

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 593—600

Aufsatzteil

10. Oktober 1913

## Ein weiterer Beitrag zur Geschichte der direkten Verfahren zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak<sup>1)</sup>.

Von Patentanwalt Dipl.-Ing. OTTO OHNESORGE, Bochum.

(Eingeg. 29./8. 1913.)

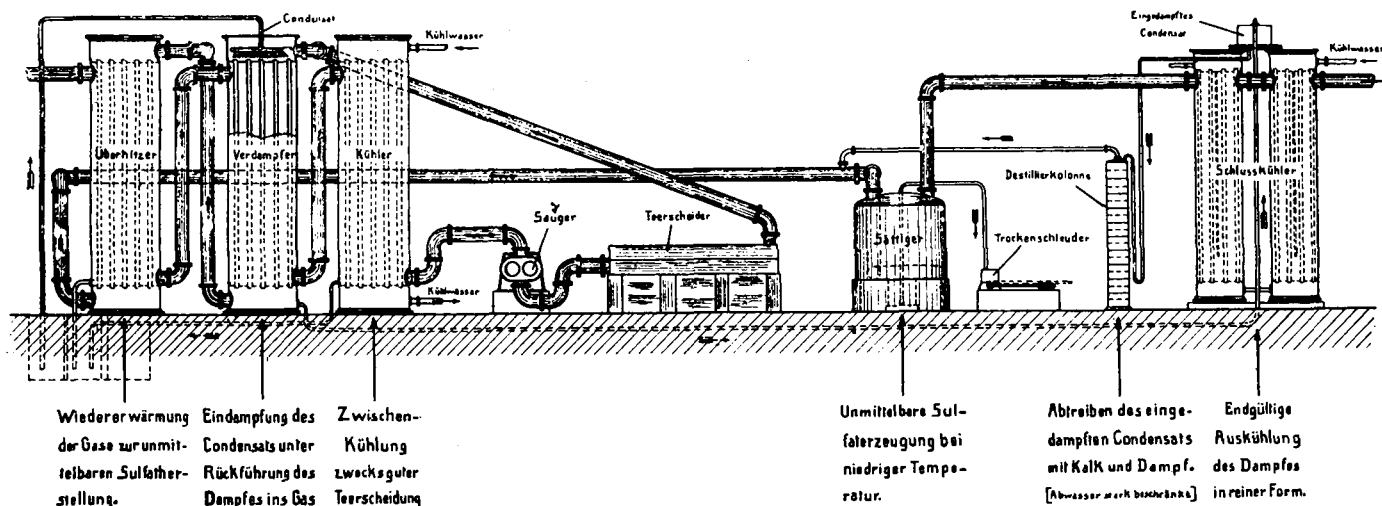
Die Geschichte der Verfahren zur direkten Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak reicht zwar erst wenige Jahre zurück, hat aber inzwischen eine so überraschende Entwicklung genommen, daß es in höchstem Maße fruchtbringend erscheint, einmal wieder einen Rückblick darauf zu tun. Dabei ist es besonders lehrreich, nachzuprüfen, wie weit sich die seinerzeit beim Anschneiden des neuen Gebietes gemachten Erfindungen und Vorschläge bewährt haben, und wie weit sie durch die unerbittliche Praxis als unbrauchbar wieder abgetan sind. Der Anfang der praktischen Entwicklung ist wohl durch die Namen Brunck und Koppers am besten gekennzeichnet, wobei das von Brunck eingeführte Verfahren sich am ausdrucksvollsten in dem Bestreben ausspricht, den Vorgang der Ammoniakabsättigung sich über dem Taupunkt für Wasserdampf abspielen zu lassen, um so ohne Ausfall von Niederschlägen vor und in dem Sättigungskasten unter Wahrung der natürlichen Wärme des Gases durchkommen zu können.

### „Heiße“ und „kalte“ Teerscheidung.

Jeder Fachmann, der sich auch nur flüchtig mit dem einschlägigen Gebiete befaßt hat, weiß, daß sich diesem Brunckschen Verfahren gegenüber das von Koppers dadurch unterscheidet, daß Koppers eine Kühlung der Gase zwecks Teerscheidung und eine nachträgliche Wiedererwärmung zwecks unmittelbarer Sulfat-

scheiden und zum anderen das in den Gasen enthaltene fixe Ammoniak absondern und nach Zersetzung mit Kalk in einer Destillierkolonne als freies Ammoniak wieder zurückführen zu können. Es sei hier erwähnt, daß damit noch vor Brunck (siehe dessen deutsches Patent 181 384/1905 und brit. Patent 15 646/1905) überhaupt die Regel aufgestellt wurde, vor dem Einleiten der Gase in das Sättigungsbad eine Entteerung vorzunehmen. Durch nachfolgende Wiedererwärmung der Gase wird dann die Durchführung der unmittelbaren Salzerzeugung im Sättigungskasten ermöglicht, und zwar, was wesentlich ist, auch auf einer niedrigeren Temperaturstufe, wie dies bei dem heißen Verfahren der Fall ist.

