, Natriumsalze verschiedenster Art mit Hilfe von Natriumsilicat herzustellen, haben bisher keinen praktischen Erfolg gehabt. Es war nicht möglich, die ausfallende, sich hydratisierende Kieselsäure von den Salzlösungen durch Filtration zu trennen.

L. P. Basset¹¹¹) beseitigt diesen Uebelstand dadurch, daß er die Zersetzung des Silicates in konz. Lösung mit einem Minimum der betreffenden Säure vornimmt und das Reaktionsgemisch auf 200° erhitzt. Nach dem Auskochen der Masse bleibt die Kieselsäure in einer feinen, sandigen und leicht filterbaren Form zurück.

Chloride, Bromide und Jodide erhält man aus den betreffenden chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salzen durch Einwirkung von fein verteiltem Eisen. (J. C. Graves, J. P. Simons und The Dow Chemical Co. Midland¹¹².) Das Verfahren findet eine wichtige Anwendung bei der Elektrolyse der Alkalichloride zur Regenerierung des Chlorides aus dem durch sekundäre Reaktionen entstehenden Chlorat.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkalisilicaten hat Karl von Schmol¹¹³), Wien, zum Patent angemeldet. Ein kieselsäurehaltiges Material wird mit einem Sinterungsmittel, am besten mit Borsäure im Verhältnis von 2 : 1 gemischt und dann bis zur Sinterung erhitzt. Die Masse wird hierauf so rasch als möglich, um einen Wärmeverlust zu vermeiden, in ein passendes Gefäß entleert, mit der kalten Zersetzungsflüssigkeit übergossen und der möglichst genau passende Deckel des Gefäßes sofort geschlossen. Die Zersetzungsflüssigkeit besteht aus 40 Teilen Wasser, 1–2 Teilen Alkalichlorid und 2 Teilen Ammoniak. Durch die Einwirkung der kalten Zersetzungsflüssigkeit auf das glühende Sintergut wird die Kieselsäure in kieselsaures Alkali übergeführt. Nach dem Erkalten hat man in dem Gefäß über dem Bodensatz eine sehr reine Wasserglaslösung.

Natriumcarbonat erzeugt nach dem V. S. A.-Pat. 951 243 vom 8./3. 1910 Hasenbach, Mannheim, durch Erhitzen eines Gemisches von trockenem, pulverigem Schwefelnatrium und Natriumbicarbonat im Dampfströme. Die günstigste Temperatur liegt zwischen 115–120°. Nebenbei erhält man ein für viele industrielle Zwecke, namentlich für die Schwefelgewinnung geeignetes Schwefelwasserstoffgas.

¹¹⁰) V. S. A. Pat. 957 416.

¹¹¹) Franz. Pat. 410 038.

¹¹²) J. C. Graves, J. P. Simons und The Dow. Chan. Co., Midland. V. S. A. Pat. 964 156.

¹¹³) D. R. P. 226 791; diese Z. 23, 2291.

¹⁰⁷) Franz. Pat. 406 974. Diese Z. 23, 1384 (1910).

¹⁰⁸) D. R. P. 229 572; diese Z. 24, 183.

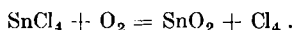
¹⁰⁹) D. R. P. 228 665; diese Z. 23, 2339.

Schwermetallverbindungen.

Ein wasserfreies Zinnchlorid fabriziert Dr. R. Steiger¹¹⁴⁾ aus Zinnoxid. Auf ein Gemisch von Zinnoxid und Kohle wird bei Temperaturen von 250—300° ein aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Chlor bestehendes Gasgemisch einwirken gelassen. Obwohl bei sonst gleichen Bedingungen weder Chlor, noch Kohlenoxyd irgendwelche Veränderung der Zinnoxid-Kohlemischung hervorrufen, wird jetzt glatt wasserfreies Zinnchlorid gebildet.

Beim Vermischen von Zinnchlorid mit einem Überschuß von Wasser tritt stets, schon infolge der Temperaturerhöhung, eine Ausscheidung von Zinkoxydhydrat und damit eine Trübung der Lösung ein. Um dies zu vermeiden, fügt E. A. Spang, Brooklyne, Goldschmidt Destinning Co.¹¹⁵⁾, New Jersey, zu der in einem gut isolierten Gefäß befindlichen, rauchenden Zinnchloridlösung zunächst nur so viel Wasser zu, daß die Masse in geschmolzenem Zustande verbleibt, und verdünnt dann allmählich unter Rührung und Kühlung.

