

genommen, wurde das Selen mittels Cyankaliumlösung herausgelöst und auf zuvor beschriebene Weise bestimmt. Aus dem oben erwähnten Faluner Kies wurde so 0,004 04% Se oder ca. 45% der Gesamtmenge erhalten. Der Kontrolle wegen wurde das in den Abbränden übriggebliebene Selen durch Aufschließen desselben mit  $\text{HCl} + \text{KClO}_3$  bestimmt. Hierbei wurde in den Bränden 0,005 28% Se gefunden. Die Summe des abgerösteten und des in den Bränden zurückgebliebenen Selen stimmt, wie man sieht, gut mit der oben direkt gefundenen Gesamtmenge überein.

Da indessen die Abbrände noch 7,7% Schwefel enthalten, und man in der Praxis beim Rösten auf ca. 4% heruntergeht, so wurde ein neuer Versuch gemacht, wobei der Kies auf 4,15% zurückbleibenden Schwefel heruntergeröstet wurde. Die Erhitzung geschah zuerst mittels einer Bunsenflamme, bis das Meiste von dem Schwefel verbrannt worden war, und danach in einem elektrischen Widerstandsofen, solange ein Geruch von schwefliger Säure verspürt werden konnte. Bei diesem Versuch betrug das abgeröstete Selen 0,006 57% des eingewogenen Kiesel oder ca. 73% der Gesamtmenge. Je höher demnach die Temperatur im Ofen, und je schärfer infolgedessen die Abröstung des Schwefels ist, ein um so größerer Prozentsatz des in dem Kies enthaltenen Selen geht in die Röstgase über. Offenbar wird ein Teil des Selen in Selenat übergeführt, dessen Zersetzung gleich dem Sulfat der Temperatur proportional ist.

Klar ist, daß nur der Teil des Selen, der beim Rösten übergeht, einen Einfluß bei der Anwendung der schwefligen Säure zur Darstellung von Sulfitsäure haben kann, und der überhaupt technische Bedeutung besitzt. Wir haben daher bei einer Anzahl von Kiesen verschiedener Herkunft sowohl den Gesamtgehalt als auch die Menge desselben bestimmt, die beim Rösten in die Röstgase übergeht; die Resultate dieser Bestimmungen werden später veröffentlicht werden.

Was schließlich die Art des oder der Mineralien betrifft, die zum Auftreten des Selen im Faluner Kiese Anlaß geben, so sei nur daran erinnert, daß M. Weibull<sup>6)</sup> einen selenhaltigen Galenobismutit beschrieben hat, welches Mineral G. Flink<sup>7)</sup> neuerlich untersucht und als ein selbständiges Mineral mit einer vom Galenobismutit abweichenden Zusammensetzung  $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  (Galenobismutit  $\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ ) befunden hat. Flink nennt das Mineral Weibullit. Endlich hat auch Flink in derselben zitierten Abhandlung ein neues selenhaltiges Mineral aus Falu-Grube, von ihm Platynit genannt, mit der Zusammensetzung  $\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{Se}_2$  beschrieben. Diese beiden Mineralien sind in demselben von feinverteiltem Chlorit dunkelgefärbten Quarz, in dem das Gold auftritt, gefunden worden.

Stockholm, Technische Hochschule.

[A. 216.]

<sup>6)</sup> Geologiska Föreningens förhandlingar 7, 657 (1885).

<sup>7)</sup> Arkiv för Kemi 3, Nr. 35.

## Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1911.

Von Dr. H. v. KÉLER (Leverkusen).

(Eingeg. 24./I. 1912.)

(Schluß von S. 459.)

### Salpetersäurefabrikation.

#### a) aus Salpeter.

Verbesserungen, die Salpeterzersetzung betreffend, sind nicht bekannt geworden (mit Ausnahme eines Vorschlages von Hugo Schellhaaß<sup>39)</sup> in Mannheim, wonach man Schwefelsäure und geschmolzenen Salpeter in einer auf ca. 180° geheizten, turmartigen Retorte zerstäubt, dagegen solche in der Konzentration von Salpetersäure.

Das Aktiebolaget Swedish Nitric Syndicate, Stockholm<sup>40)</sup> konzentriert Salpetersäure in ununterbrochenem Betriebe durch Abdestillieren eines Gemisches schwacher Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure. (Fig. 11.)

Ein gußeiserner, aus einzelnen Röhren bestehender und mit Quarz oder dgl. gefüllter Turm T wird durch Feuergase in einem Ofenschacht S geheizt. Der Turm ist mit einem Vorwärmer V verbunden. In diesen tritt durch E Luft ein und wird von unten durch den Turm gesaugt. Aus dem Reservoir R fließt das Gemisch von konz. Schwefelsäure und verd. Salpetersäure in den geheizten Turm. Hier werden, unterstützt durch die aus dem Vorwärmer eingeleitete heiße Luft, Salpetersäuredämpfe ausgetrieben, die durch A abziehen, während die Schwefelsäure durch das Rohr B abläuft.

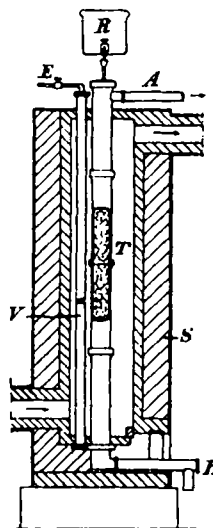


Fig. 11.

Auch H. Pauling<sup>41)</sup>, Gelsenkirchen, konzentriert verdünnte Salpetersäure mit Hilfe starker Schwefelsäure. Man arbeitet zweckmäßig so, daß man in einer heizbaren Kolonne zunächst konz. Schwefelsäure herabfließen läßt und dann mit dem Zulauf der verd. Salpetersäure beginnt, und zwar wird die Salpetersäure etwas unterhalb der Stelle, an der die Schwefelsäure eintritt, zugeführt.

Dr. O. Dieffenbach und Dr. Uebel<sup>42)</sup>, Darmstadt, konzentrieren Salpetersäure durch Destillation über solchen wasserbindenden Substan-

<sup>39)</sup> D. R. P. 241 711. Diese Z. 25, 136 (1912).

<sup>40)</sup> D. R. P. 236 541. Diese Z. 24, 1580 (1911). Chem.-Ztg. 1911. Rep. 392.

<sup>41)</sup> Engl. Pat. 23 320 vom 26./9. 1910. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 86.

<sup>42)</sup> D. R. P. 238 370. Diese Z. 24, 2029 (1911).

zen, die sich nachher durch Austreiben des aufgenommenen Wassers regenerieren lassen.

Derartige Substanzen sind z. B. die Para- oder Metasäuren des Phosphors oder Arsens oder auch ihre sauren Salze. Werden diese mit verd. Salpetersäure erhitzt, so halten sie das Wasser derselben, indem sie selbst in Orthosäuren übergehen, zurück, und es destilliert eine höchst konz. Salpetersäure ab. Durch Erhitzen werden nachher die Orthosäuren wieder in die Para- oder Metaform zurückgeführt. Den Konzentrationsprozeß führt man am besten in Quarzgefäßen aus.

b) aus Luftstickstoff.

Diese so außerordentlich wichtige und daher das lebhafteste und allgemeinste Interesse erregende Industrie hat auch im verflossenen Jahre verschiedene Neuerungen und Verbesserungen erfahren.

Die B.A.S.F.<sup>43)</sup> erzeugt beständige lange Lichtbogen für Gasreaktionen. Sie bringt den Ausgangspunkt derselben auf der Oberfläche einer

tent der BASF. Nr. 201 279 läßt man zwischen der Elektrode, die im Innern eines Rohres isoliert angebracht ist, und dem Rohre selbst das Gas hindurchstreichen. Es ist nun vorteilhafter, die Gase so am Flammenbogen entlang zu leiten<sup>44)</sup>, daß man sie an einer oder mehreren Stellen einführt. Diese Stellen sind zwischen den Elektroden aber nicht auf der ganzen Rohroberfläche gleichmäßig verteilt.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron hat ihr durch das D. R. P. 284 424<sup>45)</sup> geschütztes Verfahren dahin abgeändert<sup>46)</sup>, daß bei der bogen- oder dachförmigen Decke, wie sie das Patent über dem Lichtbogen vorsieht, die Gas-einführung so angeordnet wird, daß die Gase nur von einer der Seitenwände einströmend den Bogen treffen.

Einen elektrischen Ofen zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen für stabile Flammen hat die Salpetersäureindustrie-Ges. m. b. H.<sup>47)</sup>, Gelsenkirchen konstruiert. (Fig. 13.)

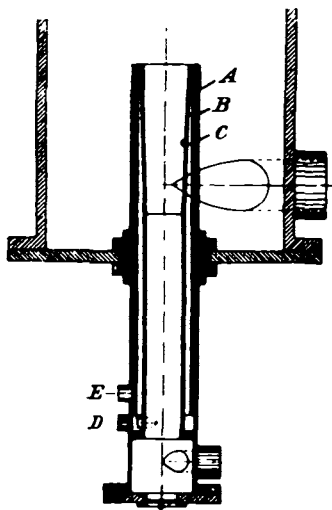


Fig. 12.

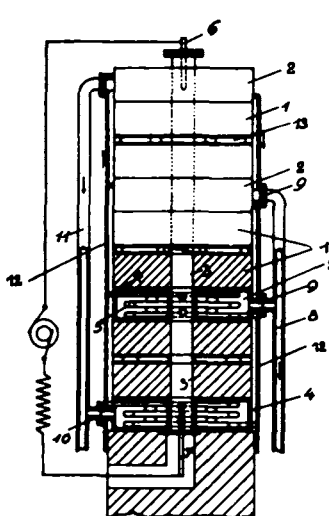


Fig. 13.

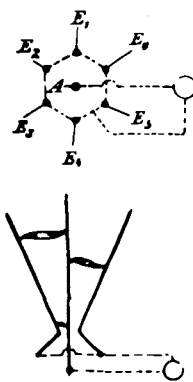


Fig. 14.

hohlen, gekühlten Elektrode dadurch zum Wandern, daß sie die in der Nähe der Elektrode befindlichen Lichtbogeneile lokal beeinflusst. (Fig. 12.)

