

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 15.

12. April 1912.

Über die Bindung von Ammoniak allein oder zusammen mit Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsulfat und freiem Schwefel.

VON WALTHER FELD, Linz a. Rh.

(Eingeg. 5./I. 1912.)

Mit der gewaltigen Zunahme, welche die Ammoniakproduktion aus Kohlendgasen und die Verwendung des dabei gewonnenen Ammoniumsulfats als Stickstoffdüngemittel gefunden haben, gewinnen die alten Bestrebungen, das Ammoniak statt durch Schwefelsäure durch schweflige Säure zu binden, wachsende Bedeutung. Deutschland verbraucht jährlich etwa 400 000 t Ammoniumsulfat für landwirtschaftliche Zwecke, und zu dessen Gewinnung sind ebensoviel Tonnen 60°ige Schwefelsäure nötig. Bekanntlich enthält die Kohle, welche das Rohmaterial für das Ammoniak darstellt, erhebliche Mengen von Schwefel, von dem ein großer Teil, vorwiegend als Schwefelwasserstoff in das Kohlendgas übergeht. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, diesen Schwefel in Form von schwefliger Säure zur Bindung des Ammoniaks direkt nutzbar und die vorherige Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure überflüssig zu machen. Doch selbst wenn die schweflige Säure nicht aus der Kohle sondern aus Schwefelkies durch Ab rösten gewonnen werden muß, so hat dennoch die direkte Verwendung von schwefliger Säure eine große wirtschaftliche Bedeutung. Vor allen Dingen die hohen Anlagekosten der Schwefelsäurefabriken bedingen, daß der Schwefelsäurepreis im Verhältnis zum Preis des als Rohmaterial dienenden Schwefelkieses unverhältnismäßig hoch ist. Betragen doch bei der Schwefelsäurefabrikation die Kosten dieses Rohmaterials (nach Abzug des Wertes der Abbrände) kaum ein Drittel des Preises, den die Ammoniumsulfatfabriken für die Schwefelsäure zahlen müssen. Die Bedeutung der Frage wird noch dadurch erhöht, daß für viele Zwecke der in den Kohlendgasen enthaltene Schwefelwasserstoff entfernt werden muß. Die für die Schwefelreinigung erforderlichen Anlagekosten sind verhältnismäßig hoch und dementsprechend auch die Betriebskosten. Läßt sich diese notwendige Reinigung nun derart gestalten, daß der ausgeschiedene Schwefel ganz oder teilweise Ersatz für die Schwefelsäure zur Bindung des Ammoniaks liefert, so wird die bisherige, verlustbringende Reinigung zu einem gewinnbringenden Betrieb. Schließlich kommt auch noch der Umstand in Betracht, daß die Koks- und Gasindustrie, welche heute zur Bindung des erzeugten Ammoniaks

von einer fremden, der Schwefelsäureindustrie abhängig ist (eine Abhängigkeit, welche besonders in den letzten Jahren oft drückend empfunden wurde), in der Gewinnung der Nebenprodukte vollständig unabhängig wird, wenn es gelingt, den in der Kohle enthaltenen Schwefel ganz oder teilweise zur Bindung des Ammoniaks nutzbar zu machen. Da dieser Schwefel, wie gesagt, jetzt einen lästigen Bestandteil des Kohlendgases ausmacht, so würde durch die Lösung der erwähnten Aufgabe ein zur Zeit bestehender großer Nachteil in einen Vorteil verwandelt.

Es ist nun die Frage, ob die Aufgabe durch einfache Mittel zu lösen ist.

Die unmittelbare Bindung von Ammoniak durch schweflige Säure erscheint auf den ersten Blick sehr einfach. Sie ist schon 1852¹⁾ und auch neuerdings wiederholt in Vorschlag gebracht worden. Es wurde und wird dabei stets übersehen, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowohl des Ammoniaks wie der schwefligen Säure und der beiderseitigen Verbindungen, die gegenseitige vollständige Bindung unmöglich machen. Das neutrale Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2O , welches stark alkalisch reagiert, gibt sowohl in wässriger Lösung wie auch in festem Zustande Ammoniak ab, dessen Menge mit der Temperatur steigt. Es entsteht ein sehr zerfließliches, saures Salz $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2]$. Dieses gibt an der Luft schweflige Säure ab, wobei nur ein kleiner Teil in Sulfat übergeht. Dieses Verhalten der Sulfite ist eine Folge der hohen Verdampfungstension der beiden Komponenten, Ammoniak und schweflige Säure, und macht es unmöglich, in Gasen enthaltenes Ammoniak durch in Wasser gelöste schweflige Säure oder in Gasen enthaltene schweflige Säure durch Ammoniaklösungen vollständig zu absorbieren. Je nach dem Verhältnis beider Komponenten in der Lösung wird mehr oder weniger von dem einen oder anderen durch das Gas fortgeführt. Wären aber diese Schwierigkeiten durch sorgfältige Wahl der Mischungsverhältnisse zu überwinden (was im praktischen Betrieb unmöglich erscheint), so erhält man doch schließlich sehr unbeständiges Salz. Das gewonnene Salz gibt, infolge des Bestrebens nach einem Gleichgewichtszustand, andauernd Ammoniak oder schweflige Säure ab. Selbst wenn ein Gleichgewichtszustand in dem Salz erreicht werden könnte, so würde derselbe doch durch jede Änderung in bezug auf Temperatur und Wassergehalt der umgebenden Luft, eine Störung erleiden, welche sich durch erneute Abgabe von Ammoniak oder schwefliger Säure bemerkbar machen würde.

¹⁾ Brit. P. Laming 14260/1852.