Aus Zinnchlorid fabriziert Dr. Leo Löwenstein¹¹⁶⁾, Villach, Zinnoxid und Chlor. In ein senkrecht stehendes, vorher auf Rotglut erhitztes Rohr wird ein Gemisch von Zinnchlorid und Luft eingeblasen. Es bildet sich Zinnoxid nach der Gleichung:



Das Zinnoxid fällt in eine luftdicht verschließbare Kammer, das Chlor wird zur weiteren Benutzung abgeleitet.

Aus metallischem Blei fabrizieren jetzt Bergmann & Simons G. m. b. H. und Lindgens & Söhne¹¹⁷⁾, Mülheim/Rhein, Bleioxyd. In einem geschlossenen Kessel, dessen Höhe die Breite wesentlich übersteigt, wird Blei geschmolzen, durch möglichst schnelle Rotation eines Rührwerkes in feine Verteilung gebracht und ein überhitztes Gemisch von Luft und Wasserdampf durchgeblasen. In Absetzkammern schlägt sich das Bleioxyd nieder, das je nach der angewandten Temperatur rötlichgelb bis reingelb ausfällt. Es ist von äußerster Feinheit und kann direkt in den Handel oder — ohne jede Reinigung — in Mennige oder Bleiweiß übergeführt werden.

George Vincent Barton¹¹⁸⁾, Liverpool, gewinnt Bleioxyd auf dieselbe Art, nur erhitzt er das entweichende Gemisch von Metall, Metalloxydstaub, Luft und Gasen auf ihrem Wege zur Absetzkammer. Die Temperatur darf dabei nicht dem Schmelzpunkt des Bleioxydes nahe kommen. Dadurch sollen noch vorhandenes Blei und ein von geschmolzenem Blei freies Endprodukt gewonnen werden.

Lichtechte Lithopone erhält Karl Rosenthal¹¹⁹⁾ durch Zumischung von Phosphor- oder kiesel-sauren Erdalkalien zum Rohprodukt.

Von Fortschritten in der Erzeugung von Kleineren Produkten

¹¹⁴⁾ D. R. P. 222 838; diese Z. **23**, 1959.

¹¹⁵⁾ V. S. A. Pat. 967 990.

¹¹⁶⁾ D. R. P. 230 358; diese Z. **24**, 317.

¹¹⁷⁾ D. R. P. 228 729; diese Z. **23**, 2337.

¹¹⁸⁾ D. R. P. 228 739.

¹¹⁹⁾ D. R. P. 229 638; diese Z. **24**, 183 (1911).

wären zu erwähnen zunächst ein Verfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid der A.-G. für Anilinfabrikation¹²⁰⁾, Treptow b. Berlin. Es wurde gefunden, daß die bekannte Vereinigung von Chlor und SO₂ beim Einleiten in Essigsäure noch glatter verläuft, wenn man statt des Hydrates das Anhydrid anwendet.

Chlorsulfonsäure fabrizieren in neuester Zeit die Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co. direkt aus den SO₃-Gasen der Kontaktöfen. Sie vollziehen die Reaktion zwischen dem Schwefelsäureanhydrid und dem Salzsäuregas in fertig gebildeter Chlorsulfonsäure selbst. In der Chlorsulfonsäure ist das flüssige resp. gasförmige Anhydrid sehr leicht löslich. Man kann die Lösung dabei ohne weiteres auf niedrige Temperatur abkühlen, ohne daß eine Ausscheidung festen Schwefelsäureanhydrides erfolgt.

Das Verfahren bietet gegenüber dem bisher benutzten den Vorteil, daß keinerlei Destillation nötig ist, und daß es sich leicht kontinuierlich gestalten läßt, indem man Chlorsulfonsäure in dem Maße, wie sie sich bildet, abführt.

Bromwasserstoffsäure gewinnt die Genossenschaft „Einigkeit“¹²²⁾, Ehmén b. Fallersleben, durch Einwirkung von Sulfiden, Polysulfiden, Sulfhydraten auf in Wasser unterschichtetes Brom. Die Hauptsache ist, daß während des Prozesses jede Temperaturerhöhung vermieden wird. Die entstehende Bromwasserstoffsäure wird durch Destillation isoliert.

Wasserstoff.

