

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 225—240

Aufsatzteil

28. April 1914

## Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1913.

Von H. von KÉLER, Leverkusen.

### Schwefel.

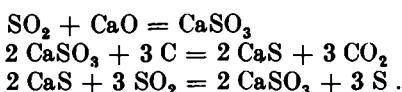
Neuerungen in der Konstruktion von Öfen zur Gewinnung von Schwefel durch Ausschmelzen von Rohschwefel sind nicht bekannt geworden.

Chance & Hunt, Ltd., Oldbury, Worcester<sup>1)</sup> erhalten Schwefel aus schwefelhaltigen, teerigen Substanzen, indem sie diese mit Schwefelsäure von 59,5° Bé. bei 120—130° erhitzen. Zweckmäßig erfahren die Massen, um etwa vorhandene anorganische Verunreinigungen, wie Metalloxyde, zu entfernen, zunächst eine Behandlung mit verdünnten Säuren in der Kälte. Aus dem Erhitzungsprodukt mit konz. Schwefelsäure wird der Schwefel in bekannter Weise herausgeschafft.

W. A. Hall<sup>2)</sup> gewinnt Schwefel durch gegenseitige Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, und zwar wird ein inniges Gemisch der Gase in Gegenwart von Wasser mit stark erhitzen Schwefeldämpfen zusammengebracht.

Aus Schwefelsauerstoffverbindungen enthaltenden Gasen erzeugen F. L. Teed, H. L. Sulman und H. F. K. Picard, London<sup>3)</sup>, Schwefel, indem sie diese mit schwefelfreien, reduzierenden Gasen, z. B. Wassergas, Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd mischen und über auf 750—1000° erhitzen Kontaktsubstanzen einwirken lassen. Als solche kommen vor allem Platin, Magnesia, Calciumsulfat, Eisenoxyd in Betracht.

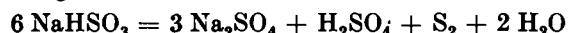
Für die Gewinnung von Schwefel aus schwefligsäurehaltigen Abgasen hat die Tiogén Company<sup>4)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet. Die Gase werden auf Briketts, die aus Kalkstein unter Zusatz von Katalysatoren, wie Manganoxyd, Eisenoxyd hergestellt sind, geleitet. Periodisch werden hierauf die nötigen Mengen von Kohlenstoff oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen zur Einwirkung gebracht. Es verlaufen folgende Reaktionen:



Eine bestimmte Menge Kalk genügt also zur Erhaltung der Reaktion.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen<sup>5)</sup>, gewinnen Schwefel und Sulfate durch Erhitzen von Laugen, die Sulfite, Bisulfite oder auch Thiosulfate enthalten, mit Polythionaten. Zweckmäßig setzt man dem Salzgemisch 3—4% seines Gesamtgewichts an Polythionaten zu. Zur Erzielung einer glatten Umsetzung genügt Erhitzung in offenen Gefäßen.

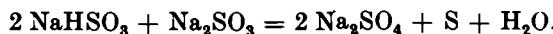
Auch Bisulfatlösungen lassen sich durch Erhitzen unter Druck zerlegen. Es entstehen Sulfate unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Schwefel. Die technische Benutzung dieser Reaktion:



ist schwierig, da leicht Explosionen hierbei auftreten können. Man kann nun, wie die Farbenfabriken,

Leverkusen<sup>6)</sup>, gefunden haben, die Erhitzung unter Druck ohne jede Gefahr vornehmen und einen quantitativen Verlauf der Reaktion erzielen, wenn man die Bisulfite nicht für sich, sondern im Gemisch von 2 Mol Bisulfit und 1 Mol. Sulfit erhitzt.

Der Prozeß verläuft dann nach der Reaktion:



Es ist also in keinem Stadium der Reaktion freie Schwefelsäure vorhanden, und es treten keine Druckerhöhungen ein. Man kann die Mischung der schwefligen Säuren Salze in Lösung und in fester Form verwenden.

Flüssige schweflige Säure wird von H. H. Niedenführ, Charlottenburg<sup>7)</sup>, durch direkte Verflüssigung von gekühlten und getrockneten Schwefligsäuregasen gewonnen. Bisher gewann man flüssige SO<sub>2</sub> gewöhnlich aus schwefliger Säure, die durch Verbrennung von Schwefel erhalten wurde. Rötgase der Schwefelkiesöfen sind zur direkten Verarbeitung zu arm an schwefliger Säure, enthalten sie im Maximum doch nur 7—8 Vol.-%. Man absorbierte sie daher zunächst in Wasser, trieb durch Erwärmen die schweflige Säure in konzentrierterer Form aus und verflüssigte diese. Niedenführ vermeidet diese kostspielige Vorbereitung, indem er die Rötgase zunächst nach der Reinigung kühlte, dann komprimiert und jetzt nochmals kühlte. Durch die Fortschaffung der Kompressionswärme erreicht man eine Abscheidung der gebildeten Schwefelsäure. Die Verflüssigung der schwefligen Säure erfolgt erst in einem auf den Kühler folgenden Abscheider und hier unter verhältnismäßig niederem Drucke.

Die Arbeitsweise ist folgende: Die Gase gehen aus dem Ofen in einen Kühler, passieren einen Trockner und treten dann in den Kompressor, der sie in einen weiteren Kühler zur Entfernung der Kompressionswärme eindrückt. Sie durchströmen dabei diesen zweiten Kühler so schnell, daß sich keine schweflige Säure darin verdichten kann. Nun strömen die Gase nach einem Abscheider. Da in diesem nur ein Druck von 4 Atmosphären herrscht, findet darin eine Expansion und weitere Abkühlung statt; der größte Teil der schwefligen Säure verflüssigt sich, sammelt sich am Boden, und die Kohlensäure und der Stickstoff lagern sich gasförmig in zwei Schichten darüber. Eine Absorption von Kohlensäure durch die flüssige Schwefelsäure tritt, weil sich an der Oberfläche immer etwas schweflige Säure gasförmig als Trennungsmittel zwischen flüssige schweflige Säure und Kohlensäure legt, nicht ein; vielmehr entweicht die Kohlensäure mit dem Stickstoff durch dafür vorgesehene Ventile.

Eine weitere Verbesserung ist im D. R. P. Nr. 254 362 beschrieben<sup>8)</sup>.

### Schwefelsäurefabrikation.

I. Röstefern.

a) Für Schwefel.

Der Schwefelbrenner von E. Rossiter, Port Edwards, Wisconsin<sup>9)</sup>, besteht aus zwei konzentrischen Zylindern. Der innere ist drehbar und nimmt den zu verbrennenden Schwefel auf. Die entstehende schweflige Säure entweicht an dem der Schwefeleinfüllung entgegengesetzt liegenden Ende und streicht dann durch den Zwischenraum beider Zylinder hindurch. Sie wird hier mit Luft gemischt und durch die heiße Oberfläche des inneren Zylinders so weit erhitzt, daß etwa mitgeführter Schwefel verbrennen muß.

<sup>1)</sup> D. R. P. 263 389; Angew. Chem. 26, II, 564 (1913).

<sup>2)</sup> Engl. Pat. 20 760 vom 11.9. 1912; Chem.-Ztg. 1913, Rep. 694.

<sup>3)</sup> Engl. Pat. 14 628 vom 20.6. 1911; Chem.-Ztg. 1913, Rep. 31.

<sup>4)</sup> Franz. Pat. 450 786 vom 20.11. 1912; Chem.-Ztg. 1913, Rep. 323.

<sup>5)</sup> D. R. P. 264 920; Angew. Chem. 26, II, 632 (1913).

<sup>6)</sup> D. R. P. 265 167; Angew. Chem. 26, II, 631 (1913).

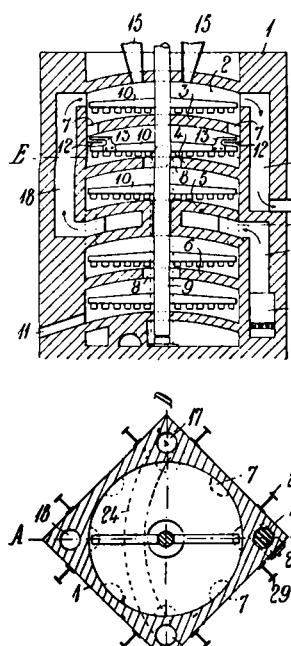
<sup>7)</sup> D. R. P. 254 044; Angew. Chem. 26, II, 25 (1913).

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 26, II, 77 (1913).

<sup>9)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 038 442 vom 10.9. 1912.

Einen praktischen Ofen für Schwefelabrostung hat W. F. E. L. in z<sup>10</sup>), konstruiert. Der geschmolzene Schwefel wird in einem gußeisernen Gefäß durch eingeblasene Luft zum Verbrennen und Sublimieren gebracht. Die Dämpfe steigen in einen Aufsatz und werden hier durch Sekundärluft, die sie selbst vorwärmen, vollständig verbrannt.

Der automatische Schwefelbrenner von W. Fortier und B. Berwick, Grand Falls, Newfoundland<sup>11</sup>), besteht aus einem Ober- und Unterteil. Der Unterteil besitzt Tragplatten, auf die der Schwefel eingebracht und dort entzündet wird. Die Luftregelung erfolgt durch in den Arbeitstüren vorgesehene Schlitze. Die entstehende schweflige Säure streicht in Zickzacklinien um die Tragplatten, gelangt in den Oberteil des Ofens, wird hier durch senkrecht eingegebauten Scheidewände zur Zurücklegung eines größeren Weges gezwungen und zieht schließlich durch einen Rohrstützen zur Verbrauchsstelle. Der für den Dauerbetrieb nötige Schwefel wird durch einen Trichter in den Unterteil des Ofens gebracht, dort durch eine Dampfschlange geschmolzen und fließt durch in der Wand ausgesparte Öffnungen in eine Art Vorkammer und von dort durch ein regulierbares Ventil in den Unterteil des Ofens.



Eine Vorrichtung zur Regelung der Luftzufuhr in die Schwefelöfen hat Dav. Noel-Hunt, St. Teil<sup>12</sup>), patentiert. Der Schwefel wird auf einem Rost entzündet, fällt auf den Boden des Ofens und wird hier zu schwefriger Säure verbrannt. Die nötige Luft wird von außen durch eine Leitung zugeführt. Mit steigender Temperatur dehnt sich ein eingebauter Thermostat aus. Sein Arm drückt dabei gegen einen Bolzen, dreht eine Stange und öffnet dadurch ein Luftventil. Fortschreitend mit der Temperatursteigerung wird also auch die Hauptluftzuleitung geöffnet und der Schwefeldampf verbrennt. Sollte zuviel Luft eintreten, so wird der Thermostat abgekühlt. Er zieht sich zusammen und schließt das Ventil und mit ihm die Luftzuleitung.

#### b) Für Schwefelkies.

Neuerungen an den gewöhnlichen Handkiesöfen sind nicht bekannt geworden. Dagegen haben die mechanischen Röstöfen, deren Verbreitung immer mehr zunimmt, mancherlei Verbesserungen erfahren.

J. D. Merton und H. M. Ridge, London<sup>14</sup>), bauen einen Ofen, dessen Herdfelder von Rührarmen, die an senkrechten Wellen angeordnet sind, bestrichen werden. Zwischen die beiden Zu- und Ableitungsfelder sind verschiedene Mischfelder eingeschaltet. Die von den Endpunkten der Rührarme beschriebenen Kreise überdecken sich bei einigen Mischfeldern nur wenig, bei den anderen

<sup>10</sup>) D. R. P. 262 326; Angew. Chem. 26, II, 267 (1913).

<sup>11</sup>) V. St. Amer. Pat. 1 044 369 vom 2/3. 1913.

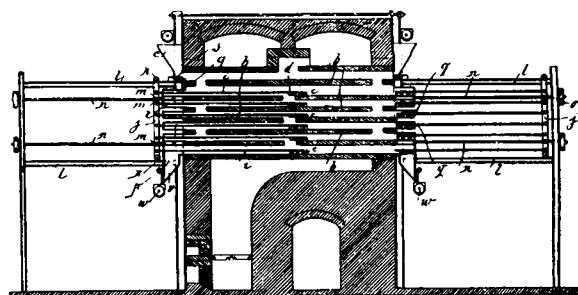
<sup>12</sup>) V. St. Amer. Pat. 1 065 750 vom 3/9. 1912.

<sup>13</sup>) D. R. P. 266 518; Angew. Chem. 26, II, 748 (1913).

<sup>14</sup>) D. R. P. 253 892; Angew. Chem. 26, II, 52 (1913).

soviel als möglich. Die Mischfelder, bei denen die Rührarme einen möglichst großen Teil des benachbarten Feldes überstreichen, sind zu Gruppen vereinigt. Dabei ist die Anordnung getroffen, daß die Größe der Gruppen erst zunimmt und dann wieder abnimmt.

Bei den Röstöfen der Helsingborgs Koppa-rverks Aktiebolaget, Helsingborg<sup>15</sup>) (Fig. 1), entstehen dadurch an den Ecken stärkere Teile des Mauerwerks, daß der Querschnitt desselben außen quadratisch, innen zylindrisch gewählt wird. Die Zu- und Ableitungen der verschiedenen Gase vom Ofen, und Kanäle, die einzelne Ofenteile verbinden, werden in diese stärkeren Teile des Mauerwerks verlegt und dadurch Wärmeverluste möglichst vermieden. Bei dieser Form des Ofens ist auch die Verankerung leichter auszuführen als bei zylindrischen Ofen.



ständig. Der Ofen besteht aus drei übereinander liegenden Röstkammern  $A$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ . Das Erz fällt absatzweise durch einen Trichter  $B$  in die oberste Kammer, wird hier durch geneigte Zähne  $C$ ,  $C_1$  des an der Welle  $E$  befestigten Rührarmes  $D$  so weit nach vorwärts bewegt, daß es in der Nähe der Welle in die nächste Röstkammer fällt. Um das Material vollständig um die Welle herum auszubreiten, hat der erste geneigte Zahn  $C$  eine entsprechende Länge und Neigung. Hierauf wird die Beschickung allmählich durch den geneigten Zahn  $C_1$  vorwärts bewegt, bis ihre Temperatur nahezu der der Umgebung entspricht. Die Rötgase werden durch einen Sammelkanal abgeführt.

Ein neuer Drehofen zur Abröstung von Schwefelerzen baut John G. Jones, Cartage, V. St. A.<sup>19)</sup>. Der auf Rollen ruhende, ca. 20 m lange, röhrenartige Ofen ist drehbar angeordnet. Mit ihm ist ein Schwefelbrenner verbunden. In dem Ofen sind zwei Gruppen radialem Scheidewände angeordnet, die getrennte Kammern mit einer dazwischen liegenden Verbrennungskammer bilden. Von letzterer erstreckt sich bis zum Auslauf des Ofens ein direkter, röhrenförmiger Durchgang, durch den hocherhitzter Schwefeldampf oder ein sonstiges wärmeerzeugendes Material in die Verbrennungskammer geleitet wird. Eine Förderschnecke befördert das durch ein Rohr eintretende Erz. Dieses muß vor dem Eintritt in die Brennkammer bis nahe an den Oxydationspunkt erhitzt sein. Desgleichen müssen die Schwefeldämpfe mit hoher Temperatur die Brennkammer betreten.

Neuerungen in Beschickungsvorrichtungen bringen die Chemische Industrie-Aktiengesellschaft und Dr. L. Singer, Bochum<sup>20)</sup>.

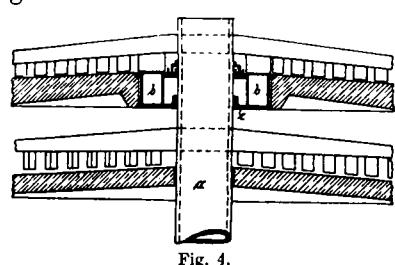


Fig. 4.

In dem oberen Ofengewölbe sind Aufgabegefäße  $b$  (Fig. 4) auswechselbar so angeordnet, daß sie mittels eines Rechens, der an der Ofenwelle befestigt ist, mit Schwefelkies gefüllt werden. In der oberen Ofenetage befindet sich ein konaxial zur Ofenwelle  $a$  verlaufender und

von ihr gedrehter falscher Boden  $c$ . Wenn eine Öffnung des Bodens sich mit dem unteren Ende des Aufgabegefäßes deckt, fällt der Kies in den Ofen. Die Beschickungsmenge wird durch die Größe der auswechselbaren Gefäße geregelt.

Bei der Beschickungsvorrichtung von R. Scherfenberg, Röstoefengesellschaft m. b. H., Berlin Schöneberg<sup>21)</sup>, ist ein hin- und hergehender Schieber mit einer seitlichen Bodenöffnung des Beschickungstrichters zusammen angeordnet. Diese Öffnung ist in ihrer Weite durch einen anderen Schieber derart regulierbar, daß der hin- und hergehende Schieber bei jedem Vorwärtsgang eine bestimmte Menge Erz aus dem Beschickungstrichter nimmt und diese bei seinem Rückgang an der einseitigen Öffnung gegenüberliegenden Trichterwand abstreift.

Das größte Interesse wird fortwährend Verbesserungen an Rührarmen und ihrer Befestigungsart entgegengebracht.

Die Rührvorrichtung von Thomas Edwards, Erindale, Australien<sup>22)</sup>, ist so konstruiert, daß die Welle und die Rührarme einen der Länge nach verlaufenden Luftkanal besitzen. Daneben ist ein mit Wasser beschickter Kühlkanal direkt angeordnet. Durch die Vereinigung von Luft- und Wasserkühlung soll ein besonders guter Effekt erreicht werden.

Dr. Jacob Lüttjens und Dr. Ing. Wilhelm Lüdwig<sup>23)</sup> benutzen gekrümmte, dem Radius der Herdwölbung entsprechende Rührarme (Fig. 5). Bei Verwendung gerader Arme ist an dem äußeren Ende der gekrümmten Herde eine dicke Schicht Schwefelkies vor-

handen als in der Mitte, wo die unteren Enden der Zähne den geringsten Abstand von der gewölbten Herdoberfläche haben. Es tritt hier leicht Schlackenbildung ein. Durch die gekrümmten Rührer wird dieser Übelstand behoben. Ein

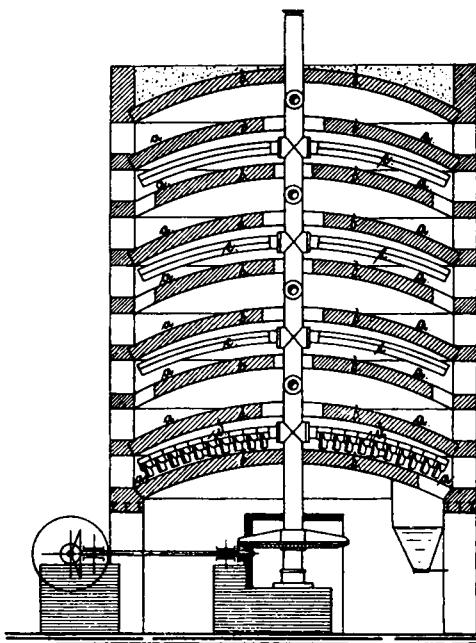


Fig. 5.

weiterer Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß die Bauhöhe der Öfen wesentlich geringer werden kann, weil die gebogenen Arme weniger Platz beanspruchen als die geraden. Dadurch wird auch infolge der größeren rückstrahlenden Wärme von Gewölbe auf Röstgut die Abröstung begünstigt.

Die Rührarme läßt Dr. Jacob Lüttjens, Hannover<sup>24)</sup>, von einem Kühlmittel durchfließen. Die Arme besitzen auswechselbare Zähne und sind an der Verbindungsstelle der Hohlwelle mit einer Schutzhülle versehen. Das Neue an dem Rührwerk besteht darin, daß die Verbindung zwischen Rührarm und Welle durch einen breiten Flansch erfolgt, und zwar ist dieser so breit, daß der Lochkreis für die Befestigungsbolzen einen Durchmesser erhält, der das Lösen und Aufschrauben der Muttern von außen mit einem zugleich als Mutterhalter dienenden Steckschlüssel ermöglicht.

Eine sichere, gasdichte und leicht lösbare Befestigung der Rührarme weist die Rührvorrichtung der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M.<sup>25)</sup> auf. Die Rührarme (Fig. 6) sind an der Rührwelle durch eine Zugstange  $i$  befestigt. Letztere trägt an dem hinteren Ende ein Querstück  $k$ . Dieses wird durch einen Schlitz der inneren Wellenwand hindurchgesteckt. Dreht sich die Zugstange um 90°, so legt sich das Querstück gegen die Innenwand der Welle. Ein am vorderen Ende der Zugstange angebrachter Anschlag  $n$  legt sich beim Anziehen der Zugstange fest gegen das vordere Ende des Rührarmes und preßt diesen gegen seine Sitzflächen  $c$ . Die Befestigung des Armes erfolgt durch eine in den Rührarm versenkten Schraubenmutter  $o$ . Beim Anziehen preßt sich diese gegen den im Innern des Armkörpers befindlichen Vorsprung  $p$ .

Die Erzröstgesellschaft m. b. H. und Mau-

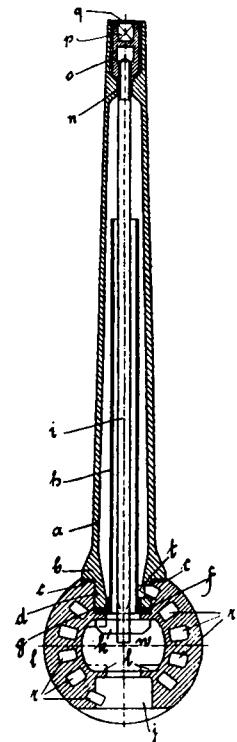


Fig. 6.

<sup>19)</sup> D. R. P. 263 393; Angew. Chem. **26**, II, 564 (1913).

<sup>20)</sup> D. R. P. 262 610; Angew. Chem. **26**, II, 548 (1913).

<sup>21)</sup> D. R. P. 258 766; Angew. Chem. **26**, II, 299 (1913).

<sup>22)</sup> D. R. P. 255 747; Angew. Chem. **26**, II, 127 (1913).

<sup>23)</sup> D. R. P. 262 128; Angew. Chem. **26**, II, 548 (1913).

<sup>24)</sup> D. R. P. 260 165; Angew. Chem. **26**, II, 362 (1913).

<sup>25)</sup> D. R. P. 263 939; Angew. Chem. **26**, II, 605 (1913).

rice van Marcke de Lummen, Köln<sup>26</sup>), benutzt eine Rührvorrichtung, bei der die Zähne einzeln, unabhängig voneinander und vom Rührarm ausgewechselt werden können. Die Rührarme *a* (Fig. 7) steigen an ihren

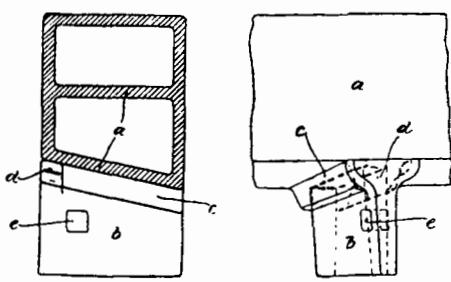


Fig. 7.