Lachomette²⁾ hat bereits 1887 vorgeschlagen, Ammoniumsulfid direkt zu Düngezwecken zu benutzen. Dieser Vorschlag wird auch neuerdings wiederholt. Es wird dabei behauptet, daß das Ammoniumsulfid als Düngesalz wirksamer sei, als das Sulfat, mit der Begründung, daß das neutrale Sulfid einen höheren Gehalt an Ammoniak habe, als das Sulfat. Da das neutrale Sulfid aber ein wasserhaltiges Salz ist, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches annähernd ebensoviel Ammoniak enthält wie das Sulfat, so müßte es, um diese Begründung wahr zu machen, zuvor getrocknet werden, was indessen aus den oben angeführten Gründen nur unter Ammoniakverlusten möglich ist. Es darf auch bezweifelt werden, daß ein Salz, welches Ammoniak abgibt und freie schweflige Säure enthält, dem Pflanzenwuchs förderlicher ist als das neutrale Sulfat. Jedenfalls dürfte aber die Eigenschaft, schweflige Säure und Ammoniak an die umgebende Atmosphäre abzugeben, der allgemeinen Anwendung des Sulfids als Düngesalz entgegenstehen³⁾. In richtiger Erkenntnis dieses Umstandes ist denn auch jeder neue Vorschlag, Ammoniak durch schweflige Säure zu binden, von dem Vorschlag begleitet, das Sulfid durch Behandlung mit Luft oder mit anderen Oxydationsmitteln⁴⁾ in Sulfat überzuführen. Auch hierbei wird übersehen, daß, wenn auch eine vollständige Oxydation durch den Luftsauerstoff möglich wäre (was bis jetzt noch nicht gelungen ist), die Luft, aus den oben angegebenen Gründen, während des Oxydationsvorganges erhebliche Mengen beider Komponenten fortführen würde. Nach neueren Beobachtungen ist in der Tat die Sulfatbildung selbst nach monatelangem Lagern von Sulfid an der Luft sehr gering. Wahrscheinlich wird nur ein Teil des neutralen Sulfids, soweit solches nicht durch Ammoniakverlust in saures Sulfid übergeht, durch den Luftsauerstoff zu Sulfat oxydiert, während das saure Sulfid durch molekulare Umlagerungen nur teilweise in Sulfat übergeführt wird.

Diese Erörterungen dürften genügen, um die praktische Unmöglichkeit der vollständigen unmittelbaren Bindung von Ammoniak durch schweflige Säure und die Überführung des dabei erhaltenen Sulfids in Sulfat und damit auch die Mißerfolge aller bisherigen Bemühungen in dieser Richtung zu erklären.

In Verkennung dieser Verhältnisse enthalten die vielfachen neueren Vorschläge, Ammoniak durch schweflige Säure unmittelbar zu binden, auch nichts Neues gegen die älteren. Soweit die neueren Vorschläge in Patenten niedergelegt sind, stellen sie eine Kombination des schon von Laming 1852 vorgeschlagenen Verfahrens der direkten Einwirkung von Ammoniak auf schweflige Säure dar, mit mehr oder minder ungangbaren Vorschlägen, den im Gase enthaltenen Schwefelwasserstoff in schweflige Säure überzuführen und dann zur Bindung des Ammoniaks zu benutzen.

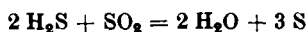
²⁾ Brit. Pat.-Beck 17 050/1887, S. 5. und 8.

³⁾ Die Vorschläge, Ammoniumsulfid als Düngesalz zu verwenden, sind offenbar nur Verlegenheitsvorschläge gegenüber der Schwierigkeit, Ammoniumsulfid in Sulfat überzuführen.

⁴⁾ Neuerdings ist sogar der wirtschaftlich undurchführbare Vorschlag wiederholt worden, das Sulfid durch Ozon in Sulfat überzuführen.

Vf. hat vor etwa 23 Jahren die Gewinnung von kohlensaurem Barium, durch Zersetzung von Schwefelbariumlösung, mittels natürlicher Kohlensäure in die Praxis eingeführt. Es dürften heute nach diesem Verfahren jährlich etwa 15 000—18 000 t Bariumcarbonat hergestellt werden. Die große Menge des bei diesem Verfahren erzeugten Schwefelwasserstoffs wird heute noch durch partielle oder vollständige Verbrennung zu Schwefel und vorwiegend zu Schwefelsäure verarbeitet.

Da infolge seiner Herkunft und Darstellungsweise der gewonnene Schwefelwasserstoff von großer Reinheit, vor allen Dingen frei von Arsenwasserstoff ist, so sind auch die Endprodukte, Schwefel und Schwefelsäure von großer Reinheit, und es liegt für dieses Verfahren kein Anlaß vor, die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Verbrennung durch eine nasse Oxydationsmethode zu ersetzen. Die anfangs durch die Erzeugung so großer Mengen von gasförmigem Schwefelwasserstoff aufgetretenen Mißstände ließen indes damals die Aufgabe als dringlich erscheinen, Mittel und Wege zu finden, den Schwefelwasserstoff auf nassem Wege in möglichst einfacher Weise auf Schwefel oder Schwefelsäure zu verarbeiten. Solche Verfahren, welche sich zum angegebenen Zwecke besonderer Oxydationsmittel bedienten, waren aus wirtschaftlichen Gründen ausgeschlossen. Die vielfältigen Versuche führten schon damals⁵⁾ stets wieder auf die anscheinend so einfache, in ihrem wirklichen Verlauf aber sehr komplizierte Reaktion zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff zurück, welche allgemein, aber wohl irrtümlich durch die Gleichung



ausgedrückt wird. Diese Versuche waren zunächst ohne greifbaren Erfolg. Erst als durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der Cyanwasserstoffverbindungen das Interesse des Vf. an der direkten Gewinnung möglichst reiner Nebenprodukte aus Kohlendgasen geweckt wurde, befaßte er sich erneut mit der Frage der rassen Schwefelwasserstoffauswaschung. Von diesen neueren Versuchen sollen hier nur diejenigen erwähnt werden, die für die Entwicklung der endgültigen Lösung der vorliegenden Frage Interesse haben. Der Grundgedanke mußte natürlich stets der sein, schweflige Säure zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu verwenden.

