

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 209—232

Aufsatzeil

18. April 1913

Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1912.

Von H. von KÉLER, Leverkusen.

(Eingeg. 26.2. 1913.)

Schwefel.

Die Société H. Gouthière & Co. und P. Ducaucel, Reims¹⁾ gewinnen Schwefel aus gebrauchter Gasreinigungsmasse.

Zunächst wird der Schwefel aus der cyanisierten oder nicht cyanisierten Masse mit Schwefelammonium als Ammoniumpolysulfid in der Kälte herausgelöst. Die Lösung wird durch Filtration von dem aus Schwefeleisen, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Sägespänen, Ferrocyaniden bestehenden Rückstand getrennt und destilliert. Es geht Schwefelammonium als Destillat über und Schwefel scheidet sich aus.

Der unlösliche Rückstand wird nach Oxydation an der Luft mit Kalkmilch behandelt und das gebildete Schwefelcalcium durch Kohlensäure zersetzt. Es entweicht Schwefelwasserstoff, der, in das destillierte Schwefelammonium geleitet, dieses in zur Schwefelauslösung verwendbares Ammoniumhydrosulfid verwandelt. Der schließlich verbleibende Rückstand bildet eine Reinigungsmasse, die von neuem zur Entschwefelung des Leuchtgases verwendet werden kann.

Einen Destillierapparat zur direkten Gewinnung von Schwefel aus schwefelhaltigen Gesteinen hat Ignazio San Filippodi Luigi, Palermo²⁾, konstruiert.

Das Gestein wird in einem stehenden Destillierapparat, in dem sich eine Reihe übereinander angeordneter, oben und unten offener Glocken befindet, destilliert, und zwar wird es dabei auf den Raum zwischen Wandung des Apparates und der Außenfläche der Glocken beschränkt. Die Destillationsdämpfe dringen in den von den Glocken eingeschlossenen leeren Raum und werden von der obersten durch ein außerhalb derselben angeordnetes Rohr abgeführt. Dadurch wird verhindert, daß der Schwefeldampf feste Teile des Schwefelerzes mit sich führt.

Schwefelsäurefabrikation.

Für die Abrostung des Feinkieses werden von den großen Werken jetzt fast ausschließlich mechanische Öfen verwendet, und man ist eifrigst bemüht, durch Neukonstruktionen, durch Verbesserungen an alten Ofentypen auf diesem Gebiete Fortschritte zu machen.

Uttley Wedge, Ardmore, V. St. A.³⁾, röstet den Schwefelkies in einem zylindrischen Röstant mit zentraler Welle und mehreren übereinanderliegenden, von runden Gewölben überspannten Herdabteilungen. Den inneren Abschluß dieser Abteilungen bildet die Welle selbst. Dabei ist der Ofen so konstruiert, daß Gewölbe, Herd und Umfassungsmauerwerk jeder Herdabteilung, unabhängig von den Mauerwerksteilen der anderen Herdabteilungen, durch ein Metallgerüst gestützt und getragen wird.

Einen mechanischen Röstant mit einer oder mehreren übereinanderliegenden kreisförmigen Herdsohlen baut die Erzrostgesellschaft m. b. H., Köln⁴⁾.

Die Herdsohle besitzt Scheidewände b (Fig. 1), die gegen die schräg gestellten Zähne a des Rührwerks so angeordnet

sind, daß eine radiale Verschiebung des Röstgutes verhindert wird. Durchbrechungen in den Scheidewänden ermöglichen eine Weiterbewegung des Erzes in der Richtung zum Ofenende hin. Der Schwefelkies wird durch den Füllapparat d und das Rohr e in die Ofenmitte befördert, durch die Kanäle f, g, h, i, k transportiert und verläßt den Ofen am Umfang der Herdsohle durch den Schacht l. Die zum Rösten nötige Luft tritt an verschiedenen Stellen des Umfangs ein, die Rötgase ziehen durch das Rohr m ab.

Ein Zusatzpatent⁵⁾ beschreibt die Erleichterung des Erzüberganges von einem Ringkanal zum andern.

Der Ofen erhält z. B. 4 Ringkanäle, die in verschiedenen Höhen derart angeordnet sind, daß das Erz beim Übertritt von einem Kanal zum andern jedesmal ein Gefälle vorfindet.

Beim mechanischen Ofen von Charles

William Renwick, Isabella, Tennessee, V. St. A.⁶⁾, ist die Anordnung getroffen, daß die Gase zunächst, wie bei den andern mechanischen Öfen, dem von oben nach unten bewegten Schwefelkies entgegenströmen, in einem bestimmten Abschnitt aber umkehren und sich nun so wie das Erz bewegen.

Ein Vorteil soll darin liegen, daß die sonst verhältnismäßig kühlen unteren Teile des Ofens dadurch wärmer werden, daß die überschüssige Wärme der oberen Teile durch den herunterströmenden Gasstrom gleichmäßig auf sie verteilt wird.

J. Harris, Sheffield, England⁷⁾, benutzt einen Röstant mit mehreren senkrecht übereinander angeordneten Abteilungen und gemeinsam unter diesen befindlicher Staubkammer E. Von letzterer führen Kanäle F (Fig. 2) nach dem Gasauslaß. Diese Kanäle

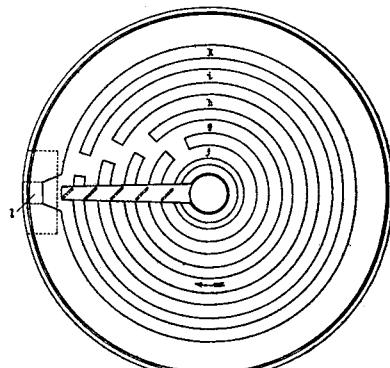
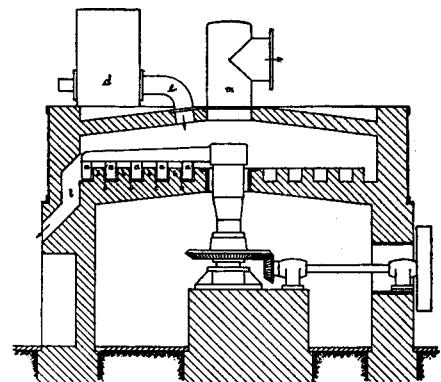


Fig. 1.

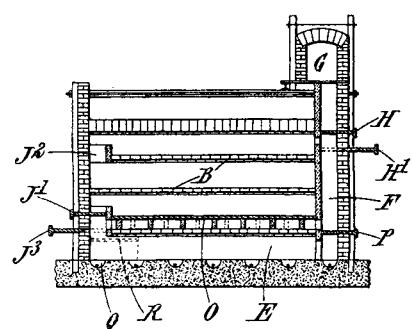
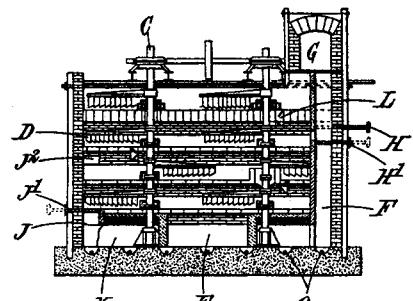


Fig. 2.

¹⁾ D. R. P. 245 570; Angew. Chem. 25, 1308 (1912).²⁾ Chem.-Ztg. 36, Rep. 330 (1912).³⁾ D. R. P. 243 325; Angew. Chem. 25, 495 (1912).⁴⁾ D. R. P. 246 067; Angew. Chem. 25, 1254 (1912).⁵⁾ D. R. P. 246 535; Angew. Chem. 25, 1254 (1912).⁶⁾ D. R. P. 246 180; Angew. Chem. 25, 1254 (1912).⁷⁾ D. R. P. 247 695; Angew. Chem. 25, 1348 (1912).

stehen durch eine Öffnung mit der obersten Etage des Ofens in Verbindung und können durch Schieber H und H₁ geschlossen werden. Ebenso können die Öffnungen J der untersten Reihe jeder Ofenabteilung durch Schieber J₁ geregelt werden. Dadurch ist man imstande, eine Abteilung zwecks Vornahme von Reparaturen ohne Störung der anderen außer Betrieb setzen zu können, und die spätere Wiederanheizung erfolgt ohne Kohlen einfach durch die Röstgase der anderen arbeitenden Abteilungen. Es werden dann die Schieber H und J₁ geschlossen und die Schieber H₁ der heißen Abteilung geöffnet, und andererseits die Schieber H und J₁ geöffnet und die Schieber H₁ der kalten Abteilung geschlossen.

Bei dem mechanischen Ofen von Emile Bracq, Laurent⁸⁾, wird eine schraubenförmig gewundene Herdsohle und ein parallel zu dieser beweglicher Rührarm benutzt. Durch eine geeignete Antriebsvorrichtung wird dem Rührarm außer der schraubenförmigen Auf- und Abbewegung noch eine Drehung um die eigene Achse erteilt.

Der Röstofen der Nicholls Copper Company, New-York⁹⁾ besteht aus mehreren übereinanderliegenden Herden mit senkrechter Hohlwelle und umlaufenden Rührarmen. Die letzteren sind so befestigt, daß das Innere der Hohlwelle vollständig frei bleibt und so dem Kühlmittel ein ungehinderter Durchgang ermöglicht ist.

In der Konstruktion der Rührarme und in der Befestigung derselben sind einige Neuerungen bekannt geworden:

Uttley Wedge, Philadelphia, V. St. A.¹⁰⁾, erreicht ein rasches Auswechseln schadhafter Zähne, ein Ausweichen derselben widerstehen gegenüber dadurch, daß die Zahnhalter auf der Oberseite des Rührarmes lose aufsitzen, also leicht mit den Zähnen vom Rührarm heruntergeschoben werden können. Damit die Zahnhalter nicht durch einen sich einstellenden Widerstand herausgehoben werden können, besitzt ihre den Zähnen entgegengesetzte Seite eine hakenförmige Umbiegung, die erst beim Heben eines Zahnes in Funktion tritt, wohl das Nachgeben des Zahnes gestattet, aber seine Platzveränderung verhindert.

Die Erzröst-Gesellschaft m. b. H. und Maurice van Marcke de Lummen, Köln¹¹⁾,

lagern die Rührarme hebelartig in der hohlen Welle. Wird der Rührarm a (Fig. 3) um die Vorderkante f der Durchbrechung gekippt, so wird er durch sein

eigenes Gewicht mit seinen schrägen Oberkanten c dicht gegen die Kantenflächen e der Kühlkanäle für die Welle angedrückt.

Eine andere Befestigungsart stammt von Arthur Ramén und Knut Jacob Berkow, Helsingborg, Schweden¹²⁾.

Sie verwenden Armhalter, die abnehmbar an der vertikalen Welle befestigt sind (Fig. 4), und schieben die Rührarme darüber; dabei sind

die Armhalter so lang, daß sie, die Beanspruchung des Rührarmes zum großen Teil übernehmend, Luft- oder Wasserkühlung entbehrlich machen. Andererseits wird der Armhal-

ter durch den Rührarm gegen starke Abnutzung geschützt.

Auch in der Konstruktion der Beschickungs- und Entleerungsvorrichtungen sind Neuerungen zu verzeichnen:

Bei der Erzaufgabevorrichtung der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A.-G.,

Frankfurt a. Main¹³⁾, fällt der Schwefelkies von der Ofendecke in eine rings um die Welle verlaufende, stets mit Kies gefüllte Durchfallöffnung d (Fig. 5) und von hier über eine tiefer liegende Fläche e durch die Öffnung g in den Ofen. Bei Drehung der Welle rieselt der Kies von selbst auf dem ganzen Umfang der äußeren Kante der Fläche e in den Ofen. Die Fallöffnung g kann durch Heben und Senken der Fläche e verkleinert oder vergrößert und dadurch die Menge des einlaufenden Erzes geregelt werden.

Die Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk¹⁴⁾, ordnet unter dem Aufgabetrichter einen gleichmäßig ausschlagenden Wipper an, durch dessen ausgesparte Öffnung der Schwefelkies in den Ofen gelangt.

Bei der Beschickungsvorrichtung der Erzröst-Gesellschaft m. b. H. und Maurice van Marcke de Lummen, Köln¹⁵⁾, wird der Bruch der Getriebeteile nach Möglichkeit durch Einschaltung eines nachgiebigen Zwischengliedes vermieden. Es wird von der rotierenden Achse des Ofens ein Flügelrad durch ein Klemmgetriebe unter Einschaltung eines elastischen Zwischengliedes rückweise bewegt, und so die abgemessene Menge Schwefelkies in den Ofen befördert.

Die Chemische Fabrik Wagemann, Seydel & Co., A.-G., Liesing (Niederösterreich)¹⁶⁾, ordnet zur Verteilung des Kieses über die zu den Öfen führenden Einlaufrohre einen drehbaren, mit exzentrischer Bodenöffnung versehenen Füllrumpf an. Dieser wird in Pausen durch ein Schaltwerk, das seine Bewegung von der Pyrit-Zuführungsvorrichtung erhält, eingestellt.

Eine Abnahmeverrichtung für Erzröstöfen von Thomas Edwards, Ballarat (Australia)¹⁷⁾, verhüttet das Verstaubens des Abbrandes.

Das abgeröstete Erz fällt in mehrere übereinander angeordnete, mit Einlauf und seitlichem Ablauf versehene Kammern. Eine über dem Ablauf rotierende, durchlochte Tragscheibe und ein über deren Rand reichender Abstreifer sorgen für die Bewegung des Abbrandes.

Die Abführung der Röstgase bei mehretagigen mechanischen Röstöfen, besonders bei solchen mit vorgewärmer Luft ordnet Reinhold Scherffenberg, Berlin¹⁸⁾, so an, daß ein Teil derselben unmittelbar den einzelnen Etagen entnommen und dann der obersten, als Mischkammer dienenden Etage zugeführt wird.

Die Verbrennung des sublimierten oder sublimierenden Schwefels will die Firma H. H. Niedenführ, Charlottenburg¹⁹⁾, dadurch herbeiführen, daß die hierzu nötige heiße Luft nicht in den Ofenraum selbst eingeführt wird, sondern den in gut leitenden, gußeisernen Röhren abziehenden Gasen außerhalb des Verbrennungsraumes beigemischt wird. Man vermeidet dadurch das Entstehen einer zu hohen Ofentemperatur. Die Roste der Öfen können aus Röhren gebildet werden. Die zur Verbrennung des Schwefels nötige Luft durchstreich dann diese Röhren und wird entsprechend vorgewärmt.

Bei diesem Verfahren ist auch die Anhydridbildung, da kein Luftüberschuß vorhanden ist, gering.

Zinkblende rösten Wilhelm Borchers, Aachen, Rudolf Schenk, Breslau, und Thomas, Aachen²⁰⁾, in eigener Weise ab.

⁸⁾ D. R. P. 250 623; Chem.-Ztg. 1912, Rep. 564.

⁹⁾ D. R. P. 244 713; Angew. Chem. 25, 743 (1912).

¹⁰⁾ D. R. P. 247 334; Angew. Chem. 25, 1349 (1912).

¹¹⁾ D. R. P. 250 311; Angew. Chem. 25, 1977 (1912).

¹²⁾ D. R. P. 253 320; Angew. Chem. 25, 2498 (1912).

¹³⁾ D. R. P. 243 913; Angew. Chem. 25, 639 (1912).

¹⁴⁾ D. R. P. 243 613; Angew. Chem. 25, 640 (1912).

¹⁵⁾ D. R. P. 250 310; Angew. Chem. 25, 1977 (1912).

¹⁶⁾ Österr. Pat. 54 964; Angew. Chem. 25, 2437 (1912).

¹⁷⁾ D. R. P. 242 888; Angew. Chem. 25, 281 (1912).

¹⁸⁾ D. R. P. 251 038; Angew. Chem. 25, 2499 (1912).

¹⁹⁾ D. R. P. 249 330; Angew. Chem. 25, 1650 (1912).

²⁰⁾ D. R. P. 242 312; Angew. Chem. 25, 282 (1912).

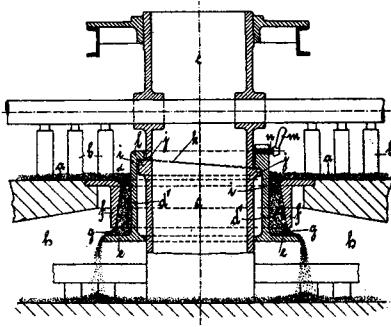


Fig. 5.

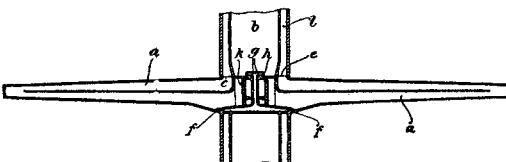


Fig. 3.

eigenes Gewicht mit seinen schrägen Oberkanten c dicht gegen die Kantenflächen e der Kühlkanäle für die Welle angedrückt.

Eine andere Befestigungsart stammt von Arthur Ramén und Knut Jacob Berkow, Helsingborg, Schweden¹²⁾.

Sie verwenden Armhalter, die abnehmbar an der vertikalen Welle befestigt sind (Fig. 4), und schieben die Rührarme darüber; dabei sind

die Armhalter so lang, daß sie, die Beanspruchung des Rührarmes zum großen Teil übernehmend, Luft- oder Wasserkühlung entbehrlich machen. Andererseits wird der Armhal-

ter durch den Rührarm gegen starke Abnutzung geschützt.

Auch in der Konstruktion der Beschickungs- und Entleerungsvorrichtungen sind Neuerungen zu verzeichnen:

Bei der Erzaufgabevorrichtung der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A.-G.,

⁸⁾ D. R. P. 250 623; Chem.-Ztg. 1912, Rep. 564.

⁹⁾ D. R. P. 244 713; Angew. Chem. 25, 743 (1912).

¹⁰⁾ D. R. P. 247 334; Angew. Chem. 25, 1349 (1912).

¹¹⁾ D. R. P. 250 311; Angew. Chem. 25, 1977 (1912).

¹²⁾ D. R. P. 253 320; Angew. Chem. 25, 2498 (1912).

Das zerkleinerte Erz wird mit Teer, Pech oder Backkohlen brikkettiert und die Brikkette auf beweglichen Rosten in einer oxydischen Flamme bei 700—800° geröstet. Die Brikkette bewegen sich dabei gegeneinander, wodurch die außen ganz abgerösteten Krusten abgerieben werden. Diese abgeriebene pulvri ge Masse fällt in einen etwas über 800° geheizten Raum. Hier erfolgt ohne Zinkverflüchtigung die völlige Zersetzung des vorhandenen Zinksulfates. Bei wasserstoffarmem Brennstoff muß während der Röstung Dampf eingeblasen werden.

P a u l S c h m i e d e r, Lipine, Oberschlesiens²¹⁾, hat zur Röstung der Zinkblende einen Drehrohrofen, bei dem die Kanäle zur Beheizung der Trommel und zur Luftvorwärmung in der Ofenwandung liegen, konstruiert. Um die Luft zu zwingen, beim Eintritt in den geschlossenen Drehofen die Blende zu durchdringen, gelangt sie vom Boden aus, und nur durch den von der Blende bedeckten Teil der Ofenwandung in den Ofen. Die Öffnungen der Luftkanäle sind durch übergreifende Vorsprünge vor dem Eindringen der Blende geschützt. Man vermeidet jeden Luftüberschuß und erhält bei vollständiger Abröstung ein günstiges Ausbringen an SO₂.

S ch w e f e l k i e s b r i k e t t s stellt T. S. Robeson, Camden, N. J.²²⁾, aus Feinkies und Sulfitablaage der Cellulosefabriken her. Am besten eignet sich hierzu eine im Vakuum hochkonzentrierte Lauge. Die Brikkette sollen sehr hart und nicht hygroskopisch sein und liefern, da die Ablauge erhebliche Mengen von Schwefelverbindungen enthält, beim Abrösten mehr SO₂ als der reine Kies.

D ie M e t a l l b a n k u n d M e t a l l u r g i s c h e G e s e l l s c h a f t A.-G., Frankfurt a. Main, gewann nach ihrem D. R. P. Nr. 210 742 durch Glühen der feuchten oder trockenen Gemische von Feinkiesabbränden mit einem Brennstoff eine zusammengesinterte, leichter zu verhüttende Masse. Die Sinterung war aber keine vollständige.

Nach einem **Zusatzpatent²³⁾** soll sie vollständig werden, wenn die Anfeuchtung der Abbrände nicht mit Wasser, sondern mit einer Eisensulfatlösung, wie sie bei der Entkupferung der Abbrände abfällt, vorgenommen wird. Dabei erhöht sich bei dem darauffolgenden Glühen im Luftstrom infolge Zersetzung des Eisensulfates auch der Gehalt an Eisenoxyd.

Statt mit Eisensulfat kann die Anfeuchtung auch mit Schwefelsäure erfolgen.

Schwefelsäurefabrikation nach dem Bleikammerverfahren.

Was die Schwefelsäurefabrikation selbst anbetrifft, so gehen die Meinungen und Ansichten darüber, ob das alte Kammerverfahren mit all seinen Verbesserungen dem neuen Turmverfahren vorzuziehen ist, noch immer stark auseinander²⁴⁾.

Um die Leistung der Schwefelsäurekammern zu erhöhen, bringt O. Niedenführ geb. Chotko, Charlottenburg²⁵⁾, in denselben beliebig viele auswechselbare, verbleite, eiserne Scheidewände unter. Diese Scheidewände können sich über den ganzen Querschnitt erstrecken und besitzen dann mehr oder weniger große Öffnungen. Sie können auch, wie Fig. 6 zeigt, so miteinander verbunden sein, daß sie eine Spiralkammer bilden. Außer der Erhöhung der Kammerleistung soll auch dadurch eine vergrößerte Stabilität der Kammern erzielt werden.