Unterflächen in der Drehrichtung schräg an. Sie besitzen für jeden Zahn *b* einzeln eine schräg ansteigende Führung *c*, so daß der Zahn, der unmittelbar in diese Führung lose eingesteckt ist, durch den Gegendruck der Charge gegen die schräg ansteigende Unterfläche des Rührarmes *a* gedrückt und hierdurch festgehalten wird. Vorn ist am Zahn ein Anschlag angebracht, der ein Durchrutschen und Kippen des Zahnes unmöglich macht.

Die Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahrb erg, List & Co., Magdeburg-Westerr hüsen<sup>27</sup>), befestigt die Rührarme in der Weise, daß die am Ende mit Hacken versehenen Arme eine Nase *f* erhalten, gegen die sich ein lose auf den Arm gesteckter

Reiter legt (Fig. 8). Dadurch wird ein Ausheben des Armes nach jeder Richtung vermieden.

Um das Zusammenbauen der Charge und damit zusammenhängend ein Brechen der gußeisernen Rührarme zu verhindern, und um ferner das Auswechseln der Arme zu erleichtern, gibt diesen Jules Parent, Paris<sup>28</sup>), eine eigenartig konstruierte Lagerung.

Zur Verhinderung des Staubbens bei mechanischen Röstöfen verwenden die Erzrostgesellschaft m. b. H. und Maurice van Marcke de Lummen, Köln<sup>29</sup>), einen Staubschutzschirm.

An der rotierenden Welle *c* (Fig. 9) ist unterhalb jeder Abrutschöffnung *a* eine in derselben Richtung schräg abfallende Platte *b* angeordnet. Diese reicht bis dicht auf die darüber liegende Etage und rotiert mit dem oberen Rand

in dem Hohlraum des Ringes *e*. Die herabrieselnde Beschickung ist dadurch gegen den aufwärts ziehenden Gasstrom geschützt.

Zur Reinigung der Röstgase hat Dr. Jak. Lütjens, Hannover<sup>30</sup>), eine eigenartige Flugstaubkammer konstruiert. Die Röst-

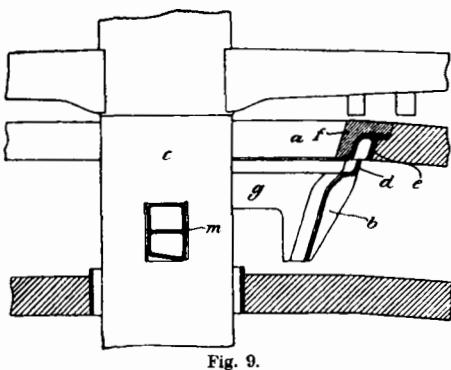


Fig. 9.

gase treten seitlich in einen zylindrischen, oben und unten konisch verengten Raum. Über dem Gaseintritt ist quer durch den Raum eine durchlochte Platte montiert, durch deren Löcher senkrecht herunterhängend Siebholme gesteckt sind. Die Gase streichen durch die Siebwandungen der Röhren in das Innere derselben, steigen dann in den oberen konisch verengten Teil des Raumes und ziehen nach einem zweiten, gleich konstruierten Apparat. In den Siebholmen setzt sich der Staub ab und fällt teilweise in den unteren konischen Teil des Apparates; durch eine von außen be-

tigte Rüttelvorrichtung können die Siebholme in Bewegung gesetzt und so fest anhaftender Staub von ihnen abgeschüttelt werden.

## II. Kammer systeme.

Eugen Höfling, Berlin-Halensee<sup>31</sup>), empfiehlt oblonge Schwefelsäurekammern. Die beiden Schmalseiten der Kammer (Fig. 10) sind kugelförmig abgerundet, so daß eine Art Eiform entsteht. Die Röstgase treten in die vordere Schmalseite mit der Richtung auf die Bodensäure direkt durch die Röhre *la* ein. Nachdem sie die Kammer in der Längsrichtung über die Bodensäure streichend durchzogen haben, kommen sie an der entgegengesetzten, halbkreisförmigen Seite an, werden dann an die

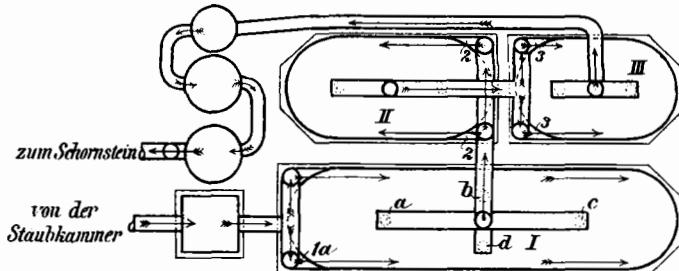


Fig. 10.

andere Längsseite der Kammer geleitet und schließlich von mehreren Stellen der Decke abgezogen. Durch diese Art der Gasführung soll in der Kammer eine lebhafte Spiralführung erzeugt und außerdem die Bodensäure durch die Oberflächenwirkung der warmen Röstgase denitriert werden.

Traugott Kalinowski, Oberursel bei Frankfurt a. M.<sup>32</sup>), gibt den Kammern Querschnittseinschnürungen in der Kammerlängsachse, die beiderseits unter Vermeidung toter Ecken allmählich wieder in den vollen Querschnitt überleiten. In der Verengung sind durchbrochene Einbauten, die durch Düsen mit Wasser, dünner Schwefelsäure oder Nitrose berieselt werden, angebracht. Durch diese Konstruktion soll eine sehr innige Gas-mischung und damit zusammenhängend große Produktionssteigerung ermöglicht sein.

Eine Schonung der Kammerwände will Hugo Ising, Berlin<sup>33</sup>), dadurch erzielen, daß er im Innern der Kammern an den Wänden in verschiedener Höhe Leisten übereinander anbringt. Diese sind so geformt, daß die Säure von ihnen abfließen und auf den Boden tropfen muß, und zwar wählt man die Breite der Leisten so, daß die Säure von der höheren abtropfen kann, ohne die tiefere zu treffen. Es kann also die Säure nur an den Teilen der Bleiwand, die zwischen den einzelnen Leisten liegen, herabrieseln.

Zum Aufhängen der Bleiwände benutzt Traugott Kalinowski, Oberursel<sup>34</sup>), besondere Traglaschen 3 (Fig. 11). Diese werden von Bleilaschen 2, die an die Bleiwände angelötet sind, fest umfaßt und mittels Hakenschrauben 8 an tragenden Rund-eisen oder Röhren 4 verschiebbar und drehbar festgeklemmt. Die Rund-eisen oder Röhren 4 selbst sind in Schlitten der Balken und Schienen verschiebbar gelagert.

Ein Kammersystem mit 2 Grottertürmen benutzt H. Petersen, Berlin-Steglitz<sup>35</sup>). Von den Tür-

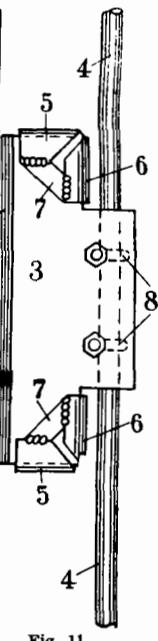


Fig. 11.

<sup>26</sup>) D. R. P. 267 374; Angew. Chem. **26**, II, 733 (1913).

<sup>27</sup>) D. R. P. 257 537; Angew. Chem. **26**, II, 218 (1913).

<sup>28</sup>) D. R. P. 264 709; Angew. Chem. **26**, II, 686 (1913).

<sup>29</sup>) D. R. P. 262 002; Angew. Chem. **26**, II, 548 (1913).

<sup>30</sup>) D. R. P. 255 535; Angew. Chem. **26**, II, 106 (1913).

<sup>31</sup>) D. R. P.-Anm. H. 57 551, Kl. 12c, vom 16.4. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 235 (1913).

<sup>32</sup>) D. R. P. 265 640; Angew. Chem. **26**, II, 413 (1913).

<sup>33</sup>) D. R. P. 267 513.

<sup>34</sup>) D. R. P. 260 991; Angew. Chem. **26**, II, 185 (1913).

<sup>35</sup>) D. R. P. 258 554; Angew. Chem. **26**, II, 268 (1913).

men steht einer unmittelbar vor der 1. Kammer und wird nur mit Kammersäure berieselten. Der zweite, eigentliche Glover verarbeitet im wesentlichen nur die von den Gay-Lussacs kommende Nitrose, er konzentriert also keine Kammersäure. Durch Trennung der Kamersäure zwecks Denitrierung von der vom Gay-Lussac kommenden Nitrose wird eine weitgehende Denitrierung der Kamersäure erreicht. Außerdem werden die Ofengase besser gekühlt.

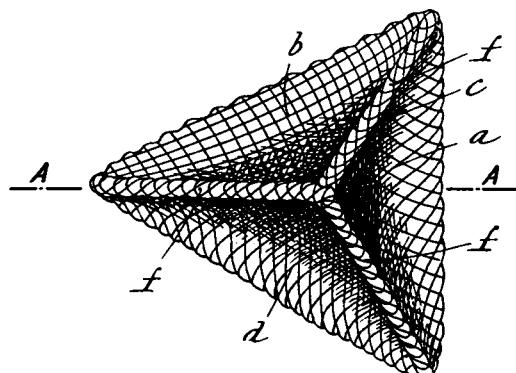


Fig. 12.

Zur Füllung der Glover- resp. Gay-Lussactürme und Reaktionstürme überhaupt sind neue Füllkörper empfohlen worden.

Dr. E. Berl und Dr. A. G. Ines, Brüssel<sup>36</sup>), benutzen aus Drahtgeflecht hergestellte Tetraeder, deren Flächen *b*, *c*, *d* durch Einbuchtungen gegen den Mittelpunkt eine eigenartige Form erhalten, so daß sich die Körper beim Einschütten in den Turm nur an ihren Kanten und einzelnen Punkten berühren können (Fig. 12). Ein Vorteil für die Absorption ist, daß an jeder durchbrochenen Kante des Tetraeders Flüssigkeit zurückgehalten wird. Das durchströmende Gas wird zum Teil gezwungen, durch das Siebnetz des Tetraeders hindurchzugehen, und kommt dabei in innige Berührung mit der am Netz haftenden Flüssigkeit; ein anderer Teil kommt an den Seitenflächen des Tetraeders emporsteigend zur Wirksamkeit.

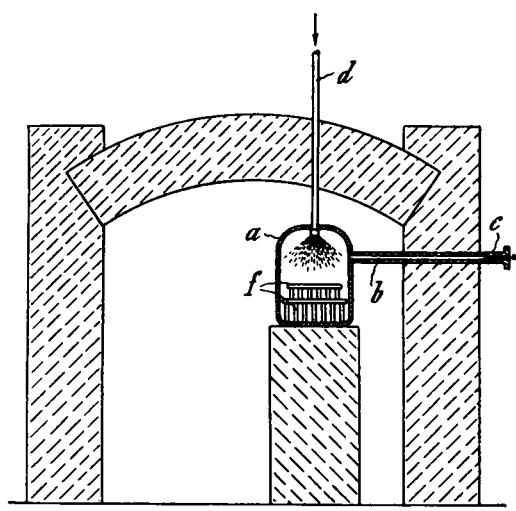


Fig. 13.

Dr. Hermann Vollberg, Magdeburg-Salbke a. E.<sup>37</sup>), verwendet Schamottezylinder, die in bekannter Weise in zueinander versetzten Schichten im Reaktionsturm aufgebaut sind. Die Zylinder sind mit Koks oder Holzkohle gefüllt, und zwar in der Weise, daß zum Durchgang der Gase sowohl zwischen der Füllung selbst, als zwischen ihr und der Zylinderwand ein genügender Raum freibleibt.

A. Taraud und P. Truchot, Paris<sup>38</sup>), leiten zur Wiedergewinnung der nitrosoen Gase und der mitge-

rissenen Schwefelsäure aus den Endgasen der Bleikammern die Gase durch ein System von 3 oder mehr Berieselungstürmen. Im 1. Turm wird durch Berieselung mit Wasser eine dünne Säure von 5—10° Bé., die an Stelle von Wasser in die Kammer verstäubt wird, gewonnen. Der 2. und 3. Turm werden zwecks Zurückhaltung der Stickoxyde mit Sodalösung berieselten. Die ablaufende Nitrat-Nitritlauge wird nach genügender Anreicherung als Stickoxydquelle dem Kammerbetrieb wieder nutzbar gemacht.

Die Wärme der Kiesöfen zur Erzeugung von Arbeitsdampf für den Betrieb will Dr. Richard Cellarius, Mühlgraben bei Rigga<sup>39</sup>), benutzen. Ein geschlossenes zylindrisches Gefäß *a* (Fig. 13) wird in den Gaskanal der Öfen vor oder hinter der Staubkammer so eingemauert, daß die heißen Gase es vollständig umspülen. Durch eine Pumpe wird durch das Rohr *d* in regelmäßigen Perioden, und zwar bei jedem Hubwechsel der Maschine, Wasser zerstäubt. Das eingespritzte Wasser wird in dem ungefähr 500° heißen Gefäß sofort in Dampf von hoher Spannung verwandelt. Durch den Stutzen *b* wird derselbe zur Maschine weitergeführt. Zweckmäßig bedeckt man den Boden des Gefäßes *a* mit feuerfesten Steinen und verhindert so das direkte Auftropfen des Wassers auf den Boden.

Zu erwähnen wären hier noch die Vorschläge von U. Wedge, Ardmore, Pennsylvania<sup>40</sup>), zur Anreicherung der Röstgase sulfidischer Erze an schwefliger Säure. Wedge leitet schwefligsäurehaltige Gase zwecks Anreicherung der schwefligen Säure nach Verlassen der Staubkammer von unten in einen mit Wasser berieselten Turm. Die schweflige Säure wird beim Aufsteigen durch das Wasser gelöst, aber in den unteren, heißen Teilen des Turmes wieder ausgetrieben und kann dann in geeigneter Höhe des Turmes in konzentrierter Form wieder abgeleitet werden.

In einen Turm (Fig. 14), dessen unterer Teil mit Steinmaterial 9 gefüllt ist, und dessen obere Hälfte flache Wasserbehälter 7 enthält, wird das anzureichernde Röstgas durch das Rohr 5 eingeleitet. Die Wasserbehälter werden mit 20° warmem Wasser durch das Rohr 6 gefüllt und durch das Abflußrohr 8 entleert. Das ruhende Wasser nimmt die schweflige Säure der aufsteigenden Gase auf; sobald das Wasser über die Steinschicht 9 fließt, wird durch die heftige Bewegung und gleichzeitige Erwärmung die schweflige Säure wieder ausgetrieben und kann als konz. Röstgas durch den Stutzen 4 abgesaugt werden.

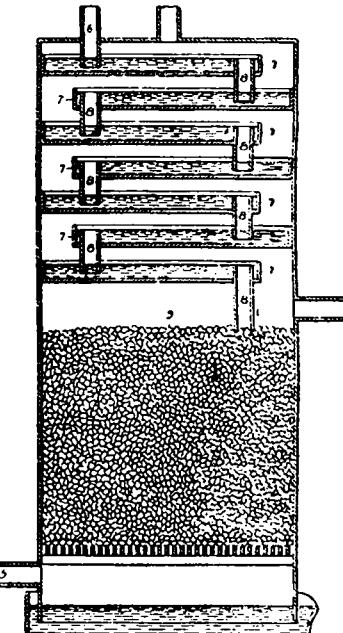


Fig. 14.

**III. Turmsysteme.**  
Das Turmsystem von Rudolf Heinz, technisches Bureau für die chemische Industrie G. m. b. H., Hannover<sup>41</sup>), besteht aus mehreren, hintereinander geschalteten Türmen und wird nur mit nitroser Säure berieselten (Fig. 15). Die Reaktionstürme sind mit einem Füllmaterial derartig ausgesetzt, daß die übereinanderliegenden Hohlräume abwechselnd

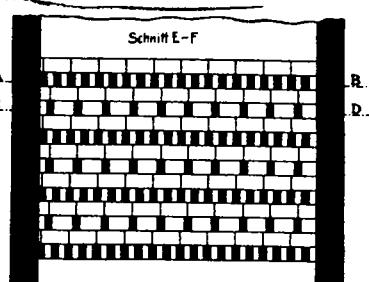


Fig. 15.

<sup>36</sup>) D. R. P. 263 200; Angew. Chem. **26**, II, 508 (1913).

<sup>37</sup>) D. R. P. 265 724; Angew. Chem. **26**, II, 684 (1913).

<sup>38</sup>) V. St. Amer. Pat. 1 068 021 vom 22.7. 1913.

<sup>39</sup>) D. R. P. 263 941; Angew. Chem. **26**, II, 605 (1913).

<sup>40</sup>) V. St. Amer. Pat. 1 046 915 vom 20.12. 1912.

<sup>41</sup>) D. R. P. 264 640; Angew. Chem. **26**, II, 631 (1913).

eng und weit sind. Die Gasbewegung wird also abwechselnd beschleunigt und verlangsamt. Da gegen Ende des Systems eine Erschöpfung der Gase an schwefliger Säure eintritt, so ist dort auch eine Verminderung der Gasgeschwindigkeit nötig, so daß man die letzten Türme nur wenig aussetzt oder leer läßt.

Gervais Duron, Wiesbaden<sup>42)</sup>, arbeitet mit Türmen, die ohne jedes Gerüst ganz stabil gebaut sind. Sie sind schornsteinartig konstruiert, der Querschnitt zwecks Vermeidung toter Räume über die ganze Höhe gleich groß gehalten. Die Fugen der Türme sind nicht horizontal, sondern nach der Mittelachse zu steigend angeordnet. Die Türme werden dadurch sehr dicht. Die Schwefligsäuregase werden durch Leitungen bis auf den Boden der Türme geführt. Sie strömen am unteren Ende der Leitungen durch eine Anzahl Öffnungen aus und werden so gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt. Am oberen Ende des Turmes werden die Gase durch strahlenförmig angeordnete Leitungen, die sich in gemeinsamen Abzugsleitungen vereinigen, fortgeführt.

Dr. A. Burkhardt, Berlin<sup>43)</sup>, gewinnt Schwefelsäure durch Einwirkung von Röstgasen auf nitrose Säure in turmartigen Apparaten. Die heißen Röstgase nehmen erst die erforderliche Menge Wasser auf, bevor sie mit der äquivalenten Menge Nitrose in einem besonderen Raum zwangsläufig im Gleichstrom zusammengebracht werden. In dem Apparate befinden sich zwei Reihen parallel geschalteter, möglichst dicht übereinander aufgestellter Schalen. Durch Rohre werden die Zwischenräume alle gleichzeitig mit verdünnten Säuren angefüllt. Die Röstgase treten unten in den Raum ein, verteilen sich zwischen den Schalen, kühlen sich hier ab und nehmen aus der verdünnten Säure Wasser auf. In einem Sammelkanal befindet sich daher eine Mischung von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf. Diese wird mit fließender Nitrose behandelt. Die erzeugte Schwefelsäure verläßt den Apparat in konz. Form. Die aus dem Sammelraum abgehenden nitrosen Gase werden nach dem Gay-Lussac geführt.

Später ersetzt Burkhardt<sup>44)</sup> die Schalen durch kanalförmige, mit Füllkörpern ausgesetzte Reaktionsräume

Durch besondere Tauchwände und mit Hilfe dünner Flüssigkeitsschichten sind diese in Gaszuführungs- und -ableitungskammern geteilt.

Die Röstgase strömen aus dem Gaskanal *a* (Fig. 16) in die linke Kammerhälfte *b*, durchstreichen das Füllmaterial und treffen im Gegenstrom mit verdünnter Schwefelsäure zusammen. Nun geht das Gasgemisch durch Schwefelsäure unter der Tauchglocke *f* hinweg nach der rechten Kammerhälfte *c* und von hier nach der Zuführungskammer *d*, wo es mit der erforderlichen Nitrose zwecks Oxydierung zusammengebracht wird. Zur Umwandlung der letzten Spuren von schwefliger Säure in Schwefelsäure wird das

Reaktionsgemisch schließlich von hier durch die nitrosehaltige Säure unter der Tauchwand *f* hinweg nach einer Kondensationsanlage geführt. Die gebildete Schwefelsäure fließt bei *g* ab, die mit den Abgasen fortgehenden Stickoxyde ziehen nach Absorptionsapparaten irgendeiner Art.

Zu erwähnen wäre hier noch ein Vorschlag von Dr. Gustav Lüttgen, Berlin<sup>45)</sup>, Schwefelsäure aus schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf herzustellen. Schwefelkies oder ein anderes sulfidisches Erz wird in

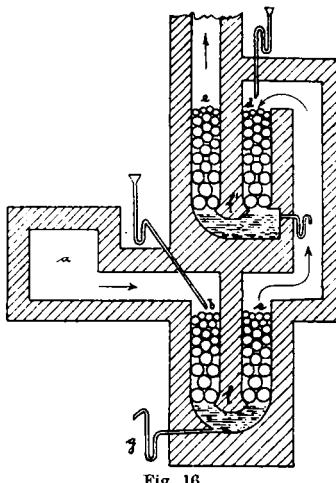


Fig. 16

Etagenöfen abgeröstet und gleichzeitig so viel Wasserdampf zugeführt, als zur Umwandlung der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure in Schwefelsäure notwendig ist. Die Verdichtung der aus den Öfen entweichenden Gase geschieht in Turmapparaten.

#### IV. Konzentration und Reinigung.

Dr. Adolf Zanner, Laeken-Brüssel<sup>47)</sup>, konzentriert durch Vor- und Endkonzentration. Die Vorkonzentration geschieht in zwei Reihen terrassenförmig übereinander angeordneter Quarzkästen. Diese sind in dem hinteren Feuerraum des Ofens frei aufgestellt. Die Wasserdämpfe der Konzentration gehen mit den Feuergasen in den Schornstein. Die Hauptkonzentration geschieht in einer Muffel aus säurefestem Material. Diese ist im vorderen Teil des Ofens eingemauert und enthält im Innern ebenfalls mehrere offene Quarzkästen. Aus den Quarzkästen der Vorkonzentration fließt die Schwefelsäure in die Quarzkästen der Muffel und verläßt aus dem letzten den Apparat in konz. Form. Die Feuergase umspülen zunächst die Muffel und dann die Pfannen der Vorkonzentration.

Eine Abänderung des bekannten Kesslerschen Konzentrationsapparates bringt der Apparat von P. Vialleix und F. Perrin, Volvic, Frankreich<sup>48)</sup>. Der Rekuperator ist mit Umgehung der üblichen Porzellanteile konstruiert. Er ist aus mehreren, übereinander liegenden, ausgehöhlten Platten gebildet, derartig, daß jede Platte eine Schale vorstellt. Der Gaseintritt erfolgt in jede Platte nur durch eine einzige Öffnung. Die Säure fließt von Platte zu Platte durch die Gaseintrittsöffnung. Versteifungsrippen der Platten berühren die Säureoberfläche in der darunter liegenden Schale und liefern so die nötige Kontaktfläche.