Diesen Leitsatz hat Koppers zunächst im Gegensatz zu dem größten Teil der Fachwelt, der sich durch die scheinbare Einfachheit des Brunckschen Verfahrens gefangen nehmen ließ, mit Entschiedenheit hochgehalten und auch in den vielen von ihm gebauten Anlagen durchgesetzt. Es ist hier ganz besonders bezeichnend, daß die Gegenseite eine besondere Kennzeichnung für dieses Verfahren schuf, die sich auf seine angeblichen Mängel beziehen sollte, indem ausdrücklich für das Kopperssche Verfahren der Begriff „Halbdirektes Verfahren“ geprägt wurde. Wilhelm Meyn sagt in der Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 1911, 18 an sich ganz richtig, daß das Verfahren Koppers im Entteeren der Gase bei niedrigen Temperaturen und ihrem Zurückführen in einen Wärmezustand bestehe, der die Ausscheidung des Salzes begünstige. Er fügt hinzu, daß nach der Annahme von Koppers die beste Teerscheidung in der Kälte stattfindet, und daß Koppers die Destillation mit Kalk nicht habe vermeiden können. In der zugehörigen Abbildung ist zum besseren Verständnis an Hand der Zeichnung der Patentschrift 181 846 das Kopperssche Verfahren in seinen kennzeichnenden Merk-



gewinnung vorsieht; diese beiden Punkte sind wohl als allgemein bekannte Kennzeichen dieses Verfahrens anzusehen. Derjenige, der nun weiter in die Frage hineinsteigt, muß sich dazu bald überzeugen, daß im Rahmen dieses allgemeinen Leitgedankens noch eine Anzahl von Besonderheiten in dem Kopperschen Verfahren vorhanden sind, wie sie zuerst durch die deutsche Patentschrift 181 846 und die britische Patentschrift 20 870/1904 beschrieben sind. Danach wurde der Gedanke in die Praxis eingeführt, im Rahmen der direkten Verfahren die Gase zunächst bis auf bzw. bis unter den Taupunkt zu kühlen, um einmal den Teer aus-

malen schematisch niedergelegt, wie es schon 1904 geschlossen vorlag.

Sehen wir uns nun an, wie daran anschließend die gesamte Entwicklung vorgegangen ist: Das Bruncksche Verfahren wurde in der Folge vor allem von den Firmen Dr. C. Otto & Co., Seme t Solvay, Simon Carves und anderen aufgegriffen (vgl. diesbezüglich die Zeitschrift „The Gas World“ vom 5./4. 1913, 452). Diese Abänderungsformen des Brunckschen Verfahrens unterscheiden sich grundsätzlich nur durch die Art der Teerscheidung, indem diese bei Otto mit dem bekannten Teerstrahlgebläse, bei Seme t Solvay durch einen nach Art einer Destillierkolonne mit heißem Teer beschickte Vorrichtung und bei Simon Carvet

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Zeitschrift „Stahl und Eisen“ 1910, Nr. 3.

durch einen zyklonartig wirkenden Abscheider vorgenommen wird, während Brunck nach der brit. Patentschrift 15 646/1905 dafür eine mechanisch angetriebene Schleudervorrichtung vorgesehen hatte. Allen diesen Ausführungen war aber ursprünglich der Leitgedanke gemeinsam, die heiße Teerscheidung beizubehalten, um die Abscheidung von Kondensaten und die Wiedererwärmung der Gase zu verhüten.

Es ist nun außerordentlich interessant, an Hand der geschichtlichen Entwicklung festzustellen, wie viel von diesem alten Brunckschen Gedanken dabei erhalten geblieben ist und wie viel davon verloren ging. Naturgemäß läßt sich dieser Entwicklungsgang am besten an Hand der Ausführungen der Firma Dr. C. Otto & Co. verfolgen, und zwar gerade mit Hilfe der von ihr stammenden Veröffentlichungen; es sei dabei darauf hingewiesen, daß im wesentlichen bei den genannten anderen Firmen die gleichen Erfahrungen auch schon gemacht worden sind bzw. unfehlbar noch gemacht werden. In dem bekannten Aufsatz in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ 1909, 1644 hob noch der verstorbene Generaldirektor Dr. Ing. Hilgenstock es als besonderes Kennzeichen des Ottoschen Verfahrens hervor, daß sein Weg in schnurgerader Linie zur direkten Gewinnung des Ammoniaks aus Koksofengasen führe, daß die geringen Mengen Kondenswasser, die bei der Teerabscheidung ausfallen und fast nur fixe Ammoniaksalze enthalten, durch die Reaktionswärme im Sättigungskasten dem Gase als Wasserdampf bequem wieder einverleibt würden. Hierzu sagt Meyn a. a. O. Seite 19 bestätigend, nach längeren Versuchen habe Otto gefunden, daß eine Teerscheidung in der Kälte, wie sie Koppers als einzig richtige angenommen habe, absolut kein unbedingtes Erfordernis sei, sondern daß man sehr wohl bei höheren Temperaturen das Gas genügend entteeren könne; die unvermeidlichen Ammoniak-kondensate würden nach Erwärmung in einem kleinen Abdampfvorwärmer den Sättigern direkt wieder zugesetzt.