Im Laufe dieser Versuche wurde festgestellt, daß gewisse Teeröle eine sehr starke Lösefähigkeit für schweflige Säure und Schwefel haben⁶⁾. Leitet man reine schweflige Säure in schwere Teeröle, so wird sie unter starker Wärmeentwicklung derart energisch absorbiert, daß, falls man die Behandlung in einer geschlossenen Flasche unter Umschütteln vornimmt, unter Erwärmen eine starke Druckverminderung über der Flüssigkeit stattfindet. Leitet man nun in ein solches mit schwefliger Säure gesättigtes Teeröl reinen Schwefelwasserstoff ein, so

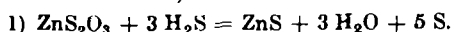
⁵⁾ In jener Zeit wurden die vom Vf. angewendeten Analysenmethoden zur Bestimmung von Sulfiden, Sulfiten und Thionaten nebeneinander ausgearbeitet. Siehe Chem. Ind. 21, 372 (1898) und diese Z. 24, 290 u. 1161 (1911).

⁶⁾ Diese Feststellung verdankt Vf. seinem langjährigen Mitarbeiter A. J a h l.

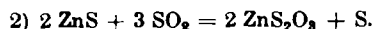
wird auch dieser vollständig unter Erwärmung und Druckverminderung absorbiert. Dabei reagieren schweflige Säure und Schwefelwasserstoff derart aufeinander, daß Schwefel und Wasser entstehen, wobei sich der Schwefel in dem heißen Öl löst. Behandelt man derart das Teeröl abwechselnd mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, so scheidet sich nach einiger Zeit aus dem mit Schwefel gesättigten Öl ein Teil des gelösten Schwefels in körnig krystallinischer Form aus. Besonders lebhaft wird die Reaktion zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, wenn man den Ölen Teerbasen zusetzt.

Bei der Anwendung dieses anscheinend so einfachen Verfahrens⁷⁾ auf Gase, welche Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in großer Verdünnung enthalten, stellten sich indessen große Schwierigkeiten heraus. Zunächst zeigte es sich, daß die Einwirkung verdünnter schwefliger Säure auf die Teeröle und Teerbasen nicht derart war, daß die Verdampfungstension der schwefligen Säure so weit herabgesetzt wurde, um diese vollständig aus den durchgeleiteten Gasen zurückzuhalten. Selbst bei sehr verd. Lösungen von schwefliger Säure in den Ölen nimmt das durchgeleitete Gas erhebliche Mengen schwefliger Säure mit sich fort. Dasselbe gilt für die Absorption von verd. Schwefelwasserstoff. Allerdings hätte man vielleicht diese Schwierigkeit durch eine ausreichende Anzahl mit Öl beschickter Waschapparate ausgleichen können. Es traten aber noch andere schwer zu vermeidende Schwierigkeiten auf. Die vom Gas mitgerissene, mit Wasserdampf gesättigte schweflige Säure wirkte in den Rohrleitungen auf einen Teil des nicht absorbierten Schwefelwasserstoffs ein, wodurch sich in den Rohrleitungen und Gasdurchgängen Polythionsäuren und Schwefel ablagerten. Eine besondere Schwierigkeit lag aber darin, daß die als Absorptionsmittel in Betracht kommenden Teeröle meist einen hohen Gehalt an Naphthalin haben. Dieses wird zum Teil von dem durchgeleiteten Gas aufgenommen und veranlaßt bei der Abkühlung des Gases Betriebsstörungen durch Verstopfen der Rohrleitungen. Da sich mittlerweile ein anscheinend besseres Verfahren gefunden hatte, wurden weitere Versuche auf dem geschilderten Wege einstweilen eingestellt.

Es wurde ferner bei den Versuchen festgestellt, daß Zinkthiosulfat⁸⁾ durch Schwefelwasserstoff derart zersetzt wird, daß Schwefelzink und freier Schwefel entstehen⁹⁾.



Leitet man konz. oder verd. Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinkthiosulfat, so wird der Schwefelwasserstoff vollständig absorbiert. Bei größeren Betriebsversuchen gelang es, aus Leuchtgas, welches praktisch frei von Ammoniak war, mit einem einzigen Waschapparat 80—90% des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs durch Zinkthiosulfatlösung zu absorbieren. Durch Behandlung des Schwefelzinks mit schwefliger Säure sollte das Zinkthiosulfat regeneriert werden nach der Reaktion:



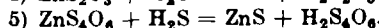
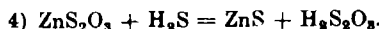
Das Schwefelzink löst sich aber nur sehr schwer und langsam in schwefliger Säure auf. Durch zweckmäßige Gestaltung der Apparatur ließ sich indessen dieser Übelstand beheben, aber es zeigte sich nun, daß die regenerierte Zinklösung ihre Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff fast ganz eingebüßt hatte. Die Auswaschung betrug unter sonst gleichen Bedingungen wie vorher nur noch 10—40%, und das Gas nahm selbst aus der neutralen Lauge schweflige Säure auf. Häufig überstieg sogar die Menge der vom Gas aufgenommenen schwefligen Säure die Menge des ausgewaschenen Schwefelwasserstoffs. Die nähere Untersuchung ergab, daß Schwefelzink durch schweflige Säure nur zum geringen Teile nach Gleichung 2) zu Thiosulfat gelöst wird, es bildet sich hauptsächlich Polythionat¹⁰⁾:



Die starke Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinkthiosulfat und die verhältnismäßig schwache auf Polythionat läßt sich ungezwungen wie folgt erklären:

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine neutrale Lösung von Zinkthiosulfat oder Polythionat, so wird die Lösung sofort sauer, gleichzeitig wird Schwefelzink und Schwefel gefällt. Während aber im Falle des Thiosulfats der Gehalt an freier Säure sehr gering bleibt, und die Abscheidung von Schwefelzink und Schwefel, solange Thiosulfat vorhanden ist, gleichmäßig fortschreitet, steigt der Gehalt an freier Säure im Falle des Polythionats schnell zu einem Maximum, und in demselben Verhältnis verringert sich die Ausscheidung von Schwefelzink und Schwefel, bis sie schließlich fast ganz zum Stillstand kommt.