Die Elektrode besteht aus den Röhren a und c. Der Zwischenraum beider ist durch ein drittes Rohr B in eine innere und eine äußere Abteilung geteilt. Der Stutzen D dient als Eintritt, der Stutzen E als Austritt für das Kühlwasser. Führt man nun das Gas in Art eines Wirbels so an der Elektrode vorbei, daß die Achse des Wirbels mit der Elektrodenmittellinie möglichst zusammenfällt, so wechselt der Lichtbogen beständig an der inneren Mantelfläche seinen Ausgangspunkt und wandert auf der Elektrode, einen großen Teil ihrer inneren Oberfläche bestreichend, umher. Führt man durch die hohle Elektrode Gas ein oder ab, so wird dadurch diese Bewegung noch unterstützt. Da der Lichtbogen auf einer großen Fläche verteilt wird, so ist deren Abnutzung sehr gering.

Nach einem früheren Hauptpa-

Der Ofen besteht aus mehreren Einzel-elementen 1, 2 mit einem gemeinschaftlichen Kanal 3. Die einzelnen Elemente sind so zusammengesetzt, daß die mit Luft-eintritt und solche mit Absaugstutzen versetzte aufeinanderfolgen. In der Skizze z. B. 13 und 2. Die Gasabsaugungselemente besitzen eine Kühltülle zum Abschrecken der angesaugten Gase. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß die Geschwindigkeit der den Ofen passierenden Luft im Verhältnis zu der Anzahl der Luftzufuhr- und Gasableitungsöffnungen verringert wird, so daß ein Abreißen der Flamme durch die strömende Luft nicht mehr eintreten kann.

Hörnerartige Elektroden verwenden P. Bunet, Paris, A. Baden und La Compagnie de Produits Chi-

<sup>44)</sup> D. R. P. 238 367. Diese Z. 24, 2028 (1911).

<sup>45)</sup> Diese Z. 24, 132 (1911).

<sup>46)</sup> D. R. P. 234 591. Diese Z. 24, 1194 (1911). Diese Z. 24, 1444 (1911).

<sup>47)</sup> D. R. P. 231 584. Diese Z. 24, 563 (1911).

<sup>43)</sup> D. R. P. 237 796. Diese Z. 24, 1883 (1911). Chem.-Ztg. Rep. 503 (1911).

miques d'Alais et de la Camargue<sup>48</sup>). (Fig. 14.) Es werden mehrere mittlere Elektroden verwendet, die von einer Anzahl äußerer Elektroden in Form eines Kegelstumpfes umgeben sind. Dabei sind die Elektroden  $E_1$  bis  $E_8$  an dem einen, die Elektrode A an dem anderen Pol angeschlossen. Um das Maximum der Lichtbogenzahl zu erreichen, speist man die äußeren Elektroden je aus einer besonderen Quelle.

Für die Absorption der nitrosen Gase sind mehrere Neuerungen bekannt geworden. Man bediente sich bisher wohl fast immer als Apparatur hierzu der Rieseltürme. Diese haben aber den Nachteil, daß sich in die Zwischenräume des Füllmaterials allmählich Schlamm festsetzt und Verstopfung eintritt. Die BASF. absorbiert<sup>49</sup> die nitrosen Gase ohne Anwendung von Rieseltürmen und erreicht dies dadurch, daß sie das Absorptionsmittel in tropfbarer Form, aber in feinsten Verteilung dem Gase zuführt.

Dabei kann es vorkommen, daß die verwendeten Zerstäuber sich verstopfen. Gegenstand einer Erfindung der BASF.<sup>50</sup> ist eine Anordnung, die wohl diesen Übelstand nicht beseitigt, aber sofort jede nahende Verstopfung dem Betriebsleiter anzeigt.

Sie besteht darin, daß die Bodenplatte der Düse, bei welcher die Einführung der zu zerstäubenden Flüssigkeit tangential an der Basis erfolgt, aus Glas hergestellt ist. Arbeitet die Düse richtig, so zeigt sich auf der Rückseite der Glasplatte ein dunkler Fleck, der durch den zentralen Luftwirbel im Innern der Düse bewirkt wird. Ein Verschuß der Düse oder ein Zuwachsen der Öffnung gibt sich durch eine Vergrößerung oder Verkleinerung des Punktes auf der Scheibe kund. Bei völliger Verstopfung verschwindet der Punkt gänzlich.

Eine spätere Konstruktion<sup>51</sup> (Fig. 15) ist so gedacht, daß an Stelle der Bodenplatten

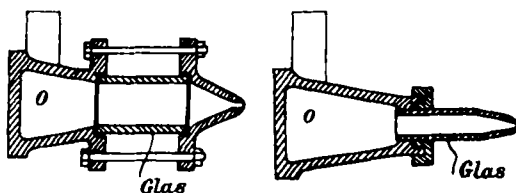


Fig. 15.

andere, eine Beobachtung des Strömens oder Stillstandes der zu verstäubenden Flüssigkeit ermöglichende Teile aus durchsichtigem Material angebracht sind. So kann z. B. ein ringförmiger Teil oder das Düsenende aus Glas bestehen.

Nitrose Gase beliebiger Herkunft und Zusammensetzung absorbiert C. C. Schlarb<sup>52</sup>, indem er diese mit Wasser in Gegenwart von in Salpetersäure löslichen Oxyden des Eisens, Aluminiums, Chroms bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkali oder Erdalkalihydroxyden behandelt.

Durch Erhitzen im Vakuum treibt er aus den Lösungen die Salpetersäure wieder aus. Es bleiben basische Bestandteile zurück, welche nach Entfernung der Alkali-, resp. Erdalkalinirate zur Bereitung neuer Laugen benutzt werden können.

Auch für das Konzentrieren der durch Luftoxydation erhaltenen Salpetersäure sind einige Neuerungen bekannt geworden.

J. Mosciacki<sup>53</sup>, Freiburg i. d. Schweiz, schaltet zwischend dem elektrischen Ofen und der Absorptionsanlage einen mit feinkörnigem Verteilungsmaterial gefüllten Kondensationsturm ein. Diesen Turm berieselt er mit einem Gemisch der in der Absorptionsanlage erhaltenen verd. Salpetersäure und 61grädiger Schwefelsäure. Die warmen Reaktionsgase des Ofens treten von unten ein. Die Salpetersäure kommt bei einer, weit unter ihrem Siedepunkte liegenden Temperatur mit möglichst dünner Schwefelsäure zur Destillation. Die aus dem Turm fließende verd. Schwefelsäure wird in Bleiapparatur wieder auf 60° konzentriert. Natürlich benutzt man hier als Wärmequelle die Reaktionsgase des Ofens, schon aus dem Grunde, um sie nicht zu heiß in den Turm treten zu lassen.

Dr. Friedrich Bergius<sup>54</sup> Berlin-Schlachtensee, gewinnt aus gasförmigem Stickstoffdioxid dadurch eine hochkonzentrierte Salpetersäure, daß er die Reaktion bei erhöhter Temperatur und Druckerhöhung vornimmt. Die nitrosen Gase werden zunächst so stark komprimiert, daß der Partialdruck mindestens eine halbe Atmosphäre beträgt. Es wird nun dem Gas die entsprechende Menge Wasser zugeführt. Dann leitet man es durch einen erhitzten Reaktionsraum, an dessen Ende die Entspannung und Kondensation der Salpetersäure erfolgt. Man soll nach diesem Verfahren eine weit stärkere als 65%ige Salpetersäure gewinnen können.

Eine neue Konzentrationsanlage für verd. Salpetersäure hat das Aktiebolaget Swedish Syndicate<sup>55</sup> zusammengestellt.

Die Reaktionsgase des Ofens heizen zunächst einen Schwefelsäurekonzentrationsapparat, dann die eigentliche Salpetersäuredestillation, in der vorkonzentrierte Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure ausgetrieben wird. Behufs letzter Wärmeausnutzung passieren die Gase dann eine Reihe von Türmen, die systematisch mit der vorzukonzentrierenden Salpetersäure berieselt werden.

Aus Stickstoffperoxyd gewinnt Le Nitrogene<sup>56</sup> konz. Salpetersäure. Es wird ein molekulares Gemisch von Stickstoffperoxyd und Wasser mit Sauerstoff unter Druck behandelt. Zweckmäßig verwendet man hierzu mit Stickstoffperoxyd getränkte Holzkohle.

Für die Aufbewahrung und den Transport von Stickstoffdioxid ist es nötig, daß dieses möglichst trocken und frei von Salpetersäure ist.

Die BASF.<sup>57</sup> erzeugt ein solches Produkt, indem sie ein sauerstoffreies stickstoffdioxidhaltiges

<sup>48</sup>) D. R. P. 237 796. Diese Z. 24, 1883 (1911). Chem.-Ztg. 1911. Rep. 503.

<sup>49</sup>) D. R. P. 233 967. Diese Z. 23, 763 (1910).

<sup>50</sup>) D. R. P. 233 982.

<sup>51</sup>) D. R. P. 237 562. Diese Z. 23, 1782 (1911).

<sup>52</sup>) Franz. Pat. 422 751 vom 18./11. 1911.

<sup>53</sup>) D. R. P. 230 170. Diese Z. 24, 281 (1911).

<sup>54</sup>) Diese Z. 24, 1445 (1911).

<sup>55</sup>) D. R. P. 233 031. Diese Z. 24, 856 (1911).

<sup>56</sup>) Franz. Pat. 424 598 vom 4./1. 1911.

<sup>57</sup>) D. R. P. 231 805. Diese Z. 24, 565 (1911).

Stickoxyd von dem Dioxyd befreit, das zurückbleibende Stickoxyd trocken und mit trockenem Sauerstoff in Dioxyd umwandelt.

Um die in den nitrosen Gasen stets auftretenden Nebel, die sich nur schwer niederschlagen lassen, zu kondensieren, führt sie die BASF.<sup>58)</sup> (Fig. 16) zwischen einer sprühenden und einer nicht sprühenden Elektrode hindurch. Es entsteht zwischen diesen Elektroden ein elektrisches Feld, und die Nebel gelangen darin zur Abscheidung.

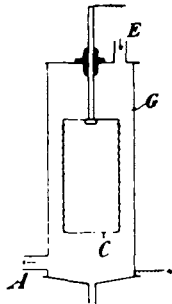


Fig. 16.