#### Reaktionswärme und besondere Wärmezufuhr.

Bezüglich der Erwärmung des Bades durch die Reaktionswärme schreibt weiter Rau in den „Berichten der Abteilung für praktisches Hüttenwesen auf dem Internat. Kongreß in Düsseldorf 1910“ Seite 294<sup>2)</sup>, daß die Gewerkschaft der Zeche Mont Ceniz (vgl. brit. Patent 11 442/1909) gefunden hätte, daß eine Wiedererwärmung der bei gewöhnlicher Temperatur bis herab zu 5° entteerten Gase nicht erforderlich sei. Im Anschluß daran rechnet Rau aus, daß dank der Reaktionswärme die Temperatur des Bades stets höher als nötig sei. In einer umfangreichen Abhandlung in „Glückauf“ 1911, Nr. 39–41 führt Still diese Rechnung noch einmal mit aller Sorgfalt durch und kommt auf Seite 1602 zu dem Ergebnis, daß bei allen Gaseintrittstemperaturen von 77° bis herab zu 10° die als einzige Wärmequelle erscheinende Reaktionswärme nicht nur genüge, um sämtliche Wärmeverluste zu decken, sondern daß sogar in allen Fällen ein beträchtlicher Wärmeüberschuß verfügbar sei. Auf Seite 1607 a. a. O. wird dies dahin ergänzt, daß sowohl für das heiße, als auch für das kalte Verfahren mit Behandlung gesättigten Gases unter gewöhnlichen Bedingungen die Reaktionswärme weitaus genüge, um nicht nur alle Wärmeverluste zu decken, sondern um sogar noch einen ansehnlichen Zusatz von Fremdwasser zu gestatten.

Schon in meiner oben erwähnten Abhandlung „Stahl und Eisen“ 1910, Nr. 3, wies ich darauf hin, daß die Behauptung bezüglich der allein genügenden Reaktionswärme nicht richtig sein könnte, da die Firma Otto in der Folge bald auf eine künstliche Beheizung des Sättigungskastens zurückgreifen mußte, die zuerst mittels Dampfschlangen vorgenommen wurde. Als sich durch das Zerfressen dieser Dampfschlangen in dem heißen Sättigungsbade Mißstände zeigten, wendete die Firma Otto ein anderes System der Erwärmung an, indem sie einen Laugenumlauf bewerkstelligte, bei dem die Lauge außerhalb des Sättigungskastens durch Dampf erwärmt wurde, um danach dem Sättigungsbade wieder zugeführt zu werden<sup>3)</sup>. Meine damalige Be-

hauptung ist nicht nur unwidersprochen geblieben, sondern in dem erwähnten Aufsatz von Meyn, Seite 20, ist ausdrücklich angegeben, daß eine Beheizung des Bades mit indirektem Dampf stattfindet. Ganz entsprechend ist in dem Vortrag von Dipl.-Ing. Pott von der Firma Dr. C. Otto im Pfalz-Saarbrückener Bezirksverein deutscher Ingenieure (vgl. „Stahl und Eisen“ 1912, 412) der Dampfverbrauch zur Gas- bzw. Laugenvorwärmung für das „direkte“ Verfahren Dr. C. Otto mit 0,1 t pro Stunde angegeben, genau so wie für das „halbdirekte“ Verfahren nach Koppers.

Was diesbezüglich das Mont-Cenisverfahren anbetrifft, so hat hier die Praxis bewiesen, daß jedenfalls nicht in allen Fällen die Reaktionswärme genügt, sondern daß eine besondere Wärmezufuhr in irgendeiner Form nicht zu umgehen ist; so nach mir gemachten Mitteilungen gerade bei der Ausführung dieses Verfahrens durch Collin. Auch Still hat seine oben erwähnten theoretischen Betrachtungen nicht durch die Praxis beweisen können, denn nach Dr. Korten, „Glückauf“ 1913, 1104, ist bei der Stillischen Anlage auf Concordia der Ammoniaksättiger mit den „üblichen“ Einrichtungen zur Erwärmung der Lauge versehen. Wenn diese gemäß den dortigen Angaben auch nur zur Inbetriebnahme und bei Störungen der Gleichgewichtsverhältnisse gebraucht werden sollen, so besagt ihr Vorhandensein ja wohl genug; mindestens ist also eine entsprechende Einrichtung nicht zu umgehen. Soweit ich habe feststellen können, ist sie auch in regelmäßiger Benutzung.