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

Von den zahlreichen Vorschlägen seien die wichtigsten erwähnt:

Bei den verschiedenen Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff im Sinne der Reaktion:



soll theoretisch das Eisenoxyduloxyd durch Reduktionsmittel wieder in metallisches Eisen übergeführt werden, so daß eine gewisse Menge Eisen unbegrenzte Mengen von Wasserstoff liefern müßte. Praktisch trifft dies nicht zu; der bisher verwandte Eisenglanz, Rotheisenstein, behält nicht die genügende Festigkeit, zerbröckelt, versperert den Gasen den Weg und ist überhaupt wegen seiner Dichtigkeit schwer angreifbar.

Die Internationale Wasserstoffgesellschaft A.-G.¹²³⁾, Frankfurt a. M., hat gefunden, daß man ein zur vorliegenden Reaktion vorzügliches Material in vollständig abgeröstetem Schwefelkies findet.

Für aeronautische Zwecke erzeugt auf einfache und billige Weise die Chem. Fabrik Griesheim-Elektron¹²⁴⁾ Wasserstoff. Fein verteiltes Aluminium wird mit Zusätzen versehen, die das Aluminium erst im Moment der gewünschten Wasserstoffentwicklung aktivieren. Der eine dieser Zusätze ist Quecksilber, Platin oder Gold, der andere wird von

¹²⁰⁾ D. R. P. 226 218; diese Z. **23**, 2295.

¹²¹⁾ D. R. P. 228 424; diese Z. **23**, 1663 (1910).

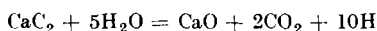
¹²²⁾ Diese Z. **23**, 2295 (1910).

¹²³⁾ D. R. P. 220 889; diese Z. **23**, 1046.

Alkalien, Säuren, Boraten, Phosphaten, manchen Chloriden und anderen, in Wasser stark dissoziierten Körpern gebildet. Eine besonders günstige Masse gibt eine Mischung von 98 Teilen feinem Aluminium, 1 Teil Quecksilberoxyd und 1 Teil Ätznatron. 1 kg dieser Masse gibt bei der Zersetzung mit Wasser 1—1,2 cbm Wasserstoff.

Das Konsortium für elektrochem. Industrie G. m. b. H. ¹²⁵⁾ erzeugt Wasserstoff durch Erhitzen von Silicium mit wässerigen kaustischen Alkalien. Um die an und für sich bekannte Reaktion, die leicht zum Stillstand kommt, zu einer gleichmäßigen kontinuierlich verlaufenden zu gestalten, wird außer den Ätzkalken noch Kalk angewendet.

Durch Einwirkung von Wasserdampf auf hoch-erhitztes Calciumcarbid fabrizieren Siemens & Halske ¹²⁶⁾ Wasserstoffgas. Die Temperatur wird dabei so gewählt, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen möglichst vermieden wird, und die Reaktion sich im Sinne der Gleichung



vollzieht.

Es ist verschiedentlich ¹²⁷⁾ versucht worden, aus Wassergas durch Entfernung des Kohlenoxydes Wasserstoff zu gewinnen, so z. B. durch eine Behandlung mit Kupferchlorür. Diese Methode ist aber zu teuer.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron ¹²⁸⁾ leitet das auf 500° erhitzte Wassergas mit Wasserdampf über ein Gemisch von gebranntem Kalk und Kalkhydrat. Das Kohlenoxyd wird absorbiert, und es entsteht unter Bildung von Calciumcarbonat aus dem Wasserdampf 1 Mol. Wasserstoff.

Dr. O. Dieffenbach und Dr. Moldenhauer ¹²⁹⁾, Darmstadt, erzeugen Wasserstoff durch Umsetzung von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen bei höherer Temperatur. Sie arbeiten in Eisenröhren, in die ein Nickel-, Kobalt- oder Platindrahtnetz so eingefügt ist, daß es quer zur Richtung des Gasstromes liegt. Es wird auf elektrischem Wege auf hohe Temperatur erhitzt. Das vorgenannte Gasgemisch passiert das Netz mit sehr großer Geschwindigkeit, so daß es nur sehr kurze Zeit der hohen Temperatur und Wirkung des Katalysators ausgesetzt ist und einen Augenblick später dieser Wirkung entzogen und in eine Zone wesentlich niedrigerer Temperatur gebracht wird. Dadurch soll neben Wasserstoff lediglich nur Kohlensäure gebildet und eine weitere Umsetzung in Kohlenoxyd und eine Kohlenausscheidung vermieden werden.