Die Wände des Gefäßes G bilden die nichtsprühende Elektrode, der Zylinder C, mit Spitzen oder scharfkantigen Vorsprüngen versehen, die sprühende. Die nebelhaltigen Gase werden bei E ein- und bei A abgeleitet, passieren den Raum zwischen der sprühenden und nichtsprühenden Elektrode, wobei die Nebel an der Gefäßwand G abgeschieden werden.

Die Darstellung von Stickoxyden aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch durch Explosion, wiesie Dr. Fr. H. Häußler<sup>59)</sup>, Nürnberg, vorschlug, hat durch ihn eine Verbesserung<sup>60)</sup> erfahren.

Er hält den Explosionsdruck der Gase über die zur Erzeugung der thermischen Gleichgewichtskonzentration nötige Zeit hinaus konstant. Es erfolgt also die Verbrennung bei konstantem Volumen, und es entspricht der Verlauf der Explosions-temperatur dem des Explosionsdruckes. Um den Explosionsdruck möglichst konstant zu halten, werden genügend große Gefäße, deren Material aus schlechten Wärmeleitern besteht, verwendet. Man kann auch die Bombenwände damit verkleiden oder die Bombe selbst auf höherer Temperatur halten.

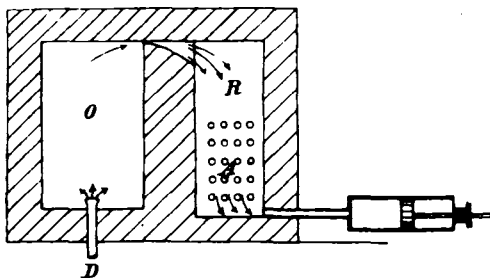


Fig. 17.

Die Salpetersäureindustrie-Gesellschaft, Gelsenkirchen<sup>61)</sup> (Fig. 17) erzeugt Stickoxyde aus möglichst hoch erhitzter Luft oder sonstigen Stickstoff-Sauerstoffgemischen und brennbaren Gasen dadurch, daß sie diese nach Entzündung unter möglicher Beibehaltung der Temperatur so expandieren läßt, daß eine Herab-

setzung der Reaktion eintritt, ohne daß die Gase sich dabei abkühlen.

Durch eine Düse D wird die zu behandelnde Luft in den Ofen O geblasen und tritt dann durch die Austrittsöffnungen A in den Raum R, der so heiß sein muß, daß die Gase während ihrer Expansion keine Verminderung ihrer Temperatur erfahren. Der Raum R wird durch eine Pumpe möglichst stark evakuiert. Die Gase gelangen von hier, nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit eine starke Herabminderung erfahren hat, in einen Kühler.

#### Industrie des Ammoniaks.

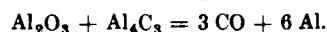
Für die künstliche Darstellung des Ammoniaks besteht das allergrößte Interesse, und man ist eifrig bemüht, die beiden Gewinnungsmethoden „Synthese“ und „Nitridbildung“ erfolgreich auszugestalten.

Vor allem hat die BASF. die von Haber und Rossignol<sup>62)</sup> übernommene Synthese weiter ausgearbeitet. Es sind im Laufe des Jahres sehr zahlreiche Patentanmeldungen, die einen Ersatz des ursprünglich als Katalysator angewendeten Osmiums und Urans durch andere Katalysatoren zum Gegenstand haben, bekannt geworden.

So soll z. B. Eisen ein Gemisch von 1 Teil N und drei Teilen H bei Drucken von 200—250 Atm. bei 650—750° glatt mit guter Ausbeute in Ammoniak verwandeln<sup>63)</sup>. Das erforderliche Eisen kann z. B. dadurch hergestellt werden, daß man Eisenoxyd mit konz. Natronlauge mischt und dann reduziert<sup>64)</sup>.

Besonders günstige Resultate sollen erhalten werden, wenn man dem Kontaktmaterial Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkalien oder Erdalkalien<sup>65)</sup> zusetzt. Es gilt dies nicht nur für das Eisen allein, sondern auch für alle Elemente dieser Gruppe. Wichtig für den ganzen Prozeß ist auch die Erkenntnis, daß selbst die kleinsten Mengen von Verbindungen des Schwefels, Tellurs, Phosphors und Arsens als Kontaktgifte schädlich wirken.

Von den Nitriden, die für die Ammoniakgewinnung in Betracht kommen, ist das Aluminiumnitrid das wichtigste. Es ist bekannt, daß Dr. Ottokar Serpeck<sup>66)</sup>, Madulein (Graubünden), Aluminiumstickstoffverbindungen herstellt, indem er Aluminiumcarbid mit Kohle gemischt bei hohen Temperaturen der Einwirkung von Stickstoff aussetzt. Dabei erfolgt die Reaktion zwischen Aluminiumcarbid und N<sub>2</sub> vor allem durch Vermittlung der dem Carbid beigemengten Tonerde, nach der Gleichung:



Es ist das freiwerdende Aluminium, das die Nitridbildung herbeiführt. Serpeck<sup>67)</sup> hat gefunden, daß die Reaktion verhältnismäßig langsam, ohne Aluminiumverlust verläuft, wenn man

<sup>58)</sup> Diese Z. 23, 1385 (1910). Z. f. Elektrochem. 1910, 244.

<sup>59)</sup> V. St. Am. Pat. 1 006 206 vom 17./10. 1911.

<sup>60)</sup> Engl. Pat. 19 249 vom 16./8. 1910.

<sup>61)</sup> Franz. Pat. 425 099 vom 24./11. 1911.

<sup>62)</sup> D. R. P. 181 991. Diese Z. 20, 1376 (1907).

<sup>63)</sup> D. R. P. 235 213. Diese Z. 24, 1443 (1911).

<sup>58)</sup> D. R. P. 233 729. Diese Z. 24, 949 (1911).

<sup>59)</sup> D. R. P. 216 518. Diese Z. 22, 228 (1909).

<sup>60)</sup> D. R. P. 232 569. Diese Z. 24, 855 (1911).

<sup>61)</sup> D. R. P. 235 299. Chem.-Ztg. 1911, 342. Diese Z. 24, 1444 (1911).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kohle, am besten im Verhältnis 2 : 1 gemischt, zunächst bei Abwesenheit von  $\text{N}_2$  solange erhitzt, bis 15–20% des Gemisches in Carbid umgewandelt sind, und erst dann den  $\text{N}_2$  einwirken läßt.

Eine besonders gute  $\text{N}_2$ -Bindung soll erzielt werden, wenn man dem Gemisch von Tonerde und Kohle etwas metallisches Kupfer, Eisen oder Aluminium<sup>68)</sup> zusetzt.

Statt dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemisch fertiges Aluminium zuzusetzen, kann man auch so verfahren, daß man Tonerde in Mischung mit Kohle und einer oder mehreren Erdalkaliverbindungen<sup>69)</sup> erhitzt.

Vorteilhaft führt Serpeck<sup>70)</sup> bei der Nitridherstellung die gesamte Wärme entweder der Tonerde allein, oder der Tonerde und dem Reduktionsmittel, aber diesem getrennt, zu. Er schmilzt z. B. Bauxit in einem Regenerativofen, erhitzt Kohle bis zur hellsten Weißglut und rührt diese dann bei Gegenwart von  $\text{N}_2$  in den geschmolzenen Bauxit ein. Man erhält beim Erhitzen dann ein Produkt, das Aluminiumcarbid und Aluminium enthält. So schmilzt man z. B. 40 Teile Tonerde, 4 Teile Baryt und 1 Teil Kohle zusammen und erhitzt die gepulverte Schmelze im  $\text{N}_2$ -Strom.

mit den Widerstandstäben gut durcheinandergelührt.

Zur Fabrikation der Nitride sind Temperaturen von 1200–1400° notwendig. Die BASF.<sup>71)</sup> will Nitride schon unter Anwendung von Feuerungsöfen, also mit Ausschluß elektrischer Öfen darstellen. Sie erhitzt ein Gemisch von Tonerde und Kohle im Stickstoffstrom in Gegenwart von solchen anderen Oxyden, die mit Kohlenstoff und Stickstoff selbst Nitride zu bilden vermögen; so z. B. in Gegenwart von Kieselsäure oder der Oxyde des Titans, Zirkons, Molybdäns und anderer.

Auch in der Verarbeitung des Aluminiumnitrids auf Ammoniak sind Verbesserungen gemacht worden.

Die BASF. gewann nach ihrem D. R. P. 235 300 aus Nitriden Ammoniak, indem sie Säuren oder Basen in beschränkter Menge und bestimmter Konzentration darauf einwirken ließ. Es ging dabei die Aluminiumverbindung in Lösung. Jetzt werden die Nitride mit derart beschränkten Mengen von Säuren oder Basen behandelt, daß die Aluminiumverbindung ganz oder zum Teil ungelöst bleibt<sup>74)</sup>. Dabei kann bei Verwendung von Basen die Abspaltung des Ammoniaks sehr erleichtert werden, wenn man in Gegenwart von löslichen Salzen arbeitet<sup>75)</sup>.

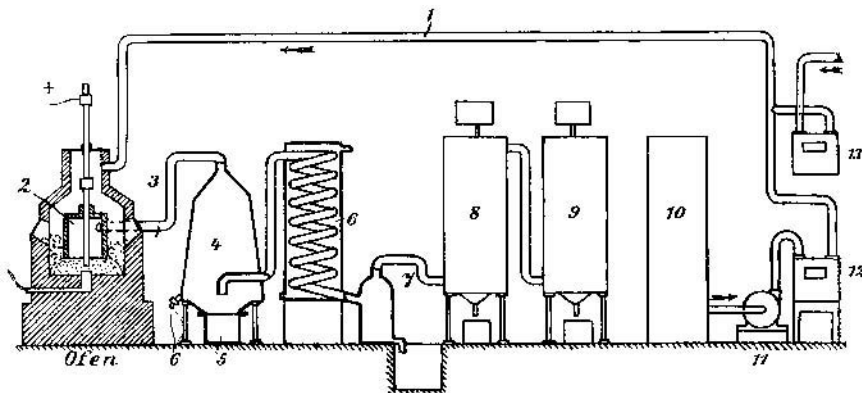


Fig. 18.