Es ist anzunehmen, daß zunächst nur Schwefelzink und freie Säure entstehen:



Die nach 4) entstehende, sehr unbeständige, freier unterschweflige Säure wird wahrscheinlich in statu nascendi leicht und vollständig von Schwefelwasserstoff zersetzt:



Durch diese schnell verlaufende Reaktion, welche wahrscheinlich nur der Endausdruck mehrerer aufeinander folgenden Reaktionen ist, wird die freie Säure fortwährend entfernt, und dadurch erleidet die weitere Zersetzung des Zinkthiosulfats nach 4) keine Verzögerung. Es ist zu bemerken, daß bei der Zersetzung von Zinkthiosulfat durch Schwefelwasserstoff keine freie schweflige Säure zu entstehen scheint, wenigstens wurde in den entweichenden Gasen niemals schweflige Säure gefunden.

Anders bei dem Polythionat. Die frei werdende Polythionsäure reagiert, wenn überhaupt, offenbar nur sehr langsam auf Schwefelwasserstoff, und ein Teil derselben zersetzt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nach



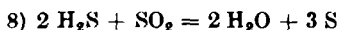
¹⁰⁾ Der gleichmäßigen Darstellung wegen ist bei allen Reaktionen der Polythionate das Tetra-thionat als Beispiel genommen, obwohl die anderen Polythionate ähnlich reagieren.

⁷⁾ Siehe D. R. P. 202 349.

⁸⁾ Auch diese Beobachtung wurde von A. J a h l gemacht.

⁹⁾ Siehe D. R. P. 237 607.

Der Umstand, daß beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff enthaltendem Gas durch neutrale Zinkpolythionatlösungen das Gas stets schweflige Säure aufnimmt, scheint diese Annahme zu unterstützen. Jedenfalls bringt der zunehmende Säuregehalt die Reaktion des Schwefelwasserstoffs auf das Zinkpolythionat fast vollständig zum Stillstand. Man könnte allerdings annehmen, daß die frei werdende schweflige Säure in statu nascendi auf den Schwefelwasserstoff nach der bekannten Gleichung:



einwirkt. Indessen wirken die Gase, wenn überhaupt, nur zum geringsten Teil nach dieser Gleichung aufeinander. Ein großer Teil des Schwefelwasserstoffs wird nicht absorbiert, und gleichzeitig nimmt das Gas schweflige Säure auf. Der gelöste Schwefelwasserstoff wirkt wahrscheinlich auf einen Teil der frei werdenden schwefligen Säure unter Bildung von Polythionsäuren ein, wobei Schwefel sekundär abgeschieden werden dürfte. Mit der Zunahme des Gehalts an freien Säuren in der Lösung tritt wieder eine Reaktionsverzögerung ein. Wahrscheinlich wird nur in dem Maße, wie die freie Polythionsäure zerfällt, wieder Schwefelwasserstoff durch Zinkpolythionat absorbiert. Da aber beim Zerfall der Polythionsäuren auch freie Schwefelsäure entsteht, die zersetzend auf die Polythionate einwirkt, so muß die Reaktion auch dadurch Einbuße erleiden¹¹⁾. Tatsächlich läßt sich, auch bei sehr geringer Schwefelwasserstoffreaktion, eine fortwährende Steigerung des Zinksulfatgehaltes und eine Abnahme des Polythionatgehaltes in der Lösung feststellen.

Die starke Zunahme, welche die Lauge im Sulfatgehalt erfuhr, regte den Gedanken an, das Verfahren zunächst auf Gase anzuwenden, welche neben Schwefelwasserstoff auch Ammoniak enthalten. Neben der vollständigen Auswaschung von Ammoniak konnte man dann immer noch, wenn auch nicht auf eine vollständige, so doch auf eine den Ammoniakgehalt übersteigende Auswaschung an Schwefelwasserstoff rechnen. Gleichzeitig bot aber das Verfahren den großen Vorteil, daß es, ohne Anwendung von Schwefelsäure, direkt aus schwefliger Säure schwefelsaures Ammonium liefert. Durch die gemeinsame Auswaschung des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks wurde demnach die Aufgabe nicht nur wesentlich vereinfacht, sondern sie gewann auch an wirtschaftlicher Bedeutung. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben in bezug auf die Vollständigkeit der Ammoniakauswaschung vorzügliche Resultate.

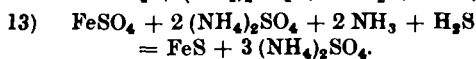
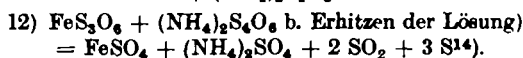
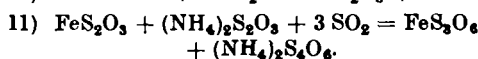
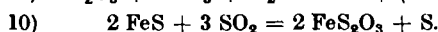
Gleichzeitig mit dem Ammoniak wurden zwischen 100—150% Schwefelwasserstoff, auf das Ammoniak berechnet, aus dem Gase ausgewaschen. Da die Auflösung des Schwefelzinks durch schweflige Säure, wie oben gesagt ist, sehr langsam verläuft, so wurde das Zinksalz durch Eisensalz ersetzt. Bei Gegenwart von Ammoniak wirken die Eisensalze ebenso energisch auf den Schwefelwasserstoff wie die Zinksalze¹²⁾.

¹¹⁾ Dieser Zerfall der Polythionsäuren unter Bildung von Schwefelsäure ist auch deren Salzen eigen, und zwar besonders den Metallsalzen.

¹²⁾ Über die erzielten Waschresultate s. J. of Gas Lighting 1909, 761.

Die Anwendung von Eisensalzen bietet aber außerdem vor Zinksalzen den Vorteil, daß sich das ausgefällte Schwefeleisen sehr leicht in schwefliger Säure löst. Indessen trat auch bei Verwendungen von Eisensalzen eine unerwartete Schwierigkeit auf. Bei gewissen Versuchsbedingungen ging ein Teil des Schwefeleisens in Eisenbisulfid (FeS_2) über, welches in schwefliger Säure unlöslich ist und daher nicht in das Verfahren zurückgeführt werden kann. Über dieses Verfahren und die dabei aufgetretenen Schwierigkeiten ist vor kurzem in dieser Z¹³⁾ ausführlich berichtet.