J. Mackenzie, Middlesborough-Tees<sup>49)</sup>, benutzt zur Konzentration eigentlich konstruierte Schalen. Diese Schalen, die zu Kaskadenapparaten vereinigt werden, besitzen einen röhrenförmigen, hohlen Ansatz. In diesem steckt ein drehbarer Einsatz. Um ein Überspritzen zu vermeiden, ist der Schalenrand einwärts gebogen. Die Schalen werden aus Glas, Porzellan, Blei, Quarz usw. hergestellt.

Arsen- und eisenfreie Schwefelsäure fabriziert nach dem Kammerverfahren die Gräflich von Landsberg-Velen & Gemensche chemische Fabrik, Berg- und Hüttenwerke, G. m. b. H., Düsseldorf<sup>50)</sup>.

Die Röstgase des Kiesofens *m* (Fig. 17) werden durch einen Ventilator *c* zunächst durch einen Trockenfilter *n* gesaugt. Das Filter besteht aus einem körnigen Filtermaterial. Dieses gleitet auf einer schrägen Fläche herunter. Die Gase ziehen von unten und von der Seite durch das Filtermaterial und passieren hierauf zwei Glover *d* und *e*, mehrere Waschtürme *f<sub>1</sub>*, *f<sub>2</sub>*, *f<sub>3</sub>*, *f<sub>4</sub>*, die mit möglichst arsenfreier Schwefelsäure berieselten werden, und treten dann in die Kammern *g*, *g<sub>1</sub>*; *k* ist der Gay-Lussac, der durch das Rohr *h* mit dem Kammersystem verbunden ist.

Abfallschwefelsäure reinigt Ernst Nathon, Gesenke, Westfalen<sup>51)</sup>, ohne die Säure einzudampfen. Man mischt die Abfallsäure mit der entsprechenden Menge kohlensaurem Kalk und Sand, filtriert, röhrt den Niederschlag mit wenig Wasser zu einem Brei und erhitzt diesen im Autoklaven auf 600—800°. Das sich bildende Schwefelsäureanhidrid wird in Wasser aufgefangen und liefert so eine reine Säure. Im Autoklaven bleibt kieselsaurer Kalk zurück, der beliebig verwertet werden kann.

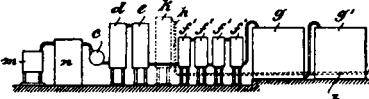


Fig. 17

<sup>42)</sup> D. R. P. 267 138; Angew. Chem. **26**, II, 748 (1913).

<sup>43)</sup> D. R. P. 259 576; Angew. Chem. **26**, II, 209 (1913).

<sup>44)</sup> D. R. P. 264 921; Angew. Chem. **26**, II, 632 (1913).

<sup>45)</sup> D. R. P. Ann. L. 34 366, Kl. 12*i*, vom 9./5. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 307 (1913).

<sup>47)</sup> D. R. P. 260 655; Angew. Chem. **26**, II, 209 (1913).

<sup>48)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 066 557 vom 8./7. 1913.

<sup>49)</sup> Engl. Pat. 2389/1913, vom 30./1. 1913.

<sup>50)</sup> D. R. P. 256 237; Angew. Chem. **26**, II, 185 (1913).

<sup>51)</sup> D. R. P. 262 466; Angew. Chem. **26**, II, 477 (1913).

## V. Kiesabbrandverwertung.

Die Bayerische A.-G. für chemische und landwirtschaftliche Fabrikate, Heufeld in Oberbayern<sup>52)</sup>, verarbeitet die Schwefelkiesabbrände in Schachtofen durch chlorierende oder sulfatisierende Röstung. Aus einer luftdicht schließenden Vorratskammer werden die Abbrände durch einen Stutzen in den Ofen gebracht. Dieser ist unten durch zwei kegelstumpfförmige Trichter abgeschlossen. Eine zentrale, kühlbare Welle trägt Rührarme und eine Schnecke zur Abfuhr des Röstgutes. In den unteren Teil des Ofens wird Verbrennungsluft unter Überdruck von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre zugeführt; sie dringt durch den Spalt zwischen dem oberen Rand des unteren Trichters und dem unteren Rand des oberen Trichters in das Gut ein. Die Abgase ziehen oben ab, und zwar werden sie hier unter ständiger oder stoßweiser Drosselung abgelassen. Die gerösteten Abbrände fallen in einen, in einer luftdicht abgeschlossenen Kammer stehenden Wagen.

Brück, Kretschel & Co., Osnabrück<sup>53)</sup>, brikkettieren Kiesabbrände und benutzen als Bindemittel den bei der Trockengasreinigung abfallenden Staub, den sogenannten Gasfilterstaub. Die mit 5—10% dieses Staubes hergestellten Briketts werden mit gespanntem Wasserdampf behandelt und erhalten dadurch eine große Festigkeit.

Aus den Eisenvitriollaugen, die bei der Entkupferung der Abbrände abfallen, gewinnt C. A. Weeks, Philadelphia<sup>54)</sup>, Schwefelsäure und Eisenoxyd. Die Eisensulfatlauge wird in einem schwach geneigten, bis zur Zersetzungstemperatur des Eisensulfats erhitzen Rotationsofen zerstäubt und die Zersetzungspprodukte in einem Absorptionszylinder mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure absorbiert. Der Calcinierrückstand des Ofens wird in einer Kühlkammer mit Luft gekühlt, wobei gleichzeitig nicht völlig oxydiertes Eisen in Oxyd verwandelt wird.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Eisenrot und Schwefelsäure aus solchen Laugen ist Jos. McFetridge und American Sheet & Tin Plate Co., Pittsburgh<sup>55)</sup>, patentiert worden. Die Eisenlauge kommt aus Vorratsgefäßen zunächst auf ein Filter und wird dann in einem Eindampfapparat mit Oberflächenheizung auf 30—35° Bé. konzentriert. Diese konz. Lauge wird bis zum Ausfallen eines wasserfreien Sulfats erhitzt. Die darüber stehende gesättigte Mutterlauge kommt durch eine Pumpe in einen gekühlten Rührbottich, wo weitere Mengen wasserfreien und wasserhaltigen Ferrosulfats ausfallen. Die Eisensulfate werden schließlich in einem Muffelofen mit Kohle gemischt (1%) auf Rotglut erhitzt. Schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid gehen nach der Schwefelsäurefabrik. Das Eisenrot wird zur Entfernung von Ferrosulfat mit Wasser angerührt und in einer Filterpresse gepreßt.

P. Klasen und H. Mellquist<sup>56)</sup> gewinnen aus den Röstgasen Selen, indem sie dieselben durch ein dichtes Asbestfilter führen. Das Selen scheidet sich daran ab und kann durch Erhitzen oder durch Auslösen entfernt werden.

## VI. Kontaktverfahren.

Als Katalysator und Ersatz für Platin verwendet Dr. F. Farup, Drontheim, Norwegen<sup>57)</sup>, eine titan- und eisenhaltige Kontaktsubstanz, die durch Erhitzen von gemahlenem Ilmenit mit konz. Schwefelsäure gewonnen ist, und zwar wird gemahlener Ilmenit mit 1—2 Teilen konz. Schwefelsäure vermischt und auf 700—900° erhitzt.

Für die Ausführung der Katalyse hat W. M. Grosvenor, New York<sup>58)</sup>, einen neuen Apparat konstruiert. In diesem wird die Wärmeregulierung automatisch besorgt, so daß eine Zersetzung des entstandenen

Schwefelsäureanhydrids fast vollständig vermieden wird. Der Apparat hat die Form eines flachen Zylinders, dessen Inneres durch metallische Zwischenwände in einen spiralförmigen, den ganzen Raum ausfüllenden Kanal verwandelt ist. Im Mittelpunkt kehrt die Drehungsrichtung des Kanals um, so daß neben jeder Windung die vom Gassaustritt kommt, eine nach dem Ausgang gerichtete liegt. Die Kontaktmasse wird in den Kanal gefüllt, auf die Reaktionstemperatur erhitzt und nun Schwefligsäuregase eingeleitet. Die Temperaturverhältnisse stellen sich dann ungefähr in der Weise ein, daß in der Nähe des Mittelpunktes die Zone der höchsten Wirkung liegt.

Die überschüssige Wärme will Grosvenor<sup>59)</sup> in der Art zum Vorwärmen der Röstgase ausnutzen, daß er das Kontaktmaterial dem eintretenden Gasstrom entgegen verschiebbar macht oder bei ruhender Kontaktmasse den Gasein- und -austritt bewegt. Er benutzt als Kontakt Raum im ersten Falle einen drehbaren, in 8 gleiche Felder geteilten Zylinder, so daß die mit Kontaktmaterial gefüllten Einzelkammern an dem feststehenden Gasein- und -austritt vorbei bewegt werden können. Im zweiten Falle ist ein feststehender Zylinder in ähnlicher Weise angeordnet, dagegen der Gasein- und -austritt in einem rotierenden Deckel beweglich.

Einen neuen Kontakt-Ofen bauen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen<sup>60)</sup>.

Die Röstgase treten bei E (Fig. 18) in den Ofen ein. Hier kann zunächst durch das Ventil V ein beliebig großer Teil um die Röhren des Röhrenapparates  $R_1$  geleitet und durch die heißen Reaktionsgase des Kontakttraumes  $II$ , die innerhalb dieser Röhren zirkulieren, vorgewärmt werden. Die Gase vereinigen sich dann mit dem Rest der durch V nicht abgeleiteten, und treten in den Reaktionsraum  $R_2$ . Hier werden sie wie im Raum  $R_1$  durch die innerhalb der Röhren strömenden, jetzt aus dem Kontakttraum I kommenden Reaktionsgase vorgewärmt. Schließlich strömen die Gase in den Vorraum  $VR$ , mischen sich hier endgültig und durchziehen dann den Kontaktöfen von oben nach unten.

Zur Reinigung der Gase von Staub schlägt Dr. Hermann Püning, Münster<sup>61)</sup>, die Verwendung sprühender Elektroden vor, und zwar benutzt er als solche Flüssigkeitsstrahlen, die ebenso elektrisch wirken, wie ein metallischer Spitzenkamm.

Unbrauchbar gewordene Platinkontakte regenerieren M. Kelsey, Depue und New Jersey Zinc Co., New York<sup>62)</sup>, dadurch, daß sie eine Mischung von Salpetersäure- und Salzsäuredampf bei 425—550° auf das Kontaktmaterial einwirken lassen.

Durch Einleiten von Schwefelsäureanhydridäpfen in ein Gemisch von 30 Teilen 60% Oleum und 70 Teilen Salpetersäure von 96% gewinnen W. Schultz und die General Chemical Company, New York<sup>63)</sup>,

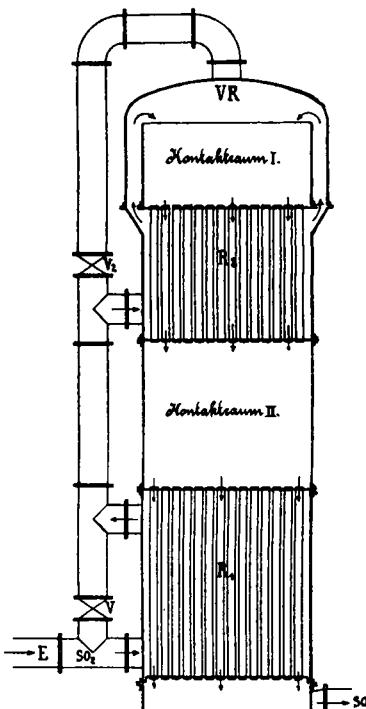
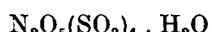


Fig. 18.

<sup>52)</sup> D. R. P. 254 480.<sup>53)</sup> D. R. P.-Anm. B. 67 362, Kl. 18a, vom 9./5. 1912; Angew. Chem. 26, II, 396 (1913).<sup>54)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 048 247 vom 24./12. 1912.<sup>55)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 045 723 vom 26./11. 1912.<sup>56)</sup> Schwed. Pat. 35 177 vom 8./7. 1911.<sup>57)</sup> D. R. P. 263 392; Angew. Chem. 26, II, 564 (1913).<sup>58)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 086 609 vom 27./8. 1912.<sup>59)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 036 610 vom 27./8. 1913.<sup>60)</sup> D. R. P. 263 287; Angew. Chem. 26, II, 562 (1913).<sup>61)</sup> D. R. P. 262 882; Angew. Chem. 26, II, 518 (1913).<sup>62)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 047 236 vom 17./12. 1912.<sup>63)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 047 576 vom 17./12. 1913.

eine feste Verbindung. Der krystallinische, hygroskopische Körper entspricht annähernd der Formel



und zersetzt sich bei  $170^\circ$  unter teilweiser Abspaltung von  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Er soll als Ersatz für Nitriersäuren Verwendung finden.

Es ist vorgeschlagen worden, den Schwebelsäurekontaktprozeß mit dem gewöhnlichen Bleikammer- oder Turmprozeß zu vereinigen. William Wilke<sup>64)</sup> sieht darin folgende Vorteile:

1. Die Leistungsfähigkeit des Kammerprozesses wird um 30% erhöht.
2. Die Oxydation der schwefeligen Säure im Eisenoxydkontakt beträgt ca. 30%.
3. Die resultierende Glovesäure ist wasserhell.
4. Das Eisenoxyd scheidet 95% des Arsens aus.
5. Die ganze Produktion des Kammerprozesses kann mit Leichtigkeit von dem Gloverturm auf  $60^\circ$  konzentriert werden.

Der Vollständigkeit wegen sei schließlich ein Vorschlag von Ernst Natho, Gesecke, Westfalen<sup>65)</sup>, erwähnt, nach dem man anorganische Säuren aus den Salzen durch Erhitzen mit Kieselsäure gewinnen soll, und zwar wird das betreffende Salz in äquivalentem Verhältnis mit Kieselsäure gemischt, etwas Wasser zugegeben und nun im Autoklaven erhitzt. Man kann z. B. auf diese Weise aus Gips Schwefelsäure gewinnen. Der Prozeß verläuft schon bei Temperaturen, bei denen die entbundene Schwefelsäure noch nicht zersetzt wird.

#### Salzsäure und Sulfat.

Feuerfestes Material zur Herstellung von Kratzern und Rührern für mechanische Sulfatöfen benutzen die Höchster Farbwerke<sup>66)</sup>. So wird z. B. ein feuerfester, meißelförmig behauener Stein durch einen Keil in einem Metallgehäuse befestigt und dieses in beliebiger Weise mit dem Arm eines Rührwerks verbunden. Die Schaber sollen jede Krustenbildung auf dem Herd unmöglich machen, lange halten und leicht auszuwechseln sein.

Die Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahrb erg, List & Co., Salbke<sup>67)</sup>, fabriziert nach dem D. R. P. 186 398 technisch dadurch trockenes Salzsäuregas, daß sie ein Gemisch von Chlornatrium und Schwefelsäure in heißes Bisulfat laufen läßt. Die verwandte Schwefelsäure darf dabei nicht schwächer als 90%ig sein.

Nach einem späteren Patente<sup>68)</sup> verlegt sie zweckmäßig die Reaktion auf die obere Schicht des geschmolzenen Bisulfats. Sie läßt also auf die Oberfläche desselben ein Gemisch von Chlorid und Schwefelsäure fließen. Die Zersetzung findet lebhaft statt. Das erhaltene Bisulfat stellt ein sprödes, kaum hygroskopisches und leicht zu mahlendes Salz dar.

Um den stets eintretenden starken Verschleiß des gußeisernen Zersetzungsgefäßes zu vermeiden, kleidet Salbke<sup>69)</sup> jetzt bestimmte Teile der Retorte, und zwar die der Grenzzone zwischen Bisulfat und Gasraum, und die obersten, der Salzsäureabführung am nächsten gelegenen, mit Schamotte aus. Dadurch wird auch die Verwendung einer schwächeren Schwefelsäure möglich.

Eine neue Apparatur zur Salzsäurekondensation beschreibt H. Friedrich, Biebrich a. Rhei<sup>70)</sup>.

Die Kondensation besteht aus mehreren Gefäßen. Die Gase treten in der Mitte ein und gehen seitlich fort. Innerhalb der Gefäße sind exzentrisch gestellte, an der einen Längsseite geschlitzte Ringe angeordnet. Da die Slitze um  $180^\circ$  gegeneinander versetzt sind, werden die Gase gezwungen, innerhalb eines jeden Gefäßes einen möglichst

langen Weg zurückzulegen. Der ganze Apparat ist vertikal angeordnet; die Absorptionsflüssigkeit durchläuft ihn im Gegenstrom. Die Gasübergangsrohre von einem zum andern Gefäß besitzen mit Füllmaterial ausgesetzte Erweiterungen. Der Deckel der einzelnen Gefäße ist so konstruiert, daß seine gesamte Oberfläche ständig mit fließendem Wasser bedeckt ist. Dadurch findet eine Kühlung der an der Decke streichenden Gase statt.

#### Ätzalkalien und Chlor.

P. Bassett<sup>71)</sup> gewinnt Ätznatron durch Umsetzung von Natriumsilicat und Kalk. Ein Gemisch von beiden wird längere Zeit sich selbst überlassen. Es nimmt dann das ausgefallene, gelatinöse Calciumsilicat eine feste Form an, und das Natron kann leicht durch Auslaugen davon getrennt werden.

Dr. Willibald Hentschel, Buchholz-Friedwald<sup>72)</sup>, entwässert Alkalilaugen, indem er sie in dünner Schicht durch erhitzte, eiserne Gefäße mit horizontaler Grundfläche hindurchleitet, und zwar werden die Gefäße, in denen eine Entwässerung bis zu einem Gehalt von ca. 99% NaOH geschieht, nur schwach, jedenfalls nicht bis zur Rotglut erhitzt. Die Entfernung der letzten Wasserreste erfolgt dann in auf Rotglut erhitzten Gefäßen. Diese werden durch hochkonzentrierte, nur ca. 1% Wasser enthaltendes Natron nicht angegriffen.

A. - G. Wesser, Bremen<sup>73)</sup>, konzentriert Natronlauge in Nickelstahlkesseln. Um den Angriff des Natrons auf den Nickelstahl möglichst zu vermeiden, wird ein leicht zu ersetzender Teil aus Schmiedeeisen so angeordnet, daß die Natronlauge zunächst mit diesem in innige Berührung kommt. Die Bestandteile der Natronlauge, die Eisen leicht angreifen, gehen mit dem Schmiedeeisen Verbindungen ein, so daß die Lauge, nun mehr oder weniger davon befreit, den Nickelstahl nicht mehr angreift. Der aus Nickelstahl hergestellte Kessel ist in eine Verdampfungsabteilung und in eine Natronlaugeabteilung geteilt. In die letztere führt ein geschlitztes, schmiedeeisernes Rohr. Die Lauge muß, bevor sie in den Nickelstahlkessel kommt, dieses Rohr passieren.

Wichtige Neuerungen in der Chlorgewinnung sind nicht bekannt geworden.

#### Salpetersäure.

##### A. Aus Salpeter.

Chilesalpeter wird von Halogenen befreit, indem man ihn nach Dr. C. Übel, Heidelberg<sup>74)</sup>, mit einer dem Halogengehalt mindestens entsprechenden Menge Schwefelsäure, Bisulfat oder Polysulfat erhitzt. Man benutzt hierzu geschlossene, mittels Dampf oder direkter Feuerung beheizte eiserne Mischgefäß. Die Temperatur wird auf  $100$ — $150^\circ$  gehalten. Zwecks Nutzbarmachung der entweichenden Salzsäure, des Jods, Chlors, Broms, wird das Gefäß mit einer Kondensationsvorrichtung verbunden.

Zur Zersetzung des Salpeters sind einige neue Vorschläge gemacht worden.

Die A.-G. der chemischen Produktionsfabrik, Pommersdorf-Stettin, und Dr. G. Schuler, Pommersdorf<sup>75)</sup>, benutzen hierzu eine Retorte mit zylindrischem Unterteil. In ihr wird die Masse durch rotierende Schraubenflächen vom kalten nach dem heißen Ende hin bewegt. Der ganze Retortenraum wird in so viele Abteilungen zerlegt, als Schraubenflächen da sind. Man kann die Gase dann aus jedem Abteil gesondert abführen und kondensieren. An der tiefsten Stelle besitzt die Retorte ihren Überlauf für das Bisulfat.

Dr. C. Übel, Heidelberg<sup>76)</sup>, benutzt zur Zersetzung ein System von 3 Kesseln. Zwei davon sind parallel geschaltet, während der dritte mit den anderen in Ver-

<sup>64)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1912, 840—848.

<sup>65)</sup> D. R. P. 265 835; Angew. Chem. 26, II, 675 (1913).

<sup>66)</sup> D. R. P.-Anm. F. 35 970, Kl. 12i, vom 14./2. 1913; Angew. Chem. 26, II, 629 (1913).

<sup>67)</sup> Angew. Chem. 21, 796 (1908).

<sup>68)</sup> D. R. P. 261 411; Angew. Chem. 26, II, 462 (1913).

<sup>69)</sup> D. R. P. 265 045; Angew. Chem. 26, II, 628 (1913).

<sup>70)</sup> Chem.-Ztg. 1913, 815.

<sup>71)</sup> Franz. Pat. 434 810.

<sup>72)</sup> D. R. P.-Anm. H. 58 865, Kl. 12i, vom 29./8. 1912; Angew. Chem. 26, II, 106 (1913).

<sup>73)</sup> D. R. P. 261 103; Angew. Chem. 26, II, 265 (1913).

<sup>74)</sup> D. R. P. 261 874; Angew. Chem. 26, II, 335 (1913).

<sup>75)</sup> D. R. P. 261 634; Angew. Chem. 26, II, 477 (1913).

<sup>76)</sup> D. R. P.-Anm. N. 5137, Kl. 12i, vom 11./3. 1913; Angew. Chem. 26, II, 748 (1913).

bindung steht. Alle drei Kessel werden in bekannter Weise geheizt. In den ersten Kessel wird die Hälfte der zu verarbeitenden Salpetermenge und die ganze Schwefelsäure, die zur Zersetzung des Gesamtsalpeters nötig ist, mittels einer mechanischen Aufgabevorrichtung eingetragen und die Temperatur auf  $140^{\circ}$  gehalten. Es verläuft die Reaktion:



und destilliert, da das Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure zurückgehalten wird, nur konz. Salpetersäure ab. Hierauf wird die zweite Hälfte des Salpeters hinzugefügt und die Temperatur auf 170° gesteigert:



Die jetzt erhaltene Salpetersäure ist ebenfalls noch konzentriert, jedoch schwächer als die zuerst überdestillierte. Nach Beendigung dieser Phase wird der Retortenrückstand, bestehend aus Bisulfat, Wasser und Salpetersäureresten in den dritten Kessel übergeführt, hier auf 250° erhitzt und eine verdünnte Salpetersäure gewonnen. In dem zweiten Kessel findet derselbe Vorgang wie im ersten statt, nur um eine Phase verschoben.