#### Die Weiterverarbeitung des fixen Ammoniaks.

Auch die scheinbar elegante Art und Weise<sup>4)</sup>, sich mit den fixen Ammoniakverbindungen abzufinden, wie sie noch Hilgenstock in seinem Aufsatz erwähnt, hat sich in der Folge als nicht durchführbar erwiesen. Ob dabei im Einzelfall die Mißstände mehr davon herrühren, daß sich die fixen Ammoniakverbindungen im Sättigungskasten zersetzen und die freiwerdenden Salzsäuredämpfe sich dem Gase beimengen, oder daher, daß sich das Chlorammonium erst im fertigen Salze durch Einwirkung der darin enthaltenen freien Säure zersetzt und so zerstörend auf die Säcke einwirkt<sup>5)</sup>, mag hier unentschieden bleiben, jedenfalls haben sich Mißstände herausgestellt, die dringend zur Abhilfe aufforderten. Da ist es nun ganz besonders bezeichnend, daß Otto nach einigen Versuchen, die fixen Ammoniakanteile auf Chlorammonium zu verarbeiten, diejenige Vorrichtung aufgriff, deren Verwendung gerade den schärfsten Angriffspunkt der Gegner des Kopperschen Verfahrens gebildet hatte, nämlich die Destillierkolonne für die ausfallenden fixen Ammoniakverbindungen, die hier mit Kalk und Dampf abgetrieben wurden. In dem erwähnten Vortrag von Pott ist in der Zahlentafel auf Seite 412 ein Dampfverbrauch zum Abtreiben des Gaswassers wohl noch nicht angegeben worden, es ist aber schon nebenbei erwähnt worden, daß bei Kohle mit anormalem Chlorgehalt das Kondensat auch in kleinen Destillierapparaten mit Kalk behandelt und der Abtrieb dem Sättiger zugeführt werden könnte, bzw. daß Otto je nach den örtlichen Verhältnissen ein „halbdirektes“ Verfahren mit Abtreibeapparaten und Kalkkolonnen baue.

Hierzu sagt Heck in seinem Vortrag über die Vorzüge des direkten Ammoniakgewinnungsverfahrens in der Zeitschrift „Glückauf“ 1913, 483 und „Stahl und Eisen“ 1913, 820 bezüglich des Ottoschen Verfahrens, daß man bei größeren Anlagen auch diese fixen Verbindungen in einem kleinen Abtreibeapparate mit Kalk zersetzen, das Ammoniak mit Dampf abtreiben und dem Gase wieder zusetzen könne; dieser „kleine“ Destillierapparat hat nun in der Folge regelmäßige Anwendung gefunden<sup>6)</sup>. Es darf wohl der Fachwelt überlassen bleiben, darüber zu urteilen, was schon hier nach von den seinerzeit von Hilgenstock betonten Grundsätzen eines „direkten“ Verfahrens übrig geblieben ist, nachdem sich die Ausnutzung der Reaktionswärme als nicht genügend erwiesen hat und die ursprünglich beabsichtigte Verarbeitung der fixen Ammoniaksalze nicht an-

<sup>2)</sup> Vgl. auch Stahl und Eisen 1910, Nr. 29 und 30.

<sup>3)</sup> Vgl. Österr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen 1911, Nr. 19.

<sup>4)</sup> Vgl. übrigens dazu die brit. Patentschrift 20 870/1904, S. 2.

<sup>5)</sup> Vgl. The Gas World 1913, S. 604 und J. f. Gasbel. 1911, 1030.

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. Glückauf 1913, 848.

gänglich war. Übrigens hat sich nach „Glückauf“ 1911, 1550 die Firma Still bezüglich der Verarbeitung der ausfallenden Ammoniakanteile ganz Koppers angeschlossen, indem sie dort feststellt, daß die praktisch allein brauchbare Lösung dieser Aufgabe das Verfahren biete, das im Kondenswasser enthaltene Ammoniak durch Destillation als Ammoniakgas freizumachen und dem Sättigungsbade wieder zuzuführen.