Die von Dr. Gustav Lüttgen, Berlin-Halensee²⁶⁾, konstruierte Bleikammer besitzt eine halbkreisförmige oder polygonal gebogene Decke und eben-

solchen Boden. Der letztere hat Öffnungen, um dauernd frei von Säure gehalten werden zu können. Gasein- und -ableitung erfolgen tangential. Die Gase treten aus dem Glover a (Fig. 7) durch das Rohr b tangential in die erste Kammer c, durchströmen diese schraubenförmig, treten dicht am Boden tangential durch das Rohr d in die zweite Kammer e und gelangen schließlich durch das an der andern Stirnwand angebrachte Rohr f in den Gay-Lussac-Turm. Die in den Kammern erzeugte Säure fließt durch Schlitze h in Vorratsbehälter. Letztere bilden gleichzeitig einen hydraulischen Abschluß.

D r. H e r m a n n R a b e²⁷⁾ hat das im Hauptpatente (D. R. P. 237 561, diese Z. 24, 1783, 2415 [1911]) angegebene Verfahren zur Erzeugung und Verstärkung der Gasspiralbewegung nach Abraham's Theorie mittels zerstäubter Luft in der Bewegungsrichtung auf die Tangentialalkalmern übertragen. Es wird an beliebig vielen Stellen der zylindrischen Kammer in tangentialer Richtung Wasser, Schwefelsäure oder auch Salpetersäure verstäubt. Zur Verstäubung nimmt man Kammergeiste aus einem beliebigen Stadium des Prozesses.

Eine Förderung der Schwefelsäurebildung will C. C. Meigs²⁸⁾ durch Einbau von bleiernen Hohlkörpern (Fig. 8) in die Kammern erzielen. Die dem Gasstrom zugekehrten Seiten des Körpers sind konkav geformt. Der Gasstrom prallt dagegen, wird gemischt, etwas zusammengedrückt, streicht dann zwischen Kammerdecke und Boden zwischen den Enden des Hohlkörperns hindurch und dehnt sich hinter dem Hohlkörper wieder aus. Durch die abwechselnde Kompression und Ausdehnung der Gase soll die Schwefelsäurebildung gefördert werden.

Neuerungen in der Konstruktion von Glover- und Gay-Lussac-Türmen sind nicht bekannt geworden.

Als Füllkörper für Reaktionsräume benutzt Dr. Hermann Vollberg, Magdeburg-Salbke²⁹⁾, eine Holzkohle, die mit gewissen porösen Zusätzen und Bindemitteln vermischt ist. Die Holzkohle selbst wird durch Verkohlung von Holzstücken bestimmter Form oder durch Verkohlung von mit Bindemitteln vermischten, gepressten Holzabfällen gewonnen.

Die letzten Reste von nitrosoen Gasen wollen A. Taraud und P. Truchot³⁰⁾ dadurch zurückhalten, daß sie die Kammergeiste nach Austritt aus den Gay-Lussac-Türmen einer methodischen Wäsche mit einer warmen Lösung eines Eisen-salzes unterwerfen.

Für die Konzentration der Schwefelsäure sind neue Apparate vorgeschlagen worden.

Franz Brandenburg, Leudelsdorf bei Düren³¹⁾, konzentriert die Säure in Apparaten mit seitlich sitzenden, geheizten Behältern (Fig. 9). a ist das Verdampfungsgefäß. In dasselbe ragen ein oder mehrere, an ihren freien Enden geschlossene, hohle Ansätze b. In jedem

²¹⁾ D. R. P. 244 133; Angew. Chem. 25, 640 (1912).

²²⁾ U. S. Pat. 1 013 614 vom 2./1. 1912.

²³⁾ D. R. P. 241 644.

²⁴⁾ Angew. Chem. 24, 2302 (1911); Angew. Chem. 25, 203, 762, 817, 1426 (1912).

²⁵⁾ D. R. P. 241 894; Angew. Chem. 25, 137 (1912).

²⁶⁾ D. R. P. 244 402; Angew. Chem. 25, 643 (1912).

²⁷⁾ D. R. P. 246 240; Angew. Chem. 25, 1143 (1912).

²⁸⁾ U. S. Pat. 1 022 493 vom 9./4. 1912.

²⁹⁾ D. R. P. 247 950; Angew. Chem. 25, 1698 (1912).

³⁰⁾ Franz. Pat. 431 427 vom 10./9. 1910.

³¹⁾ D. R. P. 243 544; Angew. Chem. 25, 596 (1912).

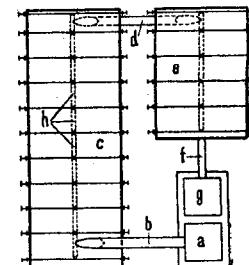
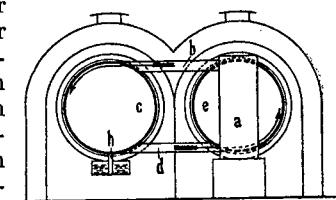


Fig. 7.



Fig. 8.

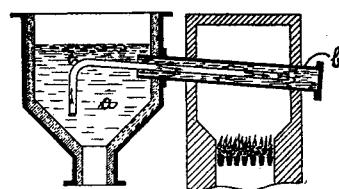


Fig. 9.

Ansatz befindet sich ein Schenkel eines Hebers c, dessen anderer Schenkel in das Verdampfungsgefäß hineinragt. Die zu konzentrierende Schwefelsäure wird in das Verdampfungsgefäß bis oberhalb der Mündung der Ansätze b gefüllt und letztere erhitzt. Durch Entweichung der entstehenden Dampfblasen in das Verdampfungsgefäß und infolge Mitreißen eines Teiles der Säure entstehen in den Ansatzrohren Hohlräume. Diese werden durch frische Säure, die durch den Heber nachströmt, ausgefüllt, die Säure kommt wieder zum Verdampfen, und es entsteht eine lebhafte Zirkulation. Schließlich kommt die Säure an der Oberfläche zum Kochen, während der Schlamm sich am Boden des Verdampfers absetzt. Da die Ansatzrohre und Heber sich ausdehnen können, ohne daß ein anderer Teil des Apparates auf Druck oder Zug beansprucht wird, so kann man sie auch aus Quarz herstellen.

Bei Minderdruck konzentriert die Gräflich von Landsberg-Velen & Chemische Fabrik, Berg- und Hüttenwerke G. m. b. H., Düsseldorf³²⁾.

Die Säure wird zunächst in Bleipfannen auf 150–160° erhitzt und so auf ca. 61° Bé. vorkonzentriert. Hierauf wird die Säure in fein verteilter Form, z. B. durch einen Zerstäuber, in einen unter Minderdruck stehenden Turm geführt. Die konzentrierte Säure läuft vom Boden durch einen Siphonverschluß nach einem Kühler, die säurehaltigen Wasserdämpfe werden oben nach Passierung eines Kühlers und Kalkmilchabsorbers durch die Vakuumleitung abgesaugt.

Gervais Dürön, Wiesbaden³³⁾, benutzt einen Konzentrationsapparat, bei dem die Heizgase in parallelen Abzweigungen senkrecht zur Richtung des Säureweges über die Säure hinweg-

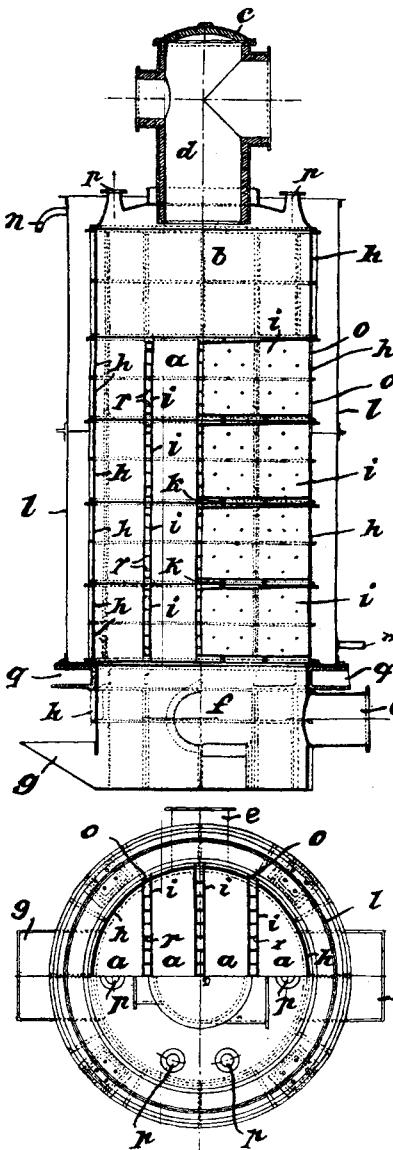


Fig. 10.

geleitet werden. Dadurch wird erreicht, daß die Säure in den verschiedenen Querkanälen immer mit frischen Heizgasen zusammentrifft. Außerdem sind die Heizgase gezwungen, weil sie beim Verlassen der Kanäle um die Querwände herumstreichen müssen, sich in die Säure hineinzuhüllen. Die Konzentrationsarbeit soll daher eine sehr vollkommene sein.

Kontaktverfahren.

Collett und Dr. M. Eckardt, Christiansia³¹⁾, reinigen die Kiesofengase unter gleichzeitiger Nutzbarmachung des darin enthaltenen Anhydrids. Sie schalten zwischen dem Kiesofen und dem Kontakttraum ein Turmsystem ein, das mit Laugen von schwefligsaurem Ammon berieselte wird. Die Röstgase sollen das System

frei von Anhydrid und Flugstaub verlassen. Das Anhydrid wurde durch das Ammoniumsulfit unter Freiwerden einer äquivalenten Menge schwefliger Säure als Ammoniumsulfat zurückgehalten. Durch genügend lange Verwendung der Laugen kann man das ganze Ammoniumsulfat in Sulfat überführen und so neben der Reinigung des Röstgases noch eine Ammoniumsulfatfabrikation erzielen.

Zur Kühlung der Röstgase benutzt die Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik, St. Petersburg³⁵⁾, einen indirekt wirkenden, aus Kühlplatten zusammengesetzten Kühler (Fig. 10).

Durch eine Anzahl aufeinander gesetzter, an den Flanschen verlöteter Bleiringe h ist ein Kühlenschacht a gebildet. Jeder Ring ist in der Querrichtung von mehreren Reihen hohler Platten i, die nicht ganz die Höhe der Ringe ausfüllen und durch Stege k gestützt sind, ausgefüllt. Auf dem Kühlenschacht sitzt eine Gasverteilungskammer b. Diese und der Kühlenschacht sind von einem eisernen Kühlgefäß l umgeben. Das Kühlwasser tritt bei m ein und geht bei n ab. Mit diesem Gefäß kommunizieren die Kühlplatten i an der Decke und am Boden durch Schlitze o. Die Röstgase treten durch den Aufsatz d zunächst in die ringförmige Ver-

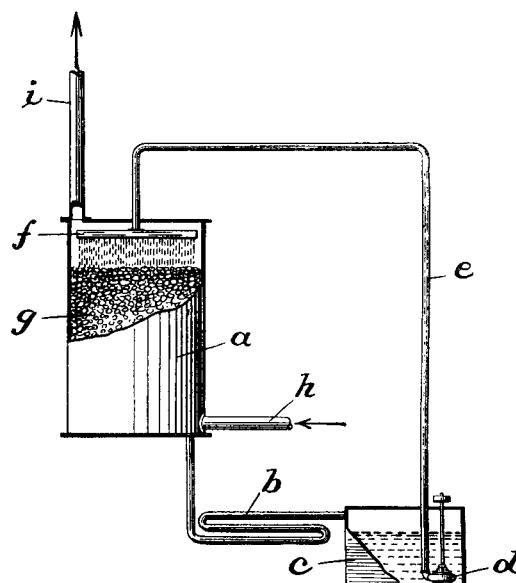


Fig. 11.

teilungskammer b, verteilen sich auf die Zwischenräume der Kühlplatten i, strömen in diesen entlang nach der Sammelkammer f und treten bei e gekühlt heraus. Das Kühlwasser gelangt durch das Rohr m zunächst in das Kühlgefäß l, steigt hier, gleichzeitig die Kühlplatten i durchströmend, nach oben und fließt bei n ab.

Die sich verdichtende Schwefelsäure sammelt sich in einem Trog g, desgleichen das im Falle einer Kühlerreinigung durch den Stutzen p in die Verteilungskammer b eingeführte Spülwasser.

Die etwa 500° heißen Röstgase sollen in diesem Kühler bei einem einzigen Durchgang bis auf gewöhnliche Temperatur heruntergekühlt werden.

Die gereinigten Röstgase werden meistens vor dem Eintritt in den Kontaktöfen dadurch getrocknet, daß man sie durch Türme, die mit konz. Schwefelsäure berieselten werden, streichen läßt.

H. Howard, Boston, Massachusetts³⁶⁾, will die Wasserteilchen aus den Gasen durch Abkühlung verdichten und niederschlagen. Hierdurch wird auch die Leistung der zur Gasbewegung nötigen Gebläse oder Saugapparate, der niederen Temperatur entsprechend, erhöht.

T. L. Briggs, Flushing, Neu-York, F. L. Merian-Summit, und die General Chemical Company, Neu-York³⁷⁾, führen die den Kontaktöfen verlassenden Reaktionsgase zur Absorption

³²⁾ D. R. P. 252 373; Angew. Chem. 25, 2379 (1912).

³³⁾ D. R. P. Anm. D. 26 514, Kl. 124; Angew. Chem. 25, 2505 (1912).

³⁴⁾ D. R. P. 244 841; Angew. Chem. 25, 860 (1912).

³⁵⁾ D. R. P. 244 838; Angew. Chem. 25, 860 (1912).

³⁶⁾ V. St. Amer. Pat. 1 028 880 vom 11./6. 1912.

³⁷⁾ V. St. Amer. Pat. 1 013 638 vom 2./1. 1912.

von unten in einen mit Quarzstücken gefüllten Turm. Der Turm wird von oben durch einen Verteiler mit 97—99%iger Schwefelsäure berieselt und zur Einhaltung der für die Absorption des Anhydrids günstigsten Temperatur von außen mit kaltem Wasser gekühlt. Bei richtiger Arbeit, d. h. bei Wahl richtiger Säuremengen und richtiger Temperatur soll alles SO_3 vollständig absorbiert werden, und die aus dem Turm entweichenden Gase klar und frei von Säurenebeln sein.

Irving J. Cox³⁸⁾ will bei der Absorption des Anhydrids durch Aufrechthalten einer niedrigen Temperatur und durch Verwendung einer großen Schwefelsäuremenge den Übelstand einer abnehmenden Absorptionsfähigkeit, die stets mit wachsender Säurekonzentration eintritt, vermeiden.

Der mit Quarz gefüllte Turm a (Fig. 11) wird durch die Brause f mit Schwefelsäure berieselt. Das zu absorbierende Anhydridgas tritt von unten durch h in den Turm, diesen oben durch i verlassend. Die Temperatur im Turm wird auf 40—50° gehalten und so viel Schwefelsäure aufgegeben, daß ihr Verhältnis zu dem im Gas vorhandenen SO_3 nicht unter 43 : 1 sinkt. Die ablaufende Säure sammelt sich nach Passieren eines Kühlers b in dem Behälter e und wird so oft wieder auf den Turm gepumpt, bis sie ihre Maximalkonzentration erreicht hat. Dann wird sie durch frische Säure ersetzt. Es soll nach diesem Verfahren gelingen, ca. 60% des in den Kontaktfengasen vorhandenen SO_3 in einem Turm in Form einer rauchenden Säure von 45% freiem SO_3 zurückzuhalten.

Das Patent ist an die E. J. du Pont de Nemours Powder Company, Wilmington, übertragen.

Salzsäure und Sulfat.

Neuerungen in der Konstruktion der Sulfatöfen sind nicht bekannt geworden. Die alten Handöfen werden immer mehr durch mechanisch arbeitende verdrängt.

Eine vollständige Absorption des Chlorwasserstoffes aus den Salzsäuregasen wollen die Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Charlottenburg, und Dr. Theodor Meyer, Offenbach a. Main³⁹⁾, erzielen.

Sie bringen am Schluß der gewöhnlichen Kondensation mehrere Durchfeuchtungszylinder an. Die Restgase treten in diese tangential ein und aus. In der Decke der Zylinder ist eine Düse angebracht, durch die der ganze Raum mit feinem Wasserstaub erfüllt wird. Um aus den abstreichenen Gasen die stets darin vorhandenen nebelförmigen Säureteilchen zurückzuhalten, schaltet man hinter die Zylinder ein oder mehrere, mit granuliertem säurebeständigen Material beschickte Gasfilter.

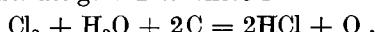
Infolge der großen Entwicklung der elektrolytischen Chlorgewinnung steigen die Möglichkeiten für eine rentable Salzsäurefabrikation aus Chlor.

Dr. Oscar Nagel, New-York⁴⁰⁾, hat die Darstellung durch Einwirkung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohlen verbessert.

Bei dem Verfahren verlaufen die Reaktionen:



und bei überschüssigem Kohlenstoff und bei 1000°:



Diese Reaktion wurde schon früher von Lorenz⁴¹⁾ in der Weise ausgeführt, daß Holzkohle in Tonretorten von außen erhitzt und darüber Wasserdampf und Chlor geleitet wurden. Die Erhitzung der Retorte von außen gab wesentliche thermische Verluste, ihr Chargieren war unbequem, auch mußten das Chlor und der Wasserdampf besonders innig miteinander gemischt sein. Nagel verwendet an Stelle der Retorten einen generatorähnlichen, vertikalen, rostlosen Schacht und als Brennmaterial Koks. Mittels

³⁸⁾ U. S. Amer. Pat. 1 002 824 vom 12./9. 1912; Angew. Chem. 25, 860 (1912).

³⁹⁾ D. R. P.-Anm. D. 26820, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 2379 (1912).

⁴⁰⁾ Angew. Chem. 25, 1144 (1912); Chem.-Ztg. 36, 54 (1912).

⁴¹⁾ Engl. Pat. 250 734 von 1894; Z. anorg. Chem. 10, 74.

eines Rootschen Gebläses wird zunächst der Koks heiß geblasen, dann das Gebläse abgestellt und mittels eines Dampfstrahlgebläses, in dem das Chlor durch den Dampf in die Düsen gerissen wird, das Gemisch von Wasserdampf und Chlor eingeblassen. Nach entsprechender Zeit muß die abgekühlte Koksschicht wieder heißgeblasen werden. Das nach Absorption des Chlorwasserstoffes entweichende Kohlenoxyd soll rein und für chemische Reaktionen verwendbar sein.

Die Zerlegung von Chloriden des Magnesiums und Calciums behufs Gewinnung von Salzsäure und Oxyden wird durch das Verfahren von Dr. Friedrich, Breslau⁴²⁾, wesentlich verbessert. Es erfolgt die Erhitzung nicht, wie bisher, durch Ober- oder Unterfeuer, sondern die Chloride werden mit festem Brennstoff vermischt, unter Zuhilfenahme von brennbaren Gasen oder Flüssigkeiten und heißer Luft verblasen. Zweckmäßig führt man während des Prozesses etwas Wasserdampf zu. Es findet hierbei eine bedeutend bessere Wärmeausnutzung statt, andererseits wird durch die direkte Berührung des Chlorids mit dem Brennstoff die Dissoziation des ersten, sowie die des zugeführten Wasserdampfes und somit die Salzsäurebildung erleichtert.

Ätzalkalien und Chlor.

Wasserfreies Ätnatron fabriziert die Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron⁴³⁾, indem sie zunächst eine Natronlauge bis zur Bildung von wasserfreien Ätnatronkrystallen eindampft. Die Masse wird nun unter Rühren zu einem dicken Brei erstarrten gelassen. Eine solche Krystallmasse läßt sich nur bei Temperaturen von 200—220° schleudern — eine technisch kaum auszuführende Operation, da es nicht möglich ist, eine laufende Zentrifuge auf einer so hohen Temperatur zu halten. Gibt man aber zu der Masse eine entsprechende Menge einer dünneren Ätnatronschmelze zu, so tritt nur eine geringe Auflösung der gebildeten wasserfreien Krystallisation ein, und man kann mit der Temperatur so bedeutend heruntergehen, daß die Trennung der Krystalle von der Mutterlauge durch Zentrifugieren jetzt keine Schwierigkeiten mehr bietet.

Durch Umsetzung von Alkalichloriden mit Bleihydroxyd soll nach Dr. Julius Kersten, Dillbrück⁴⁴⁾, Ätnatron fast quantitativ herzustellen sein. Das sich bei der Umsetzung bildende basische Bleichlorid soll sich leicht wieder in Bleihydroxyd ohne Chlorverlust überführen lassen, und die zu dieser Regeneration nötige Salpetersäure und Ammoniak als salpetersaures Ammon wieder gewonnen werden.

Wichtige Neuerungen in der Chlorgewinnung sind nicht bekannt geworden.

Salpetersäurefabrikation.

a) Aus Salpeter.

Die Zersetzung des Salpeters nehmen jetzt alle großen Werke im kontinuierlichen Betriebe vor.