Die Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahlerberg, List & Co., Magdeburg-Westerhüsen<sup>77</sup>), fügt heißflüssigem, in einer Retorte befindlichem Bisulfat langsam ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure zu, fängt die abdestillierende Salpetersäure auf und lässt das durch Neubildung entstandene Bisulfat vom Boden der Retorte in heißflüssigem Zustand mit Hilfe eines Überlaufes kontinuierlich ab. Das entstehende Bisulfat sinkt durch seine Schwere nach der heißesten Stelle, dem Boden der Retorte.

Verdünnte Salpetersäure konzentriert C. Ross i<sup>78</sup>), indem er sie durch von außen erwärmte, mit porösen Stoffen gefüllte Kolonnen fließen lässt. Erwärmte Luft strömt der Säure entgegen.

E. Collett<sup>79)</sup> konzentriert Salpetersäure mit Hilfe von konz. Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel. Er arbeitet nicht in einer Kolonne, da in dieser

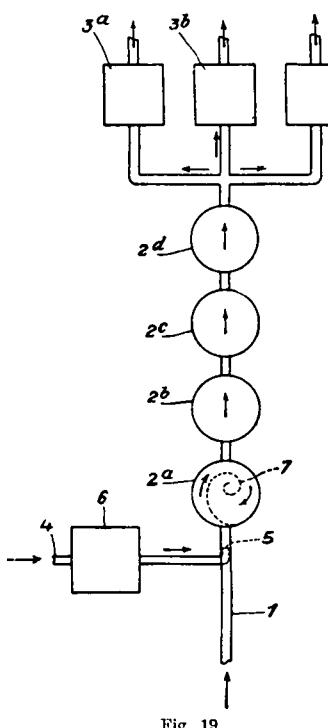


Fig. 19

einen besonderen Exhau-  
stor 4 bei 5 Luft düsenartig eingeblasen. Dadurch sollen die feinen Säureteilchen mit großer Geschwindigkeit an die Wände des Turms geschleudert werden, zerplatzen und sich

größtenteils darin kondensieren. Die Anlage arbeitet ohne Berieselung.

Bisulfat in unmittelbar calcinierbarer Form gewinnt die A.-G. Nobel, Wien<sup>81</sup>).

Man lässt Bisulfat unter Einröhren vergasbarer Stoffe erstarren. Die Masse wird dadurch poröser und leichter calcinierbar. Solche Stoffe sind vor allem cellulosehaltige Körper, wie Sägemehl und Torf.

Die Chemische Produktionsfabrik Phönix, A.-G., Budapest<sup>82</sup>), erzeugt Glaubersalz aus Bisulfat. Das geschmolzene Bisulfat wird mit der berechneten Menge Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten solcher Erdalkalien oder Schwermetalle, die schwer lösliche Sulfate bilden, in geschmolzenem Zustande vermischt. Die entstehenden Sulfate werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt.

B. Aus Luft.

Für die Luftstickstoffoxydation sind mehrere neue O f e n t y p e n bekannt geworden.

Der Ofen von Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiß<sup>82</sup>), sucht den schädlichen Einfluß der Gaswellen für die Neuzündung der Flamme zu beseitigen. Die Gase strömen mit einer Geschwindigkeit von mehr als 100 m pro Sekunde zwischen der zentralen Elektrode 12 (Fig. 20) und der ihr sehr nahe liegenden Kante 13 hindurch und verschieben die Hochspannungsflamme im Augenblick ihres Entstehens gegen das freie Ende der zentralen Elektrode hin. Die Flamme rotiert dabei gleichzeitig unter dem Einfluß des starken magnetischen Feldes. Wenn die Flamme eine Bogenform anzunehmen beginnt, wird die

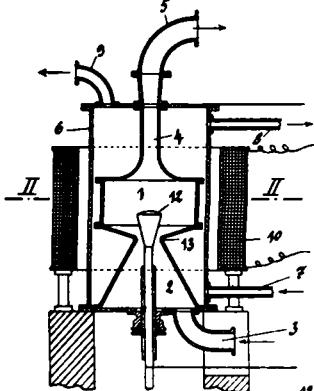


Fig. 20.

zunehmen beginnt, wird die Bogenebene durch die entstehende Komponente der elektromotorischen Kraft senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien zu stellen gesucht, und das äußere Flammenende wird gezwungen, sehr schnell an der unteren Verschlußplatte des Öfens gegen die Peripherie desselben zu gehen. Die elektrische Flamme geht infolge der gleichzeitigen Wirkung dieser beiden Faktoren nach jedem Stromwechsel in sehr kurzer Zeit auf größere Längen über, was eine größere Ofenbelastung gestattet. Der Durchgangsquerschnitt kann durch passende Wahl des Durchmessers der zentralen Elektrode in der Höhe der Zündungskante so klein gemacht werden, daß die Gase an dieser Stelle die notwendige große Geschwindigkeit erhalten.

Um einen Zerfall der in der Hochspannungskugel erzeugten Stickoxyde zu verhindern, wird nach dem D. R. P. 206 948 der Elektrochemischen Werke Berlin durch eine besonders eigenartige Bewegung der Luft sowohl dem Lichtbogen eine möglichst große Ausbreitung gegeben, als auch die einmal von ihm erfaßte Luft stark abgekühlt. Hierzu benutzen die Elektrochemischen Werke Berlin<sup>84)</sup> einen eigenartig konstruierten Ofen (Fig. 21). Zwischen einem Ring und einem nicht in der Ebene des Ringes liegenden Stab wird ein kegelförmiger Flammenbogen erzeugt und durch die einströmende Luft zur Wanderrung gebracht. Die Luft tritt in den kegelförmigen, aus feuerfestem Material hergestellten Ofen *a* durch tangential gerückte Rohre *g* ein. Der Flammenbogen wird von der Elektrode *e* durch eine Hilfselektrode zu der ringförmigen Elektrode *b* gezogen. Auf dieser bildet er infolge der rotierenden Bewegung der Luft einen im Kreis herumwandernden Kegel. Die Reaktionsgase gelangen durch einen schmalen Spalt in den Raum *m*. Die Flammen schlagen

<sup>81)</sup> Österr. Pat.-Anm. 582/1913 vom 22./I. 1913; Angew. Chem., II, 519 (1913).

<sup>82)</sup> Österr. Pat.-Anm. 700/1912 vom 26./1. 1912.

<sup>83)</sup> D. R. P. 265 834; *Angew. Chem.* **26**, II, 676 (1913).

<sup>84)</sup> D. R. P. 259 815; Angew. Chem. **26**, II, 346 (1913).

noch einige Zentimeter hinein, so daß durch Kühlrohren eine Abschreckung erfolgen kann. Schließlich werden die Gase durch das Rohr *h* abgesaugt.

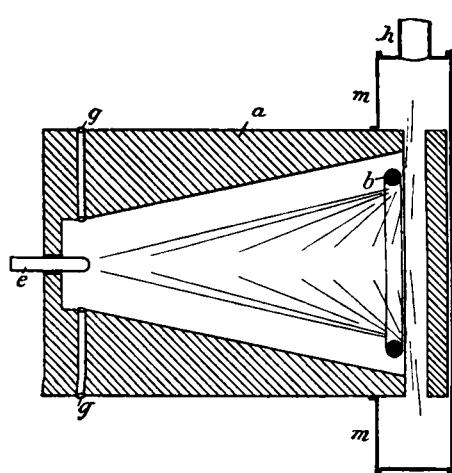


Fig. 21.

Ein weiterer Ofen ist derselben Firma durch Patent geschützt<sup>85).</sup>

Der Ofen, der im Verhältnis zum Durchmesser eine geringe Höhe hat, ist so gebaut, daß die Gase sich nach einer Spirale bewegen können. In der Mittelebene des Ofens sind die Elektroden eingesetzt. Die Gase werden tangential zur zylindrischen Ofenwand durch die Rohrstützen eingeblasen und treten durch die Öffnungen in der Mittellinie

haft erwiesen, diese Verengung so klein zu machen, daß ihr Querschnitt wesentlich kleiner ist, als der des Flammenbogens im weiteren Teil des Ofens.

W a s s e r , L o n d o n<sup>86)</sup>, unterstützt die Wirkung des Flammenbogens durch Verwendung eines Glühkörpers. Dieser besteht aus einem durchbrochenen Diaphragma von feuerfestem Material. Die Gase prallen an den Glühkörper an und werden ebenso wie der Flammenbogen seitlich auseinandergesprengt. Es brennt daher der Bogen in der Reaktionskammer des Ofens in den Öffnungen und Durchbrechungen desselben in getrennten Strahlen oder Flammen.

Zwischen den in Bügeln 3 und 4 gehaltenen (Fig. 23), durch Isolatoren 5 und 6 gestützten Elektroden 1 und 2 wird ein Lichtbogen erzeugt. Die Elektroden reichen in eine Bodenkammer 7 hinein bis nahe an den Glühkörper 8. Die Reaktionsgase treten in wirbelartiger Bewegung unten in die Bodenkammer ein, lenken den Bogen nach aufwärts und blasen ihn durch die Öffnungen des Glühkörpers. Jenseits desselben sammeln sich die Gase in der Reaktionskammer 10 und werden hier gekühlt. Zu diesem Zwecke besitzt die Kammer einen mit einer Salzlösung gespeisten Kühlmantel.

Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Köln<sup>87)</sup>, hat bei ihrem Ofen die Anordnung getroffen, daß der mittlere, am meisten abbrennbar Elektrode auf mehreren Seiten benutzbar ist. Nach Abnutzung einer Fläche wird durch Umwechslung eine andere Seite der Flamme zugekehrt. Die mittlere, auswechselbare Elektrode *a* (Fig. 24) wird gegen die obere Elektrode *b* und die untere *c* derart angeordnet, daß sie nach Abnutzung der Fläche *m* um die Achse *i*—*k* um 90° gedreht werden kann. Es ist dann die Fläche *n* der Flamme zuge-

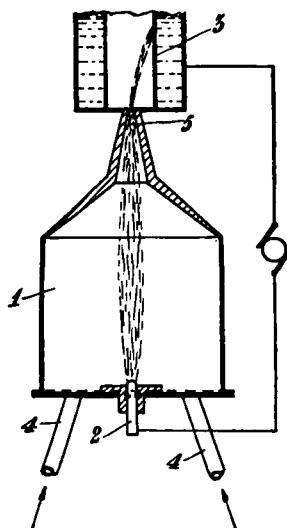


Fig. 22.

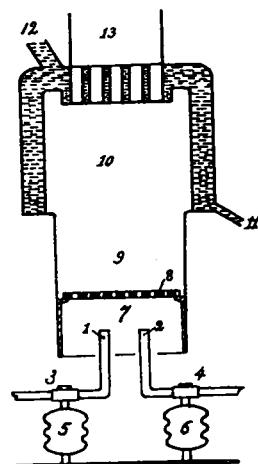


Fig. 23.

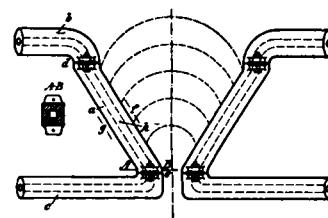


Fig. 24.

des Ofens aus. Sie bewegen sich also gleichförmig in spiraler Bahn zum Austritt, wobei sie die entzündeten Lichtbögen verlängern und zu einer Scheibe ausbreiten.

Bei dem Ofen von Dr. Ing. F a b i a n R i c h e r t von Koch, Stockholm<sup>88)</sup>, brennt zwischen den Elektroden 2 und 3 in dem Raum 1 eine elektrische Entladung (Fig. 22). Die Elektrode 3 ist als Kühler ausgebildet und von Wasser umgeben. Das zu behandelnde Gas tritt durch das Rohr 4 in den Raum 1 und strömt durch dessen enge Öffnung 5 in den Kühlraum 3. Dabei ist die Öffnung 5 so gehalten, daß die Gase mit einer Geschwindigkeit von mehreren hundert Metern in der Sekunde in den Kühlraum strömen, wo sie durch Luft, Wasser usw. gekühlt werden.

Damit die Wände um die Verengung nicht schmelzen<sup>87)</sup>, wird der Flammenbogen durch eine enge Öffnung in den Kühlraum geleitet. Es hat sich nun als besonders vorteil-

kehrt. Ist diese Fläche abgenutzt, so wird die Elektrode wieder um 90° gedreht, so daß jetzt die Fläche *o* der Flamme zugewendet ist usw. Man erreicht also auf diese Weise gegenüber nicht auswechselbaren Elektroden eine vierfache Dauer derselben. Natürlich kann man den Querschnitt der Elektrode auch kreisrund wählen. Man erzielt dann durch das Drehen eine gleichmäßige Abnutzung auf dem ganzen Umfang.

F r. H e n r. A n t. W i e l g o l a s k i, K r i s t i a n i a<sup>90)</sup>, hält den Lichtbogen durch die Gase, die an ihm entlang strömen, ausgezogen. Das Gas wird in der Weise in den Ofen geblasen, daß ein Wirbel entsteht, welcher den Lichtbogen mit sich herumführt. Als Elektrode dient einerseits die mit der Erde in Verbindung gesetzte Gefäßwand, andererseits eine von ihr isoliert angebrachte Elektrode. Innerhalb dieser Elektroden befindet sich ein Hohlraum oder ein isolierender Körper. Die Gase werden durch in

<sup>85)</sup> D. R. P. 266 117; Angew. Chem. 26, II, 691 (1913).

<sup>86)</sup> D. R. P. 261 102; Angew. Chem. 26, II, 412 (1913).

<sup>87)</sup> D. R. P. 265 166; Angew. Chem. 26, II, 630 (1913).

<sup>88)</sup> D. R. P. 262 830; Angew. Chem. 26, II, 517 (1913).

<sup>89)</sup> D. R. P. 258 385; Angew. Chem. 26, II, 266 (1913).

<sup>90)</sup> D. R. P. 258 052; Angew. Chem. 26, II, 266 (1913).

verhindert sie durch ihre Anwesenheit die Bildung von neuer Salzsäure und drängt infolgedessen die Substitution zurück. Diese Wirkung übt sie aber nur bis zur Erreichung einer bestimmten Konzentration aus, über diese Grenze hinaus beginnt sie auf die Doppelbindung selbst einzutreten, indem sie sich daran anlagert.

Dies ergibt sich aus folgenden Versuchen. Wir haben der Wijsschen Lösung 4% konz. Salzsäure zugesetzt und mit dieser Lösung, sowie mit einer normalen die Jodzahl des Mandelöls unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt. Mit der normalen Lösung erhielten wir nach halbstündiger Einwirkungsdauer (bei Anwendung von 50% Überschüß an Halogen) für die Jodzahl 99,1, nach Zusatz von Salzsäure 90,2. Ferner haben wir zu der Waller-Hüblschen Lösung die doppelte Menge Salzsäure zugesetzt und erhielten dann mit dieser Lösung als Jodzahl für die Ölsäure 84,4, während eine normale Lösung die Jodzahl 94,8 ergab. Diese Wirkung der Salzsäure auf die Doppelbindung konnten wir noch durch folgenden Versuch bestätigen. Wir brachten eine genau abgewogene Menge Ölsäure mit 0,5 ccm konz. Salzsäure zusammen und bestimmten nach einiger Zeit nach der Wijsschen Methode die Jodzahl. Anstatt des theoretischen Wertes 89,95 erhielten wir jetzt die Jodzahl 81,2.

Es sei noch erwähnt, daß die Gegenwart von konz. Salzsäure selbst bei einem Chlorüberschuß den Wert der Jodzahl herunterdrücken vermag. Mit einer Lösung, die einen Chlorüberschuß neben Chlorjod enthielt, erhielten wir als Jodzahl für reine Ölsäure 92,2. In einer zweiten Probe wurde die Ölsäure mit 1 ccm konz. Salzsäure zusammengebracht, mit derselben Lösung wie vorher die Jodzahl bestimmt und unter dem theoretischen Wert zu 89,0 gefunden.

Aus diesem Grunde sind Lösungen, die wie die Waller-Hüblsche Lösung größere Mengen Salzsäure enthalten, ungeeignet zur Bestimmung der Jodzahl.

Durch einen Jodüberschuß läßt sich die Substitution beseitigen und zum Teil auch (wenn der Überschuß eine bestimmte Grenze überschreitet) die Anlagerung herunterdrücken. Wir bestimmten mit einer Wijsschen Lösung, die einen Jodüberschuß von 25% enthielt, die Jodzahl der Ölsäure zu 84,5 und 84,4. Gleichzeitig angestellte Versuche mit einer normalen Wijsschen Lösung (mit einem Jodüberschuß von etwa 2%) ergaben bei sonst gleichen Bedingungen die Werte 89,9 und 89,8. Ein zu großer Jodüberschuß ist daher ebenfalls zu vermeiden.

Aus unseren Untersuchungen ergibt sich somit, daß zur Bestimmung der Jodzahl die Wijssche Lösung (Chlorjod mit einem kleinen Überschuß an Jod, gelöst in Essig) bei weitem die beste ist. Die Anwesenheit von Essigsäure, die auf die Doppelbindung nicht einwirkt und doch die nötigen H-Ionen enthält, um die Substitution zurückzudrängen, läßt sie am geeignetesten erscheinen. Dazu kommt noch ein sehr wesentlicher Umstand hinzu: die zur Bestimmung der Jodzahl notwendige Zeit überschreitet nicht  $\frac{1}{2}$  Stunde, während die Hüblsche Methode 6—24 Stunden in Anspruch nimmt. Die Ergebnisse nach der Wijsschen Methode weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten auf.

Will man mit Hilfe der Jodzahl die Konstitution einer noch unbekannten Verbindung feststellen, so darf man sich aber doch nicht darauf verlassen, daß die nach der Wijsschen Methode erhaltene Zahl wirklich dem theoretischen Werte entspricht. In diesem Fall geht man am sichersten, wenn man den von uns mit gutem Erfolg benutzten Weg einschlägt: Bestimmung der Jodzahl mit einer Chlorjodlösung in Tetrachlorkohlenstoff, Messung der gebildeten Menge Säure und Analyse des gebildeten Reaktionsproduktes. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich dann stets in der vorher gezeigten Weise sowohl die Menge des angelagerten, wie auch die des durch Substitution eingetretenen Halogens berechnen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Beständigkeit der zur Bestimmung der Jodzahl dienenden Lösungen untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, daß die größte Beständigkeit die Waller-Hüblsche

Lösung aufweist, dann folgt die Wijssche und Hanussche und zu den unbeständigsten gehört die von v. Hüb.

Da man bei der Bestimmung der Jodzahl mit der Wijsschen Lösung aber nur eine 12mal kürzere Einwirkungszeit braucht als mit der Waller-Hüblschen, so ist relativ die Wijssche Lösung die beständigste.

2. Es wurde die Einwirkung von reinen und gemischten Halogenen auf Ölsäure untersucht. Dabei zeigte sich, daß Chlor am energischsten, Brom weniger und Jod am langsamsten einwirkt.

Auch bei Anwendung von Jod und Chlor in äquivalenten Mengen wird mehr Chlor als Jod angelagert, außerdem wirkt das Chlor noch mehr oder weniger stark substituierend. Die Substitution wird durch die Gegenwart von H-Ionen zurückgedrängt.

Es ist aber nicht zweckmäßig, konz. Salzsäure in größeren Mengen zuzusetzen, wie es in der Waller-Hüblschen Lösung geschieht, weil sich konz. Salzsäure (bei Überschreiten einer gewissen Konzentration) an die Doppelbindung anlagert.

3. Halogenwasserstoffsäure entsteht nur durch Substitution.

4. Zur Feststellung der Konstitution einer noch unbekannten Verbindung mittels der Jodzahl genügt deren Bestimmung mit Wijsscher Lösung allein nicht, man muß sie mit einer Chlorjodlösung in Tetrachlorkohlenstoff bestimmen, durch Titration der mit Wasser ausgezogenen Säure die Größe der Substitution feststellen und das Reaktionsprodukt analysieren. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich die theoretische Jodzahl berechnen. [A. 53.]

## Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1913.

Von H. von KÉLER, Leverkusen.

Schluß von S. 235.

#### Ammoniak.

Dipl.-Ing. Karl Burkhäuser, Hamburg<sup>99</sup>), verwendet die Cyanverbindungen der Steinkohlendestillationsgase, indem er sie zunächst in Rhodanverbindungen und diese dann in Ammoniak überführt.

Stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen leitet Fritz Schreiber, Waldenburg i. Schlesien<sup>100</sup>), bei Temperaturen unter Rotglut, z. B. bei 200° über hydratische Eisenoxide und erhält mit gutem Ausbringen Ammoniak.

Das größte Interesse wird der fabrikatorischen Gewinnung des Ammoniaks aus den Elementen entgegengesetzt. Die Badische Anilin- & Sodaefabrik, die auf diesem Gebiete bahnbrechend vorgegangen ist, hat zahlreiche Verbesserungen ihrer Verfahren eingeführt.

Bei der Verwendung von Eisen oder Eisennitrid als Katalysator<sup>101</sup>) hat es sich gezeigt, daß die Kontaktwirkung dann besonders groß ist, wenn diese Materialien bei Temperaturen von nicht über 600° hergestellt sind.

Die Badische Anilin- & Sodaefabrik<sup>102</sup>) hat nun gefunden, daß bei der Reduktion der Eisenverbindungen diese Temperatur überschritten werden kann, wenn man dafür sorgt, daß bei der Reduktion zu metallischem Eisen, resp. bei der Nitridherstellung unzersetztes Ammoniak stets im Überschuß vorhanden ist. Der Vorteil einer Reduktion resp. Nitridbildung bei höherer Temperatur liegt in dem viel rascheren Verlauf des Prozesses.

Denselben Effekt erreicht man<sup>103</sup>), wenn man reines Eisen mit Sauerstoff oxydierend schmilzt, die Masse nach dem Erstarren zerkleinert und in einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch bei 800—900° rasch reduziert. Diese Kontaktmasse ist im Dauerbetrieb viel wirksamer als das Eisen, aus dem sie gewonnen wurde.

In dem Hauptpatente 249 447<sup>104</sup>) ist die Anwesenheit

<sup>99</sup>) D. R. P. 256 893; Angew. Chem. 26, II, 184 (1913).

<sup>100</sup>) D. R. P. 257 188; Angew. Chem. 26, II, 184 (1913).

<sup>101</sup>) D. R. P. 247 852; Angew. Chem. 25, 1648 (1912).

<sup>102</sup>) D. R. P. 256 855; Angew. Chem. 26, II, 184 (1913).

<sup>103</sup>) D. R. P. 259 702; Angew. Chem. 26, II, 347 (1913).