### Übergang von der heißen zur kalten Teerscheidung.

In allerneuester Zeit hat nun die Entwicklung auf dem vorliegenden Gebiete noch einen Schritt weiter getan, wie dies durch die neueste Ausführungsform des Ottoschen Verfahrens belegt ist. Schon Koppers hatte seinen grundsätzlichen Vorschlag, die Teerscheidung am natürlichen Taupunkt bzw. an einem durch tiefe Kühlung geschaffenen neuen Taupunkt durchzuführen, in der Weise in die Praxis übersetzt, daß er die Teerscheidung unter dem natürlichen Taupunkt in Anwendung nahm, um in jeder Beziehung eine vollständige Freiheit bezüglich der Temperaturen zu besitzen. Die von Otto lange angewendete Teerscheidung mit Kühlung bis auf den Taupunkt bzw. sogar ein wenig darunter<sup>7)</sup>, Wiedererwärmung zwecks unmittelbarer Sulfatgewinnung, Abtreiben der fixen Ammoniakanteile in einer Destillierkolonne mit Kalk und Dampf muß nun wohl noch nicht das Vollkommenste dargestellt haben, denn nach dem Vortrag von Dr. Ing. Buck, Direktor der Firma Dr. C. Otto, veröffentlicht in der Zeitschrift für angewandte Chemie 26, III, 348 (1913), ist „im letzten Jahre das Ottosche Verfahren noch etwas modifiziert worden, indem die heiße Teerscheidung ersetzt wurde durch eine kalte Scheidung, bei der jedoch die großen Wärmemengen, die hauptsächlich im Wasserdampf des Gases stecken, nicht vergeudet werden.“ Was zu diesem interessanten Ersatz der heißen Teerscheidung durch eine kalte Teerscheidung zunächst zu betonen ist, ist die Tatsache, daß dies doch wohl nicht mehr als Abänderung des Ottoschen Verfahrens bezeichnet werden kann, denn von dem Verfahren, wie es seinerzeit Hilgenstock niedergelegt hatte, war als einziges Kennzeichen überhaupt bloß die Teerscheidung am natürlichen Taupunkt mit ihren Nebenwirkungen<sup>8)</sup> geblieben, so daß also mit deren Fortfall aber auch nichts mehr von dem alten Leitgedanken vorhanden ist. Wie die praktische Ausführung bewiesen hat, sind lediglich die auch erst im Laufe der Zeit übernommene Wärmezufuhr zu dem Sättigungsbade und das Abtreiben des Kondensates mit Kalk und Dampf geblieben, und als letzter Abschluß ist die von Koppers immer hochgehaltene kalte Teerscheidung nun auch noch hinzugekommen. Es sei noch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Wärmezufuhr zum Sättigungsbade nach der Teerscheidung nun auch nicht mehr mittels Laugenumlaufes gemacht wird, sondern mittels eines vor dem Sättigungsbade eingeschalteten, mit Dampf beheizten Überhitzers, wie dies bei der praktischen Ausführung von Koppers der Fall ist.

### Beschränkung der schädlichen Abwässer.

Wenn darüber hinaus in dem genannten Vortrag Dr. Ing. Buck betont, daß das dabei angewendete Wärmeaustauschverfahren sich in der Hauptsache dadurch kennzeichne, daß das Gas zur Teerscheidung bis auf 25–30° gekühlt werde, und die hierbei in das Kühlwasser übergehende Gaswärme dem Verfahren nachher wieder zugeführt werde, so entspricht auch diese zusätzliche Weiterbildung den von Koppers bereits in den oben genannten, ersten Veröffentlichungen niedergelegten Grundregeln: Gemäß der neuesten Ausführungsform seines Verfahrens will nämlich Otto das bei der tiefen Kühlung ausfallende Kondensatwasser unter Zuhilfenahme der Wärme der Rohgase teilweise wieder eindampfen, um die Destillierkolonne zu entlasten und das durch den Sättigungskasten dampfförmig hindurchgeführte Wasser als reines Gebrauchswasser niederschlagen zu können. Dies wird in der Weise ausgeführt, daß zwischen den heißen Rohgasen und dem gekühlten Kondensat ein Wärmeaustausch vermittelt wird, während das hierbei erwärmte Kon-

densat mit dem gekühlten und dabei entteerten Gase in unmittelbare Berührung gebracht wird, um zum Teil durch Verdunstung in dieses überzugehen und das flüchtige Ammoniak zurückzuführen.