Es genügt deshalb, hier kurz die Reaktionen zu wiederholen, welche mit geringem Unterschied auch für die entsprechenden Zinksalze Geltung haben.



Das Verfahren besteht darin, daß die Gase, welche Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthalten, mit einer Eisenthiosulfatlösung gewaschen werden. Unter Absorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff fällt Schwefeleisen aus. Letzteres wird durch schweflige Säure wieder zu Eisenthiosulfat gelöst, und dieses wieder zur Gasbehandlung benutzt. Bei mehrmaliger abwechselnder Behandlung mit Gas und mit schwefliger Säure nimmt der Gehalt an Ammoniumsulfat derart zu, daß sich die Verarbeitung der Lauge auf Ammoniumsulfat lohnt. Nun führt man die Thiosulfate durch Behandlung mit schwefliger Säure und gleichzeitigem oder nachträglichem Kochen nach 11) in Polythionate und dann nach 12) in Sulfate über, wobei ein Teil der schwefligen Säure wieder frei wird, und Schwefel in körniger Form sich ausscheidet. Der Schwefel wird von der Lauge getrennt und zu schwefliger Säure verbrannt. Die Sulfatlauge wird nach 13) nochmals mit Rohgas behandelt, wobei Eisen als Schwefeleisen gefällt wird. Die von dem Schwefeleisen getrennte Ammoniumsulfatlauge wird eingedampft.

Dieses Verfahren erwies sich im Großbetrieb als durchaus durchführbar und wird auch zurzeit in einem Gaswerk und in einer Kokerei dauernd betrieben, und zwar mit je einer Tagesverarbeitung von 60—70000 cbm Gas.

Es blieb nun noch die Frage offen, ob und wie weit das Verfahren, unter Benutzung von Eisensalzen, anwendbar ist

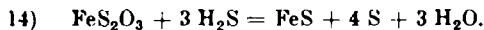
1. für Gase, welche mehr Schwefelwasserstoff enthalten als Ammoniak, um den Überschuß an Schwefelwasserstoff auszuwaschen,

2. für Gase, welche weniger Schwefelwasserstoff enthalten als Ammoniak.

¹³⁾ Diese Z. 24, 97 (1911).

¹⁴⁾ Es wurde damals angenommen, daß der Zerfall der Polythionate der Gegenwart von Metallsalzen zuzuschreiben sei, und in der Tat verläuft er bei Gegenwart von Eisensalzen derart schnell, daß die Geschwindigkeit der Reaktion 12) der von 11) gleichkommt.

Für die Auswaschung von Schwefelwasserstoff allein bot das Verfahren nun in der Tat eine Möglichkeit, indem Eisenthiosulfat durch Schwefelwasserstoff zu Schwefeleisen reduziert wird.



Indessen verläuft diese Reaktion so langsam, daß sie bei verd. Schwefelwasserstoff eine verhältnismäßig große Apparatur erfordert.

Für die Ammoniakauswaschung bei unzureichendem Gehalt an Schwefelwasserstoff, ein Fall, der bei Kokereigasen und Generatorgasen vorkommt, ist das Verfahren indessen ohne weiteres nicht anwendbar. Bekanntlich werden Zink-, Mangan- und Eisenoxydsulfate durch Ammoniak bei Gegenwart von überschüssigen Ammoniumsalzen gar nicht oder nur unvollständig gefällt. Allerdings zeigten Versuche, daß auch hier ein Ausweg möglich ist, indessen bedingt dieser eine weitere Komplikation des Verfahrens und kann deshalb unerwähnt bleiben. Das Metallthionatverfahren hat ferner noch den Nachteil, daß die Thionate der betreffenden Metalle, besonders bei höheren Temperaturen, sehr leicht in Sulfate, schweflige Säure und Schwefel zerfallen. Allerdings wird dadurch die Vollständigkeit der Ammoniakabsorption nicht beeinträchtigt, im Gegenteil, sie erfährt eine Beschleunigung, aber gleichzeitig fällt mit der Zunahme der Temperatur der Lauge und mit der Beschleunigung der Ammoniakabsorption die Schwefelwasserstoffabsorption.

Es muß hier mit wenigen Worten auf die Bedeutung der Auswaschung des Ammoniaks aus heißen Kohlengasen, besonders von Kokereigasen, eingegangen werden.

Während in den Gaswerken heute noch fast allgemein unzerkleinerte und ungewaschene Kohle mit 3–6% Wasser zur Destillation verwendet wird, wird in den meisten Kokereien die Kohle zuerst zerkleinert und gewaschen, um die Koksqualität zu verbessern. Diese gewaschene Kohle hat naturgemäß einen ziemlich hohen Wassergehalt. Nimmt man an, daß einschließlich des bei der Destillation gebildeten Wassers etwa 15% Wasser in der Kohle enthalten sind, und daß 1000 kg Kohle etwa 300 cbm Gas (von 0° und trocken) erzeugen, so kommen auf 300 cbm Gas rund 150 000 g Wasser oder 500 g Wasser auf 1 cbm Gas. Dies Gas hat einen Taupunkt von etwa 75°, d. h. bei 75° beginnt die Wasserabscheidung. Kühlt man das Gas bis auf 25° ab, so bleiben noch etwa 25 g Wasser pro Kubikmeter im Gas, d. h. 475 g Wasser sind pro Kubikmeter Gas ausgeschieden worden. Durchschnittlich erhält man aus der Kohle so viel Ammoniak, daß auf 1 cbm Gas etwa 9 g Ammoniak kommen. Von diesem Ammoniak scheiden sich beim Abkühlen auf 25° mit dem Kondenswasser etwa 40% aus, d. h. die 475 g Kondenswasser enthalten etwa 3,6 g Ammoniak = 0,76% NH_3 . Würden aber auch die 475 g Kondenswasser die ganzen 9 g Ammoniak aufnehmen, so würde man nur eine Ammoniaklösung von kaum 2% erhalten, entsprechend einer Ammoniumsulfatlösung von 8%. Die Verdampfung einer derart verd. Ammoniumsulfatlösung würde einen sehr hohen Dampfverbrauch bedingen. Um wirtschaftlich zu arbeiten, sollte die Ammoniumsulfatlösung wenigstens etwa 24%, entsprechend 6%

Ammoniak enthalten, d. h. auf die 9 g Ammoniak pro Kubikmeter Gas dürften höchstens 150 g Kondenswasser ausgeschieden werden.