F. W. de Jahn und General Chemical Company, New York⁴⁵⁾, wollen die Zersetzung im Vakuum durch Anwendung einer Rührung beschleunigen. Das entstehende Bisulfat fällt dabei in Form eines Pulvers ab, kommt also nicht zum Schmelzen. Als Zersetzungssapparat dient ein doppelwandiger, mit Rührwerk versehener, durch überheizten Wasserdampf geheizter Kessel. Die Temperatur wird auf 135° gehalten und das Vakuum gegen Ende des Prozesses möglichst gesteigert. Die destillierende Säure soll technisch rein sein, das Bisulfat ein handliches Pulver bilden. Kalksalpeter soll sich mit gleicher Vollständigkeit zersetzen lassen.

Konzentrierte Salpetersäure gewinnen J. M. Hale, London, und A. C. Scott, Cardiff⁴⁶⁾, indem sie Salpetersäuredämpfe in Kieselgur absorbieren und

⁴²⁾ D. R. P.-Anm. F. 33269, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 1651 (1912).

⁴³⁾ D. R. P. 247 896; Angew. Chem. 25, 1644 (1912).

⁴⁴⁾ D. R. P.-Anm. K. 49 430, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 2373 (1912).

⁴⁵⁾ D. R. P. 252 374; Angew. Chem. 25, 2377 (1912).

⁴⁶⁾ Engl. Pat. 25 386 vom 1./11. 1910.

hierauf die Masse in einer Retorte im Vakuum unter Röhren erhitzen. Zur besseren Wärmeverteilung ist der Boden der Retorte mit Längsrissen versehen. Durch Änderung der Temperatur und des Druckes soll man eine beliebige Konzentration der überdestillierenden Säure erzielen können.

b) Aus Luft.

In der Erzeugung von Flammenbögen sind verschiedene Fortschritte zu verzeichnen:

Bei dem Apparatus der Elektrochemischen Werke, Berlin⁴⁷⁾ (Fig. 12) wird zwischen den Elektroden E in einer zylindrischen Kammer a ein scheibenförmiger Lichtbogen dadurch gebildet, daß die zu oxydierenden Gase, durch die Düsen c geblasen, einen starken Gaswirbel erzeugen. Die Reaktionsgase ziehen am

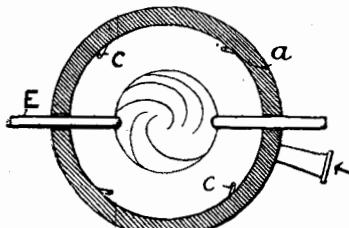


Fig. 12.

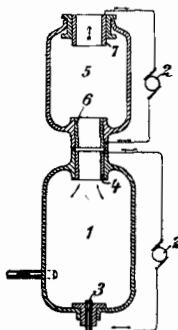


Fig. 13.

oberen Ende der Kammer ab. Die horizontalen Elektroden können auch durch schräg gestellte, mehrphasige ersetzt sein.

Stetig brennende, nach der Zündung fort dauernde elektrische Entladungen erzielt Dr. Ing. Carl Fabian Richard von Koch, Stockholm⁴⁸⁾.

Die Entladungen finden zwischen den Elektroden 3 und 7 in den Räumen 1 und 5 statt (Fig. 13). Zwischen der Elektrode 3 und der mit der Stromzuleitung verbundenen Hilfselektrode 4 wird zunächst ein Flammenbogen entzündet. Das zu oxydierende Gasgemisch wird in den Raum 1 eingebracht und durch den Flammenbogen so hoch erhitzt, daß es, von hier an der zweiten Hilfselektrode 6 vorbei in den Raum 5 gelangend, ganz oder teilweise elektrisch leitend geworden ist. Die Elektroden 4 und 6 sind leitend verbunden. Wenn nun die heißen Gase die andere Haupteletrode 7 erreichen, entstehen in dem röhrenförmigen Raum 5 zwischen dieser und der Elektrode 6 elektrische Entladungen. Die Stromquellen der Hilfselektrode 4 und der Elektrode 7 sind somit in Serien geschaltet, so daß der Strom über die ganze Fläche seiner Entladung etwa dieselbe Größe hat.

Um dem Gasgemisch beim Eintritt in die Entladungsräume eine rotierende Bewegung zu erteilen, gibt man den Elektroden zweckmäßig eine ring- oder röhrenförmige Form.

Ferd. Heinr. Krebs, Kopenhagen⁴⁹⁾, erzeugt in seinem Ofen eine annähernd zylindrische Lichtbogenfläche durch Rotation eines zwischen zwei gleichgroßen übereinander liegenden Ringelektroden brennenden Lichtbogens.

Bei dem neuen Apparat von Ignacy Moscicki, Freiburg (Schweiz)⁵⁰⁾ wird zwischen einer inneren und einer diese umgebenden äußeren Elektrode ein Flammenbogen gebildet und dieser unter dem Einfluß magnetischer Kraftlinien kreisen gelassen. Die zylindrische innere Elektrode endigt frei oberhalb des Randes der äußeren, röhrenförmigen Elektrode, so daß der Flammenkreis die Mantelfläche eines Kegels darstellt.

Die zu behandelnden Gase werden in der Richtung auf das freie Ende der inneren Elektrode zu getrieben.

Diese Einrichtung erlaubt auch ein Arbeiten mit schwächerem magnetischen Feld.

⁴⁷⁾ Engl. Pat. 5281/1911 vom 2./3. 1911.

⁴⁸⁾ D. R. P. 249 946; Angew. Chem. **25**, 1929 (1912).

⁴⁹⁾ D. R. P. 250 684; Angew. Chem. **25**, 2377 (1912); Chem.-Ztg. Rep. **36**, 608 (1912).

⁵⁰⁾ D. R. P. 252 271; Angew. Chem. **25**, 2377 (1912); Chem.-Ztg. 1912. Rep. 643.

F. H. A. Więgolaski und O. Schönher⁵¹⁾ benutzen einen Ofen (Fig. 14) mit scheibenförmig ausgebreiteter Lichtbogenzone und führen die Luft strahlenförmig an mehreren Stellen tangential zur zylinderförmigen Ofenwand ein, während

F. Roth⁵²⁾ (Fig. 15) die Gasströmung in Spiralen vornimmt und dadurch den Lichtbogen zu einer scheibenförmigen Entladungsfläche verteilt.

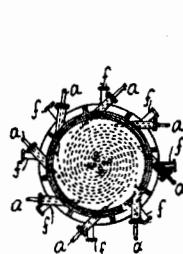


Fig. 14.

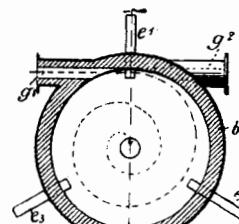


Fig. 15.

Um die bei weitgehender Erhitzung der Ofenwand eintretende Elektrizitätsleitung zu vermeiden, zerlegt Paulling, Gelsenkirchen⁵³⁾, die Ofenwände in Flächenelemente, die durch Gaskanäle ringsum von den Nachbarelementen getrennt sind. Das Flächenelement ist in Länge und Breite so zu wählen, daß die Summe des Anoden- und Kathodenfalles des Materials größer ist als der Abfall der Spannung in der Gasstrecke längs dieses Elementes.

Die Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg⁵⁴⁾, erzielt ohne jede Ummhüllung einen vollkommenen frei und ruhig brennenden stabilen Flammenbogen, indem über seine ganze Länge in kleinen Zwischenräumen eine ganze Anzahl jedesmal in einer Horizontalebene rings um den Bogen liegende Düsen c angeordnet sind (Fig. 16).

Die zu behandelnden Gase werden dem Bogen durch die Zwischenräume i zugeführt. Da der ganze Umfang des Flammenbogens für die Reaktion nutzbar gemacht wird, soll die Ausbeute eine gute sein.

Dieselbe Firma will die Ausbeute an Stickoxyden dadurch bedeutend steigern, daß sie jedesmal eine bestimmte Menge vorher komprimierter Luft in einem geschlossenen Gefäß durch einen möglichst schnell ausgezogenen Lichtbogen bis zum Eintritt des Maximaldruckes erhitzt und dann das Reaktionsgemisch plötzlich expandiert⁵⁵⁾.

Das Ausbringen an Stickoxyden soll erheblich größer sein, als wenn man — wie bisher üblich — die Luft einem stetig brennenden Bogen unter Druck in einem geschlossenen Gefäß kontinuierlich zuführt und das Reaktionsgemisch kontinuierlich in ein zweites Gefäß strömen und dort expandieren läßt.

Zur Ausführung dieses Verfahrens benutzt die Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, folgend skizzierten Apparat (Fig. 17)⁵⁵⁾.

In dem durch zwei Metallplatten b, c abgeschlossenen Quarzrohr a befindet sich die untere feste Elektrode e; die obere bewegliche Elektrode f läßt sich durch die Stopfbüchse i in dem Reaktionsraum a bis zur Berührung mit der unteren senken. Wenn dies geschieht, wird mit Hilfe des Kontaktes o und des Elektromagneten s der Hahn t geöffnet, und Druck-

⁵¹⁾ V. St. Amer. Pat. 1 028 519 vom 12./3. 1910.

⁵²⁾ V. St. Amer. Pat. 1 018 990 vom 13./7. 1911.

⁵³⁾ D. R. P. 241 882; Angew. Chem. **25**, 135 (1912).

⁵⁴⁾ D. R. P.-Anm. D. 23 150, Kl. 12h; Angew. Chem. **25**, 135 (1912).

⁵⁵⁾ D. R. P. 242 210; Angew. Chem. **25**, 327 (1912).

luft strömt in den Reaktionsraum a, hebt die Elektrode f und leitet den Lichtbogen ein. Gleichzeitig komprimiert die bewegliche Elektrode bei ihrer Hebung durch Mitnahme des Kolbens l die Luft in dem Zylinder m. Nähert sich der Kolben dem Ende des Zylinders, so strömt durch den Umlaufkanal w die komprimierte Luft aus, so daß der letzte Teil der Kolbenbewegung sehr rasch erfolgen kann.

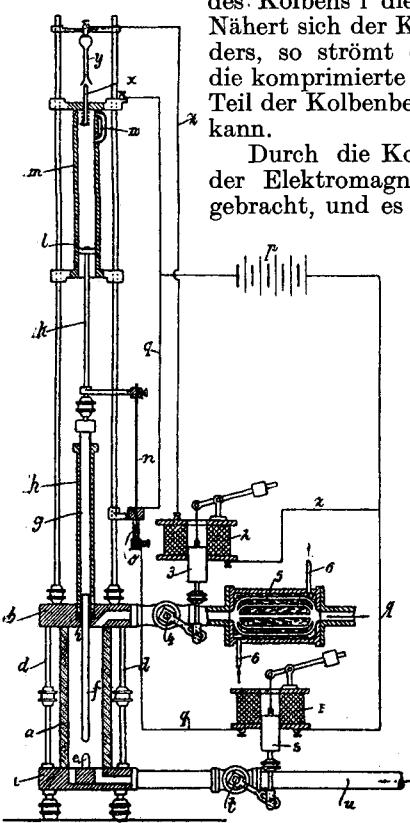


Fig. 17.

Gase nur langsam in das Reaktionsgefäß eingelassen werden und durch den hierbei allmählich wachsenden Druck der Lichtbogen erst dann eingeschaltet wird, wenn das Gefäß vollständig mit komprimierten Gasen gefüllt ist.

Dr. Wilhelm Kochmann, Berlin⁵⁷⁾, arbeitet bei seiner Anordnung mit Gleichstrom und bildet durch Gegenüberstellung einer Anzahl gekühlter Elektroden von unter sich gleicher Polarität gegen eine einzelne, ebenfalls gekühlte, als Düse ausgebildete Elektrode von entgegengesetzter Polarität einen Flammenrichter oder Kegel. Das Gasgemisch muß diesen unmittelbar vor dem Austritt durch die Düsenelektrode passieren. Die düsenförmige Elektrode besteht aus Düsenwandung und einem in der Düsenachsenrichtung beweglichen konischen Mittelkörper. Beide Teile können als Elektrode dienen.

Schließlich wäre hier noch eine Einrichtung der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft m. b. H., Gelsenkirchen⁵⁸⁾, zu erwähnen, die bei großer Ökonomie eine sehr hohe Erhitzung der Luft erlaubt und statt der Abschreckung mit kälterer Luft gekühlte Metallflächen vorzieht.

Stickoxyde gewinnen William Alfred Phillips-Crouch Hill, London, und John George Bulteel, London⁵⁹⁾, durch Einwirkung einer Flamme aus brennbaren Gasen oder Dämpfen auf Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Gasgemische.

Es wird auf einer gekühlten Fläche der Teil einer Flamme, in welchem die Verbrennung möglichst vollständig ist, ausgebreitet und nun das zu oxydierende Stickstoff-Sauerstoffgemisch über die ausgebreitete Flamme geleitet. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, muß größer sein als die Geschwindigkeit der die Flamme erzeugenden Gase. Die beiden Figuren 18 und 19 zeigen verschiedene Ausführungsformen:

Bei Fig. 18 wird ein Kegelstumpf, in dessen Boden a in einer Kreislinie zahlreiche Öffnungen angeordnet sind, verwendet. Die Gebläseflamme b ist so eingestellt, daß durch die aus den Öffnungen des Bodens tretende Spitzkurze Flämmchen gebildet werden. Diesen gegenüber, in ca. 5 mm Entfernung, liegt der Flansch c eines Rohres d. Durch eine Saugvorrichtung an dem Rohr d wird die Luft zwischen Flansch und Boden des Kegelstumpfes hindurchgesaugt und die Flämmchen auf der Unterseite des Kegelbodens ausgebreitet.

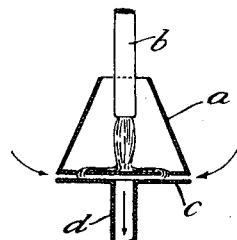


Fig. 18.

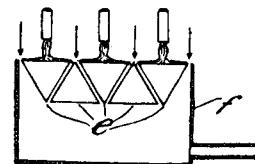


Fig. 19.

Die Luft soll sich schneller bewegen als die Gase, welche die Flamme bilden, aber natürlich nicht so stark, daß ein Verlöschen eintritt.

Fig. 19 verwendet einen Rost, der aus einer Anzahl dreieckiger, abwechselnd mit den Spitzen nach oben und unten liegenden, voneinander 3 mm entfernten Eisenstäben e gebildet ist. Der Rost liegt über dem Kasten f. Die Flamme wird durch eine Reihe nach unten gerichteter Bunsenbrenner erzielt, und zwar liegen die Brenner in solchem Abstand von den Rostteilen, daß der ganze Teil der Flamme, in welchem die Verbrennung am vollständigsten ist, nach den Schlitten hinzieht.

Von großer Wichtigkeit verspricht das neue, von Häuber⁶⁰⁾ ausgearbeitete Salpetersäuregewinnungsverfahren zu werden. Es beruht auf der Erscheinung, daß bei der explosiven Gasverbrennung aus dem Stickstoff der Luft Stickoxyde entstehen. Die Gase werden in einer Bombe verbrannt, gekühlt und das entstandene Stickoxyd in Wasser gelöst. Anfangs wurde durch einen Kompressor ein Gas-Luftgemisch in eine Bombe bis zum Eintritt der nötigen Pressung gepumpt, hierauf entzündet, ausgepufft, die Bombe durch frische Luft ausgespült und dann der Vorgang wiederholt.

Jetzt verwendet man zwei elektrisch angetriebene Kompressoren, einen für das Gas und einen für die Luft; an die Bombe, in der die Zündung durch magnet-elektrische Abreißung erfolgt, schließen sich Oxydationssturm und Kühler an.

Anfangs wurde mit einem Gemisch von Leuchtgas und Luft gearbeitet. Jetzt verwendet man besser ein Gemisch von Leuchtgas und mit Sauerstoff angereicherter Luft.

Für die Absorption der nitrosen Gase sind neue Apparate konstruiert worden, so von der

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft m. b. H., Gelsenkirchen⁶¹⁾. Die stickoxydhaltigen Gase ziehen von dem Reaktionsraum a (Fig. 20) zwecks Abgabe eines Teiles ihrer Wärme zunächst nach dem Dampfkessel b, treten in den mit verdünnter Schwefelsäure berieselten Turm c, geben in der Kondensationsanlage d die mitgerissene Feuchtigkeit ab und kommen nach Passierung eines Schwefelsäuretrockners e in den Oxydationsraum f. Ihre Absorption erfolgt nun durch Wasser in den Rieseltürmen g; die Restgase der Absorptionsanlage werden durch konzentrierte Schwefelsäure in dem Turm h vollkommen zurückgehalten. Um die Stickoxyde aus der dadurch entstandenen nitrosen Säure wieder auszutreiben, verdünnt man die

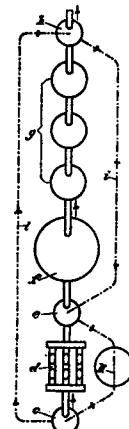


Fig. 20.

⁵⁶⁾ D. R. P.-Anm. D. 25 518, Kl. 12h; Angew. Chem. 25, 1647 (1912).
⁵⁷⁾ D. R. P.-Anm. K. 41 625, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 1928 (1912).
⁵⁸⁾ D. R. P. 250 968; Angew. Chem. 25, 2377 (1912).
⁵⁹⁾ D. R. P. 245 492; Angew. Chem. 25, 1141 (1912).

⁶⁰⁾ Stahl u. Eisen 32, 1571 (1912). Glückauf 48, 289—300 (1912). Angew. Chem. 25, 2332 (1912).
⁶¹⁾ D. R. P. 244 840; Angew. Chem. 25, 858 (1912).

Ablaufsäure der Türme h dadurch, daß man sie durch die Leitung i auf den Trockenturm e befördert. Von hier aus geht die wässrige Säure durch eine kleine Denitrieranlage k auf den Konzentrationsturm e und wird durch die Leitung l wieder auf den Turm h gefördert. Von hier beginnt der Kreislauf von neuem.

Nach einem weiteren Patente⁶²⁾ absorbiert Geisenkirchen die Stickoxyde quantitativ, indem sie die nach erfolgter Oxydation und Absorption verbleibenden Restgase so mit einem Teil nicht oxydierter Gase mischt, daß auf je ein vorhandenes NO — ein NO_2 kommt. Hierauf leitet man das Gasgemisch in konzentrierte Schwefelsäure und denitriert die entstehende Nitrose in besonderen Apparaten. Die daraus abziehenden nitrosen Gase werden der Hauptabsorptionsanlage zugeführt, die denitrierte Säure konzentriert und wieder verwendet.

Eine andere Absorptionsapparatur haben C. Bosch Hans Keller und die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein konstruiert^{63).}

Die Reaktionsgase des Flammenbogens wurden bisher in mit Kalkmilch berieselten Türmen absorbiert. Ein Übelstand dieser Arbeitsweise war eine oft eintretende Verstopfung. Diese läßt sich vermeiden, wenn die Kalkmilch in einer Stärke von etwa 6° Bé. durch Streudüsen in Form eines feinen Sprühregens zur Anwendung kommt^{64).}

Es werden jetzt zur Ausführung dieser Absorptionsart zwei in Fig. 21 skizzierte Apparate verwendet.

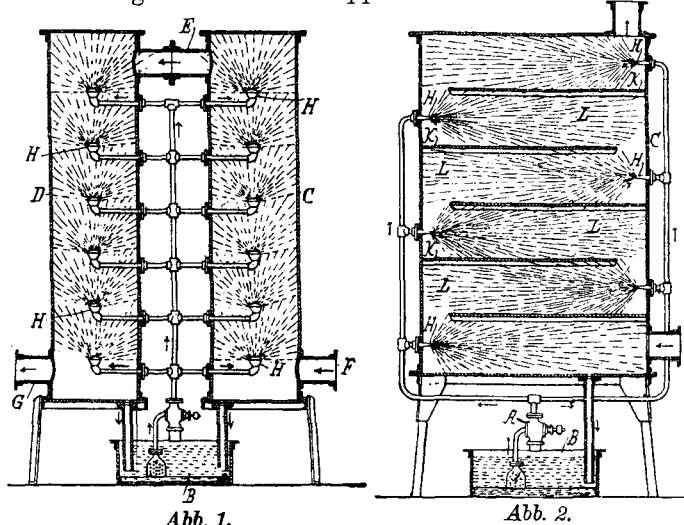


Fig. 21.

Zwei Türme C und D sind durch das Rohr E verbunden. Die Gase treten in den einen Turm unten bei F ein und verlassen nach Passieren beider das System bei G. Die Kalkmilch wird durch die Streudüsen H eingeführt, fließt in den Türmen nach unten in den Sammler B und wird durch eine Pumpe wieder zu den Düsen gedrückt.

Die andere Anordnung verwendet einen Turm C, der durch Scheidewände K in mehrere Abteilungen L geteilt ist. Die Gase werden von unten nach oben im Zick-Zack-Weg geleitet; die Kalkmilch jeder Abteilung durch die Streudüse H zugeführt, fließt über die Wände K nach unten nach dem Sammler B und wird durch eine Pumpe wieder zu den Düsen gedrückt.

Die Höchster Farbwerke⁶⁵⁾ gewinnen aus Stickoxyden Salpetersäure, indem sie auf eine Lösung von Stickstoffper- oder -tetroxyd in Wasser, oder auf Stickstoffperoxyd in gasförmigem Zustand Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck einwirken lassen. Man erhält dabei aber nur eine verhältnismäßig verdünnte Salpetersäure, so z. B. eine Säure von 68% HNO_3 .

Reichert man diese Säure mit weiteren Stickstoffdioxyd-

den an⁶⁶⁾ und setzt sie in feiner Verteilung der Einwirkung von Sauerstoff aus, so resultieren hoch konzentrierte Säuren.