Für das gleiche Verfahren hat sich noch ein weiterer Bewerber um die Erfinderehre gemeldet, nämlich die Firma Still<sup>9)</sup>; auf Grund einer zwischen Otto und Still getroffenen Vereinbarung führen beide Firmen das Verfahren nebeneinander aus<sup>10)</sup>. Still betont hierbei besonders den Wert der innerhalb des Wärmeaustausches zwischen dem Verdichter und dem Verdunster unbedingt erforderlichen Zwischenkühlung, schon um das beidemale erforderliche Temperaturgefälle zu erzielen. Die Rohgase verlassen nämlich den Verdichter mit einer höheren Temperatur als das Umlaufwasser und müssen natürlich mit einer niedrigeren Temperatur in den Verdunster eintreten. Nach Still<sup>11)</sup> ist diese Zwischenkühlung charakteristisch für das ganze Verfahren, weil sie nicht nur dessen praktische Durchführbarkeit überhaupt erst ermögliche, sondern auch das wichtigste Mittel zur Regelung und richtigen Führung des ganzen Betriebes darstelle. Die Weiterverarbeitung des eingedampften, hauptsächlich die fixen Ammoniakanteile enthaltenden Kondensates soll in einer Destillierkolonne mit Kalk und Dampf erfolgen. Gegebenenfalls sei auch ein unmittelbares Zusetzen zum Bade möglich<sup>12)</sup>.

Nun ist in der deutschen Patentschrift 181 846 und der britischen Patentschrift 20 870/1904 auch dies schon von Koppers vorgeschlagen, wie ja der ganze Geist dieser für die Entwicklung der einschlägigen Technik grundlegenden Veröffentlichungen darauf hingeht, unter Ausnutzung der Wärme der Rohgase das ganze Verfahren durchzuführen. So schreibt Koppers ausdrücklich in der Patentschrift 181 846, Seite 2, Zeile 83ff, vor, das Niederschlagwasser durch die Einwirkung der Wärme der Rohgase wieder zu verdampfen, bis auf einen Rest, der alles gebundene Ammoniak enthält und für sich in einer Destillierkolonne weiter verarbeitet wird; vgl. auch die hierzu gehörige Abbildung. Die Ausführung erfolgt ebenfalls unter Wärmeaustausch zwischen Rohgas und Kondensat mit Hineinverdunstung des letzteren in das entteerte Gas. Gerade die von Still als so notwendig und bezeichnend hervorgehobene Zwischenkühlung ist auch von Koppers bereits vorgesehen worden und wurde in der gleichen Form durchgeführt; sie schafft ja auch die zur guten Teerscheidung erforderliche Tieftemperatur, und zwar mit dem besten Wirkungsgrad, weil die zu vernichtende Wärmemenge dabei unmittelbar an das Kühlwasser abgegeben wird. Wie Koppers in der Patentschrift 181 846, Seite 2, ausdrücklich hervorgehoben hat, daß durch diese Zwischenkühlung allein größere Wärmemengen dem Verfahren entzogen werden, so betont Still a. a. O. Seite 1105, daß der Zwischenkühler die einzige Stelle im ganzen Verfahren sei, wo Wärme bewußt nach außen abgeführt werde. Vgl. hierzu besonders die zugehörige Zeichnung.

Die Gerechtigkeit erfordert es, daß hier einmal versucht wurde, die tatsächliche Entwicklung eines so wichtigen Zweiges der Technik niederzulegen, damit unabhängig von den Fragen, wie weit die einzelnen Vornahmen im Sinne des Patentrechtes als Erfindungen zu bewerten sein mögen, klar festgestellt wird, wer die eigentlichen fruchtbringenden Gedanken in die Entwicklung hineingetragen hat. Ohne den hier genannten Firmen bezüglich ihrer Mitarbeit irgendwie nahe treten zu wollen, muß doch hier wohl hochgehalten werden, daß jedenfalls Koppers mit einer heute besonders zu bewundernden Einsicht schon im Jahre 1904 all diejenigen Forderungen für die direkten Verfahren zur Gewinnung von Sulfat festlegte, die die geschichtliche Entwicklung inzwischen als die einzig richtigen bewiesen hat. Auch die Fachwelt hat ein entschieden Interesse an einer gelegentlichen Nachprüfung derartiger Fragen und an ihrer notwendigen Berichtigung. Sind doch die oben als nicht zu-

<sup>7)</sup> Vgl. Stahl und Eisen 1912, 451.

<sup>8)</sup> Vgl. Glückauf 1912, 1835.

<sup>9)</sup> Vgl. Glückauf 1913, 1102.

<sup>10)</sup> Siehe auch Stahl und Eisen 1913, 1117.

<sup>11)</sup> Vgl. auch Deutsche Industrie, deutsche Kultur, Jahrgang IX, Nr. 9, 18.

<sup>12)</sup> Vgl. gerade diesbezüglich die brit. Patentschrift 20 870/1904.

treffend nachgewiesenen Behauptungen bezüglich der heißen Teerscheidung, der Reaktionswärme, der Verarbeitung des fixen Ammoniaks bereits als scheinbar erwiesene Tatsachen in zusammenfassende Werke übergegangen, wie in *Lunge-Köhler*, *Steinkohlenteer und Ammoniak*, II. Bd., 5. Aufl., wo auch die einzelnen Verfahren fast ständig in falscher geschichtlicher Reihenfolge aufgeführt werden. [A. 180.]