Unterwirft man das Gas aber nur einer partiellen Abkühlung, z. B. von 75 auf 70°, so werden pro Kubikmeter Gas (auf 0° ber.) etwa 150 g Wasser kondensiert. D. h. die Auswaschung des Ammoniaks muß zweckmäßig bei 70° stattfinden, damit eine Ammoniumsulfatlösung von angemessener Konzentration erhalten wird. Nun kann man freilich auch das Gas auf 25° kühlen und aus einem Teil des dabei ausgeschiedenen Kondenswassers das Ammoniak abdestillieren und in das Gas zurückführen. Obwohl dies die Wirtschaftlichkeit wenig beeinträchtigt, so bleibt es doch erstrebenswert, die Auswaschung des Ammoniaks derart vorzunehmen, daß die Entstehung von verd. Ammoniakwässern möglichst vermieden wird.

Bei Leuchtgas, das im allgemeinen einen niedrigeren Wassergehalt hat als Kokereigas, (da die Kohle nicht gewaschen wird) fällt dieser Umstand allerdings nicht ins Gewicht, desto mehr aber ist es in diesem Fall von Bedeutung, mit dem Ammoniak möglichst allen Schwefelwasserstoff auszuwaschen¹⁵⁾. Wie oben gesagt, hat die Behandlung der Gase bei höherer Temperatur, z. B. bei 70°, den Nachteil, daß die Metallthionate zu schnell in Sulfate übergehen. Dadurch nimmt gleichzeitig die Wirksamkeit der Lösung mit Bezug auf die Auswaschung von Schwefelwasserstoff ab, und die Schwefelausbeute sinkt.

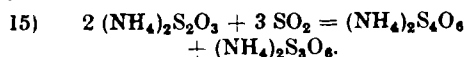
Zu den oben geschilderten Eigentümlichkeiten des Metallthionatverfahrens kommt noch hinzu, daß man die schließlich gewonnene Ammoniumsulfatlauge zur Ausfällung des Metallsalzes als Sulfid, nach der Sulfatbildung (Reaktion 12) nochmals mit Rohgas behandeln (Reaktion 13) und dann das Schwefeleisen durch Filtration von der Ammoniumsulfatlauge trennen muß. Zu letzterer Operation wurde anfangs eine Filterpresse benutzt. Beim weiteren Ausbau des Verfahrens wurde die Filterpresse allerdings durch einen einfachen und kontinuierlich wirkenden Klärapparat ersetzt. Immerhin blieb es aber wünschenswert, die Filtrier- bzw. Kläroperation ganz zu vermeiden.

Das geschilderte Metallsalzverfahren kann man kurz dahin kennzeichnen, daß Metallthionatlösungen durch Schwefelwasserstoff allein oder unter Mitwirkung von Ammoniak zu unlöslichen Metallsulfiden reduziert und darauf letztere durch schweflige Säure wieder als Metallthionate gelöst werden. Die leichte Löslichkeit der Sulfide, besonders der Mangan- und Eisensulfide gewährleisteten hierbei die völlige Absorption der schwefligen Säure.

Im Anschluß an die Versuche über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Metallthionate wurde auch das Verhalten der Thionate des Natriums und besonders des Ammoniums einer eingehenden Prüfung unterworfen. Es ergab sich dabei, daß besonders das Ammoniumthiosulfat

¹⁵⁾ Bei der neuerdings, besonders durch Koppers geförderten Einführung von Horizontalöfen in die Leuchtgasindustrie nähern sich die Betriebsverhältnisse der Leuchtgasfabriken immer mehr denjenigen der Kokereien. Der Kokereibetrieb, früher der Schüler der Leuchtgasindustrie, ist ihr Lehrmeister geworden.

sich dadurch auszeichnet, daß es bei Behandlung mit schwefliger Säure leicht in Polythionat übergeht.



Es war nun die Frage, ob diese Reaktion derart schnell und vollständig verläuft, daß man schweflige Säure aus verdünnten Gasen durch Behandlung dieser Gase mit Ammoniumthiosulfat vollständig binden kann. Die angestellten Versuche ergaben, daß eine selbst mäßig konz. Ammoniumthiosulfatlösung schweflige Säure derart vollständig unter Polythionatbildung absorbiert, daß die entweichenden Gase auf Jod nicht mehr reagieren.

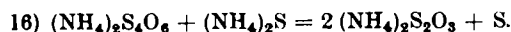
Weitere sehr wichtige Fragen waren die, ob und wie weit Ammoniumpolythionatlösungen

- Schwefelwasserstoff allein, oder
- zusammen mit Ammoniak, oder
- Ammoniak allein vollständig absorbieren, und
- auch bei Abwesenheit von Metallsalzen vollständig in Sulfat übergeführt werden können.

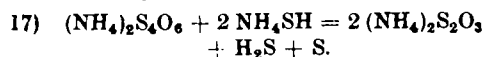
Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben nun folgendes:

Tropft man in eine neutrale oder schwach ammoniakalische Ammoniumpolythionatlösung eine alkalisch reagierende Lösung von einfach Schwefelammonium ein, so wird die Polythionatlösung nach den ersten Tropfen schwach sauer, gleichzeitig scheidet sich Schwefel aus. Wenn man gut umrührt und nicht zu schnell eintropft, bleibt die Lösung schwach sauer, bis ein großer Teil des Polythionats zu Thiosulfat reduziert ist.