Auch durch Erhitzen eines Gemisches von Aluminium mit Kupfer, Schwefel oder einer schwefelhaltigen Verbindung im  $\text{N}_2$ -Strom soll man mit guter Ausbeute Aluminiumnitrid erhalten<sup>71)</sup>.

Die Société Générale de Nitrures, Paris<sup>72)</sup>, benutzt zur Fabrikation von Aluminiumnitrid einen drehbaren Widerstandsofen, bei dem der Heizwiderstand nicht mehr, wie üblich, von der Beschickung gebildet wird.

Der Ofen wird geneigt angeordnet, so daß man die Charge allmählich und ununterbrochen durch ihn bewegen kann. Der Heizwiderstand besteht aus einer Reihe von geraden oder gekrümmten Stäben, die, in das Ofenfutter eingesetzt, sich über die ganze Länge des Ofens erstrecken. Bei Drehung des Ofens wird die Beschickung in Berührung

mit den Widerstandstäben gut durcheinandergelührt.

So werden z. B. 100 kg Siliciumnitridhaltiges Aluminiumnitrid mit 400 l einer wässrigen Lösung von 2 kg Ätznatron und 40 kg NaCl vermischt und zum Sieden erhitzt. Die Ammoniakabspaltung soll rasch und vollständig stattfinden.

Auch die Darstellung und Verarbeitung des Siliciumnitrides hat Verbesserungen erfahren.

Alf Sinding-Larsen und O. J. Storm, Christiania, gewinnen Siliciumnitrid aus Mineralien oder Bergarten, wie Feldspat, Quarz, Kaolin, Apatit, Kalkstein, Dolomit usw. in folgend skizzierter Apparatur<sup>76)</sup>. (Fig. 18.)

In den mit dem betreffenden Material beschickten Ofen wird durch die Leitung 1 das  $\text{N}_2$ -haltige Gasgemisch eingeführt. Es sammelt sich mit den aus der Beschickung entwickelten Dämpfen unter der Glocke 2. Hier vollzieht sich die Reaktion.

<sup>68)</sup> D. R. P. 235 213. Diese Z. 24, 1443 (1911).

<sup>69)</sup> D. R. P. 235 869. Diese Z. 24, 1443 (1911).

<sup>70)</sup> D. R. P. 236 044. Diese Z. 24, 1443 (1911).

<sup>71)</sup> Franz. Pat. 426 868 vom 13./4. 1910.

<sup>72)</sup> D. R. P. 238 340. Diese Z. 24, 2029 (1911).

<sup>73)</sup> Diese Z. 24, 1782 (1911).

<sup>74)</sup> D. R. P. 235 766. Diese Z. 24, 1444 (1911).

<sup>75)</sup> D. R. P. 236 395. Diese Z. 24, 1579 (1911).

<sup>76)</sup> D. R. P. 231 090. Diese Z. 24, 522 (1911).

Vom Ofen gehen deren Produkte durch das Rohr 3 in einen Behälter 4, der zur Verdichtung weniger flüssiger Bestandteile dient. Diese setzen sich in fester Form im Bodenraume 5 ab; die flüssigen werden durch den Hahn 6 abgezogen. Von dem Behälter 4 geht der Gasstrom in einen Kühler 6; der unverdichtet gebliebene Teil strömt durch das Rohr 7 in einen mit Alkalien beschickten Absorptionsapparat 8 und dann in einen eben solchen, aber mit Säuren berieselten 9. Der Gasrest, in dem Gefäße 10 gesammelt, wird von hier durch einen Ventilator 11 abgesaugt und nach Passieren eines Gasmessers 12 durch die Leitung 1 nach dem elektrischen Ofen getrieben. Der erforderliche  $N_2$ -Ersatz erfolgt durch den Messer 13.

So wie Aluminiumnitrid erzeugt die BASF.<sup>77)</sup> auch Siliciumnitrid ohne Verwendung elektrischer Öfen, indem sie Gemische von Kieselsäure und Kohle in Gegenwart von Oxyden, Hydroxyden oder Salzen von Metallen mit  $N_2$  behandelt. Ammoniak entwickelt sie daraus, indem sie das Nitrid mit Lösungen oder Suspensionen von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen unter Druck erhitzt<sup>78)</sup>. Das entstehende Ammoniak wird mit den Wasserdämpfen abgelassen.

Mit der steigenden Bedeutung der Nitride wächst auch das Interesse an einem guten, technisch leicht durchführbaren  $N_2$ -Gewinnungsverfahren.

Dr. G. Kaßner<sup>79)</sup>, München, gewinnt  $N_2$  und  $O_2$  aus der Luft mit Hilfe von Alkalimanganat oder permanganat. Es werden abwechselnd Wasserdampf und Luft auf diese einwirken gelassen. Um das in der Phase der Sauerstoffentbindung aus dem Manganat freiwerdende Alkalihydrat vorübergehend festzuhalten, wird Alkalimetaplumbat zugesetzt. Dieses geht mit dem Alkali eine Verbindung, Orthoplumbat, ein, welche so locker und so leicht trennbar ist, daß sie in der Phase der Regenerierung beim Einleiten von Luft das vorübergehend aufgenommene Alkali den Manganoxiden wieder zur Verfügung stellt und sich wieder in Metaplumbat verwandelt. Auf diese Weise findet keine schädliche, d. h. keine räumlich zu weit gehende Entmischung zwischen Manganoxiden und Alkali statt, und der Prozeß kann mit guten Ausbeuten viel länger und öfter wiederholt werden, als es ohne diesen Zusatz möglich ist.

Vorteilhaft arbeitet man in Retorten, Muffeln oder Röhren, die nicht direkt, sondern in Metallbädern<sup>80)</sup> geheizt sind. Das Alkaliplumbat kann durch Oxyde oder die Alkaliverbindungen der Oxyde von Zinn, Zirkon, Antimon oder Titan<sup>81)</sup> ersetzt werden.

The Nitrogen Company<sup>82)</sup> leitet bei 500° trockene und kohlenstofffreie Luft in geschmolzenes Cyankalium. Der Sauerstoff wird unter Bildung von Kaliumcyanat gebunden und

$N_2$  in reiner Form erhalten. Das Cyanat reduziert man durch Eisen oder Kohle wieder zu Cyanid. Der Prozeß kann kontinuierlich durchgeführt werden<sup>83)</sup>.

Chs. Blagburn, San Francisco<sup>84)</sup> verbrennt Schwefel mit vorgeheizter Luft und benutzt nach Absorption der schwefligen Säure und des Schwefelsäureanhydrides das stickstoffreiche Endgas zur Nitridfabrikation.

Durch Verflüssigung und Rektifikation der Luft erzeugt L'Air Liquide Société anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris<sup>85)</sup>, reinen Stickstoff.

S. Röttger<sup>86)</sup>, Schafstädt bei Merseburg trennt aus der Luft den  $N_2$  vom  $O_2$ , indem er diese durch eine Säule flüssiger Gasschichten führt.

Die Ammoniakgewinnung aus Torf hat keine besondere Fortschritte gemacht.

Dr. C. Caro, Berlin<sup>87)</sup>, vergast Torf in Generatoren durch ein Gemenge von Luft mit überschüssigem Wasserdampf derart, daß keine Trennung der Entgasung und Vergasung stattfindet, und daß in allen Teilen des Apparates das Luft- und Wasserdampfgemisch vorhanden ist.

Eine Verbesserung der Ammoniakgewinnung durch Zersetzung von Kalkstickstoff mittels Wasser und Wasserdampf haben die Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., Berlin<sup>88)</sup>, eingeführt. Sie verwenden einen Kolonnenapparat, nach Art der sonst für die Ammoniakdestillation üblichen, und lassen in diesem den Dampf auf das Gemisch des Kalkstickstoffs mit Wasser einwirken. Man soll dabei eine völlige Umwandlung des Kalkstickstoffs schon bei 2—3 Atm. Druck erhalten, ohne daß sich Dicyanamid bildet.

Die Fabrikation der verschiedenen

#### Ammoniumsalze

hat auch Verbesserungen zu verzeichnen.

Eine Apparatur zur Gewinnung von Ammoniumsulfat durch Absorption von Ammoniak in unreiner Schwefelsäure hat H. Drehschmidt<sup>89)</sup>, Tegel, konstruiert. (Fig. 19.)

Das ammoniakhaltige Gas wird durch ein Verteilungsrohr 3 in den mit Schwefelsäure gefüllten Absorptionsraum 2 geleitet. Das gebildete Sulfat scheidet sich in dem Sammelraum 4 ab, wird von hier mit der überschüssigen Säure durch einen Injektor nach der Kühlrinne 6 gebracht und kommt dann, zwecks Trennung von der Säure in eine Zentrifuge 7. Die hieraus fließende Säure wird in einem Mischgefäß 9 mit frischer vermischt und fließt durch das Rohr 11 wieder in den Absorptionsraum 2. Es bildet sich hier immer etwas, die Verunreinigungen enthaltender Schaum; deshalb ist zu

<sup>83)</sup> V. St. Am. Pat. 999 003 vom 25./6. 1911. Chem.-Ztg. 1911, Rep. 470.

<sup>84)</sup> V. St. Am. Pat. 993 017 vom 23./5. 1911.

<sup>85)</sup> D. R. P. 237 438. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 446.

<sup>86)</sup> Engl. Pat. 7858 vom 7./4. 1910. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 471.

<sup>87)</sup> D. R. P. 238 829. Diese Z. 24, 2078 (1911).

<sup>88)</sup> D. R. P. 236 705. Diese Z. 24, 1495 (1911).

<sup>89)</sup> D. R. P. 234 094. Diese Z. 24, 1003 (1911).

<sup>77)</sup> D. R. P. 234 129. Diese Z. 24, 1002 (1911).

<sup>78)</sup> D. R. P. 236 892. Diese Z. 24, 1579 (1911).

<sup>79)</sup> D. R. P. 233 383. Diese Z. 24, 856 (1911).

<sup>80)</sup> D. R. P. 234 849. Diese Z. 24, 1194 (1911).

<sup>81)</sup> D. R. P. 237 232. Diese Z. 24, 1657 (1911).