## Die Korrosion des Bleis im Kalkmörtel und das vermeintliche Peroxyd in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat.

Von Hugo Ditz.

(Mitteilung aus dem anorganisch-technologischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule in Prag.)

(Eingeg. 25./8. 1918.)

Vor etwa 9 Jahren hatte N. Tarugi<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entsteht, dem er die Formel  $\text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  zuschrieb, und auf dessen Vorkommen im gelöschten Kalk er eine neue Theorie der Chlorkalkbildung basierte, die von mir<sup>2)</sup> seinerzeit kritisch besprochen wurde. Ohne damals die von ihm beobachteten Reaktionen und ihre Deutung, bestehend in der möglichen Bildung eines Peroxydes im Kalkhydrat, in Zweifel zu ziehen, konnte ich den Nachweis erbringen, daß ein solches im Kalkhydrat etwa vorhandenes Peroxyd bei der Chlorkalkbildung nicht die von Tarugi vermutete Rolle spielen könne, und die von ihm aufgestellte Formel für den Chlorkalk, wie sich schon rechnerisch nachweisen ließ, unrichtig sein müsse. Im Vorjahre gelangte nun W. Vaubel<sup>3)</sup>, anscheinend ohne Kenntnis der Veröffentlichung Tarugis, auch zu der Schlußfolgerung, daß bei der Einwirkung der Luft auf Kalkhydrat ein Peroxyd entstehe, und er versuchte, damit die Korrosion von Blei durch Kalkmörtel und die desinfizierende Wirkung des Kalkhydrates zu erklären. Da die Bildung von Calciumperoxyd durch direkte Einwirkung von Sauerstoff auf Calciumoxyd selbst bei höherer Temperatur und hohem Druck nur bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen beobachtet werden konnte<sup>4)</sup>, seine Entstehung bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur daher einigermaßen auffallend war, ferner die für den Nachweis des angeblich beobachteten Peroxydes von Tarugi und Vaubel durchgeführten Reaktionen gewisse Unstimmigkeiten zeigten, so sah ich mich veranlaßt, diese Beobachtungen einer Nachprüfung zu unterziehen. Dabei konnte ich feststellen<sup>5)</sup>, daß die von den genannten Verfassern mitgeteilten Reaktionen, soweit ich sie bestätigen konnte, nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern auf den Eisengehalt des Kalkhydrates bzw. das darin infolge der Einwirkung der Luft gebildete Nitrit zurückzuführen sind, und daß auch das von Vaubel<sup>6)</sup> behauptete Vorkommen eines Superoxyds im Aragonit sehr unwahrscheinlich und durchaus unbewiesen ist.

Gegen diese meine Feststellungen wandte sich nun Vaubel<sup>7)</sup> in einer kürzlich erschienenen Abhandlung, in der er auf Grund seiner früheren und einiger neuen Versuche nochmals zu der Schlußfolgerung gelangt, „daß in dem gelöschten Kalk und auch im Aragonit Superoxydbildung stattfinden kann, und daß dieses Superoxyd sich mit einer ganzen Reihe von Reaktionen nachweisen und auch quantitativ bestimmen läßt.“ Auch diese neuen Versuche Vaubels wurden von mir nachgeprüft; ich konnte feststellen, daß sämtliche von ihm für den Nachweis des Peroxydes im Kalkhydrat

mit angeblich positivem Erfolg angewendeten Reaktionen für diesen Zweck ungeeignet sind, von ihm in unrichtiger Weise interpretiert und fälschlich einem vorhandenen Peroxyd zugeschrieben worden sind<sup>8)</sup>. Ferner konnte ich den Nachweis erbringen, daß seine sämtlichen in den bisherigen Veröffentlichungen angegebenen Resultate der „quantitativen“ Bestimmung des vermeintlichen Superoxyds im Kalkhydrat schon aus dem Grunde unrichtig sein müssen, da die Anwendung seiner Methode prinzipiell unstatthaft ist.