Um direkt aus Stickstoffdioxyd eine solche konzentrierte Säure zu gewinnen, arbeitet man so, daß man an einem Ende des Systems Wasser auffließen läßt, am anderen die konzentrierte Säure abzieht, während der Sauerstoff und das Stickstoffdioxydgas den umgekehrten Weg machen. Am zweckmäßigsten ist es, den Sauerstoff in kleinem Überschuß durch flüssiges Stickstofftetroxyd zu blasen. Auch empfiehlt es sich, die zum Transport der Flüssigkeit in den Absorptionssystemen dienenden Apparate nicht mit Luft, sondern mit Sauerstoff zu betreiben^{67).}

Stickstoffdioxyd in fester Form gewinnt die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.⁶⁸⁾ aus Gasgemischen, die geringe Mengen davon enthalten. Das Gasgemisch wird zunächst auf 6 Atm. komprimiert, passiert einen Rieselkühler und tritt dann in einen Vorkühler ein. Dieser besteht aus einem System von zwei einander umschließenden, auf- und niederspringenden Röhren. Die komprimierten Gase durchströmen das eine Rohr, werden durch kalte Abluft, die im andern Rohr entgegengesetzt strömt, vorgekühlt und treiben dann eine Expansionsmaschine. Im Vorkühler scheidet sich die Hauptmenge der Stickoxyde ab, ein geringerer Teil hinter der Expansionsmaschine. Hat sich auf dem Innenrohr des Vorkühlers so viel gefrorenes Stickstoffdioxyd abgeschieden, daß die Kühlwirkung beeinträchtigt wird, so wird ein zweiter Vorkühler eingeschaltet, im ersten Kühler das Stickstoffdioxyd auftauen und ablaufen gelassen.

Aus den nitrosen Gasen erhält Dr. C. Schlarb, München⁶⁹⁾, eine Salpetersäure von 40° Bé. durch Absorption derselben in salpetersäurelöslichen Oxyden oder basischen Nitraten des Eisens, Aluminium oder Chrom. Aus den eingedampften Nitratlaugen wird die Salpetersäure durch Erhitzen im Vakuum ausgetrieben, wobei sich wieder zur Absorption neuer nitroser Gase verwendbare basische Nitrate vom Typus $\text{M}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ bilden^{70).}

Erhitzt man die Nitratlaugen nicht für sich, sondern behandelt sie in der Kälte mit Nitritlaugen, wie man sie durch Absorption der nitrosen Gase in Alkalien oder Erdalkalien erhält⁷¹⁾, so wirken die Nitrate in dem Sinne auf das Nitrit, daß die salpetrige Säure ausgetrieben, das Nitrit dabei in Nitrat umgewandelt und die Metalle als Oxyhydrat ausgeschieden werden.

Die Produkte des Prozesses sind dann reines N_2O_3 -Gas, das zur Darstellung von flüssigem N_2O_3 , flüssigem N_2O_4 , festem N_2O_5 und reinen Nitriten geeignet ist, Nitrat in Form einer konzentrierten Lauge und wieder für die Absorption nitroser Gase geeigneter Metallhydroxyde.

Trockene Stickstoff-Sauerstoffsalze gewinnen aus den Stickoxyden Dr. Rudolf Frank, Grunewald bei Berlin, und Siemens & Halske, A. G., Berlin⁷²⁾.

Die Erfinder haben festgestellt, daß Stickoxyde bei völligem Ausschluß jeder Feuchtigkeit mit Kochsalz unter Freiwerden von Chlor rasch reagieren und dabei trockene Stickstoff-Sauerstoffsalze liefern. Man leitet nach dem Gegenstromprinzip das trockene, Stickoxyde enthaltende Gasgemisch über in feststehenden oder rotierenden Kammern ausgebreite Halogenide, oder man preßt sie durch die geschmolzenen Salze hindurch. Man kann auch durch Erzeugung eines elektrischen Flammenbogens zwischen einer festen Elektrode und einem Halogenid die Gase im status-nascendi mit den Halogeniddämpfen in Reaktion bringen.

Alkali- und Erdalkalinitrate gewinnen aus Chloriden auch Le Nitrogène, Société Anonyme, Genf⁷³⁾. 35 proz. Salpetersäure wird bei einem Druck von 300 mm Hg auf 80° erhitzt, die freiwerdenden Dämpfe mit Luft oder mit Sauerstoff gemischt und in mehrere

⁶⁶⁾ D. R. P. 249 328; Angew. Chem. 25, 1649 (1912).

⁶⁷⁾ D. R. P. 249 329; Angew. Chem. 25, 1649 (1912).

⁶⁸⁾ D. R. P. 242 288; Angew. Chem. 25, 328 (1912).

⁶⁹⁾ D. R. P. 243 820; Angew. Chem. 25, 596 (1912).

⁷⁰⁾ Vgl. auch Angew. Chem. 25, 520 (1912).

⁷¹⁾ D. R. P. 243 892; Angew. Chem. 25, 596 (1912).

⁷²⁾ D. R. P. 246 616; Angew. Chem. 25, 328 (1912).

⁷³⁾ D. R. P. 242 014; Angew. Chem. 25, 133 (1912).

⁶²⁾ D. R. P. 246 712; Angew. Chem. 25, 1648 (1912).

⁶³⁾ V. St. Amer. Pat. 1 029 528.

⁶⁴⁾ D. R. P. 233 982; Angew. Chem. 25, 520 (1912). D. R. P. 237 562; Angew. Chem. 25, 520 (1912).

⁶⁵⁾ Franz. Pat. 432 990.

mit festem Chlorid gefüllte Apparate geleitet. Durch Konensation der am Schluß der Apparatur entweichenden Gase soll man eine verdünnte, fast salpetersäurefreie Salzsäure erhalten.

Die Elektrochemischen Werke G. m. b. H., Berlin⁷⁴⁾, wollen die nitrosen Gase quantitativ in Alkalien dadurch zu reinen Nitriten absorbieren, daß sie den Gasstrom teilen. In einem Teil führen sie die Stickoxyde durch Zeit und Abkühlung in Stickstoffdioxyd über, im andern Teil verhindern sie die Stickstoffdioxydbildung durch Abkürzung des Weges und durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur.

Die beiden Gasströme werden dann im Absorptionsystem so gemischt, daß überall ein molekulares Verhältnis von NO: NO₂(N₂O₃) vorhanden ist.

Industrie des Ammoniaks.

Quintin Moore jr., Glasgow, J. Cunningham, Banbury (England), und J. Will. Bradbeer-Stokes, Tollcross (Schottland)⁷⁵⁾ gewinnen Ammoniak bei der Herstellung von Brenngas in einem in mehrere Zonen geteilten Generator. Dieser besitzt einen ovalen Querschnitt, ist konisch gestaltet und am Boden von größerem Querschnitt als oben. In die unterste heiße Verbrennungszone wird Wasserdampf eingeblasen, die Dämpfe aufsteigend in der mittleren Zone ungefähr auf die halbe Temperatur gebracht und in der obersten, von dünnen Wänden gebildeten Zone durch Außenluft so weit gekühlt, daß eine Zersetzung des gebildeten Ammoniaks verhindert wird.

Um ein teerfreies Ammoniakgas durch Destillation von Kohlen, Holz, Torf und dergleichen zu erhalten, wird dasselbe von Dr. Hermann Prünning, Münster in Westf.⁷⁶⁾, hochgespannten elektrischen Strömen ausgesetzt. Dabei kann das Ammoniakgas so heiß gehalten werden, daß keine Kondenswasserabscheidung erfolgt und genügend Wärme zur Gewährleistung einer gut verlaufenden Absorption in Schwefelsäure mitgeführt wird.

Zur Entfernung der empyreumatischen Verunreinigungen, wie Pyridinbasen, Alkohole, Nitrile, wird nach dem amerikanischen Patent von John D. Pennock und Edwin Witherry in Solvay, Charles G. Tufts und Semet Solvay Company, Syracuse⁷⁷⁾, das Rohgas auf 70° abgekühlt und zunächst mit einer 40° warmen, dann mit einer auf 0° abgekühlten konzentrierten Ammoniakflüssigkeit gewaschen und schließlich in destilliertem Wasser absorbiert. Das Reinigungsverfahren beruht auf der Beobachtung, daß die empyreumatischen Beimengungen durch kalte, gesättigte Ammoniakflüssigkeit, sowie durch das im Rohammoniakgas vorhandene Öl gelöst werden.

Heinrich Koppers, Essen⁷⁸⁾, wäscht das heiße Rohammoniakgas zwecks Trennung des Chlorammoniums von den leicht zersetzbaren Ammonsalzen nahe seinem Taupunkt mit heißem Wasser.

Die synthetische Darstellung des Ammoniaks und seine Gewinnung aus Metall-Stickstoffverbindungen erhält immer größere Bedeutung, und so sind auf diesen Gebieten verschiedene Fortschritte zu verzeichnen.

Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein, die in der Ammoniakgewinnung aus den Elementen bahnbrechend vorgegangen ist, hat ihre Verfahren mannigfach verbessert.

Insofern Eisen als Katalysator in Betracht kam⁷⁹⁾, verwendete diese Firma bisher ein Produkt, das aus reinstem Eisenoxyd durch Reduktion mit Wasserstoff bei 1000° erhalten wurde. Sie erreicht jetzt eine bedeutend bessere Kontaktwirkung⁸⁰⁾, wenn sie als Kataly-

sator ein Eisen verwendet, das aus dem Oxyd durch Reduktion bei niederer, 600° nicht übersteigender Temperatur, gewonnen ist, und dafür Sorge trägt, daß auch bei der Katalyse die Temperatur nicht über 600° steigt. Zweckmäßig geht man von Eisenoxyduloxyd aus und läßt darauf unter 600° ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff einwirken. Das Eisenoxyduloxyd gewinnt man durch Erhitzen reinen Eisens im Sauerstoffstrom oder durch Schmelzen von Eisenoxyd.

Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik⁸¹⁾ hat seinerzeit gefunden, daß die Elemente der Eisengruppe besonders günstige Katalysatoren für die Ammoniaksynthese geben, wenn ihnen Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkalien, Erdalkalien oder der Erdmetalle zugemischt werden. Es wurde nun festgestellt, daß das zur Eisengruppe gehörige Molybdän auch ohne diese Zusätze gut katalytisch wirkt⁸²⁾. Es ist dabei nicht nötig, das reine Molybdän zu verwenden, sondern man kann auch Molybdänverbindungen, wie Oxyde, Ammoniummolybdate, Molybdän carbide, Molybdännitrite, -amide, -hydratre, dazu heranziehen, auch kann man das Molybdän und seine Verbindungen im Gemisch mit anderen Katalysatoren oder auf indifferenten Kontaktträger niedergeschlagen benutzen.

Bei der Verwendung des Mangans als Katalysator erzielt die Badische Anilin- & Soda-Fabrik nur dann günstige Resultate, wenn die geringsten Mengen von Sauerstoff aus dem Stickstoff-Wasserstoffgemisch entfernt sind⁸³⁾. Zu diesem Zwecke werden die Gase zuerst bei 300° über Palladiumasbest geleitet, dann über Chlorcalcium getrocknet und schließlich auf Natrium einwirken gelassen.

Von der größten Bedeutung für die technische Ausführbarkeit der Ammoniaksynthese war die Erkenntnis, daß für diese Reaktion spezielle Kontaktgifte existieren. Diese sind zum Teil ganz anderer Natur als beim Schwefelsäure-Kontaktverfahren. Als Gifte haben sich erwiesen: Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Bor oder deren Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, dann manche Kohlenstoffverbindungen, nicht katalytisch wirkende, aus ihren Verbindungen leicht reduzierbare Metalle, wie Blei, Wismut, Zinn; auch schweflige Säure wirkt sehr nachteilig. Es ist daher unbedingt nötig, soll der Kontaktkörper nicht in seiner Wirksamkeit nachlassen, oder diese ganz aufhören, diese Kontaktgifte sowohl aus dem Katalysator selbst, als auch aus den für die Katalyse bestimmten Gasen zu entfernen.

Der Badische Anilin- & Soda-Fabrik soll es auch gelungen sein, die so außerordentlich schwierigen Apparaturfragen vollständig befriedigend zu lösen⁸⁴⁾.

Die Société Générale des Nitrites, Paris⁸⁵⁾, benutzt Zink oder dessen Legierungen als Katalysator. Den besten Kontaktkörper gibt dabei Zinkstaub, der auf Asbest ausgebreitet ist. Die Ammoniakbildung soll bei Anwendung eines hohen Druckes schon bei 200° beginnen.

Das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff gewinnt dieselbe Firma aus Generatorgas⁸⁶⁾, indem dieses mit Wassergas gemischt zunächst von Kohlensäure befreit und dann bei Rotglut über Kalziumhydroxid geleitet wird. Will man ein Gemisch gleicher Raumteile von Stickstoff und Wasserstoff erzielen, so wird man auf 100 Teile Generatorgas ca. 47 Teile Wassergas nehmen.

Neben Osmium soll nach der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg⁸⁷⁾, das Ruthenium in Form der Salze seiner höheren Oxydationsstufen große katalytische Wirkungen haben. So soll man bei 450° und einem Druck von 80 Atm. ein Gasgemisch von 11—12 Volum-% NH₃ erhalten.

Von den zur Ammoniakgewinnung ver-

⁷⁴⁾ D. R. P.-Ann. E. 16967, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 642 (1912).

⁷⁵⁾ D. R. P. 252 274; Angew. Chem. 25, 2559 (1912).

⁷⁶⁾ D. R. P. 245 235; Angew. Chem. 25, 921 (1912).

⁷⁷⁾ U. S. Amer. Pat. 1 012 272 vom 19./12. 1911.

⁷⁸⁾ U. S. Amer. Pat. 1 013 404 vom 9./1. 1912.

⁷⁹⁾ Angew. Chem. 25, 521 (1912).

⁸⁰⁾ D. R. P. 247 852; Angew. Chem. 25, 1648 (1912).

⁸¹⁾ Angew. Chem. 25, 521 (1912).

⁸²⁾ D. R. P. 246 377; Angew. Chem. 25, 1140 (1912).

⁸³⁾ Engl. Pat. 26 749 vom 29./11. 1911.

⁸⁴⁾ Angew. Chem. 26, I, 10 (1913).

⁸⁵⁾ D. R. P. 250 085; Angew. Chem. 25, 1929 (1912).

⁸⁶⁾ D. R. P. 248 290; Angew. Chem. 25, 1647 (1912).

⁸⁷⁾ D. R. P. 252 997; Angew. Chem. 25, 2505 (1912).

wandten Metallstickstoffverbindungen ist das Aluminiumnitrid die wichtigste.

Dr. O. Serpek, Paris⁸⁸⁾, gewinnt Aluminiumnitrid in einem elektrischen Drehofen, der durch Heizstäbe, die im Ofenraum verlaufen, geheizt wird.

Durch passende Durchbohrungen des Metallmantels A und des feuerfesten Futters B sind den Ofenraum durchquerende Widerstände C durchgelassen. Die Widerstände bestehen aus 2 Teilen, die sich in e berühren (Fig. 22); dabei ist der im Futter liegende Teil von größerem Querschnitt gewählt. Die Widerstände werden gruppenweise angeordnet,

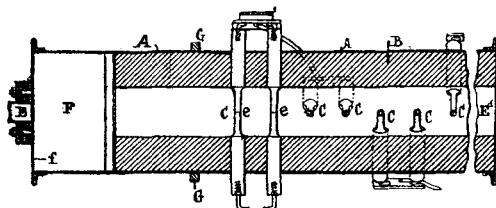


Fig. 22.

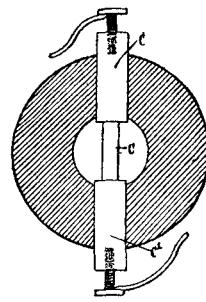


Fig. 23.

oder jeder gegen den vorhergehenden um einen bestimmten Winkel versetzt. Die Stromzuführung erfolgt durch Kupferstreifen D, wobei die Widerstände nebeneinander oder in Reihen oder paarweise geschaltet sein können. Das stickstoffhaltige Gas betritt den Ofen bei E und verlässt ihn bei E₁, wo gleichzeitig das Tonerde-Kohlegemisch aufgegeben wird. Das gebildete Nitrid sammelt sich in der Kammer F und wird zeitweise durch die verschließbare Öffnung f abgelassen. Der ganze Ofen ist auf der Laufschiene G drehbar.

Ein Zusatzpatent⁸⁹⁾ verbessert den Ofen dadurch, daß der Widerstand aus drei Teilen C₁.C₂.C₃ zusammengesetzt angewendet wird (Fig. 23), wobei der mittlere, mit kleinstem Querschnitt, den eigentlichen Widerstand bildet. Zweckmäßig stellt man den mittleren Teil des Widerstandes aus einer Mischung von Aluminiumnitrid und Kohle her.

Man kann dem mittleren Teil auch dadurch eine heterogene Struktur geben, daß man durch Zusammenkitteln von Blöckchen oder Stäbchen einen Stab bildet⁹⁰⁾. Es wird dadurch der Leitungswiderstand und die Wärmemenge vergrößert. Als Kitt verwendet man Teer, der beim Glühen fortbrennt; auch schichtet man zwischen die aufeinander folgenden Blöcke in den Teer sich einlagerndes Aluminiumnitrid oder Magnesia.

Stickstoffverbindungen des Molybdäns gewinnt die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein. Bisher hat man die Nitride aus Metalloxyden und Stickstoff im allgemeinen in der Weise hergestellt, daß der Stickstoff in Gegenwart fester Reduktionsmittel auf die Oxyde zur Einwirkung gebracht wurde. Aus den Sauerstoffverbindungen des Molybdäns läßt sich nun ein Nitrid durch Einwirkung des Stickstoffs unter Druck in Gegenwart gasförmiger Reduktionsmittel gewinnen⁹¹⁾. Z. B. erhält man Molybdänitrid durch Erhitzen von Molybdänsäure mit gleichen Teilen von Stickstoff und Wasserstoff auf 500—600° und 60 Atm. Druck.

Bessere Resultate soll man nach einem Zusatzpatent⁹²⁾ erhalten, wenn man nicht Stickstoff und Wasserstoff gleichzeitig auf die Molybdänsäure zur Einwirkung bringt, sondern zuerst die Reduktion durch Wasserstoff und dann die Nitridbildung durch Stickstoff vornimmt. Der Prozeß soll dann bei niedrigerer Temperatur verlaufen.

Von sonstigen Neuerungen in der Nitridherstellung wären zu erwähnen:

Gemische von Nitriden des Bors und

⁸⁸⁾ D. R. P. 246 334.

⁸⁹⁾ D. R. P. 246 931.

⁹⁰⁾ D. R. P. 246 932.

⁹¹⁾ D. R. P. 246 554; Angew. Chem. 25, 165 (1912).

⁹²⁾ D. R. P. 250 377; Angew. Chem. 25, 2380 (1912).

des Aluminiums gewinnt die Société générale des Nitrures, Paris⁹³⁾, durch Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Borsäure, Aluminium und Kohle.

Dieselbe Firma stellt auch Nitride des Berylls durch Erhitzen eines Gemisches von Beryll und Kohle im Stickstoffstrom auf 1400—1500° her⁹⁴⁾.

Die Compagnie Bordelaise des Produits Chimiques⁹⁵⁾ mischt Metalle, die Nitride zu bilden vermögen, wie Bor, Titan, Calcium, Magnesium, mit einem Wasserstoff bindenden Katalysator, wie Nickel, Eisen, Kobalt, und leitet Stickstoff und Wasserdampf bei Rotglut darüber. Sie erzeugt so direkt Ammoniak.

Nitride des Calciums, Siliciums oder des Eisens, die nicht hygrokopische, nicht staubende, ungiftige und den Stickstoff langsam an den Boden abgebende Düngemittel darstellen sollen, erzeugt O. Frank, Berlin⁹⁶⁾.

Die im Kessel a (Fig. 24) komprimierte Luft wird zunächst zwecks Entfernung des Sauerstoffes mit etwas Wasserdampf in einem auf 800—900° erhitzen Apparat e geleitet. Hier wird die Luft durch Einbau von Kupferwänden f zur Zurücklegung eines möglichst langen Weges gezwungen. Die Innenauswendungen des Apparates sind mit Kupferblech belegt, die Zwischenräume zwischen den Wänden f mit Kupferdrahtgewebe g ausgefüllt. Man verwendet zweckmäßig zwei Apparate, von denen der eine zwecks Reduktion des gebildeten Kupferoxydes mit Wassergas durchspült wird.

Die vom Sauerstoff befreite Luft strömt nun in den Schachtofen k, wobei sie bei ca. 1000° auf das Gemenge von Kalk und Silicium zur Einwirkung kommt und deren Nitride bildet.

In neuerer Zeit versucht man auch, aus Kalkstickstoff resp. Cyaniden, Ammoniaktechnisch zu erzeugen.