<sup>104</sup>) Angew. Chem. 25, 1929 (1912).

von Fremdkörpern, z. B.  $\text{KNO}_3$ , bei Verwendung von Eisen als Katalysator als günstig wirkend erkannt. Diese günstige Wirkung stellt sich auch bei anderen Katalysatoren ein<sup>105</sup>). Z. B. übertrifft Barium, mit 3%  $\text{KNO}_3$  gemischt, das reine Barium vielfach an Wirkung. An Stelle des Bariums kann auch Lithium als Metall, Nitrid, Hydrür verwendet werden. Elektrolytisch dargestelltes Cermetall, mit 2% seines Gewichtes mit Kaliumnitrat vermischt, liefert einen Katalysator, der viel besser wirkt als reines Cer. Weiter werden empfohlen Osmium mit 10% Kaliumnitrat, Thorium oder Aluminium mit 1–3% Kaliumnitrat.

Verwendet man eine Mischung von Metallen oder Metallverbindungen, so nimmt man solche, die verschiedenen Vollgruppen des periodischen Systems angehören, wobei die Mischung so gewählt wird, daß nicht die eine Metallkomponente für sich vorwiegend oder ausschließlich Wasserstoff und die andere Stickstoff bindet.

Die Verwendung von Uranmangan ist dabei ausgenommen<sup>106</sup>).

Man kann den Stickstoff und Wasserstoff auch abwechselnd über solche Gemische leiten<sup>107</sup>).

Je nach den gewählten Verhältnissen erhält man hierbei das Ammoniak nur in der Periode der Wasserstoffeinwirkung oder nur in der der Stickstoffeinwirkung oder in beiden.

Im allgemeinen erfolgt die Ammoniakbildung in der Periode der Wasserstoffüberleitung. Die Badische Anilin- & Soda-fabrik hat weiter gefunden, daß es bei diesem Verfahren vorteilhaft ist, wenn der jeweils zugeführte Stickstoff Wasserstoff enthält<sup>108</sup>).

Verwendet man Metalle als Katalysator, deren Oxyde durch Wasserstoff reduzierbar sind, so empfiehlt es sich, mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch zu arbeiten, das praktisch vollständig von Wasser und solches bildenden Bestandteilen befreit ist<sup>109</sup>).

Von der großen Zahl von Körpern, die von der Badischen Anilin- & Soda-fabrik für die Ammoniakbildung brauchbar befunden wurden, wären zu erwähnen:

Carbide des Cers und der anderen seltenen Erden<sup>110</sup>).

Wolfram, gewonnen durch Reduktion von reiner Wolframsäure mittels eines gasförmigen Reduktionsmittels unter Druck bei mäßiger Temperatur<sup>111</sup>).

Zur Ausführung der Synthese benutzt die Badische Anilin- & Soda-fabrik bei ihrer Apparatur für die eigentliche Gefäßwand kohlenstofffreies Eisen<sup>112</sup>). Es beruht nämlich die konstatierte langsame Verringerung der Widerstandsfähigkeit des gewöhnlichen Eisens darauf, daß der Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen mit dem im Eisen enthaltenen Kohlenstoff reagiert. Der Kohlenstoff schwindet aus dem Eisen, und es entsteht ein Material von geringerer Festigkeit.

Eine andere Neuerung der Badischen Anilin- & Soda-fabrik ist die, daß sie die heiße, drucktragende Wand des Apparates durch eine Stickstoffatmosphäre vor dem Angriff durch Wasserstoff schützt<sup>113</sup>).

Man versieht z. B. das eiserne Gefäß innen mit einer nicht gasdicht anliegenden Auskleidung und leitet in den Zwischenraum Stickstoff ein. In diesem Falle kann man für die eigentliche Gefäßwand ein Material nehmen, das gegen Wasserstoff nicht widerstandsfähig ist, also ein mehr oder weniger kohlenstoffhaltiges, technisches Eisen<sup>114</sup>).

Um das aus den Elementen katalytisch gewonnene flüssige Ammoniak zu reinigen<sup>115</sup>), unterzieht es die Badische Anilin- & Soda-fabrik einer fraktionierten Destillation.

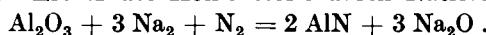
Die Gewinnung des Ammoniaks aus Nitriden resp. die Herstellung der letzteren hat auch einige Neuerungen zu verzeichnen:

Die Société Générale des Nitrides<sup>116</sup>) umgeht bei der Gewinnung des wichtigsten Nitrides, des Aluminiumnitrides, die Anwendung rotierender Öfen und verwendet kleine, feste Widerstandsöfen. Der Stickstoff wird durch mehrere Röhren in unmittelbare Nähe des Widerstandes geführt, so daß sich eine Höhlung zwischen dem letzteren und dem entstehenden Nitrid bildet.

Dieselbe Firma<sup>117</sup>) erhitzt das Gemisch von Bauxit und Kohle in senkrechten Röhren oder in einer Heizkammer, deren Heizkanäle von außen durch Heizgase umströmt werden.

Auch läßt sie<sup>118</sup>) einen Strom von Stickstoff oder eines stickstoffhaltigen Gases über ein Gemisch von Tonerde und Kohle, das in einem elektrischen Ofen angehäuft ist, streichen. Die Kohle muß im Überschuß sein und das Gas auf alle Fälle freien Weg haben.

Gulin<sup>119</sup>) will die hohen Hitzegrade des elektrischen Ofens unnötig machen und erreicht dies durch einen teilweisen Ersatz des Kohlenstoffs durch Natrium:



Das Natriumoxyd wird durch Zusatz von Kohle in Natrium zurückgeführt. Die Natriumdämpfe selbst werden durch Reduktion von kohlensaurem Natrium mit Kohle erzeugt.

Ein hochprozentiges Bornitrid erzeugen Dr. A. Stähler, Berlin, und John J. Elbert, Charlottenburg<sup>120</sup>). Ein Gemisch von Borsäure und Kohle wird im Stickstoffstrom bei Temperaturen von 1600° unter starkem Druck erhitzt. Durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure gewinnt man das betreffende Ammonsalz und Borsäure oder durch Zersetzung mit Wasserdampf Ammoniak und Borsäure.

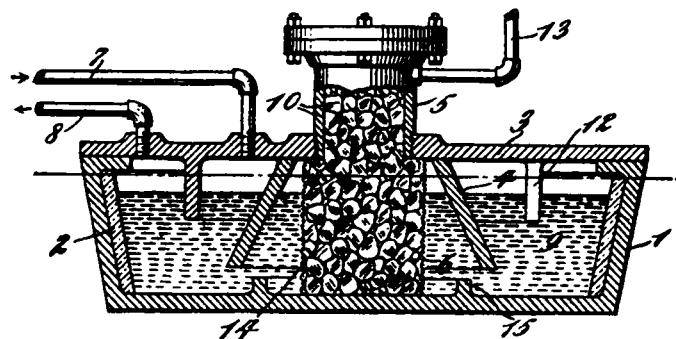


Fig. 25.

Für die Gewinnung des zur Nitridfabrikation nötigen Stickstoffs sind mehrere Neuerungen bekannt geworden.

Die Nitrogen Company, Ossining, Westchester<sup>121</sup>), gewinnt Stickstoff aus der atmosphärischen Luft. Es wird bei einer Temperatur von 500° Luft über ein geschmolzenes Alkalicyanid geleitet und durch ein Metall oder Kohle das gebildete Cyanat wieder reduziert. Das mit einem dicht schließenden Deckel 3 (Fig. 25) geschlossene Gefäß 1 ist mit geschmolzenem Cyanid gefüllt. Durch den Deckel geht zur Aufnahme des Reduktionsmittels ein Drahtnetzbehälter. Eine diesen umgebende Glocke 4 reicht in die Cyanidmasse und dient zur Abfuhr des sich bei der Reduktion bildenden Kohlenoxydes. Dieses entweicht durch das Rohr 13. Die Luft wird durch das Rohr 7 eingeleitet und ist infolge der vorgesehenen Unterabteilungen 12 gezwungen, die ganze Oberfläche des Cyanids zu bestreichen. Die Beheizung des Gefäßes erfolgt zweck-

<sup>105</sup>) D. R. P. 262 823; Angew. Chem. 26, II, 518 (1913).

<sup>106</sup>) D. R. P. 261 507; Angew. Chem. 26, II, 463 (1913).

<sup>107</sup>) D. R. P. 260 992; Angew. Chem. 26, II, 413 (1913).

<sup>108</sup>) D. R. P. 265 294; Angew. Chem. 26, II, 631 (1913).

<sup>109</sup>) D. R. P. 259 871; Angew. Chem. 26, II, 347 (1913).

<sup>110</sup>) D. R. P. 259 872; Angew. Chem. 26, II, 347 (1913).

<sup>111</sup>) D. R. P. 259 996; Angew. Chem. 26, II, 346 (1913).

<sup>112</sup>) D. R. P. 254 571; Angew. Chem. 26, II, 24 (1913).

<sup>113</sup>) D. R. P. 265 295; Angew. Chem. 26, II, 630 (1913).

<sup>114</sup>) D. R. P. 256 296; Angew. Chem. 26, II, 184 (1913).

<sup>115</sup>) Engl. Pat. 25 259 vom 4.11. 1912.

<sup>116</sup>) D. R. P. 266 516; Angew. Chem. 26, II, 462 (1913).

<sup>117</sup>) Franz. Pat. 17 245 vom 18.5. 1912.

<sup>118</sup>) Franz. Pat. 457 650 vom 8.5. 1913 u. 457 723 vom 10.5. 1913.

<sup>119</sup>) Franz. Pat. 451 405.

<sup>120</sup>) D. R. P.-Anm. St. 18 025, Kl. 12i, vom 21.12. 1912; Angew. Chem. 26, II, 564 (1913).

<sup>121</sup>) D. R. P. 258 295; Angew. Chem. 26, II, 266 (1913).

mäßig durch elektrische Widerstandserhitzung unter Benutzung von Kohlenelektroden, wobei die Cyanidmasse den Widerstand abgibt.

Dieselbe Firma benutzt außerdem zur Stickstoffgewinnung folgendes Verfahren<sup>122)</sup>:

Die Luft wird durch ein Rohr in geschmolzenes Blei geblasen. Dieses befindet sich in einem Tiegel und ist von einer Schicht geschmolzenen Steinsalzes bedeckt. Der Sauerstoff wird von dem Blei gebunden, das entstehende Bleioxyd von dem Salz aufgenommen und zu einer Stelle geleitet, wo es zwecks Rückführung in den Prozeß reduziert wird. Der Ofen kann verschieden geheizt werden, z. B. mittels eines Wechselstromes. Der Tiegelinhalt bildet dann das Widerstandsmaterial. Zur Sammlung des Stickstoffes taucht man eine Glocke so tief in das geschmolzene Salz ein, daß ihr unterster Rand einige Zentimeter von der Oberfläche des geschmolzenen Bleis entfernt ist.

Ch. Blagborn, Antioch, California<sup>123)</sup>, erzeugt aus Luft reinen Stickstoff, indem er Schwefel bei beschränktem Luftzutritt verbrennt und aus dem Luftrest den mitgerissenen Schwefel, die Kohlensäure und schweflige Säure entfernt.

Bei der Gewinnung von Stickstoff aus Luft durch Bindung des Sauerstoffes mit Metallen muß man, um eine halbwegs gleich stark verlaufende Reaktion zu erzielen, die metallische Oberfläche stets blank halten, bei Verwendung von Blei stets frei von Bleioxyd haben. Charles E. Acke<sup>124)</sup> will dies dadurch erzielen, daß er unter einer Salzdecke das Blei geschmolzen hält. Sich bildendes Bleioxyd wird dann von den Salzen gelöst. Als Salz benutzt er z. B. Gemische von 80 Teilen Alkalichlorid und 20 Teilen Alkalicarbonat.

### Ammoniaksalze.

#### a) Schwefelsaures Ammonium.

Heinrich Koppers, Essen-Ruhr<sup>125)</sup>, gewinnt säurefreies, trockenes Ammoniumsulfat, indem er das Salz zunächst mechanisch von Lauge befreit und dann im Ammoniakgasstrom, der durch Zersetzen der fixen Ammoniakverbindungen gewonnen ist, trocknet.

Er gewinnt weiter trockenes Ammoniumsulfat mit Ungehung jeder besonderen Trockenanlage<sup>126)</sup>. Das ammoniakhaltige Gas wird bei möglichst niedriger Temperatur in Schwefelsäure absorbiert, das Salz mitsamt der Lauge herausgeschöpft und vor dem Schleudern so hoch erhitzt, daß es nach Entfernung der Lauge noch so viel Eigewärme besitzt, um beim Lagern vollständig zu trocknen. Man spart also den teuren Trockenprozeß, der nötig ist, wenn man Salz aus dem möglichst kalt zu haltenden Sättiger direkt abnutzt.

Zur Entfernung des sich bei der Absorption des Ammoniaks in Schwefelsäure abscheidenden Schaumes hat Heinrich Koppers, Essen-Ruhr<sup>127)</sup>, Vorrichtungen getroffen. a (Fig. 26) ist ein geschlossener Sättigungskasten für die Ammoniakgase. Ein U-förmiges Rohr b ist in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels angeschlossen. Das Rohr ist von einem Topf c umgeben, der durch ein Rohr d mit dem Sättiger unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in Verbindung steht. Der Gasdruck im Sättigungskasten erzeugt einen Höhenunterschied der Flüs-

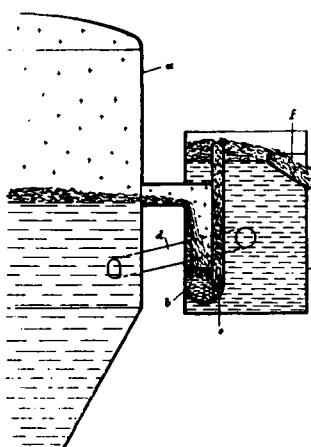


Fig. 26.

ist in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels angeschlossen. Das Rohr ist von einem Topf c umgeben, der durch ein Rohr d mit dem Sättiger unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in Verbindung steht. Der Gasdruck im Sättigungskasten erzeugt einen Höhenunterschied der Flüs-

<sup>122)</sup> D. R. P. 260 804; Angew. Chem. **26**, II, 437 (1913).

<sup>123)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 036 788 vom 27.8. 1912.

<sup>124)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 050 902 vom 21.1. 1913.

<sup>125)</sup> D. R. P. 254 014; Angew. Chem. **26**, II, 25 (1913).

<sup>126)</sup> D. R. P.-Anm. K. 52 093, Kl. 12k, vom 26.7. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 211 (1913).

<sup>127)</sup> D. R. P. 260 317; Angew. Chem. **26**, II, 383 (1913).

sigkeitsspiegel in a und c. Bläst man durch eine Düse e Luft in den offenen Schenkel des Rohres b, so wird diese Widerstandshöhe überwunden und Schaum und Lauge zum oberen Teil von b hinausbefördert. Der Schaum fließt dabei beständig in die Tasche f über; die zum Fördern benutzte Lauge fließt dagegen aus dem Kasten c durch das Rohr d in den Sättigungskasten a zurück.

Einen neuen Sättigungskasten für die Herstellung von schwefelsaurem Ammon hat auch Carl Still, Recklinghausen<sup>128)</sup>, konstruiert. Derselbe besteht aus einem Bodenteil und zwei konzentrischen Wänden. Zwischen diesen ist ein ringförmiger Hohlraum freigelassen. Innerhalb dieses Hohlraumes sind an den konzentrischen Wänden zwei Stoßbleche, die wechselseitig vertikal zueinander stehen und durch die ganze Höhe des ringförmigen Raumes reichen, angebracht. An einer Stelle des Umkreises befindet sich zwischen den Wänden statt eines Stoßbleches ein durchgehendes Verbindungsblech. In der Decke des Sättigungskastens wird für jede zwischen zwei benachbarten Stoßblechen befindliche vertikale Kammer eine verschließbare Öffnung vorgesehen. Durch diese ist die Kammer von oben zugänglich. Die Innenwandung besitzt am unteren Rande eine Anzahl Abflußöffnungen. Das ammoniakhaltige Gas wird durch ein Rohr in den Sättiger geführt. Es tritt nach Passierung der Schwefelsäure in den ringförmigen Raum zwischen diesem zentralen Rohr und der inneren Mantelwand. Durch eine in dieser Wand befindliche Öffnung streicht das Gas in dem ringförmigen Scheideraum zwischen den konzentrischen Wänden entlang, bis es vor der Querwand angekommen ist und durch einen Stutzen nach oben aus dem Sättiger tritt. Das Gas führt zahlreiche Stöße gegen die Bleche aus. Dadurch wird die mitgerissene Flüssigkeit abgeschieden und fließt von den Stoßblechen herunter durch die Ablauöffnungen in die Schwefelsäure zurück. Das sich bildende feste Ammoniumsulfat sammelt sich in einer Vertiefung des Bodenteiles und wird durch einen Ejektor herausgeschafft.

Bei dem Sättiger der Société Lorraine de Carbonisation<sup>129)</sup> taucht in die Säure eine im Unterteil durchlochte Glocke. Das Ammoniak geht durch ein unten durchlochtes Rohr, das durch die Achse der Glocke geführt ist. Das nicht absorbierte Ammoniak zieht nach einem Wascher.

Aus den Gasen der trockenen Destillation gewinnt Heinrich Borgs, Wannewehe<sup>130)</sup>, direkt das Ammoniak, indem die Gase in einem Bottich und die Dämpfe des Gaswassers, getrennt davon, in einem Rieselturm mit Schwefelsäure behandelt werden.

Die Lauge bleibt zwischen Bottich und Turm im Kreislauf. Die frische Säure wird im oberen Teil des Turmes zugeführt. In die Kolonne, die über dem Turm, der die frische Säure enthält, angeordnet ist, wird Wasser eingebracht. Dieses hält die letzten Spuren mitgerissener Laugen zurück und trifft dann in gut verteilter Form auf die frische Säure. Da durch die Zuführung des Wassers und der Säure im oberen Teile des Turmes die krystallinischen Ausscheidungen in eine tiefere Zone verlegt werden, wird eine Salzbildung im Turme nach Möglichkeit vermieden.

Gebr. Hinsemann, Essen-Ruhr<sup>131)</sup>, absorbieren die von Teer befreiten Destillationsgase in einem Säurebade, dessen unterste Schicht erwärmt wird, um zu verhindern, daß sich Säureschichten von verschiedenem spezifischen Gewicht bilden, und zwar werden bestimmte Mengen der unteren Schicht abgeleitet, angewärmt und dem Absorber wieder zugeführt.

J. W. Cobb, Leeds<sup>132)</sup>, gewinnt Ammoniumsulfat aus ammoniakhaltigen Gasen durch Waschung mit Zinksulfatlösungen. Das ausfallende Sulfid wird von der Ammoniumsulfatlösung durch Filtration getrennt. Das Zinksulfid wird zunächst bei 500° geröstet und das Röstgut mit Wasser

<sup>128)</sup> D. R. P. 266 118; Angew. Chem. **26**, II, 696 (1913).

<sup>129)</sup> Franz. Pat. 454 246 vom 11.2. 1913.

<sup>130)</sup> D. R. P. 258 975; Angew. Chem. **26**, II, 323 (1913).

<sup>131)</sup> D. R. P.-Anm. H. 57 358, Kl. 12k, vom 29.3. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 211 (1913).

<sup>132)</sup> Engl. Pat. 13 141 1912 vom 4.6. 1912.

gemischt zwecks Regenerierung des Sulfates mit den Röstgasen und Luft behandelt.

Ammonsulfat, das unter Benutzung des Schwefelgehaltes der Kohlendestillationsgase gewonnen ist, wird nach Franz Dahl<sup>133)</sup> dadurch entfärbt, daß man es mit ammoniak- oder harnsäurehaltigen Flüssigkeiten behandelt. Dabei findet eine Zersetzung der Eisenrhodaverbindungen statt, und das Salz verliert seine braune Färbung.

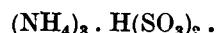
Die Gewinnung von Ammonsulfat aus Sulfit hat einige Verbesserungen erfahren:

Dr. Albert Stutzer, Königberg i. Pr.<sup>134)</sup>, läßt bei 100° in geschlossenen Gefäßen komprimierten Sauerstoff allein oder gemischt mit komprimierter Luft auf festes Ammonsulfat einwirken. Die Umwandlung der Sulfite in Sulfate, die sonst beim Lagern an der Luft sehr langsam vor sich geht, vollzieht sich dabei sehr rasch.

E. Collett<sup>135)</sup> läßt Lösungen von Ammonsulfat durch einen Turm im Gleichstrom mit sauerstoffhaltigen Gasen streichen und erhält so Ammonsulfat.

Dr. Paul Fritzsche, Recklinghausen, gewinnt<sup>136)</sup> Ammonsulfat durch Oxydation von Ammonsulfatlösungen mit nitrosen Gasen. Die Fabrenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Leverkusen, gewinnen Ammonsulfat neben Schwefel aus ammoniumsulfit-, bisulfit- oder auch thiosulfathaltigen Laugen. Die Verfahren sind bei „Schwefel“ bereits beschrieben.

Aus Ammoniak und schwefligsäurehaltigen Gasen gewinnt E. Collett<sup>137)</sup> Ammonsulfat. Die Gase werden in Gegenwart von Wasser aufeinander einwirken gelassen und die Mengenverhältnisse so geregelt, daß die ablaufende Flüssigkeit vollkommen neutral reagiert. In dieser Flüssigkeit soll eine neue, bisher unbekannte Ammoniak-Schwefligsäureverbindung gelöst sein, das sogenannte Neutralsulfit von der wahrscheinlichen Zusammensetzung:



Unterwirft man die Lösung der Einwirkung von Luft und Ammoniak, so entsteht Ammonsulfat.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens wird die Herstellung der Neutrallösung und die Umwandlung derselben in Sulfat räumlich getrennt.

### b) Ammoniumnitrat.

Ein fast völlig von Kalk, Schwefelsäure, Alkalien und Chlor freies Ammoniumnitrat gewinnen Train & Hellmers, Köln a. Rh., und Dr. H. Weyer, Düsseldorf bei Köln<sup>138)</sup>, durch Umsetzung von Calciumnitrat mit überschüssigem Ammonsulfat. Die beiden Salze werden bis zum Schmelzen erhitzt und das gebildete Ammoniumnitrat aus dem zerkleinerten Schmelzprodukt mit Alkohol ausgelaugt. Ein geringer Wasserzusatz zu den Salzen und Anwendung eines hohen Druckes beschleunigen den Prozeß.

Francis Arthur Freeth, Great Crosby, und Herbert Edwin Cocksedge, London<sup>139)</sup>, gewinnen Ammoniumnitrat durch Umsetzung von Ammonsulfat mit Natriumnitrat.

Ebenso hat, auf dieser Umsetzung fußend, Emil Naumann, Benrath bei Düsseldorf<sup>140)</sup>, ein Darstellungsverfahren für Ammoniumnitrat ausgearbeitet.