Während schließlich Vaubel wieder behauptet, daß er Nitrit im Kalk nicht nachweisen konnte, habe ich in einer mit F. Kanhäuser durchgeführten Arbeit, deren Ergebnisse an anderer Stelle<sup>9)</sup> mitgeteilt werden, gezeigt, daß auch schon von anderer Seite wiederholt beobachtet worden ist, daß alkalische Substanzen Stickstoffsäuren ( $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$ ) aus der Luft aufnehmen, und daß die Entstehungsursachen dieser Verbindungen schon seit langer Zeit Gegenstand von Untersuchungen und vielfacher Kontroversen waren. Ferner haben wir die Art der Bildung von Nitrit und Nitrat in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat auch in quantitativer Hinsicht untersucht und ermittelt, welche Mengen von Stickstoffverbindungen bei verschiedenen lang andauernden Lufteinwirkung aufgenommen werden, in welchem Verhältnis die Menge des gebildeten Nitrites zu der des Nitrates und schließlich die der aufgenommenen Stickstoffverbindungen zu der absorbierten Kohlensäure stehen. Da wir in sechs Kalkproben die Mengen der aufgenommenen Stickstoffsäuren, und zwar nach verschiedenen Methoden (auch durch Reduktion zu Ammoniak) bestimmten, so glaube ich die Hoffnung nicht aufgeben zu müssen, daß auch Vaubel sich früher oder später mit dieser Tatsache befreunden und sich schließlich auch von der Unrichtigkeit seiner sämtlichen, die Bildung eines Peroxydes in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat betreffenden Angaben, überzeugen wird. Diese Zuversicht meinerseits kann auch durch die letzte in dieser Z.<sup>10)</sup> veröffentlichte Mitteilung Vaubels, betitelt: „Die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat“, die in folgendem besprochen werden soll, nicht erschüttert werden.

In dieser Abhandlung führt Vaubel nach einigen einleitenden, seine und meine vorausgehenden Veröffentlichungen betreffenden Angaben, die durch meine oben angeführten Bemerkungen erledigt sind, zunächst eine Arbeit von Moritz Traube<sup>10)</sup> über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffsuperoxydmengen an. Dieser hatte, um das bei der Autoxydation des Zinks (in Form von Amalgam) gebildete Wasserstoffsuperoxyd der reduzierenden Wirkung des Metalls zu entziehen, den Prozeß in Gegenwart alkalischer Erden, speziell Kalk, durchgeführt, wodurch das entstehende  $\text{H}_2\text{O}_2$  als unlösliches Calciumperoxyd niedergeschlagen wurde, auf welches Zinkamalgam nur wenig einwirkt. Vaubel sagt nun: „Jedenfalls ist aber durch diesen Versuch erwiesen, daß

<sup>8)</sup> So darf die von ihm durchgeführte Reaktion mit KJ-Stärke (in salzsaurer Lösung) bei Anwesenheit von Ferrieisen (so wie bei Gegenwart von Nitrit) nicht angewendet werden; die Reaktion mit Benzidin in essigsaurer Lösung ist für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung an und für sich unverwendbar und die von Vaubel hierbei beobachtete Blaufärbung ist sehr wahrscheinlich auf den Mangangehalt seines Kalkes zurückzuführen; die dritte, von ihm angewandte Reaktion, mit m-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung (wobei er eine carminrote Färbung beobachtete), kann bei Gegenwart von Ferrieisen und Mangan (im Kalk) nicht verwendet werden, da schon diese Verunreinigungen bei Durchführung der Reaktion Rotfärbungen verursachen. Ferner konnte ich feststellen, daß, entgegen seinen Angaben, die Titansäurereaktion zum Nachweis von Peroxyd im Kalkhydrat (für sämtliche von V. darin angeblich gefundenen Mengen) als charakteristisch und unbedingt zuverlässig anzusehen ist, und daß mit dieser Reaktion auch nach 40- und 100tägiger Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat Superoxyd nicht nachgewiesen werden konnte. Näheres über diese Versuche wird im J. prakt. Chem. [2] 88, 443 (1913) mitgeteilt.

<sup>9)</sup> H. Ditz und F. Kanhäuser, J. prakt. Chem. [2] 88, 443 (1913).

<sup>10)</sup> W. Vaubel, Angew. Chem. 26, 1, 423 (1913).

<sup>11)</sup> Moritz Traube, Ber. 26, 1472 (1893).

<sup>1)</sup> N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 254 [1904]; Angew. Chem. 18, 104 [1905].

<sup>2)</sup> H. Ditz, Angew. Chem. 18, 1690 (1905).

<sup>3)</sup> W. Vaubel, Angew. Chem. 25, 2300 (1912).

<sup>4)</sup> Vgl. F. Bergius, Nernst-Festschrift 1912, 68; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1001; Fr. Fischer u. H. Ploetze, Z. anorg. Chem. 75, 13 (1912).

<sup>5)</sup> H. Ditz, J. prakt. Chem. [2] 87, 208 (1913).

<sup>6)</sup> W. Vaubel, J. prakt. Chem. [2] 86, 366 (1912).

<sup>7)</sup> W. Vaubel, J. prakt. Chem. [2] 88, 61 (1913).