<sup>82)</sup> Franz. Pat. 423 462 vom 21./11. 1910.

dessen Entfernung an das Absorptionsgefäß ein mit der Außenluft in Verbindung stehender Behälter 12 so angeschlossen, daß das Verbindungsrohr 13 unter dem normalen Säurespiegel einmündet.

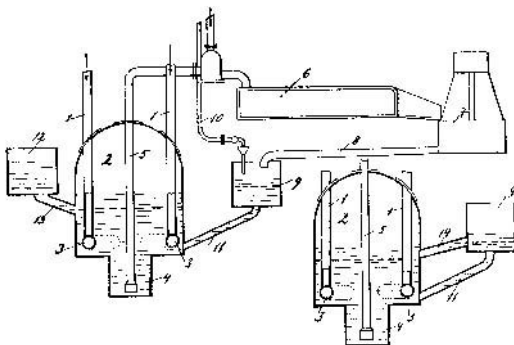


Fig. 19.

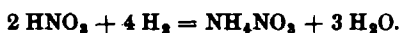
det. Es sammelt sich daher in diesem Gefäße der auf der Säure schwimmende Schaum, so daß bei Verwendung unreiner Säuren doch ein reines Ammoniumsulfat erhalten wird.

Einen Sättigungsapparat zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus den Destillationsgasen der Kohle beschreibt Wilh. Müller, Essen (Ruhr)<sup>90)</sup>. Es wird hier eine intensive Umlaufbewegung der Flüssigkeit dadurch erzielt, daß die dem Gaseintritt gegenüber liegende Seitenwand des Absorptionsgefäßes konkav ausgebildet ist.

Einen anderen, demselben Zwecke dienenden Apparat baut E. Wagner, Dahlhausen a. Ruhr<sup>91)</sup>. Hier wird die Wärmeausstrahlung in dem oberen Teile des Säurebehälters durch Isolierung der Wände verhindert, dem unteren Teile Wärme durch äußere Kühlung entzogen.

Um Ammoniumsulfat aus feuchten Ammoniakgasen gewinnen zu können, ohne eine zu große Verdünnung der Schwefelsäure zu erhalten, ordnet F. J. Collin, Dortmund<sup>92)</sup> im Absorptionsraum oberhalb des Säurespiegels, in geringem Abstände davon, eine Heizvorrichtung an. Die aus der Säure strömenden Gase werden dadurch so erwärmt, daß keine Kondensation und kein Niedertropfen des Wassers in die Säure erfolgen kann. Sollte dies aber doch eintreten, so wird durch Bestrahlung des Säurespiegels eine Verdampfung daraus erzielt.

Reines Ammoniumnitrat gewinnen R. Wedekind & Co.<sup>93)</sup> durch Umsetzung von technischen magnesiumhaltigen Calciumnitrat mit Ammoniumsulfat. Ammoniumnitrat erhalten auch die Elektrochemischen Werke G. m. b. H.<sup>94)</sup> durch Elektrolyse wasserhaltiger Salpetersäure von weniger als 30% HNO<sub>3</sub> unter Benutzung einer Aluminiumkathode bei Temperaturen unter 30°. Der Prozeß verläuft nach der Reaktion



Anoden- und Kathodenraum werden, damit der an der Anode sich entwickelnde Sauerstoff nicht stören kann, durch ein Diaphragma getrennt.

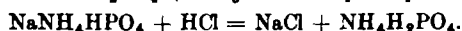
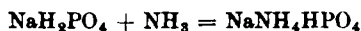
J. Prize, London<sup>95)</sup>, gewinnt Ammoniumnitrat durch Einwirkung von Sauerstoff bei hoher Temperatur auf ein Gemisch von Luft und Wasser.

Chlorammonium erhält man nach Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a. Ruhr<sup>96)</sup>, aus technischen Ammoniumsulfatlauge, indem man diese vorsichtig auf 50–70° abkühlt, wodurch das Chlorammonium in fast reiner Form ausfällt.

Durch Umsetzung von Kochsalz und Ammoniumsulfat gewinnen dasselbe Salz F. A. Freeth, Great Crosby Lancashire, und E. Cocksedge, London<sup>97)</sup>. Es werden gleiche Mengen beider Salze mit so viel Wasser bei 103° zusammengemischt, daß eine gesättigte Lösung entsteht. Setzt man nun eine kleine Menge fertiges Chlorammonium zu, und kühlt auf 30° ab, so fällt das durch Umsetzung entstandene Chlorammonium aus. Die Mutterlauge wird nach Zusatz entsprechender Mengen Kochsalz und Ammoniumsulfat immer wieder verwandt.

R. Friedrich, Glösa bei Chemnitz<sup>98)</sup> erzeugt Chlorammonium durch Umsetzung der Chloride des Calciums, Strontiums, Bariums mit Ammoniumsulfat. Man löst die betreffenden Chloride in Wasser und leitet in bestimmtem, proportioniertem Verhältnis schweflige Säure und Ammoniak ein.

Ammoniumphosphat als Düngemittel gewinnt C. Klingbiel<sup>99)</sup> durch Umsetzung von primärem Natriumphosphat mit Chlorammonium. Man arbeitet dabei aus Gründen der Billigkeit nach folgenden Gleichungen:



#### Cyan- und Cyanverbindungen.

Cyan gewinnt die Chemische Fabrik Schlempe G. m. b. H., Frankfurt a. M.<sup>100)</sup>, aus den bei der Verkohlungen von Schlempe und anderen stickstoffhaltigen Produkten entstehenden Gasen. Man kühlt das Gas und das dampfförmige Destillat der Verkohler ab und zerlegt dadurch die Gase in ihre cyanisierbaren und nichtcyanisierbaren Bestandteile. Die nicht kondensierbaren Gase werden mit dem erhaltenen Kondensat gewaschen, wobei das letztere alle cyanisierbaren Bestandteile aufnimmt. Durch Destillation des Kondensates bei Temperaturen unter dem Siedepunkte des Wassers erhält man ein wasserfreies, leicht cyanisierbares Destillat.

Alkalicyanide fabrizieren J. W. Swan, Overhill Warlingham, Surrey und I. A. Kendall, Streatham London<sup>101)</sup>

<sup>95)</sup> Engl. Pat. 5657 vom 7./3. 1910. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 419.

<sup>96)</sup> Diese Z. 24, 1496 (1911).

<sup>97)</sup> Engl. Pat. 26 263 vom 12./11. 1909.

<sup>98)</sup> Engl. Pat. 6684 vom 17./3. 1911.

<sup>99)</sup> D. R. P. 229 913. Diese Z. 24, 236 (1911).

<sup>100)</sup> D. R. P. 232 615. Diese Z. 24, 765 (1911).

<sup>101)</sup> Engl. Pat. 26 268 vom 12./11. 1909.

<sup>90)</sup> D. R. P. 237 069. Diese Z. 24, 1782 (1911).

<sup>91)</sup> D. R. P. 234 668. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 313. Diese Z. 24, 1193 (1911).

<sup>92)</sup> D. R. P. 240 190. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 621. Diese Z. 24, 2278 (1911).

<sup>93)</sup> D. R. P. 231 304. Diese Z. 24, 565 (1911).

<sup>94)</sup> D. R. P. 233 814. Diese Z. 24, 951 (1911).

durch Mischung von Stickstoff und geschmolzenem Alkali in einer mit Kohle gefüllten, hochoverhitzten Nickel- oder Kohleretorte.

Die BASF.<sup>102)</sup> erhitzt Siliciumnitrid oder Aluminiumnitrid mit Oxyden, Carbonaten oder Sulfaten der Alkalien, Erdalkalien in Gegenwart von Kohle. Das Produkt ist der Hauptsache nach ein Gemisch von Natriumcyanamid und Natriumsilicat.

Für die Gewinnung von Cyanamid bauen F. S. Washu und die American Cyanid-Company, Baltimore<sup>103)</sup> einen neuen, drehbaren Ofen, in dem gepulvertes Carbid mit Stickstoff in Reaktion gebracht wird.

A. R. Frank und Societa Generale per la Cianamide<sup>104)</sup> (Fig. 20) haben festgestellt, daß zur Herstellung von Cyanamiden aus Carbiden und atmosphärischem Stickstoff es nicht notwendig ist, die Erhitzung der ganzen Reaktionsmasse auf 1100° vorzunehmen.

In einem Behälter *a* wird Carbid eingefüllt. Durch den Deckel des Behälters geht ein Rohr, in dessen Innerem ein mit den Polen *d* und *e* verbundener Widerstand C angeordnet ist.

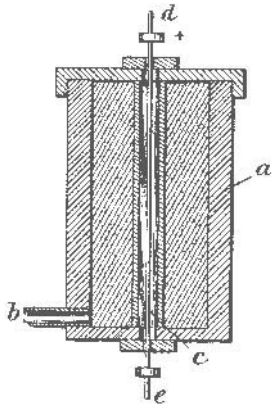


Fig. 20.

Das Carbid wird zunächst in der Zone, die dem Rohre am nächsten liegt, es also umschließt, erhitzt. Es tritt hier durch den bei *b* eingeführten Stickstoff Reaktion ein, und die Wärme verteilt sich so durch die ganze Carbidmasse, daß diese durch den stetig nachströmenden Stickstoff vollständig in Cyanamid umgewandelt wird.

Die bei der Gasreinigung gewonnene Cyanwaschlauge verarbeitet K. Burkheiser, Hamburg<sup>105)</sup>, dadurch auf Berlinerblau, daß er die Eisenoxyd resp. Hydroxyd enthaltende Gasreinigungsmasse mit einer Säure behandelt, auslaugt und mit der so gewonnenen Eisenoxydsalzlösung die Cyanlauge ausfällt. Der Löserückstand soll, da infolge der herausgelösten Eisens eine starke Anreicherung des Schwefels stattgefunden hat, vorteilhaft zur Schwefelsäurefabrikation Verwendung finden können.

Die Fabrikation der

#### Carbide und Silicide

hat wenig neues gebracht. Einige neue Ofentypen sind in der Z. f. Elektrochemie 1911, 120 skizziert und beschrieben.

Wasserstoffsuperoxyd und Persalze.  
Die technische Bedeutung dieser Produkte wächst mit jedem Jahre.