Durch Einwirkung eines Gemisches von stickstoffhaltigen Gasen und Wasserdampf auf den elektrischen Flammenbogen und Behandlung der gebildeten Stickoxyde mit Ammoniak fabriziert Charles P. Steinmetz<sup>141)</sup> Ammonnitrate und -nitrite. Der Behälter 5 ist teilweise mit

Wasser gefüllt (Fig. 27) und wird nach Bedarf durch den Brenner 8 geheizt. Eine Pumpe 6 saugt Luft durch diesen Behälter und drückt ein Gemisch von Luft und Wasserdampf durch die Druckkammer 3 in den zwischen der Elektrode 1 und 2 gebildeten Bogen. Ein kühlables Rohr 10 führt die Reaktionsprodukte in die Reaktionskammer 14, in welcher die gebildeten Stickoxyde weiter oxydiert und

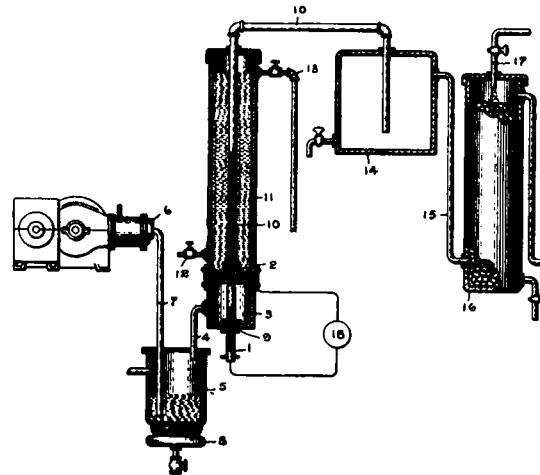


Fig. 27.

mit Ammoniak in Nitrate und Nitrite verwandelt werden. Überschüssige Stickoxyde oder Ammoniak werden im Gefäß 16 zurückgehalten.

Schließlich gewinnt K. Birkeland<sup>142)</sup> Ammoniumnitrat, indem er eine stark verdünnte Salpetersäure eindampft, die Dämpfe mit reduzierenden Gasen wie  $\text{H}_2$ , CO mischt und über erhitztes Zinkoxyd oder Eisenoxyd leitet.

### c) Chlorammonium.

Die Barmag, Abteilung Köln-Bayenthal<sup>143)</sup>, gewinnt Chlorammonium aus den Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf usw. Die Ammoniaksalze des Kondensationswassers werden durch Salzsäure, Alkali oder Erdalkalichloride in Chlorammonium übergeführt und dieses dann durch Eindampfen und Kristallisation oder durch Sublimieren isoliert. Man erhält ein völlig reines Chlorammonium.

Ferner gewinnen Chlorammonium Dr. Richard Friedrich, Glösa bei Chemnitz, und Dr. Friedrich Hirsch, Wien<sup>144)</sup>, durch Umsetzung von Chlornatrium mit nascierendem Ammonsulfat. In eine Lösung oder Suspension von Chlornatrium wird schweflige Säure und Ammoniak eingeleitet, derart, daß die Reaktionswärme nicht nur die für die Abscheidung des wasserfreien Natriumsulfits erforderliche Temperaturerhöhung bewirkt, sondern auch das Wasser zur Verdampfung bringt. Man kann auch, da die Reaktionswärme groß ist, an Stelle des gasförmigen Ammoniaks eine wässrige Ammoniaklösung verwenden.

### Cyan und Cyanverbindungen.

Cyan resp. cyanwasserstoffhaltige Gase gewinnt das Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg<sup>145)</sup>, aus Wasserstoff, Stickstoff und Kohle im elektrischen Lichtbogen. Die Aufrechthaltung von Flammenbögen bereitet in Gasgemischen, die keinen freien oder gebundenen Sauerstoff enthalten, große Schwierigkeiten. Man erzielt aber leicht einen langen, ruhigen und stetig brennenden Bogen, wenn man in die Entladungszone leitende Dämpfe von Metallen oder Metallverbindungen einführt.

P. E. Williams<sup>146)</sup> hat die bekannte Gewinnung von Cyan aus dem Steinkohlengas durch Absorption desselben

<sup>133)</sup> D. R. P. 266 192; Angew. Chem. 26, II, 696 (1913).

<sup>134)</sup> D. R. P. 255 439; Angew. Chem. 26, II, 76 (1913).

<sup>135)</sup> Engl. Pat. 3123 vom 6/2. 1913.

<sup>136)</sup> D. R. P.-Anm. F. 33 287, Kl. 12k, vom 30./10. 1911; Angew. Chem. 26, II, 209 (1913).

<sup>137)</sup> Schwed. Pat. 34 112 vom 10./6. 1912.

<sup>138)</sup> D. R. P. 254 935; Angew. Chem. 26, II, 25 (1913).

<sup>139)</sup> D. R. P. 256 355; Angew. Chem. 26, II, 184 (1913).

<sup>140)</sup> D. R. P. 259 995; Angew. Chem. 26, II, 347 (1913).

<sup>141)</sup> U. S. Amer. Pat. 1 062 805 vom 27./5. 1913; Angew. Chem. 26, II, 593 (1913).

<sup>142)</sup> Norw. Pat. 23 542 vom 21./2. 1912.

<sup>143)</sup> D. R. P.-Anm. B. 67 593, Kl. 12k, vom 30./5. 1912; Angew. Chem. 26, II, 347 (1913).

<sup>144)</sup> D. R. P. 263 244; Angew. Chem. 26, II, 565 (1913).

<sup>145)</sup> D. R. P. 263 692; Angew. Chem. 26, II, 630 (1913).

<sup>146)</sup> Angew. Chem. 26, II, 99 (1913).

in Gaswasser, das Schwefel suspendiert enthält, verbessert. Er vermeidet die Anwendung einer Lösung und Schwefelsuspension und absorbiert die Gase in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse, die mit Wasser berieselst wird. Aus der ablaufenden, Rhodanammonium enthaltenden Flüssigkeit wird das Ammoniak durch Destillation mit Kalk ausgetrieben und die zurückbleibende Rhodancalciumlauge weiter verarbeitet.

Die verschiedenen Verfahren zur Nutzbarmachung des Schlempestickstoffs durch Überhitzen der beim Vergasen von Schlempe erhaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen haben bisher keinen Erfolg gezeigt.

Die Deutsche Gold- & Silber-Scheidestalt vorm. Roebler, Frankfurt a. M.<sup>147)</sup>, will dadurch gute Ausbeuten an Blausäure und Ammoniak erhalten, daß sie die Gase unter Vermeidung von Füllkörpern als Erhitzer durch glatte, hoherhitzte Kanäle leitet. Zweckmäßig konstruiert man die Überhitzerkanäle aus Quarz oder Zirkon-Quarzmischung.

Nach einem späteren Patent (D. R. P. 259 501) können<sup>148)</sup> die Überhitzer auch aus anderen Substanzen von vorwiegend saurem Charakter ohne Rücksicht auf ihre physikalische Beschaffenheit hergestellt werden. Die Anlage wird dadurch bedeutend billiger.

Cyanwasserstoff neben Ammoniak gewinnt auch N a e f, C l y d a c h, E n g l a n d<sup>149)</sup> durch Einwirkung von trockenem Wasserstoff oder Gasgemischen, die wasserfrei sind, wie Generatorgas, Wassergas auf Calciumcyanid.

Dr. Ludwig Bergfeld, Karlsruhe i. B.<sup>150)</sup>, scheidet gleichzeitig aus rohen Kohlendestillationsgasen Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Cyan ab, indem er sie auf ein Gemisch von entwässertem Kupfervitriol oder Salzen, die zwar Ammoniak, aber keinen Schwefelwasserstoff binden und schwefelwasserstoffbindenden Oxyden zur Einwirkung bringt.

Nach dem D. R. P. 228 539 benutzt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron bei ihrem Apparate zur Erzeugung von Cyanwasserstoff als Verbrauchselektrode eine Schüttung aus Koks oder Steinkohle. Die Erneuerung dieser Schüttung erfolgt nicht gleichmäßig; es wird daher jetzt<sup>151)</sup> die untere Kohle als Kohlensäule, ihrem Abbrennen entsprechend, ununterbrochen nachgeschoben. Es bleibt also der elektrische Lichtbogen annähernd auf derselben Höhe und wird dadurch vermieden, daß die Reaktionsprodukte durch hoherhitzte Kohle an der Seite der oberen Elektrode durchgehen.

Dieselbe Firma hat weiter festgestellt<sup>152)</sup>, daß es günstiger ist, nicht mit gleichen Volumina von Stickstoff und Wasserstoff zu arbeiten, sondern die Reaktion mit erheblich weniger Wasserstoff vor sich gehen zu lassen.

Dr. Alois Helfenstein, Wien<sup>153)</sup>, erzeugt Blausäure und Acetylen und Stickstoff und benutzt dazu nachstehend skizzierte Apparatur:

Zwischen einer vertikalen beweglichen Elektrode 3 (Fig. 28) und dem stromleitenden Ofenboden 6 ist ein geschmolzenes Bad 7 eingeschaltet. Die zur Reaktion kommenden Gase werden in das Bad durch das Rohr 1 geführt. Das geschmolzene Metall des Bades besorgt die Wärmeübertragung auf die Gase, kann sich aber auch an der Reaktion als Komponente beteiligen. Über dem Bade befindet sich eine körnige, die vertikale Elektrode vollkommen umgebende Kontakt- oder Reaktionsmasse 4. Nach Maßgabe des Verbrauchs wird diese durch die Stutzen 5 nachgefüllt. An der hoherhitzten Widerstandsmasse kommt das eingeleitete Gas zur Reaktion, und die Produkte entweichen seitlich aus dem freiliegenden Raum 8. Hier werden durch Düsen Kondensationsstoffe zugeführt und die Produkte dann durch Kanäle 10 in den Sammelraum geleitet.

Die Fabrikation des Kalkstickstoffs hat einige Neuerungen aufzuweisen:

Um eine gleichmäßige Verteilung des Stickstoffs bei der Einwirkung auf das Carbid zu erreichen, ordnen die Stickstoffwerke G. m. b. H., Berlin<sup>154)</sup>, um das Carbid eine poröse, sich nicht mit Stickstoff verbindende Schicht an, z. B. Kalkstickstoff selbst.

Aus dem Kalkstickstoff entfernen Carbide und Phosphide die A.-G. für Stickstoffdünger, Knapsack, Bezug. Köln<sup>155)</sup>.

Die Stickstoffverbindungen, die mit Feuchtigkeit Kohlenwasserstoffe bzw. Phosphorwasserstoffe entwickeln und zu Selbstentzündungen führen können, entfernt man, indem man die ihrem Gehalt entsprechende Menge Wasserdampf unter stetem Rühren und Kühlen auf den Kalkstickstoff einwirken läßt.

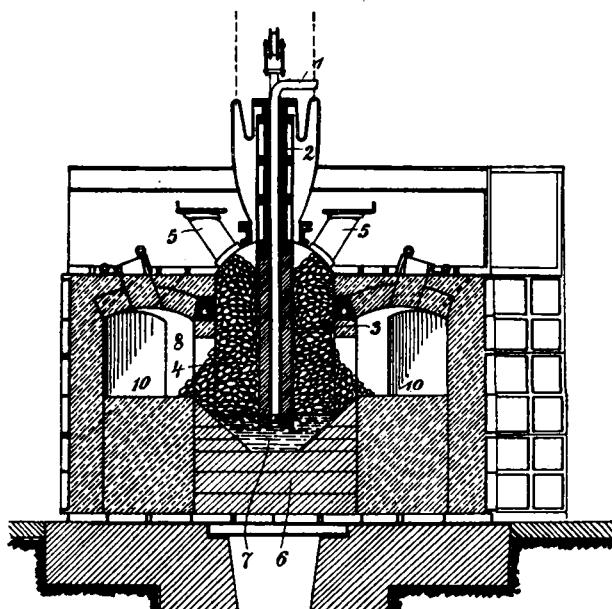


Fig. 28.

Um dem Kalkstickstoff die stäubenden Eigenschaften zu nehmen, behandelt ihn A. P. Zamore, Mansbo, und O. F. Carlson, Ljung<sup>156)</sup>, mit 3–25% Salpetersäure, und zwar mischt man den Kalkstickstoff, um Ammoniakverluste zu vermeiden, unter Kühlung mit Salpetersäure und zerkleinert ihn dann.

O. F. Carlson, Ljung<sup>157)</sup>, gewinnt aus Kalkstickstoff ein nicht stäubendes und nicht ätzendes Düngemittel. Er behandelt den Kalkstickstoff mit viel Wasser und einem nicht trocknenden Öl, oder mit Wasser, Kohlensäure und gewissen Fetten. Man erhält ein anderes Düngemittel auch durch bloßes Vermischen mit verdünnter Salpetersäure.

Von Verbesserungen in der Fabrikation sonstiger Cyanverbindungen wären zu erwähnen:

Ein Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden, Cyanamiden in kontinuierlichem Betriebe von der The Nitrogen Co., Ossining, N. J.<sup>158)</sup>.

Ein kohlenstoffhaltiges Material wird mit einem Reaktionsmetall, wie Ba, Si, Ca, Sr bei einer unterhalb der Schmelztemperatur des Carbides liegenden Temperatur in Carbid übergeführt und dieses dann durch Behandeln mit Stickstoff in das Cyanid verwandelt. Das erhaltene Reaktionsmetallcyanid wird schließlich mit Alkalimetall in Alkalicyanid und Reaktionsmetall umgesetzt.

Cyanverbindungen der Alkalien und Erdalkalien gewinnt K. Kaiser<sup>159)</sup> aus einem Gemisch von Witherit, Bariumcarbonat und Holzkohle.

<sup>147)</sup> D. R. P. 255 400; Angew. Chem. 26, II, 76 (1913).

<sup>148)</sup> D. R. P. 259 501; Angew. Chem. 26, II, 76 (1913).

<sup>149)</sup> Engl. Pat. 14 412/1912 vom 20.6. 1912.

<sup>150)</sup> D. R. P. 255 593; Angew. Chem. 26, II, 97 (1913).

<sup>151)</sup> D. R. P. 255 073; Angew. Chem. 26, II, 67 (1913).

<sup>152)</sup> D. R. P. 260 599; Angew. Chem. 26, II, 400 (1913).

<sup>153)</sup> D. R. P. 262 325; Angew. Chem. 26, II, 517 (1913).

<sup>154)</sup> D. R. P. 258 342; Angew. Chem. 26, II, 267 (1913).

<sup>155)</sup> D. R. P. 260 469; Angew. Chem. 26, II, 383 (1913).

<sup>156)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 042 746 vom 29.10. 1912.

<sup>157)</sup> Norw. Pat. 23 063 vom 18.1. 1909.

<sup>158)</sup> D. R. P. 261 508; Angew. Chem. 26, II, 463 (1913).

<sup>159)</sup> Franz. Pat. 454 237 vom 11.2. 1913.

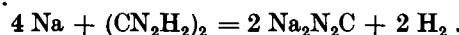
Dieses wird unter Zusatz von Eisenlegierungen, wie Eisenmangan, auf poröse Stoffe, z. B. Koksklein, Bimsstein, verteilt und im Stickstoffstrom unter Druck kurze Zeit auf 900–1400° erhitzt.

Dicyandiamid erzeugen Dr. Heinrich Imendorff und Dr. Hubert Kappen, Jena<sup>160</sup>), durch Einwirkung von Cyanamidverbindungen der Schwermetalle auf Cyanamidlösungen in der Wärme und Dicyandiamidlösungen in Gegenwart von Braunstein, Mangansuperoxydhydrat, Eisenhydroxyd, Kohle und anderen, eine große Oberfläche bietenden Stoffen mit Säuren in innige Beziehung gebracht werden.

Auf elektrolytischem Wege gewinnt Edgar A. Ashcroft, London<sup>162</sup>), Cyanamide und Cyanide der Alkalimetalle aus Alkalimetallchloriden, Ammoniak und Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Gasen.

Zu erwähnen ist noch ein Verfahren zur Herstellung von Dialkalicyanamid durch Erhitzen von Alkalimetallchloriden mit Cyanamid der Chemischen Fabrik v. Heyden<sup>163</sup>.

Arbeitet man z. B. mit Dicyandiamid, so verläuft die Reaktion:



Man kann statt des Alkalimetalls auch Legierungen desselben nehmen, z. B. das leicht zugängliche Bleinatrium. Die Dialkalicyanamidverbindungen können zur Herstellung von Cyanalkalien Verwendung finden.

### Carbide.

Um sehr kleine Körner von Calciumcarbid verwendbar zu machen, werden diese nach einem Patente der Società Italiana per Carburo di Calcio, Rom<sup>164</sup>), durch Erhitzen im Stickstoffstrom mit einer dünnen Schicht von Calciumcyanamid überzogen. Die Körner werden dadurch ziemlich widerstandsfähig gegen atmosphärische Feuchtigkeit und können zu Beleuchtungszwecken Verwendung finden.

Fausto Morani, Rom<sup>165</sup>), erhöht die Beständigkeit von zerkleinertem Carbid. Es wird durch Einwirkung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure oder durch gleichzeitige Einwirkung beider Gase auf das Calciumcarbid bei erhöhter Temperatur eine dünne, aus reinem Kohlenstoff bestehende Schicht erzeugt. Das mit dieser Schicht überzogene Carbid soll sich für Beleuchtungszwecke sehr gut eignen. Zweckmäßig verwendet man Generatorgase der Kalköfen und mischt damit in zylindrischen Behältern unter Rühren das auf die erforderliche Temperatur gebrachte zerkleinerte Carbid.

### Wasserstoffsperoxyd und Persalze.

Die Fabrikation des Wasserstoffsperoxydes aus Bariumsuperoxyd wird langsam durch andere Darstellungsmethoden verdrängt. Immerhin werden weiter Versuche gemacht, die Erzeugung eines porösen Bariumoxydes resp. die Fabrikation des Bariumsuperoxydes zu verbessern.

Die Società Italiana dei Formi Elettrici e Consigliere Delegato und Dr. Giuseppe Antonio Barbieri, Rom<sup>166</sup>), gewinnen ein poröses Bariumoxyd auf die Weise, daß sie das Bariumoxyd in feingemahlenem Zustand zunächst unterhalb der Rotglut mit Sauerstoff oder Luft behandeln, dann dieses Produkt nochmals mahlen, jetzt bis zur Rotglut erhitzen und einer neuerlichen Oxydation unterwerfen. Das im elektrischen Ofen erzeugte Bariumoxyd ist an und für sich nicht porös, also nicht zur Darstellung von Bariumsuperoxyd geeignet, wird es aber durch diese Nachbehandlung in hohem Maße.

Nach einem späteren Patente<sup>167</sup>) erscheint es zweck-

- <sup>160</sup>) D. R. P. 257 769; Angew. Chem. 26, II, 234 (1913).  
<sup>161</sup>) D. R. P. 257 827; Angew. Chem. 26, II, 234 (1913).  
<sup>162</sup>) D. R. P. 256 563; Angew. Chem. 26, II, 183 (1913).  
<sup>163</sup>) D. R. P.-Anm. C. 21 980; Kl. 12k, vom 28./5. 1912; Angew. Chem. 26, II, 383 (1913).  
<sup>164</sup>) D. R. P. 257 891.  
<sup>165</sup>) D. R. P. 263 296.  
<sup>166</sup>) D. R. P. 254 314; Angew. Chem. 26, II, 23 (1913).  
<sup>167</sup>) D. R. P. 258 235; Angew. Chem. 26, II, 266 (1913).

mäßig, den Sauerstoff oder die Luft unter allmählich gesteigertem Drucke zur Einwirkung auf das Bariumoxyd zu bringen. Die Reaktion erfolgt dann schon bei niedriger Temperatur.

Dieselbe Firma erzeugt auch Bariumoxyd oder Bariumcarbid aus Bariumsulfid durch Erhitzen eines Gemisches von Schwerspat und Kohle im elektrischen Ofen<sup>168</sup>). Beim Glühen eines solchen Gemisches erhält man eine feste, größtenteils aus Bariumsulfid und Bariumoxyd bestehende Masse, die noch viele unlösliche, die Auslaugung erschwerende Bestandteile enthält. Setzt man dem Gemisch ein Oxyd eines Alkalimetallalles oder eines Erdmetallalles zu, so erhält man ein von unlöslichen Bestandteilen fast freies Produkt.

Sehr poröses und hochprozentiges Bariumoxyd gewinnt die Chemische Fabrik Coswig-Anhalt aus kohlensaurem Baryt und Kohle<sup>169</sup>). Um bei der Herstellung des Bariumoxydes aus kohlensaurem Baryt und Kohle ein Sintern oder Schmelzen der Reaktionsmasse zu verhindern, nimmt sie den Glühprozeß bei verminderter Drucke vor. Das Glühprodukt hat dann die Form eines sehr feinen, nur ganz wenig zusammengebackten Pulvers. Man arbeitet am besten in elektrischen Widerstandsöfen, deren Wände aus einem gasdurchlässigen Material bestehen, und sorgt für ständige Absaugung der Reaktionsgase.

Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G. und Dipl.-Ing. W. Kirchner, Grünau b. Berlin<sup>170</sup>), gewinnen ein hochprozentiges Bariumoxyd dadurch, daß sie beim Glühen des kohlensauren Baryts die Kohlensäure der Heizgase von dem Brennprodukt durch Anwendung eines völlig dichten Gasmaterials, wie z. B. Porzellan, Quarz, hochschmelzende Eisensorten fernhalten, und Charles Rollin in the Hedworth Barium Co. Ltd., New Castle-on-Tyne<sup>171</sup>), gewinnt poröses Bariumoxyd durch Erhitzen entwässerten Bariumhydrates für sich oder im Gemisch mit bariumoxydbildenden Substanzen, wie Bariumsuperoxyd, Bariumnitrat. Der Ofen besitzt zunächst eine feste Schutzschicht von Bariumoxyd, darüber liegt eine lose Schicht von Bariumoxyd, und hierauf kommt erst die Beschickung.

Wichtig sind die Verfahren geworden, die Wasserstoffsperoxyd mit Umgehung des Bariumsuperoxydes resp. des Natriumsperoxydes als Ausgangsmaterial technisch herstellen wollen.

So wollen Henkel & Co., Düsseldorf<sup>172</sup>), Wasserstoffsperoxyd elektrolytisch herstellen. Der Elektrolyt, am besten 1%ige Schwefelsäure, wird unter Drucken von ca. 100 Atmosphären mit Sauerstoff gesättigt und unter Trennung von Anoden- und Kathodenraum und Benutzung amalgamierter Goldkathoden elektrolysiert. Man arbeitet mit Stromdichten von 5 Amp. pro Quadratzentimeter mit 0,2 Volt Spannung und erhält bei Stromausbeuten von ca. 90% ein 3%iges, technisch verwendbares Wasserstoffsperoxyd.