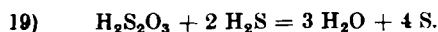
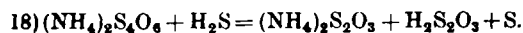
Es findet folgende Umsetzung statt¹⁵⁾:



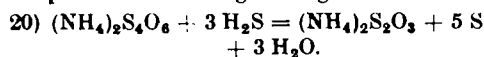
Tropft man Ammoniumhydrosulfid ein, so entwickelt sich gleichzeitig Schwefelwasserstoff¹⁶⁾:



Läßt man aber das Hydrosulfid unter gutem Umrühren durch ein Eintauchrohr sehr langsam in einen Überschuß einer Polythionatlösung eintropfen, so wird die Schwefelwasserstoffentwicklung sehr schwach oder hört ganz auf. Der frei werdende Schwefelwasserstoff wirkt auf das Polythionat wahrscheinlich in zwei Phasen, und zwar nach folgender Reaktion¹⁶⁾:



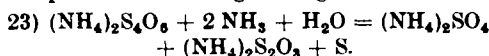
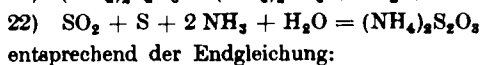
entsprechend der Endgleichung:



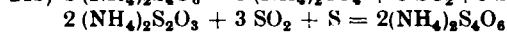
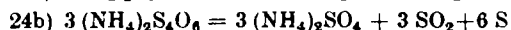
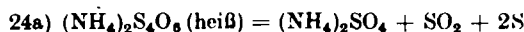
Tropft man ferner verd. Ammoniaklösung in erwärmte Polythionatlösung ein, so wird das Ammoniak nach einigem Umrühren völlig aufgenommen unter gleichzeitiger Reduktion des Polythionats zu Thiosulfat und unter Bildung von Sulfat (Reaktion 23). Die Geschwindigkeit der Umsetzung steigt mit der Temperatur der Polythionatlösung.

¹⁵⁾ Auch diese Umsetzung ist wahrscheinlich nur als der Endausdruck einer Anzahl Reaktionen anzusehen.

Wahrscheinlich verläuft auch diese Reaktion in zwei Phasen:



Man hat demnach in dem Ammoniumpolythionat ein Mittel, um sowohl Schwefelwasserstoff und Ammoniak allein, wie auch beide gemeinsam aus Gasen vollständig auszuwaschen. Im praktischen Betrieb hat es sich gezeigt, daß selbst sehr verd. Polythionatlösungen Ammoniak völlig aus Gasen auszuwaschen vermögen. Ja, die Ammoniakabsorption nimmt mit steigender Temperatur derart zu, daß aus heißen Gasen, welche ein Mehrfaches an Schwefelwasserstoff über das Ammoniak hinaus enthalten, mehr Ammoniak als Schwefelwasserstoff ausgewaschen wird. Wie man sieht, entsteht in allen drei Fällen (Reaktion 16, 20 und 23) aus dem Polythionat Thiosulfat. Letzteres wird durch Behandlung mit schwefliger Säure ganz oder teilweise wieder in Polythionat übergeführt (Reaktion 15). Durch abwechselnde Behandlung der Lauge mit Gas und mit schwefliger Säure nimmt der Gehalt an Ammoniumsalzen derart zu, daß die Lauge schließlich siedewürdig ist. Ein Teil der Lauge wird nun abgestoßen und durch Behandlung mit schwefliger Säure unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Erhitzen in Polythionat (nach Reaktion 15) und schließlich in Sulfat übergeführt.



D. h. sobald der Polythionatgehalt ein gewisses Maximum erreicht hat, genügt die bei der Sulfatbildung frei werdende schweflige Säure — um auch das vorhandene Thiosulfat über Polythionat in Sulfat überzuführen. Der ausgeschiedene körnige Schwefel wird von der Sulfatlauge getrennt, und diese letztere zur Gewinnung von kristallinischem Ammoniumsulfat verdampft.

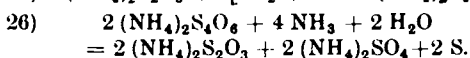
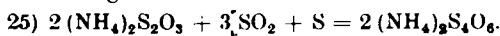
Dieses zuletzt geschilderte¹⁷⁾, in Ausführung und Wirkung gleich einfache und zuverlässige Polythionatverfahren¹⁸⁾ ist die Lösung des eingangs erwähnten alten Problems, Ammoniak und schweflige Säure gegenseitig vollständig zu binden. Neben der Auswaschung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff allein oder zusammen liefert es die zur Ammoniakbindung nötige Schwefelsäure und darüber hinaus überschüssigen Schwefel in reiner, körniger Form.

Es ist nicht die Absicht, hier eine Beschreibung aller Einzelheiten des Verfahrens zu geben, das soll an anderem Orte geschehen, es sollte nur dargestellt werden, auf welche Weise sich die einfache Lösung des alten Problems, Ammoniak durch schweflige Säure unter Sulfatbildung zu binden schließlich überraschend einfach ergeben hat.

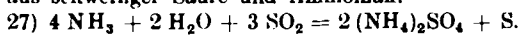
¹⁷⁾ Brit. Pat. 5838/1911.

¹⁸⁾ Im Gegensatz zu dem zuerst geschilderten „Metalthionatverfahren“ wird das zuletzt geschilderte als „Polythionatverfahren“ bezeichnet.