Man fabriziert Wasserstoffsuperoxyd zum größten Teil noch immer durch Zersetzung von Barium- resp. Natriumsuperoxyd, und ist besonders bemüht, praktische Gewinnungsmethoden für Bariumsuperoxyd resp. poröses Bariumoxyd zu finden.

So erhalten V. Bollo und E. Cadenacio<sup>106)</sup> aus feuchtem kohlenurem Baryt durch katalytische Mitwirkung von Eisen Bariumsuperoxyd. Das Carbonat wird mit einer kleinen Menge eines Ferro- und Ferrisalzes und etwas Kohle, ca. 1%, gemischt, getrocknet und bei Luftabschluß erhitzt. Durch Einblasen von Wasserdampf kann die Reaktion befördert werden. Es entweicht Kohlenoxyd, und Bariumsuperoxyd bleibt zurück.

An Stelle von Eisen lassen sich als Katalysatoren auch Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom verwenden.

Nach dem französischen Patent 405 638 — C. Rollin in Hedworth, Barium Comp. Ltd.<sup>107)</sup> — wird durch Erhitzen von Barythydrat im Vakuum, nachherigem Mischen der Masse mit etwas feingepulvertem Bariumsuperoxyd und nochmaligem Glühen ein sehr poröses Bariumoxyd erhalten. Dabei werden aber aus dem Ofenmaterial durch das geschmolzene Bariumoxyd leicht Verunreinigungen aufgenommen. Man vermeidet dies jetzt dadurch<sup>108)</sup>, daß man in den Öfen zwischen der Bariumoxydschicht, die den Ofenboden bildet und das zu verarbeitende Barythydrat eine Schicht indifferenten Materials einbringt.

Bei der Herstellung von Bariumoxyd durch Erhitzen von Bariumcarbonat mit Kohle zeigt sich stets, daß das Endprodukt nur zum Teil porös ist, andere Teile wieder sind glasig und auch durch die eingebrannte Kohle verunreinigt. H. Schulze, Bernburg<sup>109)</sup> behebt diesen Übelstand dadurch, daß er eine unmittelbare Berührung der Charge mit dem Boden und den Wänden der Retorte durch Pressen der Mischung oder Bekleidung des Retortenraumes mit Papier verhindert.

Auf elektrischem Wege erzeugen Siemens & Halske, A.-G.<sup>110)</sup>, Berlin aus Bariumcarbonat Bariumoxyd. Als Elektrolyt wird ein lösliches Bariumsalz, dessen Säure sich bei der Elektrolyse beständig regeneriert, verwendet. Die einzigen, dieser Bedingung entsprechenden, Säuren sind die Chlorsäure und Überchlorsäure. Das Verfahren wird in Diaphragmaapparaten mit Silber oder Platin als Kathode ausgeführt. Im Anodenraum ist Bariumcarbonat suspendiert; es wird durch die anodisch frei werdende Säure ständig neutralisiert, während im Kathodenraum die äquivalente Menge Ätzbaryt entsteht.

Durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf hochoverhitztes

<sup>102)</sup> D. R. P. 235 662. Diese Z. 24, 1549 (1911).

<sup>103)</sup> V. St. Am. Pat. 1 004 509 vom 26./10. 1911. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 545.

<sup>104)</sup> V. St. Am. Pat. 996 011 vom 20./6. 1911. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 392.

<sup>105)</sup> D. R. P. 235 006. Diese Z. 24, 1247 (1911).

<sup>106)</sup> Franz. Pat. 420 470 vom 11./9. 1910.

<sup>107)</sup> Diese Z. 24, 256 (1911).

<sup>108)</sup> Franz. Pat. 423 644 vom 14./12. 1910.

<sup>109)</sup> D. R. P. 240 267. Diese Z. 24, 2276 (1911).

<sup>110)</sup> D. R. P. 241 043. Diese Z. 24, 2445 (1911).



Bariumnitrat, das durch ein geeignetes Verfahren in eine Form zusammengepreßter, trockener Kuchen gebracht wird, gewinnen H. Spencer, Blackmore, Neu-York und R. E. Robinson und D. C. Spruance<sup>111)</sup> neben Salpetersäure ein poröses Gemisch von Bariumoxyd und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , das durch weitere Zufuhr von Luft oder Sauerstoff ein hochprozentiges Bariumsuperoxyd liefern soll. Beide Prozesse, die Austreibung der Salpetersäure und die Peroxydbildung, sollen durch erhöhten Druck beschleunigt werden können.

Neuerungen in der Fabrikation von Natriumsuperoxyd sind nicht bekannt geworden.

Hochprozentiges Wasserstoffsperoxyd fabriziert der Österreichische Verein für chemisch-metall. Prozesse, Außig a. Elbe<sup>112)</sup> durch Zersetzung von Natriumsuperoxyd mit Flußsäure. Es wird während des Prozesses eine solche Konzentration der Flußsäure aufrecht erhalten, daß das gesamte Alkali ausschließlich als saures Fluorid ausfällt.

Die bekannte Gewinnung von Wasserstoffsperoxyd aus Überschwefelsäure hat insofern eine Verbesserung erfahren, als das Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg<sup>113)</sup>, die Elektrolyse der Schwefelsäure jetzt so vornimmt, daß sie die Säure nicht, wie bisher, unter  $10^\circ$  abkühlt, sondern bei Anwendung einer gekühlten Elektrode ihre Temperatur höher als die der Elektrode hält. Es ist dann nicht mehr nötig, der Schwefelsäure Stoffe, welche das Potential, und damit zusammenhängend, die Ausbeute erhöhen, wie z. B. Salzsäure, zuzusetzen. Auch fallen die teuren Kühlmaschinen fort.

Aus Lösungen der Perschwefelsäure erhält man bekanntlich durch Destillation Wasserstoffsperoxyd. Hauptbedingung für ein gutes Ausbringen ist die Reinheit dieser Lösungen. Die Österreichischen chemischen Werke A.-G. und Löwenstein<sup>114)</sup> gewinnen auch aus unreinen Lösungen ohne besonderen Verlust Wasserstoffsperoxyd, indem sie die Destillation so leiten, daß die Perschwefelsäure in dünnen, fließenden Schichten rasch auf hohe Temperatur erhitzt wird.

Nach O. Liebknecht, Frankfurt a. M. und Rößler & Haßlacher Chemical Comp.<sup>115)</sup>, Neu-York, vermögen organische Substanzen mit einer an aromatisches Radikal gebundenen Carboxylgruppe die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds hintanzuhalten. So soll z. B. ein Zusatz von 1 Teil Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure und deren Derivate zu 1000 Teilen 3%igem Wasserstoffsperoxyd völlig genügen, um eine Zersetzung zu vermeiden.

Als Material für Wasserstoffsperoxyddestillationsgefäße, Kühler, Rohrleitungen und auch für Aufbe-

wahrungsbehälter benutzen Albert Pietzsch und Dr. Gustav Adolph, München<sup>116)</sup>, Aluminium. Dieses Material soll sich vermöge seiner Passivität hierzu vorzüglich eignen.

#### Persalze.

Die wichtigsten Repräsentanten dieser Verbindungen sind die Perborate. Die gebräuchlichste Art ihrer Gewinnung, speziell des Natriumperborates, ist die, daß aus Borax und Ätznatron Metaborat gebildet, und dieses durch Wasserstoffsperoxyd zu Perborat oxydiert wird.

Das Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg<sup>117)</sup>, hat gefunden, daß man das Ätznatron auch durch die billigere Soda ersetzen kann. Soda wirkt, wie bekannt, auf Borax in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; es wird vielmehr durch langsame Kohlensäureaufnahme eine Lösung von Metaborat allmählich in Soda und Borax verwandelt. Läßt man dagegen auf eine Borax- und Sodalösung Wasserstoffsperoxyd einwirken, so tritt eine Umsetzung ein, Kohlensäure entweicht, und es scheidet sich Natriumperborat aus. Die Umsetzung geht verhältnismäßig langsam vor sich, so daß man Borax und Soda in festem Zustande gemischt in Wasserstoffsperoxyd eintragen kann, ohne daß durch das ausfallende Perborat durch Umhüllung der Salzmischung dessen Lösung erschwert wird.

Ein boraxhaltiges Natriumperborat gewinnen Stolle & Kopke<sup>118)</sup> durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumsuperoxyd auf 3 Mol. in Wasserstoffsperoxyd suspendierter Borsäure.

Ähnliche Produkte erzeugen durch Vermischen verschiedener Mengen von Borax und Natriumsuperoxyd F. L. Schmidt, Charlottenburg und Rößler & Haßlacher Chemical Co.<sup>119)</sup>. Will man ein festes Produkt erhalten, so fügt man zur Neutralisation des freien Alkalis Borsäure oder höhere Fettsäure zu.

Perborates des Calciums, Magnesiums und Zinks wurden bisher fast stets mit Hilfe von Natriumsuperoxyd als Sauerstoffträger hergestellt. Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Mayer<sup>120)</sup> und A. Brauer gewinnen sie jetzt mit Hilfe von Wasserstoffsperoxyd. Es werden die berechneten Mengen der Chloride des Calciums, Magnesiums, Zinks in 3%igem Wasserstoffsperoxyd gelöst und dann mit Natriummetaborat die Umsetzung vollzogen. Das betreffende Perborat fällt sofort aus.

Reinhold Grüter und Heinrich Byk<sup>121)</sup>, Charlottenburg, wollen Calciumperborate dadurch mit besseren Ausbeuten erhalten, daß sie, um Sauerstoffverluste durch Hydrolyse zu vermeiden, zur Umsetzung nur ganz wenig Wasser verwenden, also eine ganz konz. Chlorcalciumlösung herstellen, und in diese bei  $50\text{--}60^\circ$  festes Natriumperborat eintragen.

<sup>116)</sup> D. R. P. 233 856. Diese Z. 24, 949 (1911).

<sup>117)</sup> D. R. P. 237 608. Diese Z. 24, 1782 (1911).

<sup>118)</sup> Chem.-Ztg. 1911. Rep. 203.

<sup>119)</sup> V. St. Am. Pat. 1 006 798 vom 24./10. 1911.