H. Sulzer⁹⁷⁾ zerstellt die Cyanide oder die cyanidhaltige Schmelze von Calciumcyanamid mit Alkalien, Carbonaten oder Chloriden und Kohle durch Erhitzen mit Wasser auf 130—200° unter Druck⁹⁸⁾. Nach Beendigung der Reaktion wird das Ammoniak abdestilliert. Der Rückstand besteht aus Lösungen der Formate, aus denen in bekannter Weise durch Zersetzen mit Säuren Ameisensäure gewonnen wird. Es verlaufen folgende Reaktionen:

I. Schmelze des Calciumcyanamids:

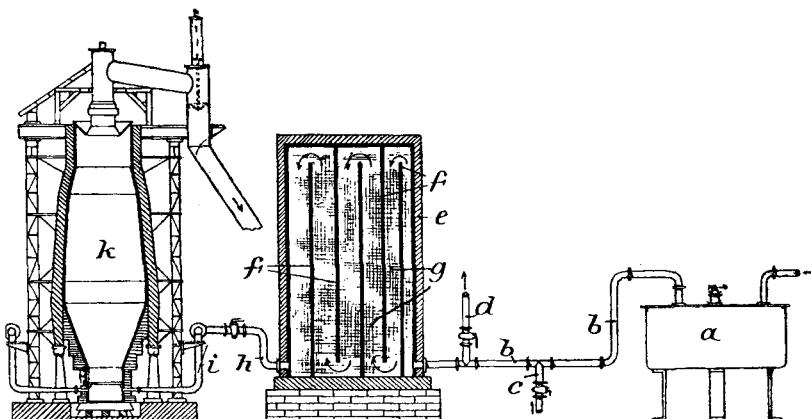
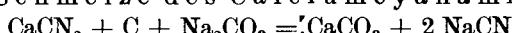
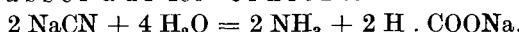


Fig. 24.

II. Schmelze mit der 50—60fachen Menge Wasser auf 190° erhitzt:



Auf gleicher Grundlage beruht das Verfahren von Le Petit Devau celle, Paris⁹⁹⁾.

⁹³⁾ Engl. Pat. 3344 vom 9./2. 1912.

⁹⁴⁾ Franz. Pat. 438 248.

⁹⁵⁾ Franz. Pat. 440 217.

⁹⁶⁾ D. R. P. 248 697; Angew. Chem. 25, 2087 (1912).

⁹⁷⁾ Angew. Chem. 25, 1268 (1912).

⁹⁸⁾ D. R. P. 243 797; Angew. Chem. 25, 605 (1912).

⁹⁹⁾ D. R. P. 247 451; Angew. Chem. 25, 1648 (1912).

Auf ein stückiges Gemisch von Kieselsäure und tonerdfreier Kohle und Alkali- oder Erdalkalosalzen wird Stickstoff (oder ein Gemisch von Stickstoff und Naphthalin) und Wasserdampf abwechselnd einwirken gelassen. Es soll sich schichtenweise Cyanid bilden, und dieses jedesmal durch Wasser zersetzt werden. So wird z. B. ein mit Bindemittel versehenes Gemisch von kohlensaurem Baryt mit Kohlenstoff oder Graphit in Stücke gepreßt und in Retorten abwechselnd der Einwirkung von Stickstoff und Wasserdampf solange bei 900° ausgesetzt, bis das Gemisch seinen Kohlenstoff vollständig verloren hat. Der Zusatz von Naphthalin zum Stickstoff hat den Zweck, die verwandten Carbonate oder Oxyde der Erdalkalien ohne Kohlenstoffablagerung in Cyanide zu verwandeln.

Der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion, Augsburg (E 1 b e¹⁰⁰), gewinnt Ammoniak aus Kalkstickstoff durch Erhitzen mittels Dampf und erzielt die für die Ammoniakabspaltung nötige Temperatur von 180° durch den Druck einer geteilten oder ungeteilten Flüssigkeitssäule von gleicher Höhe.

Man benutzt zur Zersetzung mehrere niedere, geschlossene Gefäße a (Fig. 25). Diese sind durch Rohre b miteinander verbunden, und es müssen Brüder und Ammoniakgas aus dem oberen Teil des vorangehenden Gefäßes in die unterste Flüssigkeit des nächstfolgenden eintreten. Im jeweils ersten

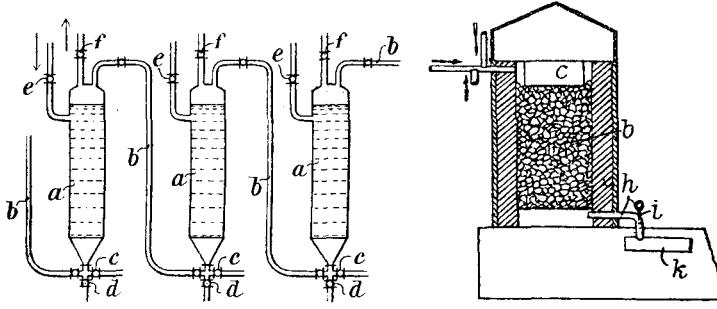


Fig. 25.

Fig. 26.

Gefäß wird unter dem dort herrschenden höchsten Druck die Ammoniakentwicklung beendet, nach Entleerung des Rückstandes das Gefäß mit frischem Reaktionsgemisch gefüllt und als letztes eingeschaltet, während das zweite nun als erstes wirkt.

Es wird immer nur das jeweils erste Gefäß mit Dampf geheizt, der Druck in jedem vorhergehenden Gefäß durch die Summe der Flüssigkeitssäulen aller nachfolgenden hervorgerufen.

W. A. Phillips und J. G. Bullock, London¹⁰¹, gewinnen Ammoniak, indem sie zunächst durch tangentiales Einblasen von Wasserdampf, einem brennbaren Gas und feingepulvertem Baryt oder kohlensaurem Baryt in einen entsprechend konstruierten Ofen (Fig. 26) Cyanid erzeugen. Dieses sinkt im Ofen herunter und wird von dem bei i einströmenden Wasserdampf zersetzt. Die Ammoniaklösung sammelt sich in der Abgangsleitung k.

Neben Ammoniak erhalten Dr. Emil Collett und Dr. Moritz Eckardt, Christiania¹⁰², noch ein wertvolles Düngemittel, indem sie Cyanide oder Cyanamide mit Wasserdampf in Gegenwart von Nitraten, insbesondere Kalksalpeter, zersetzen.

Ammoniumsalze.

a) Ammoniumsulfat.

Die technische Gewinnung dieses wichtigen Ammoniumsalzes hat verschiedene Verbesserungen erfahren:

Hervorzuheben sind vor allem das Burkheimerische und das Feldsche Verfahren, welche aus den Gasen der Verkokung ohne Verwendung von Schwefelsäure Ammoniumsulfat gewinnen und lediglich den in den Gasen vorhandenen Schwefel zur Bindung des Ammoniaks benutzen¹⁰³.

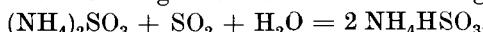
¹⁰⁰ D. R. P. 251 934; Angew. Chem. 25, 2378 (1912).

¹⁰¹ Engl. Pat. 23 046/1910 vom 5./10. 1910.

¹⁰² D. R. P. 244 452; Angew. Chem. 25, 748 (1912).

¹⁰³ Angew. Chem. 25, 705—711, 2292 (1912).

Burkheimer läßt zunächst den im Koksgase vorhandenen Schwefel durch Eisenoxydhydrat absorbieren und dann unter Zuleiten von Luft zu schwefliger Säure verbrennen. Durch Einwirkung der erhaltenen schwefligen Säure auf Ammoniumsulfat gewinnt er eine Bisulfatlauge:



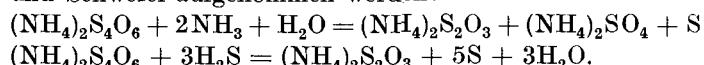
die das im Gas vorhandene Ammoniak als Ammoniumsulfat ausfällt:



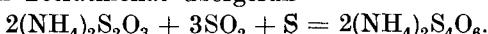
Durch Zentrifugieren wird das Salz von der Mutterlauge getrennt. Letztere dient zur Bindung weiterer Mengen schwefliger Säure, erstere wird zu Sulfat oxydiert.

Eine vollkommene Oxydation bereitet Schwierigkeiten, doch ist eine solche, falls das Salz zu Düngezwecken benutzt wird, nach Dr. Wiel er, Aachen¹⁰⁴), gar nicht nötig. Im Gegenteil, die Düngewirkung des sulfithaltigen „Burkheimerischen Salzes“ ist größer als die des reinen Ammoniumsulfates.

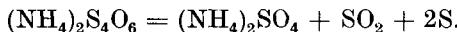
Das Feldsche Verfahren basiert auf der Beobachtung, daß sowohl Ammoniak als auch Schwefelwasserstoff selbst bei höheren Temperaturen von Ammoniumtetraethionat unter Bildung von Ammoniumsulfat, Ammoniumthiosulfat und Schwefel aufgenommen werden:



Durch schweflige Säure, die der abgeschiedene Schwefel durch Verbrennung liefert, wird das Ammoniumthiosulfat wieder in Tetraethionat übergeführt:



Durch abwechselnde Behandlung der Lauge mit Koksgas und schwefliger Säure nimmt der Gehalt an Ammoniumsulfat so zu, daß die Lauge „siedewürdig“ wird. Es bildet sich beim Kochen unter Entweichen von schwefriger Säure Ammoniumsulfat und Schwefel:



Man filtriert den Schwefel ab und dampft die Sulfatlauge zur Gewinnung des festen Salzes ein.

Dr. Paul Fritzsche, Recklinghausen¹⁰⁵), gewinnt Ammoniumsulfat unter Benutzung von schwefliger Säure.

Das Verfahren beruht auf der leichten Oxydierbarkeit von Aluminiumsulfat. Es wird durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Tonerde, basisches oder saures Aluminiumsulfat erzeugt, dieses oxydiert und mit Ammoniak-dämpfen behandelt.

Zur Absorption des Ammoniaks durch Schwefelsäure verwenden Laymann & Co.¹⁰⁶) ein mit der Säure getränktes Material, und zwar benutzen sie statt der bisher üblichen Sägespäne oder Infusorienerde Braunkohlenstaub. Ein Vorteil soll darin liegen, daß die Braunkohlenmenge im Verhältnis zu der damit zu gewinnenden Ammoniumsulfatmenge sehr gering sein soll, und zwar so gering, daß die Braunkohle durch die infolge der Reaktionswärme erhitzte Schwefelsäure vollständig oxydiert wird und reines Ammoniumsulfat resultiert.

Das im heißen Schwefelsäurebad hergestellte Ammoniumsulfat hat man bisher zur möglichsten Entfernung der Säure mit Wasser oder Gaswasser gewaschen. Dabei geht immer etwas Sulfat in Lösung.

Martin Wendorff, Zabrze (O.-Schl.)¹⁰⁷) wäscht mit einer möglichst konzentrierten, mit Ammoniak gesättigten Ammoniumsulfatlösung.

Die Herstellung des Ammoniumsulfates durch Oxydation von Ammoniumsulfat hat Verbesserungen zu verzeichnen. Es ist bekannt, daß dieser Prozeß nicht vollständig verläuft, und daß bei 60—65% Umsetzung ein Gleichgewichtszustand eintritt.

Die Chemische Industrie Aktiengesellschaft und Dr. Franz Wolf, Bochum¹⁰⁸),

¹⁰⁴ Angew. Chem. 25, 2378 (1912).

¹⁰⁵ D. R. P.-Anm. F. 34478, Kl. 12k; Angew. Chem. 25, 2378 (1912).

¹⁰⁶ D. R. P. 244 924; Angew. Chem. 25, 921 (1912).

¹⁰⁷ D. R. P. 247 808; Angew. Chem. 25, 1648 (1912).

¹⁰⁸ D. R. P. 245 873; Angew. Chem. 25, 1142 (1912).

wollen die Oxydation dadurch vollständig verlaufend gestalten, daß sie zunächst aus einer heißen konzentrierten Sulfitlösung durch Röhren und Kühlung das Sulfit krystallisch ausscheiden und dann das feuchte Salz in einem auf 30—70° geheizten, horizontalen Schneckenapparat mit entgegenströmender Luft behandeln.

Karl Burkhardt¹⁰⁹⁾ will nach erfolgter Oxydation das gebildete Sulfat von dem nicht oxydierten Sulfit durch Sublimation des letzteren trennen. Er verwendet einen liegenden, in zwei Teile geteilten Ofen. Die eine Hälfte wird geheizt, die andere gekühlt. Das in die kalte Seite gefüllte Salz wird durch eine Schnecke in die heiße Seite befördert, Luft strömt entgegen. Das Sulfit wird in den kalten Ofen hineinsublimiert und wiederholt bis zur vollständigen Umwandlung dem Oxydationsprozeß unterworfen. Das Sulfat stürzt aus dem heißen Teil heraus.

Ammoniumsulfat durch Umsetzung von Ammoniumcarbonat mit Gips erzeugen die Société Industrielle de Produits Chimiques, Cuise-Lamotte (Frankreich)¹¹⁰⁾.

Die Umsetzung erfolgt in konzentrierter, selbst gesättigter Ammoniumcarbonatlösung durch fein gepulverten oder auch stückigen Gips bei jeder Temperatur. Versetzt man ein Gemisch von kohlensaurem Ammon und Gips mit einer zur Lösung des entstehenden Ammoniumsulfates nicht genügenden Menge Wasser, so erfolgt die Umsetzung unter Ausfallen von Ammoniumsulfat. Es lassen sich auch Sulfatlösungen jeder Konzentration auf diese Art gewinnen.

b) Kohlensaurer Ammon.

Dr. Bueb und die Deutsche Kontinentalgas-Gesellschaft, Dessau, stellen nach dem D. R. P. 237 524 kohlensaures Ammon aus Ammoniak und Kohlensäure dadurch her, daß sie die beiden Gase in einem erhitzten Raum vereinigen.

Nach einem Zusatzpatent¹¹¹⁾ soll man zweckmäßiger die notwendige Reaktionswärme dadurch erreichen, daß man eine der gasförmigen Komponenten oder auch beide durch 80—90° heißes Wasser leitet. Am besten ist es, die Kohlensäure durch das heiße Wasser zu führen; sie reißt genügend Wasserdampf mit, dessen Wärme auch zur Geltung kommt. Das Carbonat erhält man durch Zusammenbringen des Gemisches von warmer Kohlensäure, Wasserdampf und Ammoniak von gewöhnlicher Temperatur. Das Reaktionsprodukt wird in einer gekühlten Sublimationskammer niedergeschlagen.

Rudolf Heinz, technisches Bureau für die chemische Industrie, G. m. b. H., Hannover¹¹²⁾, überschichtet das von dem Gasgemisch zu durchstreichende Wasser mit fetten Ölen. Dadurch wird ein Mitreißen feiner Wasserteilchen verhindert. Außerdem wirken die Öle bei Anwendung unvollständig gereinigten Ammoniakgases reinigend. Sie halten das Empyreuma zurück.

Bueb und die Deutsche Kontinentalgas-Gesellschaft, Dessau, haben ferner gefunden, daß der Ammoniakgehalt des gewonnenen Carbonates im umgekehrten Verhältnis zur angewandten Wassermenge steht, so daß man es durch Regelung der Dampzfuzufuhr in der Hand hat, Ammoniumcarbonat mit mehr oder weniger Ammoniak herzustellen. Der Kohlensäuregehalt kann dabei annähernd dieselbe bleiben.

Eine Beschleunigung der Reaktion zwischen Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf erreichen Kunheim & Co., Berlin-Niederschönneweide¹¹³⁾, durch Mischung der einzelnen Komponenten vor dem Eintritt in die Sublimationskammer.

Das Verfahren ist auch für die Herstellung von sublimiertem Chlorammonium anwendbar. Bisher konnte man Chlorammonium nicht direkt aus Ammoniak und Salzsäuredämpfen gewinnen. Hier muß man aber die gemischten Gase, sowie auch die Sublimationskammer infolge der geringen Bildungswärme und Zersetzungstemperatur heizen.

¹⁰⁹⁾ V. St. Amer. Patent 1 034 974. D. R. P.-Anm. B. 58 760, Kl. 12k; Angew. Chem. 25, 2378 (1912).

¹¹⁰⁾ D. R. P. 253 553; Angew. Chem. 25, 2608 (1912).

¹¹¹⁾ D. R. P. 246 017; Angew. Chem. 25, 1140 (1912).

¹¹²⁾ D. R. P.-Anm. H. 55 925, Kl. 12k; Angew. Chem. 25, 2505 (1912).

¹¹³⁾ D. R. P. 250 378; Angew. Chem. 25, 328 (1912).

c) Ammoniumnitrat.

Die Kohlenzeche Lothringen¹¹⁴⁾ gewinnt aus dem teerfreien Koksofengasen durch Absorption in Calciumnitratlösungen salpetersaures Ammon. Sie leitet die ungekühlten, feuchten Gase direkt in konzentrierte Kalksalpeterlösung, filtriert von dem ausfallenden kohlensauren Kalk ab und reinigt die Ammoniumnitratlösung durch Erwärmung mit etwas Salpetersäure.

E. J. Henry, London¹¹⁵⁾, gewinnt Ammoniumnitrat durch Vermischen von Schwefelammoniumlösungen mit Lösungen der Erdalkalinitrate. Nach Trennung vom ausfallenden Erdalkalisulfid wird das Nitrat durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen.

Von sonstigen Verbesserungen in der Fabrikation der Ammonsalze wäre ein

Reinigungsverfahren für rohes Chlorammonium der Simon-Carves Bye-Product Coke Oven Construction and Working Co., Manchester¹¹⁶⁾, zu erwähnen, nach dem ein marktfähiges Produkt durch Rösten oder Erhitzen des rohen Salzes bis zur Verkohlung der organischen Beimengungen, Auslaugen und Krystallisation erhalten wird.

Ferner ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniumsulfat der Société H. Gouthière & Co. und P. Ducanel¹¹⁷⁾. Diese gewinnen es durch Umsetzung einer Lösung von Ammoniumcarbonat mit Calcium- oder Bariumsulfat.

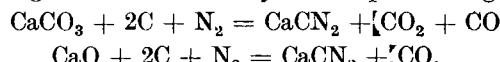
Cyan und Cyanverbindungen.

Zur Darstellung von Cyanwasserstoff und Cyanverbindungen durch katalytische Vereinigung von gasförmigen oder flüchtigen Kohlenstoffverbindungen und ebensolchen Stickstoffverbindungen benutzt Dr. Karl Beindl, München¹¹⁸⁾, als Kontaktkörper die Oxyde der Eisengruppe.

Bei Anwendung von 7 Volumina der Kohlenstoffverbindung und 1 Volumen der Stickstoffverbindung in möglichst reiner Form soll die Vereinigung zu Cyanwasserstoff bei verhältnismäßig niederer Temperatur rasch vor sich gehen.

Die Herstellung und Behandlung des Kalkstickstoffs hat verschiedene Verbesserungen erfahren:

Alex Bonnington und Harry Akens, Toronto (Canada)¹¹⁹⁾, wollen Kalkstickstoff direkt durch Einwirkung von Stickstoff auf die Komponenten gewinnen:



Damit der Stickstoff gut zur Einwirkung kommen kann, muß das mit einem Bindemittel, wie Pech oder Teer, hergestellte Gemisch von kohlensaurem Kalk, gebranntem Kalk und Koks möglichst porös sein. Zur Temperaturerniedrigung wird Fluor- oder Chlorcalcium zugesetzt. Die Einwirkung des Stickstoffs erfolgt unterhalb der Temperatur der Carbildung in folgend skizziertem Ofen:

In der aus feuерfestem Material hergestellten Erhitzungskammer A (Fig. 27) sind eine gewöhnliche Elektrode B und

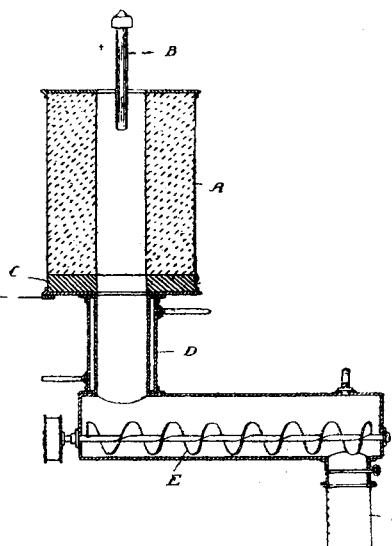


Fig. 27.

¹¹⁴⁾ Engl. Pat. 10 759/1910 vom 3./5. 1911.

¹¹⁵⁾ Engl. Pat. 19 141/1910 vom 15./4. 1910.

¹¹⁶⁾ Engl. Pat. 26 992/1910 vom 21./11. 1910.

¹¹⁷⁾ Franz. Patent 431 088.

¹¹⁸⁾ D. R. P. 254 068; Angew. Chem. 25, 2607 (1912).

¹¹⁹⁾ V. St. Amer. Pat. 1 021 445 von 26./3. 1912.

eine untere, ringförmige C angeordnet. Der Stickstoff durchströmt die geheizte Mischung von oben nach unten. Das gebildete Calciumcyanamid rutscht durch einen gekühlten Hals D in den Austragsraum E, von wo es durch eine Schnecke nach dem Ausfall G gebracht wird.

Einen Ofen zur kontinuierlichen Herstellung von Kalkstickstoff hat Gio. Tofani, S. Marcel (Italien)¹²⁰⁾ konstruiert.

Das pulverförmige Calciumcarbid wird durch ein Schöpfwerk dem Behälter A (Fig. 28) entnommen und mit regelbarer Geschwindigkeit in den stehenden, durch elektrische Flammenbögen oder Widerstandsstäbe erhitzten Schachtofen gebracht. Durch die vorstehenden Platten P wird sein Fall verzögert. Der Stickstoff wird von unten durch das Rohr T eingeführt, und zwar unter solchem Druck, daß die Calciumcarbidteile eine für die

Umwandlung passende Fallgeschwindigkeit erhalten. Der Überschuß des Stickstoffs verläßt den Schachtofen am oberen Ende. Der fertige Kalkstickstoff gelangt zunächst in eine kühlbare Zwischenkammer B, von wo er durch Öffnen der Schieber b und g ohne Stickstoffverlust abgelassen werden kann.