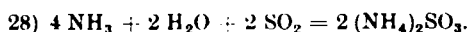
Bei näherer Betrachtung der Reaktionen 15 bis 24 wird man finden, daß mittels dieser die Überführung des mit Ammoniak ausgewaschenen Schwefelwasserstoffs in schwefelsaures Ammonium durchgeführt wird ohne Benutzung eines anderen Oxydationsmittels, als des zur Verbrennung des Schwefels zu schweflige Säure dienenden Luft-sauerstoffs. Tatsächlich ist die Überführung des Ammoniaks und der zu dessen Bindung benutzten schwefligen Säure in Ammoniumsulfat überhaupt kein Oxydationsvorgang im strengen Wortsinn. Die Sulfatbildung ist ein durch die schweflige Säure vermittelter und bewirkter Umlagerungsvorgang. Läßt man die Rolle des Schwefelwasserstoffs ganz bei Seite, um die Wirkung der schwefligen Säure auf das Ammoniak zu betrachten, so haben wir es mit folgenden Reaktionen zu tun:



Zieht man diese Reaktionen zusammen, unter Auslassung des zurückgebildeten Thiosulfats, so ergibt sich folgende Endreaktion für die Sulfatbildung aus schwefliger Säure und Ammoniak:



Vergleicht man diese Reaktion mit der bekannten Reaktion der Sulfidbildung aus schwefliger Säure und Ammoniak



so liegt der ganze Unterschied in einer kleinen, aber schwerwiegenden Änderung des Molekularverhältnisses der beiden Komponenten. Während bei der Sulfidbildung 2 Mol. schweflige Säure auf 4 Mol. Ammoniak reagieren, muß man, um das Ammoniak vollständig zu binden und in Sulfat überführen zu können, 3 Mol. schweflige Säure auf 4 Mol. Ammoniak reagieren lassen. Das dritte Atom des zur Sulfatbildung nötigen Sauerstoffs liefert, unter Abscheidung von Schwefel, das dritte Molekül schweflige Säure.

Durch diese Änderung im Molekularverhältnis der Komponenten wird es möglich, die Bildung von Ammoniumsulfat zu umgehen und Ammoniak und schweflige Säure über Thiosulfat und Polythionat, d. h. über Schwefel abgebende Substanzen, direkt in Sulfat überzuführen, unter vollständiger Vermeidung aller Nachteile, welche bei Anwendung des einfachen Molekularverhältnisses auftreten.

Für die Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Kohlendgasen ersetzt bei diesem Verfahren der Ofen, der die schweflige Säure liefert, vollständig die Schwefelsäurefabrik.

Daß das gleiche einfache Verfahren auch die so oft, aber bisher vergebens versuchte Lösung des Problems der nassen Schwefelwasserstoffauswaschung ergeben hat, gibt demselben eine erhöhte Bedeutung.

Weitere Veröffentlichungen über das Verhalten der in Betracht kommenden chemischen Verbindungen und deren Reaktionen, sowie über die Einzelheiten und Ergebnisse des praktischen Betriebes, behält sich Vf. vor. [A. 5.]

Die Theorien der Erhärtung der hydraulischen Bindemittel, geprüft an den neuesten Beobachtungen.

Vortrag, gehalten im Bezirksverein an der Saar am 8./11. 1911.

VON FERD. M. MEYER.

Meine Herren! Ehe ich in eine Besprechung der Theorien über das Erhärten der hydraulischen Bindemittel gegenüber den neuesten Beobachtungen eintreten kann, muß ich in aller Kürze die Entwicklung derselben und den augenblicklichen Stand Ihnen mitteilen; dann möchte ich Sie mit den Ergebnissen meiner Untersuchungen bekannt machen, um nun in eine Kritik eintreten zu können.

Die Geschichte der Theorie der Erhärtung von hydraulischen Mörteln ist einfach.

Der Tatbestand, daß Kalk durch Mischen mit Sand befähigt werden kann, als Bindemittel zwischen Steinen zu erhärten, ist bekanntlich sehr alt; in Troja finden wir bereits Fußböden aus Kalkmörtel. Auch die Eigenschaft gewisser Kalke, allein oder nach Zusatz von vulkanischer Asche in Wasser zu erhärten, ist bereits den Römern bekannt gewesen.

Der erste, der eine Erklärung über die Gründe des hydraulischen Erhärten gegeben hat, war meines Wissens B e r g m a n n. Er nimmt an, daß der Gehalt an Magnesia im Kalk jene Eigenschaft bedinge. Dieselbe Ansicht hat später auch G u y t o n d e M o r v e a u vertreten. Der Engländer S m e a t o n ist wohl der erste gewesen, der in einem Gehalte des zu brennenden Rohmaterials an Ton die richtige Ursache der Hydraulizität erkannt hat; er hat seine Beobachtungen 1756 veröffentlicht. Praktisch verwendet hat er dieselben beim Bau des Leuchtturmes von Edystone. 1786 stellte S a u s s u r e fest, daß der Kalk von Chamonix hydraulisch erhärte, aber keine Magnesia enthalte, daß die Erhärtung ausschließlich bedingt sei durch den Gehalt an Ton. Ganz scharf erkannte den richtigen Zusammenhang dann C o l e t s - D e s c o t i l s, der 1813 schrieb, daß der Gehalt des Kalksteins an einer größeren Menge, in dem Gewebe der Steine (dans le tissu de la pierre) feinst verteilter, kiesel-säurehaltiger Substanz die hydraulische Erhärtung bedinge. Dann sind es besonders die Franzosen gewesen, die, unterstützt von der Regierung, in umfassendstem Maße die neue Fabrikation ausbildeten. Ich erinnere nur an die Arbeiten von B e r t h i e r, besonders aber an den erfolgreichsten Pionier, an V i c a t. Letzterer hat unzählige Untersuchungen in ganz Frankreich gemacht und nachgewiesen, daß ein zur Herstellung von hydraulischem Kalk geeignetes Rohmaterial sich an sehr vielen Orten Frankreichs findet. Er teilte die Produkte ein, je nach dem Gehalte an Ton in Weißkalke, magere Kalke, schwach hydraulische Kalke, hydraulische Kalke. Von den ersteren hat er bereits 1828 veröffentlicht, daß aus ihnen kein Mörtel herzustellen sei, der dem Regen widerstehen könnte. Erst in allerneuester Zeit fangen unsere Bauordnungen an, von dieser Erkenntnis Nutzen zu ziehen im Interesse der Sicherheit der Bauten. Zweifelloos verdankt Frankreich die hohe Blüte seiner Kalkindustrie,