<sup>120)</sup> D. R. P. 237 096. Diese Z. 24, 1579 (1911).

<sup>121)</sup> V. St. Am. Pat. 999 497.

<sup>111)</sup> Amer. V. St. Pat. 982 466 vom 24./1. 1911.

<sup>112)</sup> Chem.-Ztg. 1911. Rep. 203.

<sup>113)</sup> D. R. P. 237 764. Diese Z. 24, 1884 (1911).

<sup>114)</sup> Franz. Pat. 422 460 vom 11./11. 1910.

<sup>115)</sup> V. St. Am. Pat. 1 002 864 vom 12./9. 1911.

Von sonstigen neuen, aktiven Sauerstoff enthaltenden Präparaten wären noch folgende zu erwähnen:

Die Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk, Charlottenburg, fabrizieren nach ihrem D. R. P. 236 881 Persalze, indem sie Natriumperborat und Borax mit oder ohne Zusatz von Borsäure und Wasser zum Schmelzen erhitzen. Jetzt verwenden sie statt Borax Borsäure und mischen diesen zur Verminderung der Reaktion andere Säuren zu<sup>122)</sup>.

So wird z. B. Natriumperborat mit feuchtem, kieselurem Natrium- und Dinatriumphosphat gemischt, die Mischung mit der entsprechenden Menge Borsäure versetzt und bis zum gleichmäßigen Schmelzen erhitzt. Es soll kein Verlust an aktivem Sauerstoff auftreten. Präparate, die beim Zusetzen von Alkalien langsam aktiven Sauerstoff entwickeln, fabriziert C. J. Höpner<sup>123)</sup>, Hannover. Er trägt Perborat in Wasserglaslösung ein, fügt Wasser hinzu, dann sofort verd. Schwefelsäure. Es wird so lange gerührt, bis sich eine Gallerte gebildet hat. Diese wird bei 15° getrocknet.

Ammoniumperchlorat gewinnen O. Birger-Carlson und O. F. Carlson, Mansböld<sup>124)</sup>, Schweden, durch Einwirkung von Natriumperchlorat auf Chlorammonium. Bei Temperaturenniedrigung krystallisiert das Ammoniumperchlorat aus.

#### Salze der Alkalien.

Die technische und billige Gewinnung eines reinen Chlornatriums ist von großer Wichtigkeit.

Die International Salt Co. Ltd.<sup>125)</sup>, London (Fig. 21) schmilzt das in hohlen Häufchen auf einen Herd geschichtete Salz mit heißen Feuergasen. Die Schmelze fließt in einen unter dem Herd angeordneten Sammelraum, wo das Salz, ohne mit den Feuergasen in Berührung zu kommen, durch die Abtitz im Schmelzfluß erhalten wird und Zeit hat, die Verunreinigungen abzusetzen.

Reines Salz gewinnt E. Gerstner<sup>126)</sup>, Schöningen, durch Verdampfen von Salzlösungen in der Art, daß die Verdampfung und die Krystallbildung der Sole so vorgenommen wird, daß der eine Verdampfungsapparat unter Luftverdünnung, der andere ohne Luftverdünnung arbeitet.

Um größere, feste Salzstücke zu bilden behandeln H. Frash und die United Co. Cleveland<sup>127)</sup>, Ohio, festes Salz mit einem Strom oder Regenguß von Salzsole. Reines Kochsalz gewinnen sie aus einer übersättigten Lö-

sung, die so hergestellt wird, daß eine starke Salzsole in Tropfenform im Vakuum erhitzt wird<sup>128)</sup>.

Ferner konstruierten sie einen Salzsiedeapparat<sup>129)</sup>, der eine leichte Entfernung der sich auscheidenden Calciumsulfatkrusten ermöglicht.

Besonders wichtige Fortschritte in der Fabrikation des Natriumhydrosulfites sind nicht zu verzeichnen.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkalimetasilicat hat Dr. Julius Kersten<sup>130)</sup>, Crengeldanz, Dortmund, ausgearbeitet.

Es wird krystallisierte Kieselsäure mit Alkalilaugen unter Druck auf 200—300° erhitzt, die Lösung filtriert, zur Trockne eingedampft, und der Rückstand bei 170° getrocknet. Es wird also der kostspielige, bisher angewandte Schmelzprozeß vermieden. Die resultierenden Alkalisilicate sollen rein weiß, amorph und spröde sein.

#### Salze der Erdalkalien.

Viggo Drewsen<sup>131)</sup> erzeugt in einer hierfür geeigneten Apparatur mit Röstgasen der Kiesöfen Calciumbisulfat.

Chlorbarium und Bariumsulfat gewinnt Société pour l'utilisation de l'air et de ses Dérivés<sup>132)</sup> in reinem Zustande durch Auflösen von künstlichem oder natürlichem Baryt in geschmolzenem Chlorcalcium.

Dieselbe Firma produziert reines Bariumsulfat<sup>133)</sup>, indem sie künstlich gefällten schwefelsauren Baryt oder natürlichen Schwerspat in geschmolzenen Chloriden oder Sulfaten der Alkalimetalle löst und daraus wieder abscheidet.

Die Industrie der

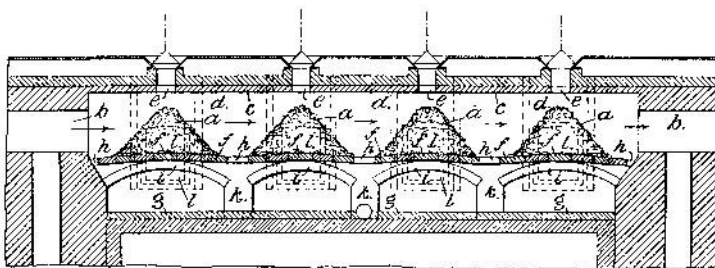


Fig. 21.

#### Schwermetallverbindungen

hat keine besonderen Neuerungen zu verzeichnen.

Zu erwähnen wäre ein Verfahren zur Herstellung von körnigem, leicht abfiltrierbarem Schwefelzink von Johannes Claude Antoine Meyer<sup>134)</sup>, Lyon.

Es wird eine Lösung von mineralischen Zinksalzen in einer Atmosphäre von überschüssigem Schwefelwasserstoff zerstäubt.

<sup>122)</sup> D. R. P. 238 104. Diese Z. **24**, 2030 (1911).

<sup>123)</sup> D. R. P. 232 703. Diese Z. **24**, 802 (1911).

<sup>124)</sup> Amer. Pat. 985 724 vom 28./2. 1911.

<sup>125)</sup> D. R. P. 235 954. Diese Z. **24**, 1440 (1911).

<sup>126)</sup> D. R. P. 236 373. Diese Z. **24**, 1441 (1911).

<sup>127)</sup> V. St. Am. Pat. 1 006 195 vom 17./10. 1911.

<sup>128)</sup> V. St. Am. Pat. 1 006 196 vom 17./10. 1911.

<sup>129)</sup> V. St. Am. Pat. 1 006 197 vom 17./10. 1911.

<sup>130)</sup> Diese Z. **24**, 1442 (1911).

<sup>131)</sup> V. St. Am. Pat. 981 625 vom 14./1. 1911. Chem.-Ztg. 1911, Rep. 151.

<sup>132)</sup> Franz. Pat. 420 536 vom 24./11. 1910.

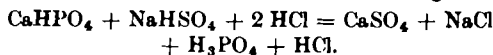
<sup>133)</sup> Franz. Pat. 420 537 vom 25./11. 1910.

<sup>134)</sup> D. R. P. 235 390. Diese Z. **24**, 1442 (1911).

### Von Fortschritten in der Erzeugung Kleinerer Produkte

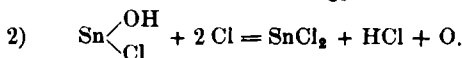
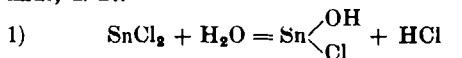
wären zu nennen:

1. Ein Verfahren zur Gewinnung chemisch reiner Phosphorsäure von Max Dittmar<sup>135)</sup>, Wülfe bei Hannover. Es wird die berechnete Menge saures Natriumphosphat oder Schwefelsäure auf Calciumphosphat einwirken gelassen, wobei sich Gips ausscheidet. Man filtriert und leitet in die konz. Lösung Salzsäuregas ein. Es verläuft der Prozeß nach der Gleichung:



Da bei der Konzentration der Lösung außer dem Gips auch noch das Kochsalz ausfällt, so erhält man reine Phosphorsäure neben Salzsäure. Durch Destillation können diese leicht getrennt werden.

Chlorwasserstoffsäure resp. Bromwasserstoffsäure erhält man nach Ernst Hoppe<sup>136)</sup>, Leipzig, durch Einwirkung von Chlor oder Brom in der Wärme auf in wässriger Lösung hydrolytisch gespaltene Chloride oder Bromide, z. B.:



Eisenfreie Tonerdeverbindungen gewinnt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron<sup>137)</sup>, Frankfurt a. M. durch Auflösen des eisenhaltigen Produktes in heißer Schwefelsäure und Abscheidung daraus.

### Wasserstoff.

Das Interesse für billige, technisch leicht ausführbare Wasserstoffgewinnungsverfahren steigt mit der zunehmenden Bedeutung der Luftschiffahrt.

Die Erzeugung von reinem Wasserstoff durch Dampfzersetzung mittels Eisen haben H. Lane, Birmingham, und Dr. S. Sautermann<sup>138)</sup>, Berlin, verbessert. Es bildet sich beim Überleiten des Wasserdampfes über Eisen und bei der darauffolgenden Reduktion des Eisenoxydes immer etwas Kohlenstoff, der sich auf dem Eisen niederschlägt. Wasserstoff und Kohlenstoff werden aber bei hohen Temperaturen durch das Eisen katalytisch in Kohlenwasserstoffe verwandelt. Diese mischen sich dem überschüssigen Wasserstoff bei und verunreinigen ihn.

Es wurde gefunden, daß Zusätze bestimmter Metalle zum Eisen, dessen schädliche katalytische Wirkung aufheben. Solche Metalle sind vor allem das Aluminium, dann Kupfer, Blei und Vanadium. Ein Zusatz von 5% zum Eisen soll genügen.