F. S. Washburn¹²¹⁾ breitet das Carbid in dünner Lage auf einem elektrisch heizbaren Rost aus und erwärmt es auf diesem in der Stickstoffatmosphäre bis zum Beginn der exothermen Reaktion. Die Temperatur wird durch Nachheizung so hoch gehalten, daß das Reaktionsprodukt zusammensintert.

Bekanntlich werden bei der Kalkstickstofferzeugung dem gepulverten Carbid Halogensalze zugesetzt. Diese Zutreibung hat — abgesehen von den Kosten der Mischmaschinen — noch den Übelstand, daß bei der schwer zu vermeidenden Feuchtigkeit des Chlorcalciums leicht durch Acetylenbildung Explosionen eintreten können.

Dr. Ing. Schick, Aktiengesellschaft für Stickstoffdüngung Knapsack, Bez. Köln¹²²⁾, vermeiden diesen Übelstand, indem sie die Chloride dem Calciumcarbid beim Abstich aus dem Ofen zusetzen. Die Chloride mischen sich innig mit dem Carbid. Man läßt dieses so weit abkühlen, bis es fest wird, zerkleinert die noch hellrot glühende Masse und läßt unmittelbar darauf Stickstoff einwirken.

Gustava Scialoja, Rom¹²³⁾, will bei der Kalkstickstofferstellung den nötigen reinen Stickstoff durch Luft ersetzen.

Die Wirkung des Kalkstickstoffs als Düngemittel beruht darauf, daß durch Kohlensäure und Wasser im Boden das Cyanamid über die Stufe des Harnstoffs hinweg in Ammoniumcarbonat umgewandelt wird. Dr. Albert Stutzer, Königswberg i. Pr.¹²⁴⁾ will eine außerordentliche Beschleunigung der Umsetzung durch Zumischen gewisser kolloidaler Stoffe zum Kalkstickstoff erreichen. Als solche kommen Eisenoxyd und Tonerde in Betracht. Man verwendet doppelt soviel

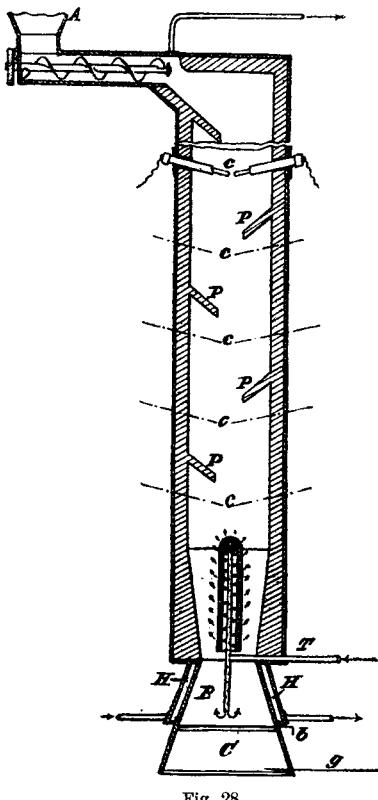


Fig. 28.

Eisenoxyd, als Stickstoff im Kalkstickstoff vorhanden ist, und sorgt durch Zugabe von Bindemitteln, wie Rübenmelasse, dafür, daß die Masse ihre Feuchtigkeit behält, und daß beim Ausstreuen keine teilweise Entmischung von Kalkstickstoff und Eisenoxyd eintritt.

Einen weiteren Fortschritt sieht Dr. Stutzer¹²⁵⁾ in dem Zusatz von etwas Kalksalpeter zum Kalkstickstoff. Stickstoffverluste und Zersetzung sollen dadurch vermieden werden. Um eine möglichst innige Mischung zu erzielen, erwärmt man das Gemenge von 2 Teilen Kalkstickstoff : 1 Teil Kalksalpeter bis ca. 40°. Es tritt dann eine Sinterung ein, ohne daß eine Wertverminderung des Kalkstickstoffs stattfindet.

Einen nichtstaubenden Kalkstickstoff fabrizieren die Ostdeutschen Kalkstickstoff-Werke und Chemische Fabriken G. m. b. H., Berlin¹²⁶⁾, durch Beimischung trockenen, feingepulverten Asphaltes. Einige Prozente Asphalt sollen genügen und besser wirken wie der übliche Ölzsatz. Man kann damit größere Vorräte an Kalkstickstoff herstellen und lagern, ohne daß eine Veränderung des Produktes oder eine Beschädigung der Säcke eintritt.

Auch Heinrich Schröder, Neindorf bei Hedingenburg¹²⁷⁾, erzeugt nichtstaubenden Kalkstickstoff, und zwar durch einen Zusatz von Chlormaluminium- oder Chlormagnesiumlösung. Der Kalk wird durch die Chloridlösung unter Bildung von Oxychlorid gebunden, und es tritt eine Erhärtung der Masse ein, die Kohlenstoffteilchen werden von dem Oxychlorid umhüllt und ihnen ihre Leichtbeweglichkeit genommen.

Aus Kalkstickstoff erzeugt der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion, Augsburg¹²⁸⁾, eine im wesentlichen aus Dicyandiamid bestehende Substanz, indem er aus dem wässrigen Auszug von Kalkstickstoff den Kalk bei Gegenwart einer der Hälfte des vorhandenen Cyanamids äquivalenten Ammoniakmenge mit Kohlensäure ausfällt und das Filtrat bis zur Krystallisation oder zur Trockne eindampft.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rhein¹²⁹⁾, scheiden aus dem Kalkstickstoff dadurch Cyanamid aus, daß sie aus seinen Lösungen das Bleisalz herstellen. Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Nebenprodukte, vor allem das Dicyandiamid nicht mit ausgeschieden werden.

Cyanid erhält man im allgemeinen aus den Cyanamidsalzen durch Schmelzen mit Kohle in Gegenwart von Flußmitteln. Hierbei muß die Temperatur möglichst hoch sein, was einen raschen Verschleiß der Eisenapparatur zur Folge hat.

P. Krüger¹³⁰⁾ führt diese Umwandlung sehr rasch und glatt mit Hilfe des elektrischen Stromes schon bei 900—1000° durch. Ist die Reaktion an einer Stelle eingeleitet, so verläuft sie unter Zuführung geringer Wärmemengen in kurzer Zeit vollständig. Außer der thermischen Wirkung des elektrischen Stromes scheint auch eine elektrolytische, aufspaltende, die Umsetzung mit Kohlenstoff erleichternde, mitzuspielen. Hier können auch eiserne Gefäße, die zu einer teilweisen Ferrocyanabildung Anlaß geben, fortfallen.

Joseph Wilson Swan, Warlingham, und James Alfred Kendall, Streatham (England)¹³¹⁾, erzeugen Alkalicyanide durch Erhitzen von Alkali in Gegenwart von Kohle und Stickstoff in der Art, daß sie die entwickelten Cyaniddämpfe in einem Verdichter bei solcher Temperatur verdichten, daß das Cyanid in flüssiger Form erhalten wird.

In dem von hineingeblasenen Flammen erfüllten Raum F (Fig. 29) sind eine kegelstumpfförmige Reaktionskammer A und ein ebenso geformter Verdichter B angeordnet. Der obere Teil der Reaktionskammer ragt in den darüber befindlichen

¹²⁵⁾ D. R. P. 252 164; Ancew. Chem. **25**, 2495 (1912).

¹²⁶⁾ D. R. P. 241 995; Angew. Chem. **25**, 432 (1912).

¹²⁷⁾ D. R. P. 243 226; Angew. Chem. **25**, 432 (1912).

¹²⁸⁾ D. R. P.-Anm. O. 7207, K. 12k; Angew. Chem. **25**, 1139 (1912).

¹²⁹⁾ D. R. P. 252 272; Angew. Chem. **25**, 2375 (1912).

¹³⁰⁾ D. R. P. 246 064; Angew. Chem. **25**, 1139 (1912).

¹³¹⁾ D. R. P. 244 496; Angew. Chem. **25**, 747 (1912).

¹²⁰⁾ D. R. P. 246 077; Angew. Chem. **25**, 1140 (1912).

¹²¹⁾ V. St. Amer. Pat. 1 015 720 vom 29./7. 1911.

¹²²⁾ D. R. P. 242 989; Angew. Chem. **25**, 504 (1912).

¹²³⁾ D. R. P. 254 015; Angew. Chem. **25**, 2608 (1912).

¹²⁴⁾ D. R. P. 242 522; Angew. Chem. **25**, 432 (1912).

Verdichter hinein. Als alkalihaltiges Ausgangsprodukt dient Natrium- oder Kaliumcarbonat. Die Kohle wird durch den oberen, aus dem Flammenraum hervorragenden Teil des Verdichters eingebbracht, der Stickstoff in mäßigem Überschuß durch das Rohr *c* zugeführt.

Vom Boden des Verdichters wird die Cyanidlösung durch das Abflußrohr *c* nach außen gebracht.

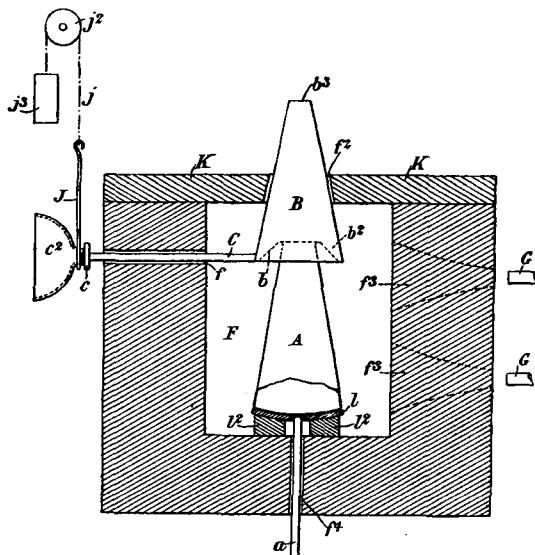


Fig. 29.

Die bekannte Darstellung von Cyanverbindungen, Metallamiden, Nitriden durch Einwirkung von Stickstoff oder Ammoniak auf Gemische von Alkali-metall, Alkalien und Erdalkalien änderte S. L. Summers (¹³²) dahin ab, daß er eine liegende, nur von unten zu heizende Retorte verwendet und den Stickstoff resp. das Ammoniak in flüssigem Zustand von oben unter Druck einführt. Die Reaktion soll dadurch rascher und vollständiger verlaufen.

Unlösliche Eisencyanverbindungen erzeugt W. Feld, Linz a. Rhein (¹³³). Cyanwasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthaltende Gase oder Dämpfe werden mit einer ca. 10—15 proz. Eisensulfatlösung in einem Zentrifugalwäscher gewaschen und die Flüssigkeit mit schwefliger Säure behandelt. Es werden dadurch alle Eisenverbindungen außer den Eisencyanverbindungen gelöst. Letztere trennt man durch Filtration von der aus Ammoniumsulfat und Thioverbindungen des Ammoniaks und Eisenoxyds bestehenden Lösung und kocht diese unter Durchleiten von schwefliger Säure. Die Thioverbindungen des Eisens und des Ammoniaks werden dadurch unter Schwefelabscheidung in Sulfate verwandelt. Nach Trennung des Schwefels kann die Lauge so lange wieder zur Behandlung der Gase benutzt werden, bis eine Gewinnung von schwefelsaurem Ammon daraus sich lohnt.

In der Fabrikation der

Carbide und Silicide

sind keine besonderen Neuerungen zu verzeichnen.

Zu erwähnen wäre eine für die Carbidherstellung geeignete, zum Teil aus graphitischem, zum Teil aus amorphem Kohlenstoff zusammengesetzte Elektrode der The Shawinigan Carbide Company, Ltd., Montreal (Canada) (¹³⁴).

Wasserstoffsperoxyd und Persalze.

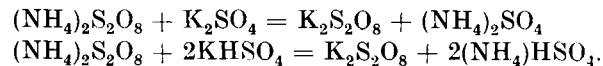
a) Wasserstoffsperoxyd.

Fortschritte in der für die Wasserstoffsperoxydgewinnung wichtigen Fabrikation des Bariumsperoxydes und Natriumsperoxydes sind nicht bekannt geworden. Dagegen hat die Herstellung des in neuerer Zeit zur Wasserstoffsperoxyddarstellung heran-

gezogenen Kaliumpersulfates eine wichtige Neuerung erfahren.

Das Kaliumpersulfat wird entweder direkt elektrolytisch oder meistens durch Umsetzung des leicht darzustellenden Ammoniumpersulfates mit Kaliumcarbonat gewonnen. Ein Nachteil der letzteren Methode liegt in der notwendigen Regenerierung des bei der Umsetzung entstehenden Ammoniumcarbonates zu Sulfat.

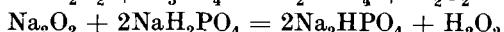
Albert Pietsch und Dr. G. Adolph, Münnichsen (¹³⁵), haben die Fabrikation des Persulfates dadurch verbessert, daß sie das Ammoniumpersulfat direkt mit schwefelsauren Salzen des Kaliums umsetzen:



Aus der Ammoniumsulfatlösung kann direkt oder unter Zusatz von Schwefelsäure elektrolytisch wieder Ammoniumpersulfat gewonnen werden.

Haltbare Wasserstoffsperoxydlösungen gewinnen O. Liebknecht, Frankfurt a. M., und Rößler & Haßlacher Chemical Company New York (¹³⁶), durch Zusatz von 0,2% Sulfanilsäure zum 3 proz. Wasserstoffsperoxyd.

Dr. Ing. Walter Friederich, Worms (¹³⁷), gewinnt Wasserstoffsperoxyd aus Natriumsperoxyd durch Zersetzung mit Phosphorsäure und Destillation der klaren Lösung. Der Prozeß verläuft nach den Gleichungen:



je nachdem Phosphorsäure oder eine Lösung von NaH_2PO_4 zur Zersetzung verwandt wird.

Haltbare Verbindungen von Wasserstoffsperoxyd mit Carbamid erzeugen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen (¹³⁸), durch Behandlung von Wasserstoffsperoxydlösungen mit Harnstoff in der Kälte. Es scheiden sich farblose Prismen aus, die sich bei 85° unter lebhafter Sauerstoffentwicklung in Harnstoff verwandeln.

Vladimir Stanek, Prag (¹³⁹), erzeugt feste Verbindungen von Wasserstoffsperoxyd mit Succinamid, Asparagin, Betain und macht diese durch Zusatz geringer Mengen organischer Säuren oder Salze haltbar.

Die elektrolytische Darstellung der Percarbonate, Perborate, Persilicate, Superoxyde bereitete bisher große Schwierigkeiten.

Die Bariumoxyd-Gesellschaft m. b. H., Hönnigen a. Rhein, und E. Bürgin, Charlottenburg (¹⁴⁰), erzielen jetzt gute Resultate, indem sie die reinen oder schwach alkalischen Salzlösungen mit überlagerten Gleich- oder Wechselströmen unter Benutzung auf den aktiven Sauerstoff nicht zersetzend wirkender Anoden elektrolysierten. Z. B. elektrolysiert man eine Lösung, die 240 g NaOH und 124 g H_3BO_3 enthält, unter Verwendung eines hochgebrannten Porzelliandiaphragmas und von Zinkelektroden. Es wird so viel Gleichstrom eingeschaltet, bis die Anode passiv geworden ist und Sauerstoff entsteht. Schaltet man nun Wechselstrom von normaler Periodenzahl, und zwar auf 1 Amp. Gleichstrom 2—3 Amp. Wechselstrom, so sinken Gleichstromspannung sowie das Potential der Elektrode, und an Stelle des gasförmigen Sauerstoffes entsteht an der Anode aktiver Sauerstoff. Nach Eintritt einer genügenden Konzentration fällt das Perborat aus.

Dr. Friedrich Bergius, Hannover (¹⁴¹), erzeugt Natriumperborat durch Einwirkung von Sauerstoff unter Druck auf eine Schmelze von Borax oder Borsäure und Ätnatron. Er schmilzt Borax und Natron in Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Eisen, Mangan, Vanadinverbindungen und läßt bei 200° und 50 Atm. Druck

¹³²) V. St. Amer. Pat. 1 013 460 vom 2.1. 1912.

¹³³) D. R. P. 244 487; Angew. Chem. 25, 743 (1912).

¹³⁴) D. R. P. 247 464.

¹³⁵) D. R. P. 243 366; Angew. Chem. 25, 504 (1912).

¹³⁶) V. St. Amer. Pat. 1 025 948 vom 7./5. 1912.

¹³⁷) D. R. P.-Ann. F. 32 880, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 1644 (1912).

¹³⁸) Franz. Pat. 436 095.

¹³⁹) Engl. Pat. 26 960 vom 8./10. 1911.

¹⁴⁰) D. R. P. 245 531; Angew. Chem. 25, 5, 1142 (1912).

¹⁴¹) D. R. P. 243 948; Angew. Chem. 25, 595 (1912).

Sauerstoff auf die Schmelze einwirken. Nach Beendigung der Reaktion trennt man das überschüssige Alkali von dem gebildeten Perborat durch Auslösen mit Alkohol.

Mehrere Verbesserungen in der Anwendung der Perborate haben die Chemischen Werke vorm. Dr. Heinr. Byk, Charlottenburg, eingeführt:

So benutzen sie Natriumperborat zur Erzeugung beständiger, für die Wasserstoffsperoxydgewinnung dienender Tabletten¹⁴²⁾. Solche aus Perborat gepreßte Tabletten hatten den großen Nachteil, bei längerem Liegen einen Teil ihres aktiven Sauerstoffes zu verlieren. Entzieht man aber den Tabletten einen Teil ihres Krystallwassers, so kann man sie bis in tropische Länder versenden, ohne daß sie die geringste Zersetzung erleiden. Außerdem zeigen diese Tabletten die angenehme Eigenschaft, eben infolge der teilweisen Wasserentziehung, bei Berührung mit Wasser sehr schnell zu zerfallen.

Zur Herstellung einer Wasserstoffsperoxydlösung bringt man sie in eine dem Alkali entsprechende Menge einer verdünnten organischen oder anorganischen Säure. — Um den aktiven Sauerstoff der Perborate stabil zu machen, so daß sie diesen nicht schon bei 50° abzugeben beginnen, mischt man den Perboraten so viel saure Substanzen zu, daß gerade eine lackmusalkalische Reaktion erhalten bleibt¹⁴³⁾. So werden z. B. 100 Teile Natriumperborat mit 5 Teilen NaHSO₄ gemischt und bei 55° rasch zusammengeschmolzen.

Mit Hilfe der Perborate gewinnt Byk¹⁴⁴⁾ feste, haltbare, mit Wasserstoffsuperoxyd liefernde Gemische, Produkte, die bei der geringen Haltbarkeit der Wasserstoffsperoxydlösungen ihre Bedeutung haben. Zunächst wird das übliche Perborat des Handels NaBO₃ · 4H₂O so weit entwässert, daß es nur 1 Mol. Krystallwasser enthält. Mischt man dieses mit der berechneten Menge einer festen anorganischen oder organischen Säure, so erhält man ein trockenes, haltbares Pulver, das mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefert.

Nach einem Zusatzpatent¹⁴⁵⁾ geben auch die Perborate des Kaliums, Ammoniums, Calciums und Magnesiums solche haltbare Produkte.

↑ Auch aus Percarbonaten und gewissen Superoxyden kann man nach vorhergehender, teilweiser Entwässerung mit festen Säuren derartig beständige Mischungen herstellen¹⁴⁶⁾.

↓ Schließlich hat Byk¹⁴⁷⁾ noch gefunden, daß nicht unbedingt von den teilweise entwässerten Persalzen aus gegangen werden muß, sondern daß die Entwässerung in der Mischung selbst durch Zugabe wasserentziehender Substanzen vorgenommen werden kann.

↓ Bei der Verarbeitung der Mutterlauge in der Perboratfabrikation auf Borax oder auf Metaborat geht der in diesen noch vorhandene aktive Sauerstoff größtenteils verloren. Byk¹⁴⁸⁾ hat gefunden, daß man diesem Verlust vorbeugen kann, wenn man die Mutterlauge unter Zusatz einer geringen Menge einer Magnesiumverbindung eindampft. Man erhält vollständig haltbare, krystallisierte Produkte von 2,5–3% aktivem Sauerstoff. Z. B. verdampft man 460 Teile Mutterlauge mit 0,5 Teilen krystallisiertem Magnesiumsulfat im Vakuum zur Trockne.

Dasselbe Ziel erreichen die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Mayer A.-G., Dr. E. Francke und Dr. Ing. Rich. May¹⁴⁹⁾, indem sie der Mutterlauge eine dem freien Ätznatron entsprechende Menge Fettsäure zusetzen. So werden z. B. 1 cbm Mutterlauge (mit einem beiläufigen Gehalt von 5 kg Perborat), etwa 30 kg Stearin-, Palmitin- oder Oleinsäure, welcher vorher in der Wärme 0,3 kg stearinsaures Natrium hinzugefügt war, zugemischt.

¹⁴²⁾ D. R. P. 246 713; Angew. Chem. 25, 1251 (1912).

¹⁴³⁾ D. R. P. 249 325; Angew. Chem. 25, 1752 (1912).

¹⁴⁴⁾ D. R. P. 243 368; Angew. Chem. 25, 503 (1912).

¹⁴⁵⁾ D. R. P. 245 221; Angew. Chem. 25, 856 (1912).

¹⁴⁶⁾ D. R. P. 247 988; Angew. Chem. 25, 1643 (1912).

¹⁴⁷⁾ D. R. P. 250 522; Angew. Chem. 25, 2374 (1912).

¹⁴⁸⁾ D. R. P. 244 879; Angew. Chem. 52, 859 (1912).