J. Harden, Luton, Bedfordshire<sup>173</sup>), elektrolysiert Wasser und gewinnt so ein Sauerstoff-Wasserstoffgemisch. Die beiden Anoden, sowie eine Kathode sitzen im Gassammler seines Apparates. Die zweite Kathode ist außerhalb der Glocke angebracht. Das in der Glocke aufwärts steigende Wasserstoff-Sauerstoffgemisch wird hier durch einen von Ringelektroden erzeugten elektrischen Bogen vereinigt. Das ausfließende Wasser nimmt das gebildete Wasserstoffsperoxyd auf und führt es nach einem Sammeltrichter.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, praktisch Wasserstoffsperoxyd durch unmittelbare Oxydation von Wasserdampf herzustellen. Dr. A. Pietzsch und Gustav Adolph<sup>174</sup>) blasen Wasserdampf über ein Gemisch von Persulfat und Schwefelsäure. Sie säubern das Persulfat eben mit Schwefelsäure von 1·5 spezifischem Gewicht an, blasen

<sup>168</sup>) D. R. P. 256 854; Angew. Chem. 26, II, 183 (1913).

<sup>169</sup>) D. R. P. 258 593; Angew. Chem. 26, II, 266 (1913).

<sup>170</sup>) D. R. P. 259 997; Angew. Chem. 26, II, 346 (1913).

<sup>171</sup>) D. R. P. 259 626; Angew. Chem. 26, II, 306 (1913).

<sup>172</sup>) D. R. P. 266 516; Angew. Chem. 26, II, 462, 744 (1913).

<sup>173</sup>) Engl. Pat. 25 681/1911.

<sup>174</sup>) D. R. P.-Anm. 22 100, Kl. 12i, vom 25./4. 1912; Angew. Chem. 26, II, 22 (1913).

Wasser dampf von einem absoluten Druck von 25 mm Quecksilbersäule hindurch und kondensieren denselben.

Henkel & Co., Düsseldorf<sup>175)</sup> gewinnen Wasserstoffsuperoxyd aus Wasserstoff und Sauerstoff. Zu diesem Zwecke lassen sie gasförmigen Wasserstoff unter Druck ununterbrochen in Gegenwart von Wasser und geeigneten Überträgern auf Sauerstoff einwirken. Das entstehende Wasserstoffsuperoxyd wird kontinuierlich abgezogen, neues Wasser kontinuierlich zufüßen gelassen.

Am meisten Aussicht auf praktischen Erfolg hat die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus Persulfaten.

Dr. Albert Pietzsch und Dr. Gustav Adolfph, Münnich<sup>176)</sup>, haben die Destillation des Kaliumpersulfates mit Schwefelsäure zwecks Gewinnung des Wasserstoffsuperoxydes verbessert. Das Persulfat wird mit Schwefelsäure von 1,6 spez. Gew. bei 80° im Vakuum destilliert und während der Destillation in dem Maße Wasser in die Retorte gegeben, als Wasserstoffsuperoxyd abdestilliert, so daß die ursprüngliche Säurekonzentration erhalten bleibt. Es gelingt so, mit guten Ausbeuten ein haltbares 25%iges Wasserstoffsuperoxyd darzustellen.

Dr. Gustav Albert Hempel, Leipzig-Ötzsch<sup>177)</sup>, gewinnt reines hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd durch Destillation von Perschwefelsäure enthaltenden Lösungen, und zwar arbeitet er so, daß er diese Lösungen durch beheizte, geschlossene Gefäße fließen läßt und das Wasserstoffsuperoxyd im Vakuum absaugt. Es wird also das Wasserstoffsuperoxyd im Moment seines Entstehens etwa zersetzend wirkenden Stoffen entzogen. Die Apparate können beliebige Form haben und aus Glas, Schamotte, Porzellan oder Quarz gebaut sein. So kann man Apparate von niederer Form nach Art des Cellarius- oder Ringtonills benutzen. Es eignen sich aber auch Rohre hierzu, die an der oberen Wandung Gasabsaugstutzen besitzen.

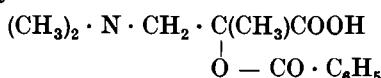
Für Vergrößerung der Haltbarkeit der Wasserstoffsuperoxydösungen sind verschiedene Vorschläge gemacht worden:

Die Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roebler<sup>178)</sup> vermischt sie mit geringen Mengen einer Seife, die keine festen Ausscheidungen gibt. Ein Zusatz von 0,2% Monopolseife genügt.

Oder sie vermischt das Wasserstoffsuperoxyd<sup>179)</sup> mit gefälltem Tonerdehydrat. Man kann auch die Tonerde erst in Wasserstoffsuperoxyd fällen, indem man denselben eine Alaunlösung und dann Natron zusetzt. Auch eine Beigabe von Tonerdesilicat zum Wasserstoffsuperoxyd erhöht dessen Haltbarkeit.

O. Liebnecht und Rössler & Hasslacher Chemical Company, New York<sup>180)</sup>, machen das Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz geringer Mengen aromatischer Sulfosäuren haltbar und

F. A. E. Merck, Darmstadt<sup>181)</sup> verwendet zu demselben Zweck geringe Mengen eines neutral reagierenden Acylesters der Aminoxycarbonsäuren z. B. die  $\alpha$ -Benzoyloxydimethylaminoisobuttersäure:



Das damit versetzte Wasserstoffsuperoxyd bleibt auch haltbar, wenn es keine sonstige freie Säure enthält.

Zur Herstellung und Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt die Zirkonglas-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M.<sup>182)</sup>, Gefäße aus Quarzglas oder anderen hochsauren Gläsern, in denen geringe Anteile

<sup>175)</sup> Engl. Pat. 8890 vom 15.4. 1913.

<sup>176)</sup> D. R. P. 256 148, Zus. zu 241 702; Angew. Chem. **26**, II, 181 (1913).

<sup>177)</sup> D. R. P.-Anm. H. 55 396, Kl. 12i, vom 14.9. 1911; Angew. Chem. **26**, II, 305 (1913). D. R. P.-Anm. H. 58 846, Kl. 12i, vom 28.11. 1911; Angew. Chem. **26**, II, 462 (1913).

<sup>178)</sup> D. R. P. 263 650; Angew. Chem. **26**, II, 593 (1913).

<sup>179)</sup> D. R. P. 263 243; Angew. Chem. **26**, II, 305 (1913).

<sup>180)</sup> V. St. Amer. Pat. 1 058 070 vom 8.4. 1913.

<sup>181)</sup> D. R. P.-Anm. M. 48 004, Kl. 12i, vom 31.5. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 22 (1913).

<sup>182)</sup> D. R. P.-Anm. Z. 8089, Kl. 12i, vom 30.9. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 853 (1913).

der Kieselsäure durch Titan, Zirkonoxyd oder andere saure Oxyde ersetzt sind.

Das wichtigste der Persalze ist das Natriumperborat und man ist eifrig bemüht, seine Fabrikation zu verbessern.

Die üblichen Handelsperborate enthalten gewöhnlich 10% aktiven Sauerstoff. Die Chemischen Werke vormals Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin<sup>183)</sup>, erhalten durch Nachbehandlung dieser Produkte mit Wasserstoffsuperoxyd wesentlich sauerstoffreichere Produkte. So z. B. durch Auflösen des Perborats in 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und Eindampfen der Lösung bei möglichst niedriger Temperatur.

Um die schwer löslichen Natriumperborate leichter löslich zu machen, mischen die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H., Berlin<sup>184)</sup>, dieselben mit neutralen, löslichen Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallsalzen der Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure. Es entstehen sehr haltbare, leicht lösliche, gegen katalytische Substanzen unempfindliche komplexe Salze.

Die Chemische Fabrik Reisholz G. m. b. H., Reisholz b. Düsseldorf<sup>185)</sup>, gewinnt Alkaliperborate in fester Form aus Borsäure und Alkalisuperoxyd ohne Verwendung von Wasser als Lösungsmittel. Das Verfahren beruht darauf, daß man die Borsäure mit der zur Hydratation nötigen Menge Eis mischt und dann Alkalisuperoxyd zusetzt. Man kann auch erst das Eis und das Superoxyd miteinander mischen und dann die Säure zufügen. Es entsteht dann das Persalz direkt in fester Form ohne Mutterlaugenabfall.

Es wird auch versucht, die Perborate elektrolytisch zu gewinnen. Die Chemische Fabrik Grünau, Landschaff & Meyer A. - G., Grünau, und Kurt Arndt, Charlottenburg<sup>186)</sup>, elektrolysierten Boratlösungen in Gegenwart von kohlensauren Salzen. Bei Abkühlung scheidet sich das Perborat aus.

Die Mutterlaugen der Perboratfabrikation verarbeiten Dr. Hans Försterling, Fritz Hoyler und Arthur L. Gardner, Perth Amboy<sup>187)</sup>, indem sie dieselben eindampfen und die sich ausscheidende Soda heiß kontinuierlich von der boraxhaltigen Mutterlauge abscheiden. Borax salzt also in der Hitze Soda aus den Lösungen aus.

Von sonstigen Neuerungen in der Fabrikation von Persalzen wären zu erwähnen:

Die Chemischen Werke vormals Dr. Heinrich Byk, Lehnitz<sup>188)</sup>, gewinnen Persalze, indem sie Natriumperborat in starkem Wasserstoffsuperoxyd auflösen und die Lösung mit einem Calciumsalz umsetzen. Es scheidet sich ein hochprozentiges Calciumperborat aus. Durch Lösen in dem starken Wasserstoffsuperoxyd etwa vorhandene, katalytisch wirkende Schwermetalle des Natriumperborates ausgeschieden werden, so ist das erhaltene Calciumperborat sehr haltbar.

Haltbare, feste, mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entwickelnde Perboratmischungen erzeugt die Saccharinfabrik A. - G. vormals Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen<sup>189)</sup>. Das Perborat wird mit einem festen sauren Salz der Sulfobenzösäure in äquivalenten Mengen vermischt.

Die bekannten Verbindungen des Wasserstoffsuperoxydes mit Harstoff werden von der Chemischen Fabrik Gedeon Richter, Budapest<sup>190)</sup>, dadurch haltbar gemacht, daß man ihnen 0,1% Citronensäure oder 0,2% Gerbsäure zusetzt.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, erreichen denselben Zweck durch Zusatz von Stärkemehl, Dextrin usw.

<sup>183)</sup> D. R. P. 256 920; Angew. Chem. **26**, II, 181 (1913).

<sup>184)</sup> D. R. P. 261 663; Angew. Chem. **26**, II, 476 (1913).

<sup>185)</sup> D. R. P. 262 144; Angew. Chem. **26**, II, 516 (1913).

<sup>186)</sup> D. R. P.-Anm. C. 22 096, Kl. 12i, vom 25.6. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 411 (1913).

<sup>187)</sup> D. R. P. 260 993; Angew. Chem. **26**, II, 411 (1913).

<sup>188)</sup> D. R. P. 266 517; Angew. Chem. **26**, II, 735 (1913).

<sup>189)</sup> D. R. P. 257 808; Angew. Chem. **26**, II, 234 (1913).

<sup>190)</sup> D. R. P. 259 826; Angew. Chem. **26**, II, 337 (1913).

Zu erwähnen ist hier noch eine feste, haltbare Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd und Hexamethylentetramin, die von der *Diamaalt A.-G., München*<sup>191</sup>), fabriziert wird. 1 kg feingepulvertes Hexamethylentetramin wird in 500 g 30%iges Wasserstoffsuperoxyd unter guter Kühlung eingetragen, einige Zeit gerührt, 1/2 kg Äther zugegeben und stehen gelassen. Die Masse wird steif, abgenutzt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Sie stellt eine weiße, krystallinische Masse dar, leicht löslich in Wasser, stark desinfizierend wirkend. Durch Wasser wird sie in Wasserstoffsuperoxyd und Hexamethylentetramin gespalten.

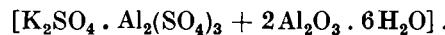
### Salze der Alkalien.

Um das Volumen des aus Steinsalz gewonnenen Speisesalzes zu vergrößern, setzt *Friedrich Rothbart, Berlin*<sup>192</sup>), der Lösung Natriumphosphat zu und gewinnt dann daraus das Salz in üblicher Art, ohne die durch das Natriumphosphat abgeschiedenen Niederschläge zu entfernen.

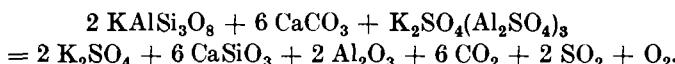
Eisenhaltiges Kochsalz schmilzt *P. Adler, Hamburg*<sup>193</sup>), zu einem weiß erstarrenden Produkt, indem er ihm eine dem Eisengehalt entsprechende Menge eines phosphorsauren Salzes zusetzt.

Interessant sind die Bestrebungen, eine billige, technisch leicht ausführbare Methode zur Gewinnung des Kalis aus natürlichen Gesteinen zu finden. Die meisten dieser Verfahren beruhen auf zu teueren Glühprozessen, so daß ihre Rentabilität nicht sicher erscheint.

Nach dem D. R. P. 247 496 wird Feldspat mit Dämpfen von kohlensaurem Ammon aufgeschlossen. *Dr. Ing. Anton Hamloch, Andernach, und Soma Gelléri, Budapest*<sup>194</sup>), erhitzen die Silicate vor der Behandlung mit Ammoncarbonat mit Kalk und Alumit:



Dieser zersetzt sich beim Glühen in  $K_2SO_4$ ,  $Al_2O_3$ , und  $SO_2$  resp. Schwefelsäure, welche letztere zunächst Gips bildet, der, mit den Alkalisilicaten sich umsetzend, das Alkali in Sulfat verwandelt:



Die Reaktion verläuft nicht genau nach diesen Verhältnissen. Deshalb wird das Glühprodukt noch der Einwirkung von hochgespannten Ammoncarbonatdämpfen ausgesetzt. Es geht beim Auslaugen dann nur das Alkalisulfat in Lösung.

Mehrere neue Aufschließverfahren röhren von der *Chemischen Fabrik Rhenania, Aachen*, und *Dr. Ant. Messerschmitt, Stollberg*<sup>195</sup>), her.

Sie kochen Gesteine, wie Phonolith, mit wässrigen Lösungen von Kalksalpeter, Magnesiumnitrat in Gegenwart von Ätzkalk unter Druck. Der erhaltene Schlamm liefert, systematisch ausgelaugt, Lösungen von fast reinen Alkalinitraten.

Um eine völlige Abspaltung der Alkalien zu erhalten, glühen sie Feldspate mit Kalk und übergießen das Glühprodukt mit Wasser. Es zerfällt dabei die Masse unter Aufblähen zu einem Pulver, das, ohne gemahlen zu werden, leicht ausgelaugt werden kann. Die Rückstände sollen in der Zementfabrikation Verwendung finden.

Man kann auch eine feuchte Mischung des Feldspates mit überschüssigem Kalk unter Druck erhitzen. Dabei erhärtet die Masse nicht, und das Alkali kann leicht ausgelaugt werden.

Aus den Auslaugerrückständen der aufgeschlossenen Silicate gewinnt die *Chemische Fabrik Rhenania, Aachen*<sup>196</sup>), ein Düngemittel. Die Rückstände werden scharf getrocknet und zerfallen dabei zu einem Pulver,

das mit einer konz. Lösung von Kalksalpeter gemischt wird. Der überschüssige Kalk verbindet sich dabei mit dem neutralen Kalksalpeter zu einem basischen Nitrat; die noch vorhandene Feuchtigkeit wird von den Doppelsilicaten gebunden, so daß das Gemisch beinahe fest wird. Das Kali, das in den Rückständen noch in löslicher Form ist, wird in löslichen Kalksalpeter übergeführt.

*Axel Rudolf Lindblad, Ludvika, Schweden*<sup>197</sup>), verarbeitet die Feldspate, indem er die Kieselsäure derselben durch Zusammenschmelzen mit reduzierend wirkenden Substanzen, wie Kohle oder Metalle zu Silicium reduziert und das Alkali in Form von Silicaten, Aluminaten oder auch zum Teil in flüchtigem Zustand gewinnt. Er leitet den Prozeß z. B. so, daß nur 1/3 der Kieselsäure entfernt wird und dann eine Verbindung zurückbleibt, die der Zusammensetzung des Leucits,  $(K_2Al_2Si_4O_{12})$  entspricht. Diese verwittert leicht, ist in Säuren löslich und kann als Düngemittel Verwendung finden.

*Philipps Eeyer, Kötzitz b. Dresden*<sup>198</sup>), verwendet die beim Aufschließen der Silicate mit Kalk nach dem Auslaugen zurückbleibenden Rückstände zur Wasserreinigung. Er zentrifugiert diese schlammartigen Rückstände, preßt die Masse in Briketts und trocknet diese. Sie können zur Enteisenung und Entmanganung nach Art der basenaustauschenden Aluminatsilicate Benutzung finden.

*Halogenverbindungen der Alkalien*, des Aluminiums, des Siliciums oder des Titans gewinnt *Dr. Rudolf vander Leeden*<sup>199</sup>) dadurch aus Doppelsilicaten, daß er diese als solche oder gemischt mit Reduktionsmitteln bei höherer Temperatur in einer Atmosphäre von Chlor, Bor oder Jod röstet. Die gewonnenen Chloride werden elektrolysiert und das erhaltene Chlor wieder zum Aufschließen neuer Doppelsilicate verwendet.

Von Neuerungen in der Fabrikation sonstiger Natriumsalze sind zu nennen:

Ein Natriumcarbonat mit 5–7 Krystallwasser gewinnen *William Ormandy und Jacob William Spensley, Manchester, England*<sup>200</sup>). Eine Sodalösung, die auf das gelöste Natriumcarbonat diese Wassermenge enthält, wird auf 32–35° abgekühlt und dann unter Einhaltung dieser Temperatur unter beständigem Rühren krystallisiert gelassen. Durch Verwendung einer Lösung von Natriumcarbonat und Silicat mit einer Wassermenge, die der Bildung des Penta- bis Heptahydrates entspricht, gewinnen sie Waschmittel (D. R. P. 266 943).

Aus Kieselsäure und Alkalosalzen gewinnt *Ernst Natho, Gesecke i. W.*<sup>201</sup>), wasserlösliche Alkalisilicate.

Feiner Sand, Alkalichlorid oder Sulfat werden mit Wasser zu einem sirupartigen Brei angerührt und im Autoklaven auf 400–600° erhitzt; man erzeugt also das Silicat nicht wie bisher durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Soda oder Pottasche und Kohle. Es bildet sich bei diesem Prozeß bei Verwendung eines Chlorides außerdem Salzsäure resp. Chlor, bei Anwendung eines Sulfates Schwefelsäureanhydrid, die nach Beendigung der Reaktion durch ein Ventil abgelassen werden können.

Hochprozentige Schwefelalkali- oder Erdalkaliverbindungen erzeugt die *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*<sup>202</sup>) im Schachtofen. Es wird dem Sulfat so viel Kohle zugesetzt, daß die abfließende Schmelze noch etwas überschüssige Kohle enthält. Dieser Kohlenüberschuß reduziert in den Gefäßen, in welche die Schmelze abgelassen wird, noch etwa unverändert vorhandenes Sulfat; ferner wird durch das dabei entweichende Kohlenoxyd die Schmelze poröser und leichter verarbeitbar gemacht.

*Heinrich Raupp und Dr. Julius Thilo*,

<sup>191</sup>) D. R. P. 264 111; *Angew. Chem.* **26**, II, 619 (1913).

<sup>192</sup>) D. R. P. Anm. R. 35 944, Kl. 12, vom 18.7. 1913; *Angew. Chem.* **26**, II, 381 (1913).

<sup>193</sup>) D. R. P. 256 249; *Angew. Chem.* **26**, II, 182 (1913).

<sup>194</sup>) D. R. P. 258 702; *Angew. Chem.* **26**, II, 285 (1913).

<sup>195</sup>) D. R. P. 261 099; *Angew. Chem.* **26**, II, 411 (1913).

<sup>196</sup>) D. R. P. 267 875; *Angew. Chem.* **26**, II, 695 (1913).

<sup>197</sup>) D. R. P. 266 787; *Angew. Chem.* **26**, II, 735 (1913).

<sup>198</sup>) D. R. P. 262 865.

<sup>199</sup>) D. R. P.-Anm. R. 37 077, Kl. 12, vom 3.1. 1913; *Angew. Chem.* **26**, II, 565 (1913).

<sup>200</sup>) D. R. P. 266 943; *Angew. Chem.* **26**, II, 736 (1913).

<sup>201</sup>) D. R. P. 257 826; *Angew. Chem.* **26**, II, 234 (1913).

<sup>202</sup>) D. R. P. 255 029; *Angew. Chem.* **26**, II, 23 (1913).

München<sup>203</sup>), gewinnen Lösungen der Alkalisulfide bzw. Polysulfide, indem sie bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungen von Alkalicarbonaten oder Bicarbonaten, die weniger als 15% Alkalicarbonat enthalten, Schwefelwasserstoff einleiten.

Zu erwähnen ist schließlich ein Verfahren der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron<sup>204</sup> zur Herstellung wasserfreier Hydrosulfite. Wässrige Lösungen von Hydrosulfiten werden im Vakuum in Gegenwart von Anilin oder ähnlichen hochsiedenden organischen Basen eingedampft. Während des Eindampfens wird bis zur eintretenden Eintrocknung dauernd gerührt. Das Anilin muß während der ganzen Operation stets im Überschuß vorhanden sein. Man erhält ein lockeres, trockenes Salz. Zersetzung treten nicht ein, da das Anilin infolge seiner basischen Eigenschaften die während des Eindampfens frei werdende schweflige Säure bindet.

#### Salze der Erdalkalien.

Chlorbarium gewinnen die Chemischen Werke vorm. Dr. Heinrich Birk, Charlottenburg<sup>205</sup>), aus kohlensaurem Baryt und Chlorcalcium- bzw. Chlormagnesiumlösungen. Der kohlensaure Baryt wird mit den Chloridlösungen im Überschuß unter gewöhnlichem Druck erwärmt und der Wasserzusatz so bemessen, daß er zum mindesten dem Krystallwassergehalt der angewendeten Chloride entspricht.

Dipl.-Ing. Chr. Aug. Beringer, Charlottenburg<sup>206</sup>), gewinnt Bariumaluminat durch Erhitzen eines Gemisches von schwefelsaurem Barium und kieselsaurer Tonerde mit gebranntem Kalk, und zwar glüht man zunächst die kieselsäurehaltige Tonerdesubstanz mit Schwerspat allein und dann erst mit Kalk. Das entstandene Bariumaluminat wird ausgelaugt, der Rückstand in der Zementindustrie verwendet.

Giuseppe Rossetti und Emilio Rudolfo, Mailand<sup>207</sup>), erzeugen ein basisches Calcium-Magnesiumcarbonat, welches das leichte basische Magnesiumcarbonat in seinen Verwendungszwecken (Wärmeisolatoren, Füllmittel in der Papierindustrie usw.) ersetzen soll. Sie gewinnen es, indem sie eine magnesiahaltige Kalkmilch, die ca. 10 Teile ungelöschten Kalk auf 100 Teile Wasser enthält, mit Kohlensäure unter Druck bei 50° behandeln. Der Partialdruck der Kohlensäure soll dabei ca. 0,4 Atmosphären betragen.