Durch Zersetzung von Wasserdampf fabriziert auch W. Gerhartz ¹³⁰⁾, Rheinbach, reines Wasserstoffgas. Er bläst Wasserdampf durch geschmolzenes Eisen und unterbricht den Prozeß, wenn die Schmelze dickflüssig geworden. Es wird dann zur Reduktion des entstandenen Eisenoxydes Koks eingetragen, Luft durchgeblasen und dann von neuem Wasserdampf zugeführt usw.

¹²⁴⁾ D. R. P. 229 162. Diese Z. **24**, 86 (1911).

¹²⁵⁾ Franz. Pat. 466 930.

¹²⁶⁾ D. R. P. 219 655; diese Z. **23**, 714.

¹²⁷⁾ Z. f. Calciumfabr., Acetyl. u. Kleingase **2**, 322 (1907).

¹²⁸⁾ Engl. Pat. 2523.

¹²⁹⁾ D. R. P. 229 406; diese Z. **24**, 132 (1911).

¹³⁰⁾ D. R. P. 226 453; diese Z. **23**, 2290.

Ein zur Füllung von Luftballons geeignetes, hauptsächlich aus Wasserstoff bestehendes Gas gewinnt Dr. O. Naub ¹³¹⁾, Breslau, Man kann zur Ausführung dieses Verfahrens die in Kokereien und Gasanstalten vorhandenen stehenden, schrägen oder liegenden Retorten benutzen. Die Retorte wird mit Koks, Eisen, Kobalt, Nickel, Tonscherben u. dgl. gefüllt und Leuchtgas oder ein Gemisch von Leuchtgas und Wassergas hindurchgeleitet. Dabei setzt sich das Kohlenoxyd mit dem im Überschuß vorhandenen Wasserstoff in Methan und Wasserdampf um. —

Schließlich wäre noch ein Verfahren ¹³²⁾ zur Herstellung reinen, für autogene Schweißung benutzbaren Sauerstoffs zu erwähnen. Nach A. Beltzer, Bridgeport, Connecticut, wird dieser dadurch erhalten, daß man ein Gemisch von Chlorkalk und gepulvertem gelöschten Kalk auf 300° erhitzt.

Zur Kenntnis der Cellulose: Über Hydrocellulose.

VON H. JENTGEN.

(Eingeg. 28./2. 1911.)

In Heft 1 dieser Z. (Jahrgang 1911) sucht Schwalbe abermals meine Behauptung, „Hydrocellulose entstehe nur durch Einwirkung konz. oder, genauer ausgedrückt, molekular disperser Säure bei Gegenwart von Wasser“, zu entkräften.

Leider hat Schwalbe auch jetzt noch nicht den Kernpunkt der ganzen Sache erfaßt, sonst würde er mir nicht die Beobachtung Girards, der nach einer Vorbehandlung von Baumwolle mit 1/1000%iger Säure nach einiger Zeit eine schwache Hydrolyse der Cellulose beobachtet hat, entgegenhalten, und würde auch Veranlassung gefunden haben, die Versuchsergebnisse Girards nachzuarbeiten, was er in seiner Erwiderung einfach ablehnte.

Girard veröffentlichte durchgehends nur die Resultate seiner Versuche, gibt aber beispielsweise nicht an, wieviel 1/1000%ige Säure auf Baumwolle, deren Gewicht ebenfalls nicht angegeben ist, eingewirkt hat. Läßt man 1 g Säure, in 1 l Wasser gelöst, auf 1 g Baumwolle einwirken, so wird man eine Hydrolyse feststellen können, nicht aber, wenn 1 l 1/1000%ige Säure auf etwa 300 g Baumwolle einwirken. Es kommt eben auf das relative Verhältnis der Cellulosemolekel zu dem in 1/1000%iger Säure vorhandenen, nicht dissoziierten Säuremolekeln an. Schwalbe wirft mir vor, daß ich für meine Behauptungen keine Beweise erbringe; wenn Schwalbe meine Versuche nachgearbeitet hätte, so würde er, davon bin ich überzeugt, zu denselben Schlüssen kommen und einsehen, daß die Baumwolle molekulare Säure auch aus ganz verd. Lösungen zu adsorbieren vermag. Es sind eben analoge Verhältnisse vorhanden, wie beim Färben mit stark verd. Flotten. Auch hier adsorbiert die Baumwolle Farbstoff aus noch so verd. Lösungen, wobei

¹³¹⁾ D. R. P. 226 609; diese Z. **23**, 2096.

¹³²⁾ V. S. A. Pat. 968 528.