¹⁴⁹⁾ D. R. P. 253 169; Angew. Chem. 25, 2619 (1912).

Salze der Alkalien.

Reines Chloratum gewinnt E. Paßburg, Berlin¹⁵⁰⁾, aus gipshaltigen Salzsolen dadurch, daß er die Sole bis zur Übersättigung mit Gips eindampft und sie dann rasch von der Heizfläche zwecks Abscheidung des Gipses entfernt. Die Sole wird mittels einer Pumpe durch die Rohre des 150° heißen Heizkörpers mit großer Geschwindigkeit hindurch gedrückt, so daß eine Gipsausscheidung in den Rohren nicht erfolgen kann. Die Sole gelangt nun durch das Rohr m (Fig. 30) in eine Reihe von Behältern b, in denen sich der Gips als lockerer Schlamm zu Boden setzt.

Natriumsulfit neben Chlorammonium erhalten Friedrich & Co. und Dr. F. Hirsch¹⁵¹⁾ aus den Chloriden durch Einwirkung der proportionalen Mengen von Ammoniak und schwefliger Säure in der Wärme. Es können nach diesem Verfahren auch die Sulfite des Bariums, Strontiums, Calciums und des Zinks gewonnen werden¹⁵²⁾.

Alkali oder Erdalkalisulfidlaugen fabriziert die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron¹⁵³⁾. Alkali oder Erdalkalisulfate werden mit Koks oder Kohle in einem Schachtofen kontinuierlich verblasen und die resultierende Schmelze direkt in Wasser oder in eine schwache Sulfidlösung einlaufen gelassen. Dadurch wird die Schmelzhitze ausgenutzt und vor allem das gebildete Sulfid dem oxydierenden Einfluß der Luft entzogen. Durch Kaltröhren der heißen, gesättigten Lösung in geschlossenen Gefäßen können die Sulfide als Krystalle abgeschieden werden.

Die Gewinnung von Kalisalzen, besonders des Kaliumcarbonats, aus Feldspat hat für Amerika großes

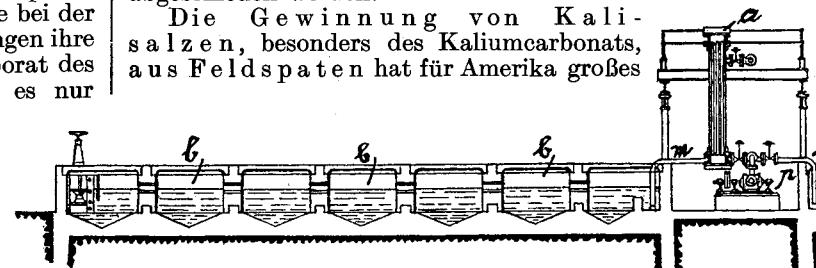


Fig. 30.

Interesse erlangt, und man ist eifrig bemüht, technisch leicht ausführbare, billige Methoden hierfür zu finden.

Außer dem Cushman'schen¹⁵⁴⁾ Verfahren, bei dem durch Erhitzen von Feldspat mit Kalk und Chlorcalcium ein Produkt mit ca. 4,6% löslichem Kali gewonnen wird, sind andere bekannt geworden:

J. Millard Neil und Alexander M. Hay, Toronto, Genaua¹⁵⁵⁾, schmelzen Feldspate, vor allem Leucit mit Sulfat oder Bisulfat und zerlegen die Schmelze durch Behandlung mit SO₃ in lösliche und unlösliche Substanzen. Aus der Lösung wird Eisen und Aluminium mit Ammoniak gefällt und das Kaliumcarbonat aus dem Filtrat durch Eindampfen gewonnen.

Samuel Peacock und American Acid Company, Baltimore (Maryland)¹⁵⁶⁾, gewinnen aus dem Feldspat Kieselsäure, Tonerde und Pottasche. Der Feldspat wird durch Calcinieren in amorphe Form gebracht, mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron im Verhältnis 2K₂CO₃ : 1SiO₂ vermischt und die Masse mit überhitztem Dampf im Autoklaven bei 5 Atm. Druck behandelt. Die Kieselsäure wird dadurch in Alkalisilicat verwandelt und von dem Aluminat getrennt. Auf letzteres läßt man Kohlensäure unter Druck von 5 Atm. einwirken und erhält dadurch alle Alkalien in Form von Carbonaten und reine Tonerde.

Dieselbe Firma mischt nach einem späteren Patente¹⁵⁷⁾ zu dem Feldspat so viel kohlensaures Kalk, als zur Bindung

¹⁵⁰⁾ D. R. P. 242 074; Angew. Chem. 25, 134 (1912).

¹⁵¹⁾ Franz. Pat. 13 953 vom 17./3. 1911. D. R. P. 228 538.

¹⁵²⁾ D. R. P. 247 005; Angew. Chem. 25, 1651 (1912).

¹⁵³⁾ D. R. P.-Anm. C. 20 122, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 1650 (1912).

¹⁵⁴⁾ Angew. Chem. 25, 2450 (1912).

¹⁵⁵⁾ V. St. Amer. Pat. 1 034 281 vom 30./7. 1912.

¹⁵⁶⁾ V. St. Amer. Pat. 1 030 122 vom 18./1. 1912.

¹⁵⁷⁾ V. St. Amer. Pat. 1 035 812 vom 13./8. 1912.

der vorhandenen Kieselsäure notwendig ist, calciniert das Gemisch zwecks Gewinnung einer amorphen Masse auf 1300–1400° und kocht es mit kohlensaurem Alkali unter Druck. Man erhält neben unlöslichem Calciumsilicat lösliches Alkalialuminat, aus dem man durch Behandlung mit Kohlensäure das Alkali in Form von Carbonat gewinnt:



M. Haff und T. L. Wilson, Canada¹⁵⁸⁾, erhitzen alkalihaltige Mineralien mit reinem Erdalkaliphosphat und trennen das flüchtige Alkaliphosphat aus den Dämpfen.

E d w a r d H a r t¹⁵⁹⁾ schmilzt den Feldspat mit schwefelsaurem Baryt und Kohle. Es entsteht bei Dunkelrotglut zunächst Schwefelbarium; dieses geht bei Hellrotglut mit dem Feldspat in Kalium-, Aluminium-, Bariumsilicat über. Es verdampfen dabei wohl geringe Mengen von Kali, doch werden diese in den Zügen der Apparatur größtenteils zurückgehalten. Das glasartige Glühprodukt wird gemahlen, mit verdünnter Schwefelsäure in Bleigefäßen gekocht und dadurch in Kalialaun und unlösliches Bariumsulfat und Kieselsäure verwandelt. Man kann letztere als Pigment benutzen.

Die Chemische Fabrik Rhenania u. A. Messerschmitt¹⁶⁰⁾ benutzen zur Aufschließung des Feldspates den bei der Fabrikation der kaustischen Soda oder der Leblanc-Soda abfallenden Kalk. Später fügen sie zu der alkalischen Rohlauge eine dem vorhandenen Alkali entsprechende Menge Calciumnitrat oder Salpetersäure resp. nitrose Gase hinzu¹⁶¹⁾. Sie erhalten so die abgespaltenen Alkalien ganz oder teilweise als Nitrat. Bei Verwendung nitroser Gase kann auch so gearbeitet werden, daß die Gase direkt auf das Schmelzprodukt von Kalk und Feldspat zur Einwirkung kommen.

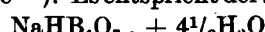
Die Fabrikation der Alkaliborate hat einige Neuerungen erfahren:

Borax fabriziert W. Wagner, London¹⁶²⁾, durch Erhitzen natürlich vorkommender Borate mit Natriumsulfat und Kohle oder mit fertig gebildetem Schwefelnatrium. Aus der gemahlenen und aufgeschlämmten Masse fällt man die Verunreinigungen durch Kohlensäure und gewinnt aus dem Filtrate den Borax durch Krystallisation.

Um wasserfreien Borax zu erhalten, mußte man bisher den Borax bis zu einer glasigen Masse zusammenschmelzen. Ein Nachteil dieser Arbeitsweise lag in dem starken Angriff der dabei verwandten Metallgefäß und in einer Verfärbung des fertigen Produktes.

Die Chemische Fabrik Grünau, Landschoff & Meyer A.-G. und Dr. Phil. Brand¹⁶³⁾ erzeugen einen wasserfreien, rein weißen, losen Borax in Eisengefäßen bei verhältnismäßig niederer Temperatur, und zwar erreichen sie dieses dadurch, daß sie zunächst aus dem zerkleinerten Borax durch Erhitzen auf 70–90° den Wassergehalt bis auf 30% herabsetzen und dann erst die vollständige Entwässerung durch Erhitzen auf 300–400° vornehmen.

Ein leicht lösliches, saures Natriumborat fabriziert die Saccharin-Fabrik A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerrüsen a. d. Elbe¹⁶⁴⁾. Es entspricht der Zusammensetzung:



und wird durch Einwirkung von 4 Äquivalenten Borsäure auf 1 Äquivalent Borax erhalten. Man kann es auch aus freier Borsäure durch Behandlung mit der entsprechenden Alkalimenge gewinnen. Das Salz ist stärker löslich als der Borax, so daß man sirupartige Lösungen daraus herstellen kann; es zeigt desinfizierende Eigenschaften und soll als Ersatz für freie Borsäure Verwendung finden.

Trockene, staubförmige Alkalisilicate bringen Henkel & Co.¹⁶⁵⁾, Düsseldorf, in den Handel.

Diese Produkte sind durch Verstäubung heißer konzentrierter Alkalisilicatlösungen unter Druck gewonnen; so wird z. B. eine Lösung von 1,4 spez. Gewicht unter 8 Atm. Druck durch eine Streudüse von $\frac{1}{2}$ mm Öffnung in einen Schacht ausgespritzt. Hier wird sie durch kalte Luft in die Höhe geführt und sinkt allmählich als vollkommen trockenes Pulver zu Boden.

Wasserfreies Natriumhydrosulfit gewinnen aus Zinkhydrosulfit die Chemische Fabrik Grünau, Landschoff & Meyer A.-G. und Dr. Siegfried Merzbacher¹⁶⁶⁾. Die Überführung von Zinkhydrosulfit in Natriumhydrosulfit geschah bisher entweder dadurch, daß das Zink mit Kalk gefällt, das Natriumhydrosulfit aus dem Filtrat abgeschieden und nachträglich entwässert wurde, oder daß man aus einer ammoniakalischen Lösung von Zinkhydrosulfit durch Zusatz eines Natriumsalzes das Natriumhydrosulfit fällt und entwässerte.

Man benutzte auch krystallisiertes, wasserfreies Zinkhydrosulfit und führte dieses durch Einwirkung hochkonzentrierter Natronlauge in das wasserfreie Natriumsalz über.

Die Chemische Fabrik Grünau erzeugt nun in einer Operation das wasserfreie Natriumsalz, indem sie eine Zinkhydrosulfitlösung mit Ammoniakgas sättigt, eine äquivalente Menge eines Natriumsalzes zusetzt, sodann mit Alkohol erwärmt und das sich nun abscheidende wasserfreie Natriumsalz unter Luftabschluß rasch filtriert. Das Zink bleibt dabei fast vollständig in Lösung.

Salze der Erdalkalien.

Die Chloride der Erdalkalien werden gewöhnlich durch Lösen der Carbonate in Salzsäure oder beim Barium durch Schmelzen des Sulfates mit Kohle und Chlorcalcium oder Manganchlorür gewonnen.

H. Kühne, Langelsheim a. H.¹⁶⁷⁾, erzeugt die Chloride durch Schmelzen der Sulfate mit Chlormagnesium $\text{Ba}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 = \text{Ba}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4$.

Durch plötzliche Abkühlung der Schmelze verhindert man eine Umkehrung der Reaktion und gewinnt durch rasche Auslaugung und durch Krystallisation technisch reine, nur wenig mit Chlormagnesium verunreinigte Erdalkalichloride. Die Lösungsrückstände verarbeitet man auf Kiserit oder Bittersalz.

Calciumsulfhydrat in Lösung fabriziert J. Delpach¹⁶⁸⁾ durch Einwirkung von Mineralsäuren auf gepulvertes Schwefelcalcium in geschlossenen Gefäßen. Es wird nur soviel Säure zugesetzt als nötig, um die Hälfte des vorhandenen Schwefels als Schwefelwasserstoff frei zu machen, worauf letzterer, mit dem Rest des Schwefels reagierend, Sulfhydrat bildet.

Dipl.-Ing. Chr. Aug. Beringer, Charlottenburg¹⁶⁹⁾, erhält aus Bariumsulfat säurelösliche Bariumverbindungen, indem er ein Gemisch von Schwerspat und kieselsaurer Tonerde glüht. Unter Schwefligsäurebildung entsteht Bariumaluminiumsilicat, das durch Salzsäure in Chlorbarium, Aluminiumchlorid und Kieselsäure zerlegt wird. Nach Filtration gewinnt man aus der Lösung durch Eindampfen krystallisiertes Chlorbarium.

Die Chemischen Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, gewinnen Bariumnitrat nach ihrem D. R. P. 198 861 durch Kochen des Carbonates mit Kalksalpeter unter Druck, nach dem D. R. P. 242 243 durch Schmelzen des Carbonates mit Kalksalpeter. Sie haben jetzt gefunden¹⁷⁰⁾, daß Bariumcarbonat auch, im Gegensatz zu Magnesiumcarbonat, mit Kalksalpeter kalt verrührt, sich bis zu 90% zu Bariumnitrat umsetzt.

Bariumnitrat erhält man auch nach Gebr. Borchers, Goslar a. H.¹⁷¹⁾, durch Umsetzung einer

¹⁵⁸⁾ V. St. Amer. Pat. 1 018 186 vom 20./2. 1912.

¹⁵⁹⁾ V. St. Amer. Pat. 997 671 vom 11./7. 1911; Angew. Chem. 25, 857 (1912).

¹⁶⁰⁾ D. R. P.-Anm. C. 20 712, Kl. 12I; Angew. Chem. 25, 1645 (1912).

¹⁶¹⁾ D. R. P.-Anm. C. 20 714, Kl. 12I; Angew. Chem. 25, 1645 (1912).

¹⁶²⁾ Engl. Pat. 18 764/1910 vom 9./8. 1910.

¹⁶³⁾ D. R. P. 241 893; Angew. Chem. 25, 134 (1912).

¹⁶⁴⁾ D. R. P. 244 778; Angew. Chem. 25, 844 (1912).

¹⁶⁵⁾ D. R. P. 249 222; Angew. Chem. 25, 1646 (1912).

¹⁶⁶⁾ D. R. P.-Anm. C. 19 686, Kl. 12I; Angew. Chem. 25, 643 (1912).

¹⁶⁷⁾ D. R. P. 243 074; Angew. Chem. 25, 504 (1912).

¹⁶⁸⁾ Franz. Pat. 429 458.

¹⁶⁹⁾ D. R. P. 249 857; Angew. Chem. 25, 1927 (1912).

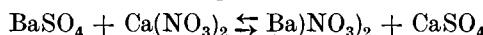
¹⁷⁰⁾ D. R. P. 249 489; Angew. Chem. 25, 1650 (1912).

¹⁷¹⁾ D. R. P.-Anm. B. 64 090, Kl. 12m; Angew. Chem. 25, 1650 (1912).

Lösung von Schwefelbarium und Natronalsalpeter. Man erhält zunächst ein Rohbariumnitrat, welches man in Wasser löst und durch Zusatz der entsprechenden Menge Kalksalpeter reinigt.

Hans Kühne, Gelsenkirchen, und Aktiengesellschaft für Chemische Industrie¹⁷²⁾ schmelzen behufs Gewinnung von Bariumnitrat Schwerspat mit einem geringen Überschuß von Calciumnitrat zusammen, kühlen die Schmelze plötzlich ab und lösen das gebildete Bariumnitrat heraus.

Die nach der Gleichung



erfolgende Umsetzung ist umkehrbar. Es gelingt aber durch die plötzliche Abkühlung und die Anwendung von 2 Mol. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ statt 1 Mol. ca. 75% des Bariumsulfates in Nitrat zu verwandeln.

Reines Magnesiumcarbonat gewinnt Frank J. Young, Newark (New Jersey)¹⁷³⁾, aus Dolomit. Der fein gepulverte, bei 500° calcinierte Dolomit wird in Wasser aufgeschämmmt und durch Kohlensäure in lösliches Magnesiumbicarbonat übergeführt. Nach Filtration vom unverändert gebliebenen kohlensauren Kalk wird aus der Lösung durch Kochen die Kohlensäure ausgetrieben und normales Magnesiumcarbonat abgeschieden.

E. G. Zies und Standard Lime and Stone Company, Baltimore¹⁷⁴⁾, brennen den Dolomit vollständig ab, schlämmt das feingepulverte Produkt mit einer Chlorcalciumlösung an und führen es in geschlossenen Gefäßen durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensauren Kalk und Chlormagnesium über. Eine Bildung von Magnesiumcarbonat tritt nicht ein. Die direkte Umsetzung von Magnesiumcarbonat und Chlorcalcium ist wegen des notwendigen großen Überschusses von Chlorcalcium, das natürlich zuletzt mit dem Chlormagnesium vereinigt bleibt, nicht durchführbar.

Aluminiumverbindungen.

Reine Tonerde nach dem Bayerischen Verfahren stellt die Société Générale des Nitrures, Paris¹⁷⁵⁾, so her, daß sie den Bauxit erst in Aluminiumnitrid verwandelt. Die Mehrkosten werden durch den Wert des Ammoniaks, der durch die Behandlung des Nitrids mit Aluminat entsteht, gedeckt; dann kann man, im Gegensatz zum Bayerischen Verfahren, hier mit verdünnten Aluminatlösungen bei gewöhnlichem Druck arbeiten.

Tonerde gewinnen auch aus Ton, Tonschiefer, Edward Keudall, Elizabeth (New Jersey), und E. N. Dickeson, Stowall (N. C.)¹⁷⁶⁾. Fein gemahlener Ton wird mit Natronlauge im Autoklaven auf 130–150° erhitzt, nach dem Abkühlen mit Kalkmilch versetzt, nochmals erhitzt und schließlich filtriert. Aus der klaren Aluminatlösung fällt man die Tonerde mit Kohlensäure.

Dr. O. Serpeck, Salindres (Frankreich)¹⁷⁷⁾ gewinnt Tonerde aus Bauxit und tonerdehaltigen Materialien, indem er diese, mit Kohle gemischt, bei 1700–1800° im Stickstoffstrom erhitzt. Bei dieser Temperatur verdampfen die in der Tonerde enthaltenen Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Erdalkalien, Alkalien, so daß man durch Behandlung des aus Aluminiumnitrid bestehenden Glühproduktes mit Wasser unter Druck neben Ammoniak, reine, direkt für die Aluminiumfabrikation taugliche Tonerde erhält. Das Verfahren soll noch auf tonerdehaltige Materialien anwendbar sein, die mehr als 50% flüchtige, mineralische Stoffe enthalten.

Ein pulveriges, leicht auswaschbares Tonerdehydrat gewinnen Nils. A. Langlet, Gothenburg, und Erik L. Riemann, Uppsala¹⁷⁸⁾, durch Verstäuben einer Aluminiumsulfatlösung in warme

¹⁷²⁾ D. R. P.-Anm. A. 21440, Kl. 12m; Angew. Chem. **25**, 747 (1912).

¹⁷³⁾ V. St. Amer. Pat. 1034330 vom 13./8. 1912.

¹⁷⁴⁾ V. St. Amer. Pat. 1031502 vom 10./2. 1912.

¹⁷⁵⁾ D. R. P. 241399; Angew. Chem. **25**, 134 (1912).

¹⁷⁶⁾ V. St. Amer. Pat. 1013202.

¹⁷⁷⁾ D. R. P. 246419; Angew. Chem. **25**, 1139 (1912).

¹⁷⁸⁾ V. St. Amer. Pat. 1015499.

verdünnte Ammoniakflüssigkeit. Die Tonerde fällt hierbei nicht in kolloidaler, sondern leicht filtrierbarer Form aus.

Dimitri Alexandrovitsch Peniakoff, Brüssel¹⁷⁹⁾, fabriziert in kontinuierlichem Betriebe Alkalialuminat aus einem Gemenge von tonerdehaltigen Mineralien, Alkalisulfaten und Kohle.

Das zu calcinierende Material wird ununterbrochen am erhöhten Ende eines drehbaren, geneigten Röhrenofens, das Brennmaterial am entgegengesetzten Ende eingeführt. Am unteren Ende angelangt, kommt das calcinierte Material in einen zweiten Drehofen, in dem es durch Luft abgekühlt wird. Die aus dem Calcinierraum entweichenden, schweflig-säuerreichen Gase werden nach Zumischung von Luft und Wasserdampf über mit eisenhaltigem Bauxit vermischt Alkalichlorid geleitet. Die beiden Prozesse werden in hintereinander geschalteten Drehröhrofen ausgeführt.

Aluminumsalze erzeugen Richter & Richter, Frankfurt a. Main¹⁸⁰⁾, durch Einwirkung von Säuren auf unter Luftabschluß gebrühte, tonerdehaltige Mineralien.

Reines Aluminiumsulfat gewinnt die Gesellschaft der Tentelewschen Chemischen Fabrik, St. Petersburg¹⁸¹⁾, aus eisenhaltigem Aluminiumsulfat durch Behandlung mit arsenfreier Schwefelsäure. Das vorhandene Eisen wird dadurch in Eisenoxyd verwandelt.

Schwermetallverbindungen.

a) Zink.