Dr. C. O. Dieffenbach und Dr. W. Moldenhauer<sup>139)</sup>, Darmstadt, verwenden für den-

selben Prozeß den Rostspat, ein aus Eisenoxyduloxyd bestehendes Material, das durch Rösten des Spateisensteins an der Luft erhalten wird. Es ist bedeutend poröser als wie gewöhnliche Schwefelkiesabbrände und enthält keine den Prozeß ungünstig beeinflussenden Substanzen.

Die Wasserstoffbildung durch Einwirkung von Dampf auf glühende Kohlen erfolgt bekanntlich bei niedriger Temperatur und energischer, wenn die Kohlen mit Ätzalkalien oder Carbonaten imprägniert sind.

O. Dieffenbach<sup>140)</sup> ersetzt diese Beimengungen mit gleichem Erfolge durch die billigeren Sulfate und Chloride.

R. P. Pictet<sup>141)</sup> gewinnt Wasserstoff durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.

So wird z. B. Acetylen in eine Röhre, die am Eintritt des Gases auf die Dissoziationstemperatur erhitzt ist, geleitet. Das andere Ende des Rohres wird gekühlt und der entstehende Ruß vom Wasserstoff getrennt.

Die elektrolytischen, mit alkalischen Flüssigkeiten arbeitenden Verfahren zur Wasserstoffherzeugung leiden an dem Nachteil, daß der Wasserstoff mit etwas Sauerstoff verunreinigt ist.

Durch Zusätze stark emulgierender Seifen, wie Türkischrotöl und etwas Eisenoxyd, will die Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg<sup>142)</sup>, den Reinheitsgrad der Gase, des Wasserstoffs und Sauerstoffs, bedeutend erhöhen.

Ein neues Verfahren, nach dem Wasserstoff in großen Mengen billig gewonnen werden soll, stammt von W. Näher, Karlsruhe und K. Müller<sup>143)</sup>, Bretten.

Es wird ein Wassergas mit hohem Wasserstoffgehalt nach Befreiung des Flugstaubes bei 800° unter nachträglicher Beimischung von überhitztem Wasserdampf mehrmals über Palladium- oder Rhodiumasbest geleitet. Das Gas soll dann nur ca. 0,5% Kohlenoxyd enthalten. Die Kohlen-säure wird auf übliche Weise durch Absorption mit Kalk entfernt.

Gewisse Mischungen von Metallen oder Metalloiden mit Alkalihydraten zersetzen sich, wenn sie auf hohe Temperaturen erhitzt werden, unter Wasserstoffentwicklung.

Darauf beruht ein von G. F. Jaubert<sup>144)</sup> ausgearbeitetes Wasserstoffgewinnungsverfahren. Metalle, wie Aluminium, Zink oder Metalloide, wie Silicium, Kohlenstoff werden feinst gepulvert, mit ebenso fein zerkleinerten Alkalien resp. Erdalkalienhydroxyd gemischt und an einer Stelle erhitzt.

Man füllt die Mischung in ein röhrenförmiges Gefäß aa (Fig. 22). Dieses ist an einem Ende mit einem Deckel b verschlossen, besitzt einen Zündpfropfen g und steht am anderen Ende durch einen gelochten Boden c mit dem es umschließenden Gasbehälter d in Verbindung. Der Teil f des letzteren dient als Reinigungskammer für das entwickelte Gas.

<sup>135)</sup> Diese Z. 24, 1446 (1911).

<sup>136)</sup> D. R. P. 231 221. Diese Z. 24, 625 (1911).

<sup>137)</sup> D. R. P. 232 536.

<sup>138)</sup> D. R. P. 234 175. Diese Z. 24, 521 (1911).

<sup>139)</sup> D. R. P. 232 347. Diese Z. 24, 661 (1911).

<sup>140)</sup> Engl. Pat. 7718 vom 30./3. 1910.

<sup>141)</sup> Franz. Pat. 421 838 vom 26./10. 1910.

<sup>142)</sup> D. R. P. 231 545. Diese Z. 24, 564 (1911).

<sup>143)</sup> D. R. P. 237 283. Diese Z. 24, 1655 (1911).

<sup>144)</sup> D. R. P. 236 974. Diese Z. 24, 1579 (1911).

F. I. R. Carulla, Derby <sup>145)</sup>, England, schlägt vor, die Salzsäuregase der Sulfatöfen über feuchte entzinnte Eisenschnitzel zu leiten und so Wasserstoff und Eisenchlorür zu gewinnen.

Schließlich wäre noch ein Präparat zu erwähnen, das von Carl Zeiß, Jena <sup>146)</sup>, in den Handel gebracht wird und beim Entzünden Sauerstoff entwickelt. Es besteht aus einem Gemisch, das als Hauptbestandteil ein Per-

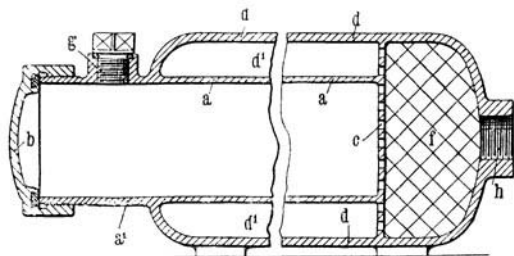


Fig. 22.

chlorat oder Chlorat und als Nebenbestandteile andere oxydierbare Körper, wie z. B. Oxalate des Eisens, Nickels, Zinks oder Carbonate des Nickels, Kupfers, Zinks enthält.

Durch eine lokale Erhitzung des Gemisches erfolgt Zersetzung des Sauerstoffträgers, die sich selbständig fortpflanzt. Dabei wird die Zersetzungstemperatur des Hauptbestandteiles unter dessen Schmelzpunkt erniedrigt. [A. 16.]

## Verbesserte Abzugsvorrichtung für den Vakuum-Exsiccator nach Haussmann (D. R. G. M.).

Von Dr. F. DICKHÄUSER, Berlin.

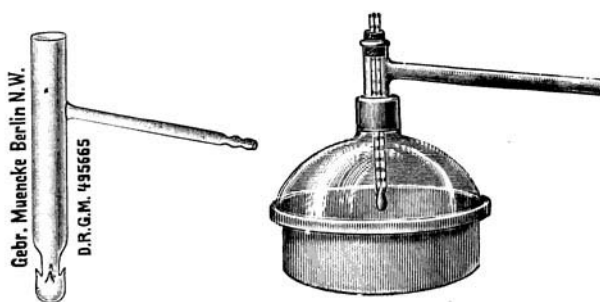
(Eingeg. 16. 2. 1912.)

Um pulverförmige Substanzen im Vakuum bei erhöhter Temperatur zu trocknen, bedient man sich gern des Vakuumexsiccators nach Dr. Hauss-

<sup>145)</sup> Engl. Pat. 19 920 vom 31./8. 1909.

<sup>146)</sup> Diese Z. 24, 1194 (1911).

mann, dessen kleine praktische Form das Einsetzen in jedes vorhandene Wasser- oder Dampfbad gestattet. Der Apparat besteht aus einem zylindrischen Porzellanuntersatz mit sehr gut aufgeschliffener Glasglocke mit Tubus, in welche ein kleiner Glasaufsatz (Abzugsvorrichtung) eingesetzt wird. Der bisher übliche Aufsatz, wie in dem abgebildeten Exsiccator angegeben, bestehend aus einer weiten, einseitig geschlossenen mit Seitenansatz



versehenen Glasröhre hat zwei Nachteile: Erstens setzt sich in dem oberen, kälteren Teil desselben stets Kondenswasser ab, das dann herabtropft und die darunter befindliche erhitzte Substanz oft verschmiert, und zweitens wird, sobald man die Luft einströmen läßt, auch bei der größten Vorsicht stets durch den direkt nach unten gerichteten Luftstrom ein Teil der Substanz weggeblasen. Beide Übelstände werden durch den in der Zeichnung erläuterten Apparat vermieden.

Der neue Aufsatz ist unten ausgezogen und zu einer Kugel ausgeblasen, an der sich vier nach oben gerichtete Spitzen mit feinen Öffnungen befinden. Die Glaskugel hat den Zweck, herabtropfendes Kondenswasser aufzunehmen, während der durch die vier Öffnungen eintretende und dadurch schon geteilte Luftstrom, gegen den Deckel des Exsiccators stoßend, so geschwächt wird, daß auch bei staubfeinen und absolut trockenen Substanzen nie eine Verstäubung bemerkt wurde. Aus diesem Grunde dürfte die Vorrichtung auch beim gewöhnlichen Vakuumexsiccator gute Dienste leisten.

Der Apparat ist durch die Firma Gebrüder Muencke, Berlin N.W. 6, Schumannstraße 2, zu beziehen. [A. 23.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

**Vereinigten Staaten.** Dem Repräsentantenhaus ist eine von der demokratischen Mehrheit des „Komitees für Wege und Mittel“ ausgearbeitete Vorlage zugegangen, durch welche die Zollsätze für Gruppe A des Einfuhrzolltarifs „Chemikalien, Öle und Farben“ wesentlich abgeändert werden sollen. Der neue Tarif soll ausschließlich der Beschaffung von fiskalischen Einnahmen dienen, nicht dem Schutz der inländischen chemischen Industrien, und zwar sollen die jährlichen Zolleinnahmen aus der Einfuhr der zu dieser Gruppe gehörenden Waren um 3,5 Mill. Doll. erhöht werden.

Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Zölle auf die verschiedenen Artikel verteilt worden, so daß wir neben Herabsetzungen ebenso bedeutende Erhöhungen der gegenwärtigen Zollsätze finden; ferner ist eine ganze Anzahl Waren aus der Freiliste ausgeschieden (darunter auch Ätzkali<sup>1)</sup>, raffiniertes kohlen-saures Kali und roher Kalisal-peter), während andere zurzeit zollpflichtige Artikel für zollfrei erklärt sind. Der durchschnittliche Wertzoll der Vorlage wird in der ihr beigegebenen Begründung für die im 1. Jahr nach ihrem Inkrafttreten zu erwartende Einfuhr auf 16,64% berechnet, i. J. 1911 machte er 25,72% aus. Der Tarif ist unter Mit-

<sup>1)</sup> Diese Z. 25, 261 (1912).