Für die Darstellung von Zinkoxyd sind mehrere Neuerungen bekannt geworden:

Edward Flügger, Hamburg¹⁸²⁾, erzeugt mit guten Ausbeuten ein wasserfreies Zinkoxyd, in Form eines schweren Pulvers durch Lösen zinkhaltiger Metallabfälle in Alkalilauge und Ausfällen mittels Wasser. Es soll als gut deckende Malerfarbe Verwendung finden. Die zu verwendende Alkalimenge muß so bemessen sein, daß mehr als die Hälfte des Alkalis als Zinkat an Zink gebunden ist.

Nach einem Zusatzpatent kocht Flügger¹⁸³⁾ die Metallabfälle mit einer höchstens 50 proz. Natronlauge so lange, bis die Verunreinigungen sich flockig, klar absetzen, fällt nach dem Filtrieren mit Wasser und trocknet das hydroxydhaltige Zinkoxyd bei 100° im Vakuum.

Paul Schmidt und Desgraz G. m. b. H., Hannover¹⁸⁴⁾, gewinnen Zinkoxyd aus zinkhaltigen Rückständen, indem sie diese zunächst in einem besonderen Herdraum einschmelzen und dann in einem zweiten Herdraum durch Zuschläge, wie Kohle, Koks, Kalkstein, entzinken. Die Herde sind so angeordnet, daß es möglich ist, die Heizgase des ersten zur Erwärmung des zweiten zu benutzen, dabei ist die Anordnung getroffen, daß beim Übergang der Heizgase vom ersten zum zweiten Herd ein Teil derselben direkt über das Bad des zweiten Herdes, der andere größtenteils über dessen Gewölbe abgeleitet wird.

Lockeres Zinkoxyd kann nach einem Patent der The Metals Extraction Corporation Ltd., London¹⁸⁵⁾, in dichtes, für die Verhüttung geeignetes verwandelt werden. Man preßt es mit einer Zinkchloridlösung und einem kohlenstoffhaltigen Material zu einer dichten festen Masse und erhitzt es.

S. E. Goldschmidt & Sohn, Wien¹⁸⁶⁾, haben gefunden, daß eine mit Zinkoxyd gesättigte Alkali-Zinkatlösung die Eigenschaft besitzt, Bleiverbindungen unter Bildung von Alkaliplumbit und Abscheidung einer äquivalenten Menge Zinkoxyd aufzulösen. Sie benutzen diese Eigenschaft zur Entbleiung von technischem Zinkoxyd und anderer Zinkpräparate.

Auch technisches Calciumthiosulfat soll sich gut zu die-

¹⁷⁹⁾ D. R. P. 247 763; Angew. Chem. **25**, 1646 (1912).

¹⁸⁰⁾ D. R. P. 244538; Angew. Chem. **25**, 747 (1912).

¹⁸¹⁾ Franz. Pat. 438625 vom 3./1. 1912.

¹⁸²⁾ D. R. P. 243653; Angew. Chem. **25**, 595 (1912).

¹⁸³⁾ D. R. P. 246865; Angew. Chem. **25**, 1652 (1912).

¹⁸⁴⁾ D. R. P.-Anm. Sch. 37752, Kl. 40a; Angew. Chem. **25**, 744 (1912).

¹⁸⁵⁾ D. R. P. 243612; Angew. Chem. **25**, 641 (1912).

¹⁸⁶⁾ D. R. P. 243959; Angew. Chem. **25**, 595 (1912).

sem Zwecke eignen und besser als Natriumthiosulfat wirken¹⁸⁷⁾.

Zinksulfid wird nach der Société Chimiques des Usines du Rhône A. Gilliard, P. Monnet und Cartier, Paris, und I. C. A. Meyer, Lyon¹⁸⁸⁾, licht- und wetterbeständig, wenn man es ohne weiteres eine Zeitlang mit verdünnten Säuren in Berührung läßt, hierauf gründlich auswäscht und trocknet.

Zinksalze und Wasserstoff gewinnt F. A. Barton London¹⁸⁹⁾, durch Lösen von Zink in nachstehend skizziertem Apparate:

Aus dem Gefäß a (Fig. 31) gelangt verdünnte Schwefelsäure durch das Rohr b und den Verteiler d in das mit Zink d₁ gefüllte Gefäß c. Die Leitung k mit dem Rückenschlagventil l ermöglicht ein Zurücksteigen der Säure nach a. Der entstehende Wasserstoff wird nach Passieren eines mit Trockenmitteln und einer Pyrogallollösung beschickten Reinigers h nach dem Gasometer i geleitet. Die Zinksulfat-

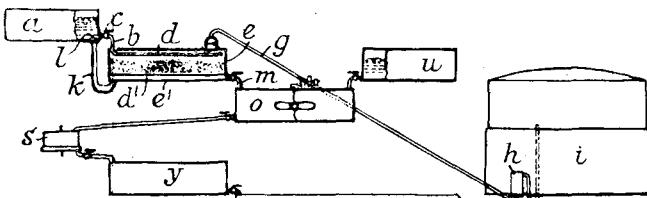


Fig. 31.

Lösung gelangt in das Fällgefäß o, in dem sie durch Sodalösung aus dem Gefäß m gefällt wird. Durch Zentrifugieren in der Zentrifuge S erhält man das zur Herstellung des betreffenden Zinksalzes dienende Zinkcarbonat.

Durch Einlaufen von Zinksulfat in ein mit heißer Luft oder überhitztem Wasserdampf auf 110° geheiztes Gefäß erhält W. C. Cowan, London¹⁹⁰⁾, eine Krystallausscheidung, die der Zusammensetzung



entspricht. Dieses Sulfat soll sich sehr leicht in Oxyd überführen lassen.

Zinkatlösungen lassen sich aus Galmei oder gerösteter Zinkblende durch Erhitzen mit Alkalilauge nur schwer gewinnen, dagegen gelingt die Überführung Charles Ranson, Paris¹⁹¹⁾, mit gutem Erfolge, wenn er die Extraktion statt mit Alkali mit Ammoniak vornimmt. Aus der Ammoniakflüssigkeit wird durch Destillation mit Alkali das Ammoniak wiedergewonnen.

b) Blei.

Emil Weil, Berlin-Wilmersdorf¹⁹²⁾, hat die bekannte Gewinnungsmethode des Bleioxides, Einwirkung von überhitztem Wasserdampf und heißer Luft auf geschmolzenes Blei, verbessert. Um die so außerordentlich störende Bildung von schwimmenden, aus Blei und Bleioxid bestehenden Krusten zu verhindern, wendet er Rechen an. Das langsam laufende Rührwerk besitzt an den Schaufeln zackenförmige Ansätze, die beim Rühren in die Lücken der Rechen greifen und die schwimmenden Krusten gegen die Rechen drücken.

Die Rheinische Maschinenfabrik G. m. b. H., Neuß a. Rhein¹⁹³⁾, erreicht eine Beschleunigung der Bildung von Minium beim Rösten von Bleioxid durch Erhöhung des Druckes des reagierenden Luftsauerstoffes.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß wurde Dr. Hans Franzen, Altona-Bahrenfeld¹⁹⁴⁾, patentiert. Bleioxid wird mit wässrigen Lösungen von Aminosäuren oder Gemischen von solchen, wie sie bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern entstehen, gekocht.

¹⁸⁷⁾ D. R. P. 251 846; Angew. Chem. 25, 2381 (1912).

¹⁸⁸⁾ D. R. P. 246 021; Angew. Chem. 25, 1144 (1912).

¹⁸⁹⁾ Engl. Pat. 28 534/1910 vom 8./12. 1910.

¹⁹⁰⁾ Engl. Pat. 561/1911 vom 9./1. 1911.

¹⁹¹⁾ V. St. Amer. Pat. 1 023 964 vom 23./4. 1912.

¹⁹²⁾ D. R. P.-Anm. W. 37 005, Kl. 22f; Angew. Chem. 25, 596 (1912).

¹⁹³⁾ D. R. P. 247 371; Angew. Chem. 25, 1652 (1912).

¹⁹⁴⁾ D. R. P. 244 509; Angew. Chem. 25, 861 (1912).

Es wird Bleioxid gelöst, und durch Kohlensäure in der Kälte oder Wärme bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck das Carbonat gefällt. Das zum Sieden erhitzte Filtrat dieser Fällung vermag neue Mengen Bleioxid zu lösen, so daß man mit einer geringen Menge Aminosäure beliebige Mengen Bleiweiß herstellen kann.

James Ballantyne Hannay, Cowe Castle, Dumbarston (Schottland), und Samuel Barrow Wilson, London¹⁹⁵⁾, erzeugen eine weiße Bleivitriolfarbe aus Bleiglanz, und zwar wird der Bleiglanz in der Beschickungsoberschicht eines Generators verdampft und nachher in einer Verbrennungskammer zu Bleisulfat verbrannt und dieses durch Abkühlung niedergeschlagen. Der Betrieb des Generators muß so geführt sein, daß in dem Teil der Koksbeschickung, wo der Bleiglanz sich mit dem Koks berührt, eine von Luftsauerstoff und Kohlensäure praktisch freie Gaszone erhalten bleibt.

Dasselbe Produkt erzeugt Ernest Edmund Barnes, Strathfield b. Sidney¹⁹⁶⁾, indem er Bleiglanz in den Kern einer Gebläseflamme einführt und ihn dadurch verdampft. Der Dampf wird unmittelbar darauf in eine hocherhitzte, oxydierende Atmosphäre gebracht und in Sulfat verwandelt.

Bleisalze gewinnen Louis S. Hughes und Picher Lead Co., Toplin (Missouri)¹⁹⁷⁾ aus Bleisulfat. Es wird z. B. 50–60% Bleisulfat und 40–50% Oxyd enthaltender Bleirauch mit Ätznatron in einer Mühle zwecks Umwandlung in Hydroxyd vermahlen und dieses dann nach Trennung von den Laugen in die betreffenden Salze übergeführt.

In der Fabrikation der Kupfer-, Zinn-, Quecksilberverbindungen sind keine besonders wichtigen Neuerungen bekannt worden.

Gase.

a) Wasserstoff.

Mit der zunehmenden Bedeutung der Luftschiffahrt, der Gewinnung des Ammoniaks aus den Elementen, steigt auch das Interesse für eine billige und technisch leicht ausführbare Wasserstoffgewinnung.

Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A.-G. Filiale München¹⁹⁸⁾, gewinnt technisch reinen Wasserstoff aus Gasgemischen, z. B. Wassergas. Sie kühlte das unter Druck stehende Gasgemisch stark ab und zerlegt es dadurch in einen flüssigen Teil, der die Verunreinigungen enthält, und in einen gasförmigen, der größtenteils aus Wasserstoff besteht. Letzterer wird vor seiner Entspannung durch einen Wärmeaustauscher geleitet und trifft hier im Gegenstrom mit dem bereits entspannten, nochmals rückkehrenden Gas zusammen. Es wird dadurch nochmals abgekühlt, der Rest der Verunreinigungen verflüssigt.

Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen-Rhein¹⁹⁹⁾, gewinnt reinen Wasserstoff aus geringe Mengen Kohlenoxyd enthaltendem Wasserstoff, indem sie diesen unter Druck bei geeigneten Temperaturen mit Lösungen von Ätzalkalien behandelt. Der so gewonnene Wasserstoff soll sich gut für die Ammoniaksynthese gebrauchen lassen.

Dr. Ing. Hugo Schellhaas, Heidelberg²⁰¹⁾, leitet Acetylen und Wasserdampf bei höheren Temperaturen über Kalk. Es bildet sich Wasserstoff und Kohlensäure (bzw. CaCO_3), und man erhält bei dunkler Rotglut, falls stets genügend Kalk vorhanden ist, einen für Luftschiffahrtszwecke verwendbaren Wasserstoff.

Wasserstoff in kontinuierlichem Betrieb erzeugt auch Dr. Nik. Caro, Berlin²⁰²⁾. Das Verfahren beruht auf der abwechselnden Einwirkung von

¹⁹⁵⁾ D. R. P. 245 361; Angew. Chem. 25, 861 (1912).

¹⁹⁶⁾ D. R. P. 251 481; Angew. Chem. 25, 2381 (1912).

¹⁹⁷⁾ V. St. Amer. Pat. 1 033 405 vom 23./7. 1912.

¹⁹⁸⁾ D. R. P.-Anm. G. 31 645, Kl. 17g; Angew. Chem. 25, 503 (1912).

¹⁹⁹⁾ D. R. P. 253 706; Angew. Chem. 25, 2606 (1912).

²⁰⁰⁾ D. R. P. 254 053; Angew. Chem. 25, 2606 (1912).

²⁰¹⁾ D. R. P.-Anm. Sch. 34 724, Kl. 12i; Angew. Chem. 25, 1643 (1912).

²⁰²⁾ D. R. P. 249 269; Angew. Chem. 25, 1643 (1912).

Wasserdampf auf erhitztes Eisen und Reduktionsgasen auf das gebildete Eisenoxyd, und zwar wird bei der Reduktion ein Teil des hierzu dienenden Wassergases verbrannt und also Reduktion und Überhitzung des reduzierten Eisens in demselben Raum vorgenommen.

Einen für die Gewinnung von reinem Wasserstoff im Dauerbetrieb geeigneten Eisenischwamm stellt die Internationale Wasserstoff-A.-G., Berlin²⁰³⁾ her. In eiserne, mit grobstückigem Eisenerz, gefüllte Retorten wird bei ca. 800° technisches Blaugas mit ca. 60% Wasserstoff, 35% Kohlenoxyd, 5% Stickstoff geleitet. Ist die Reduktion beendet, so resultiert ein Material, das für die Wasserstoffgewinnung sehr brauchbar sein soll.

Das Konsortium für Elektrochemische Industrie, Nürnberg²⁰⁴⁾, hat das Wasserstoffgewinnungsverfahren aus Silicium und Ätzalkalien dahingehend verbessert, daß die Auflösung des Ätzkalis und die nötige Erwärmung der Lauge durch die Einwirkung von Aluminium auf das Ätzalkali enthaltende Wasser bewirkt wird.

G. Fr. Joubert²⁰⁵⁾ gewinnt Wasserstoff durch Selbstverbrennung. Eisenlegierungen entzünden sich im Wasserdampfstrom, auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, von selbst und brennen unter Wasserstoffentwicklung weiter, ohne daß es nötig ist, weitere Wärme von außen zuzuführen. Am besten eignet sich hierzu das Ferrosilicium:



Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit setzt man der Legierung etwas Kalk zu.

Ferner gewinnt Joubert Wasserstoff unter Druck auf nassem Wege²⁰⁶⁾, und zwar verläuft die Reaktion unter einem Druck, der größer ist, als die Spannung des Wasserdampfes bei der vorliegenden Reaktionstemperatur. Er benutzt einen drehbaren Gaserzeuger und zersetzt in diesem vor allem Calciumhydrid mit Wasser.

Zu erwähnen wäre noch ein Wasserstoffgewinnungsverfahren von F. Hlavati, Wien²⁰⁷⁾. Ein Gemisch von pulverisierter Kohle mit fein verteiltem Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Kobalt usw. und Ätznatron wird in geschlossenen Gefäßen auf 400° erhitzt. Das Verfahren beruht darauf, daß diese Metalle in Gegenwart von Kohle bei erhöhter Temperatur dem an Alkalien gebundenen Wasser den Sauerstoff entziehen und an den Kohlenstoff übertragen. Die gebildeten Alkalioxyde führt man durch Wasserdampf wieder in Hydroxyde über.

b) Sauerstoff-Ozon.

Dr. G. Fr. Joubert, Paris²⁰⁸⁾, entwickelt Sauerstoff durch Verbrennung pulverförmiger Mischungen aus Chloriden, Perchloraten, Nitraten unter Verwendung die Verbrennung unterhaltender Stoffe. Er benutzt hierzu eine mit dieser Mischung gefüllte Hülse aus Weißblech. Ist die Füllung so vorgenommen, daß zwischen Gefäßwand und Mischung kein Zwischenraum bleibt, so verbrennt bei der Entzündung das Weißblech nicht. Es bleibt an der Wand eine dünne, unverbrannte, das Weißblech schützende Schicht der Mischung zurück.

Sauerstoff erhält man nach Dr. Hellig, Rom²⁰⁹⁾, aus Gemischen von Persulfaten mit Oxyden, Hydroxyden, Superoxyden der Alkalien oder Erdalkalien.

Läßt man z. B. auf ein Gemenge von Kaliumpersulfat und Calciumoxyd Wasser einwirken, so entsteht Sauerstoff nach der Gleichung:



und im Falle der Verwendung eines Superoxyds:



Einen elektrischen Ozonapparat mit von innen und außen gekühlten Elektroden hat die A.-G. für

²⁰³⁾ D. R. P. 244 732; Angew. Chem. 25, 746 (1912).

²⁰⁴⁾ D. R. P. 241 696; Angew. Chem. 25, 132 (1912).

²⁰⁵⁾ D. R. P. 248 384; Angew. Chem. 25, 1926 (1912).

²⁰⁶⁾ D. R. P. 241 712; Angew. Chem. 25, 1926 (1912).

²⁰⁷⁾ D. R. P. 250 128; Angew. Chem. 25, 1926 (1912).

²⁰⁸⁾ D. R. P. 243 367; Angew. Chem. 25, 505 (1912).

²⁰⁹⁾ D. R. P. 244 839; Angew. Chem. 25, 859 (1912).

Ozonverwertung (System Elworthy-Kölle), Stuttgart²¹⁰⁾, konstruiert. Das in dem gasdicht schließenden Kasten a (Fig. 32) durch die Wände b getrennte Rohr c besitzt im Innern eine an ihren Enden seitlich nach außen geführte Glasröhre d. Eine um letztere geschobene Metallhülse e bildet die äußere Elektrode. Die innere ist

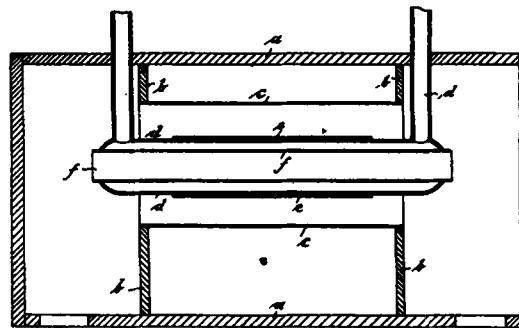


Fig. 32.

durch das Metallrohr f gegeben. Das zu ozonisierende Gas gelangt in den Zwischenraum zwischen Rohr d und der inneren Elektrode und verläßt das Rohr ozonisiert am andern Kastenende. Die zur Kühlung dienende Luft strömt gleichzeitig durch die hohle innere Elektrode f und außerhalb der Elektrode durch das Rohr c hindurch.

c) Stickstoff.

Aus der Luft gewinnen die Ostdeutschen Kalkstickstoffwerke und chemischen Fabriken G. m. b. H.²¹¹⁾ Stickstoff durch Binden des Sauerstoffes mittels Kupfer. Es werden als kupferhaltige Träger grobes Asbestgewebe, das mit Kupferdraht in Netz- oder Gewebeform bedeckt oder damit durchflochten ist, verwendet. Es können auch Asbestgewebe aus galvanisch verkupferten Fäden benutzt werden. Es soll keine Verstopfung eintreten und durch Übereinanderlegen zahlreicher solcher Träger der Luft eine große Berührungsfläche geboten werden.

Charles E. Akér²¹²⁾ läßt trockene kohlensäurefreie Luft bei 500° auf geschmolzenes Natrium- oder Kaliumcyanid einwirken. Das Cyanid wandelt sich dabei teilweise in Cyanat um. Letzteres verteilt sich in der geschmolzenen Masse und wird durch Kohle wieder reduziert:



Edoardo Mazza, Turin²¹³⁾, zerlegt die Luft, indem er sie unter Druck setzt und durch Zentrifugieren eine Abscheidung ihrer Bestandteile, ihrer Dichte gemäß, bewirkt.

Von Fortschritten in der Erzeugung

kleinerer Produkte

wären zu erwähnen:

Ein Verfahren zur Darstellung von rotem Phosphor aus gelbem von Dr. Vournasos, Athen²¹⁴⁾. Gelber Phosphor wird mit Vaselinöl unter Druck erhitzt, und zwar 20 Teile mit 100 Teilen Vaselinöl auf 350°. Durch Trennung von dem überschüssigen Vaselinöl, Waschen mit Petroleumbenzin und Trocknen an der Luft wird der rote Phosphor in reiner Form erhalten.

Eine gelatinöse Kieselsäure gewinnt A. Poulsen, Farnworth²¹⁵⁾, durch Fällen einer Natriumsilicatlösung mit Salzsäure unter bestimmten Versuchsbedingungen. Eine 12,5 proz. Silicatlösung von 1,125 spez. Gew. wird ohne Erwärmung mit Salzsäure von 1,075 spez. Gew. gefällt. Nach 24—36 Stunden fällt hydatische Kieselsäure aus, die nach dem Waschen mit Wasser direkt gebrauchsfähig ist. [A 53.]

²¹⁰⁾ D. R. P. 247 092; Angew. Chem. 25, 1651 (1912).

²¹¹⁾ D. R. P. 249 856; Angew. Chem. 25, 1929 (1912).

²¹²⁾ U. S. Amer. Pat. 999 003 vom 27./7. 1911. Angew. Chem. 25, 858 (1912).

²¹³⁾ Österr. P. 55 308, Kl. 12d; Angew. Chem. 25, 2375 (1912).

²¹⁴⁾ D. R. P. 247 906; Angew. Chem. 25, 1929 (1912).

²¹⁵⁾ U. S. Amer. Pat. 1 012 911 vom 26./12. 1911.