Aus den Endlaugen der Kalifabrikation scheidet Ernst Natho, Gesecke i. W.<sup>208</sup>), das Magnesiumchlorid in Form von Magnesiumsilicat aus, indem er die Endlaugen konzentriert, mit feinem Sand mischt und im Autoklaven unter Druck erhitzt. Das resultierende Magnesiumsilicat soll zur Herstellung von Platten, feuerfesten Steinen u. dgl. Verwendung finden.

#### Aluminiumverbindungen.

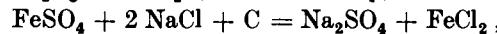
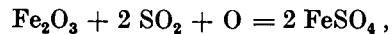
Aus Ton, Bauxit, Kaolin gewinnt David H. Chilton, Alfred, N. J.<sup>209</sup>), ohne zu schmelzen, Tonerde. Ein Gemisch von Silicat und Aluminiumfluorid und etwas Wasser wird auf 870–1000° erhitzt. Es entweicht SiF<sub>4</sub> und Tonerde bleibt zurück.

Aus Feldspat erhält S. Peacock, Chicago<sup>210</sup>), Tonerde, indem er dieselbe zunächst durch Mischen des Feldspates mit Pottasche, Soda und Wasser und darauf folgendes Kochen unter Druck in Aluminat umwandelt und aus dem Aluminat nach Filtration vom ungelöst gebliebenen Calciumsilicat die Tonerde mit Kohlensäure ausfällt.

S. E. Fickes<sup>211</sup>) hat festgestellt, daß zur raschen Fällung des Tonerdehydrates weniger das kostspielige Rüh-

ren beträgt, als das Umherschwimmen bereits gebildeter Hydratpartikelchen. Er fällt daher oben in einer Kolonne, pumpst aus dem unteren, konischen Teil derselben gefällte Tonerde nach oben und läßt sie durch ein tangential verteilendes Rohr langsam in der Flüssigkeit herunterfallen.

Alkalialuminate kann man nach D. A. Peniakoff, Brüssel<sup>212</sup>), in kontinuierlich verlaufendem Prozeß gewinnen. Ein Gemisch von Bauxit, Kochsalz und Kohle wird calciniert und gleichzeitig Wasserdampf, schweflige Säure und Luft eingeblasen. Es verlaufen folgende Reaktionen:



Durch Einwirkung der freien schwefligen Säure auf weiteres Eisenoxyd wird der Prozeß kontinuierlich.

Aus eisenhaltigen Aluminiumsulfatlösungen gewinnt Dr. Fritz Wirth, Berlin-Wilmersdorf<sup>213</sup>), reines Aluminiumsulfat. Er reduziert die Eisensalze und läßt die darauf folgende Krystallisation in reduzierender Atmosphäre vor sich gehen. Während Ferrisulfate sich nicht von Aluminiumsulfat durch Krystallisation trennen lassen, gelingt dies mit Ferrosalzen leicht.

Um aus erhitzten Aluminiumsulfatlösungen das Ausscheiden von basisch-schwefelsaurer Tonerde zu vermeiden, setzt Dr. Paul Fritzsche, Recklinghausen<sup>214</sup>), den Lösungen leicht lösliche Sulfate zu. Als solche eignen sich vor allem Natriumsulfat und Kaliumsulfat.

#### Schwermetallverbindungen.

##### a) Blei.

Zur Gewinnung von Bleioxyd hat William Eckford, Rhyll, Großbrit.<sup>215</sup>), nachstehend skizzierte Apparatur konstruiert. Das Wesentliche dieses Apparates liegt in der Möglichkeit, die Luft, welche von der Schmelzkammer zu den Absetzkammern geht, von mitgerissenen Bleioxydteilchen und noch nicht oxydiertem, metallischem

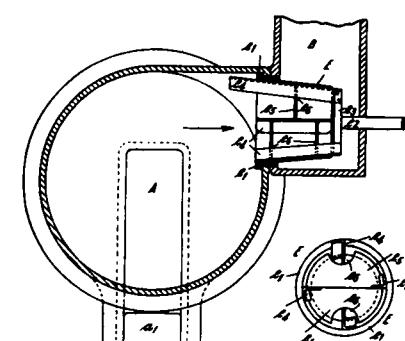
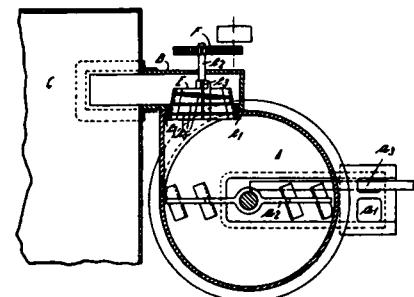


Fig. 29.

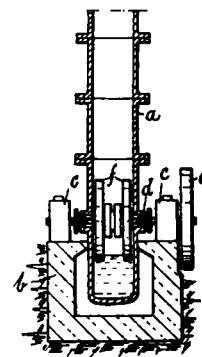


Fig. 30.

Blei befreien zu können. Zwischen der Schmelzkammer A und der Absetzkammer C ist ein Gehäuse B angeordnet (Fig. 29). In diesem ist ein konischer mit Prallwänden e<sub>2</sub> versehener Trichter E drehbar gelagert. Der Trichter be-

<sup>203</sup>) D. R. P. 258 249; Angew. Chem. 26, II, 267 (1913).

<sup>204</sup>) D. R. P.-Anm. C. 22 366, Kl. 12i, vom 12.9. 1912; Angew. Chem. 26, II, 593 (1913).

<sup>205</sup>) D. R. P. 257 277; Angew. Chem. 26, II, 208 (1913).

<sup>206</sup>) D. R. P.-Anm. B. 70 919, Kl. 12m, vom 4.3. 1913; Angew. Chem. 26, II, 736 (1913).

<sup>207</sup>) D. R. P. 259 627; Angew. Chem. 26, II, 306 (1913).

<sup>208</sup>) D. R. P. 265 296; Angew. Chem. 26, II, 629 (1913).

<sup>209</sup>) V. St. Amer. Pat. 1 036 454 vom 20.8. 1912.

<sup>210</sup>) V. St. Amer. Pat. 1 036 897 vom 27.9. 1912.

<sup>211</sup>) Franz. Pat. 451 593 vom 7.12. 1912.

<sup>212</sup>) V. St. Amer. Pat. 1 045 097 vom 19.11. 1912.

<sup>213</sup>) D. R. P.-Anm. W. 41 103, Kl. 12m, vom 9.12. 1912; Angew. Chem. 26, II, 592 (1913).

<sup>214</sup>) D. R. P.-Anm. F. 34 102, Kl. 12i, vom 12.3. 1912; Angew. Chem. 26, II, 208 (1913).

<sup>215</sup>) D. R. P. 265 641; Angew. Chem. 26, II, 676 (1913).

sitzt außerdem Flügel, die in die Schmelzkammer hineinragen. Wenn nun die Luft von der Schmelzkammer kommend den Trichter durchstreicht, so trifft sie gegen die Prallwände. Die schwereren Bleiteilchen fallen auf den Boden des sich drehenden Trichters und werden durch die Flügel zurück in die Schmelzkammer geführt. Die leichteren Bleioxydeströmen durch den Trichter hindurch in die Absetzkammern.

Lindgens & Söhne und Bergmann & Simonson G. m. b. H., Mülheim a. R. h.<sup>216</sup>), gewinnen Blei glätte durch Einwirkung von heißer Luft oder erhitztem Wasserdampf auf geschmolzenes Blei und benutzen zur Ausführung einen geschlossenen Kessel, in dem eine feine Verteilung des Bleis möglich gemacht ist. Der ziemlich hohe Oxydationskessel *a* mit rechteckigem Querschnitt (Fig. 30) ist in einen Ofen *b* eingemauert und mit stets flüssig gehaltenem Blei gefüllt. Mehrere Scheiben *f*, die auf der durch die Scheibe *e* angetriebenen Welle *d* sitzen, tauchen in die Oberfläche des geschmolzenen Bleis ein. Durch die rasche Drehung dieser Scheiben werden Bleitropfen aus dem Metallbad herausgehoben, gegen die Kesselwandungen oder eine Prellplatte geschleudert und fein verteilt. Die zugeführte überhitzte Luft oder das Wasserdampf-Fluftgemisch wirken außerordentlich rasch auf das fein verteilte Blei und wandeln es in Bleioxyd um. Infolge der großen Höhe des Schmelzkessels findet eine Separation des Bleioxydes vom etwa unoxydiert gebliebenen Blei statt. Ersteres geht in die Staubkammern, letzteres fällt in den Kessel zurück.

Bleioxyd trennt Dipl.-Ing. Dr. Heinrich Heimann, Berlin<sup>217</sup>), vom Zinkoxyd, indem er das Blei durch eine heiße Lösung von Ätzbarium auflöst und durch Schwefelnatrium als Schwefelblei fällt.

Dr. Leopold Falk, Reval, Rußland<sup>218</sup>), gewinnt basisches Bleicarbonat aus neutralem durch Behandlung mit fein verteiltem, metallischem Blei in Gegenwart von Bleiacetatlösungen bei Luftzutritt.

Frederik Herbert Sharpe, The Ferns Cressington Park bei Liverpool<sup>219</sup>), gewinnt Bleiweiß durch Einwirkung von Kohlensäure auf in Wasser und Essigsäure suspendiertes Bleioxyd und benutzt hierzu folgend skizzierten Apparat:

In den mit Rührwerk versehenen Trog *a* (Fig. 31) werden Wasser, Essigsäure und Bleioxyd gefüllt, gut durchmischt und durch die Leitung *b* mittels eines Dampfinjektors in den ersten Behälter *c*<sub>1</sub> gedrückt. Hier wird durch das Rohr *g* Kohlensäure oder noch besser Verbrennungsgas

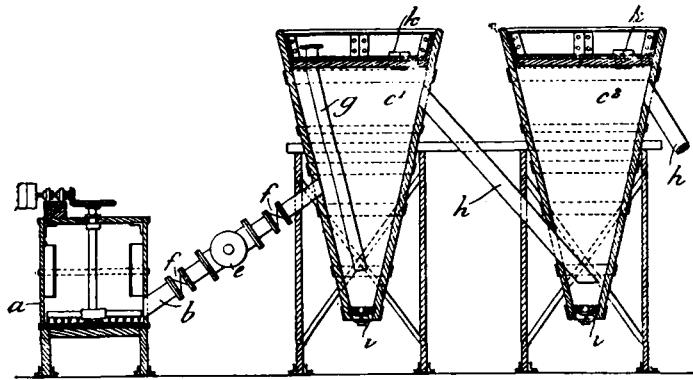


Fig. 31.

von Koks eingeleitet und das Gemisch dadurch zum Teil carbonisiert. In dem Gefäß *c*<sub>1</sub> findet nun eine Separation in der Weise statt, daß das Bleioxyd in die Höhe steigt, und nicht carbonisierbares, schweres, metallisches Blei auf den Boden sinkt. Kommt jetzt durch die Leitung *b* eine neue Partie von Bleioxyd, Wasser und Essigsäure in das Gefäß *c*<sub>1</sub>, so fließt das in diesem oben schwimmende teilweise carbonisierte Bleioxyd in den Behälter *c*<sub>2</sub>. In diesem wird es dann weiter und fertig carbonisiert.

<sup>216</sup> D. R. P. 266 348; Angew. Chem. **26**, II, 749 (1913).  
<sup>217</sup> D. R. P. 263 938; Angew. Chem. **26**, II, 606 (1913).  
<sup>218</sup> D. R. P. 265 910; Angew. Chem. **26**, II, 677 (1913).  
<sup>219</sup> D. R. P. 263 471; Angew. Chem. **26**, II, 565 (1913).

### b) Zink.

Zinkoxyd und Zinksulfid gewinnt Eduard Flüger, Hamburg<sup>220</sup>), aus Zinklaugen. Er stellt auf beliebige Weise eine Alkalizinkatlösung her, behandelt diese mit so viel Zinkstaub, daß dessen Menge zur Substitution der fremden Metalle nicht ausreicht, und fällt nach Filtration von den niedergeschlagenen Metallen und sonstigen Verunreinigungen das Zink als Oxyd, Hydroxyd oder Sulfid.

Pierre Ferrere, Paris<sup>221</sup>), erzeugt aus Zinksulfat oder Chloridlaugen Zinksulfit und Zinkoxyd, indem er diese in Gegenwart überschüssiger schwefliger Säure mit Calciumoxychlorid zersetzt. Er trennt den ausfallenden Gips durch Filtration, entfernt aus dem Filtrat die überschüssige schweflige Säure durch Erwärmen und glüht das ausfallende Zinksulfit.

Dr. Wilhelm Buddeus, Magdeburg<sup>222</sup>), gewinnt Zink aus eisenoxydulhaltigen Zinklaugen, wie z. B. den Abfallauren der Kupferextraktion von kupferhaltigen Kiesabbränden. Er versetzt die Laugen mit so viel Basen oder Carbonaten, daß alles Eisenoxydul und Zinkoxyd gefällt wird. Die Fällung wird bei Luftzutritt getrocknet. Das Eisenoxydul oxydiert sich zu Oxyd, worauf ein Herauslösen des Zinks mit Säuren möglich ist.

Eine licht- und wetterbeständige Lithopone erzeugt Gustav Engelmann, Berlin<sup>223</sup>), indem er während der Fällung der Zinklauge mit Schwefelbarium schweflige Säure einleitet.

### c) Quecksilber.

Dr. Emil Trutzer, Freiburg i. B.<sup>224</sup>), gewinnt Quecksilberchlorid durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilber, das sich in geschlossenem Gefäß in einem gasförmigen oder flüssigen Medium unter Druck in steter Bewegung befindet. Dadurch wird die Bildung eines Überzuges von Quecksilberchlorid auf dem noch nicht angegriffenen Quecksilber vermieden und es gelingt, dasselbe bei niedriger Temperatur und ohne Chlorüberschüß vollständig in Chlorid zu verwandeln.

Ein kalomelfreies Quecksilberchlorid fabriziert die Sackcharinfabrik A.-G. vorm. Falkenberg, List & Co., Salbke-Westenhüsen<sup>225</sup>), in kontinuierlichem Betriebe. Es werden gleichzeitig Chlorgas und Quecksilber — aber voneinander getrennt — in eine mit siedendem Quecksilber angefüllte Retorte geleitet, und zwar wärmt man das neu hinzukommende Quecksilber durch die über der Oberfläche des siedenden Quecksilbers brennende Chlorflamme vor und läßt es unter der Oberfläche derselben eintreten.

Von Neuerungen in der Fabrikation sonstiger Schwermetallverbindungen wären zu erwähnen:

Ein Aufschließverfahren von Schwefelantimon der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen<sup>226</sup>). Es gelingt, das Schwefelantimon quantitativ und sehr leicht durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure z. B. 65%iges Oleum, aufzuschließen. Eine Wärmezufuhr von außen ist hierbei nicht nötig.

Ein Verfahren zur Herstellung von Chromalaun von Dr. Josef Hertkorn, Hattenheim a. M.<sup>227</sup>). Die Schwefelsäure-Chromoxydlauge wird mit Kalium- oder Ammoniumsulfat versetzt und unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit schwefliger Säure behandelt. Die Ausscheidung des Chromalauns, die sonst wochenlang dauert, findet nun sehr rasch statt. Der entstehende Chromalaun ist eben in schwefliger Säure äußerst schwer löslich und krystallisiert fast sofort in rubinroten Krystallen aus. Man kann auch das Verfahren mit Vorteil zur Reinigung schlecht

<sup>220</sup> D. R. P. 259 234; Angew. Chem. **26**, II, 306 (1913).

<sup>221</sup> D. R. P. 266 346; Angew. Chem. **26**, II, 690 (1913).

<sup>222</sup> D. R. P.-Anm. B. 69 847, Kl. 12n, vom 11./12. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 411 (1913).

<sup>223</sup> D. R. P. 264 904; Angew. Chem. **26**, II, 632 (1913).

<sup>224</sup> D. R. P. 262 184; Angew. Chem. **26**, II, 463 (1913).

<sup>225</sup> D. R. P. 258 432; Angew. Chem. **26**, II, 266 (1913).

<sup>226</sup> D. R. P. 256 802; Angew. Chem. **26**, II, 185 (1913).

<sup>227</sup> D. R. P. 265 046; Angew. Chem. **26**, II, 631 (1913).

gewordener oder unreiner Chromalauminutterlaugen benutzen.

Und schließlich ein Verfahren zur Herstellung von Manganaten aus wässrigen Alkalien, Mangansauerstoffverbindungen und Sauerstoff von Dr. F. Bergius, Hannover, und Dr. Otto Sackur, Breslau<sup>228)</sup>. Diese erhitzten die Masse in geschlossenen Gefäßen unter Druck unter Vermeidung von Wasser verdampfung, erhalten also keine feste Schmelze und sparen den Auslaugeprozeß.

### Gase.

#### a) Wasserstoff.

Mit der zunehmenden Bedeutung der Luftschiffahrt und der Gewinnung des Ammoniaks aus seinen Elementen steigt auch das Interesse für eine billige und leicht auszuführende Wasserstoffgewinnung. So sind auch im Berichtsjahre zahlreiche Neuerungen in der Fabrikation von Wasserstoff bekannt geworden.

Dr. Friedrich Bergius, Hannover<sup>229)</sup>, erzeugt Wasserstoff durch Einwirkung über den Siedepunkt erhitzten, flüssigen Wassers auf Metalle. Der Prozeß wird in geschlossenen Gefäßen vorgenommen und verläuft so heftig, daß Wasserstoff mit mehr als 100 Atmosphären Druck erhalten wird. Es fällt also das

Komprimieren des Wasserstoffes für technische Zwecke fort.

Zur Ausführung des Verfahrens hat Bergius<sup>230)</sup> nebenstehend skizzieren Apparatur konstruiert

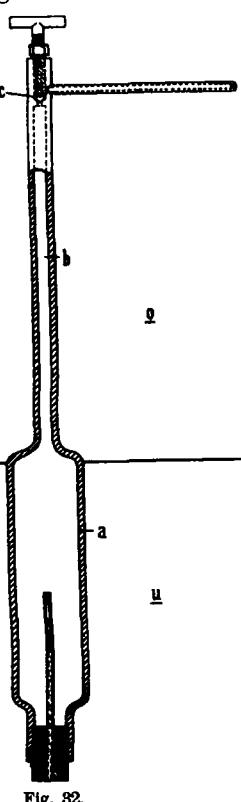
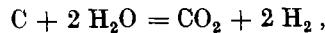


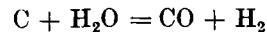
Fig. 32.

(Fig. 32). Er besteht in der Hauptsache aus einem stählernen, stabilen Reaktionsgefäß *a* und dem schmalen Gasraum *b*. Im Reaktionsgefäß wird Eisen oder ein niederes Eisenoxyd mit Wasser, in dem geringe Mengen eines Elektrolyten, z. B. Kochsalz, gelöst sind, auf 300° erwärmt. Es bildet sich Wasserstoff, der vermischt mit Wasserdampf in den auf niedriger Temperatur gehaltenen Sammelraum *b* aufsteigt. Der Wasserdampf kondensiert sich hier und tropft in das Reaktionsgefäß zurück. Im Sammelraum häuft sich immer mehr Wasserstoff an, bis Drucke von 100 Atmosphären und mehr entstehen. Durch das Ablaufventil *c* wird der Wasserstoff abgelassen.

Die Bildung von Wasserstoff und Kohle nach der Gleichung:



die doppelt soviel Wasserstoff liefert als der nach der Gleichung:



verlaufende Prozeß geht außerordentlich langsam vor sich. Bergius, Hannover<sup>231)</sup>, erzielt eine Beschleunigung dadurch, daß Wasser, dem ein löslicher Katalysator, z. B. eine Taliiumverbindung, zugegeben ist, in flüssigem Zustand bei erhöhter Temperatur auf Kohle zur Einwirkung gebracht wird. Das Verfahren wird in eisernen Druckgefäßen bei 340—360° ausgeführt.

Die bekannte Gewinnungsmethode von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen mittels Wasserdampfes und reduzierender Gase hat durch Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhenania verschiedene Verbesserungen erfahren:

So verwendet er als Träger für den Eisenschwamm ein kompaktes Eisen<sup>232)</sup>. Dieses nimmt nur oberflächlich an der Reaktion teil, verbreitet aber als guter Wärmeleiter die Wärme gleichmäßig durch die ganze Masse und verringert dadurch die Gefahr eines Zusammenschmelzens. Tritt ein solches dennoch teilweise ein, so bleiben an allen Stellen, an denen kompaktes Eisen ist, Kanäle für den Gasdurchgang frei. Auch läßt sich bei völligem Zusammenschmelzen die Masse, die durch das Gerüst von kompaktem Eisen zusammengehalten wird, gut aus der Apparatur entfernen.

Eine andere Anwendung ist Messerschmitt durch das D. R. P. 263 390<sup>233)</sup> geschützt. Eine Anzahl eiserner Rohrstützen *c* sind in einem mit Gasableitung *a* versehenen Eisenkasten *b* angeordnet (Fig. 33). An diesen Rohrstützen sind auswechselbare Kontaktrohre *d* durch einfaches Überziehen angeschlossen. Eine Abdichtung erfolgt durch die Sandschicht *e*. Die Beheizung des ganzen Systems geschieht in einem Generatorschacht *f*. Zur Herstellung von Wasserstoff wird abwechselnd Dampf und reduzierendes Gas eingeleitet, wobei sowohl die innere, als auch die äußere Oberfläche der Kontaktrohre mit den Gasen in Berührung kommt. Durch Verwendung der Eisenrohre als Kontaktkörper soll die Möglichkeit einer Verstopfung, die bei Eisenstäben, Eisenschwamm leicht eintritt, ausgeschlossen sein.

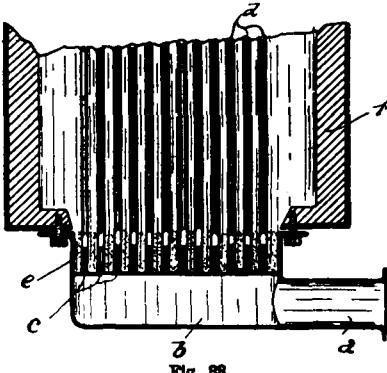


Fig. 33.

Einige Neuerungen betreffen die Beheizung der Apparate. So geschieht sie vorteilhaft in einem Schachtofen am Umfange desselben<sup>234)</sup>. Die Ofenwände besitzen in verschiedenen Höhen ringförmige Heizkanäle; die Gase werden horizontal eingeführt. Das in den Ofen gefüllte Eisen wird am ganzen Umfange des Schachtes direkt beheizt und durch die tangentiale Einführung der Heizgase die Entstehung von Stichflammen, die das Eisen zum Schmelzen bringen könnten, vermieden. Man arbeitet vorteilhaft so, daß die einzelnen Zonen des Schachtofens nacheinander reduziert und beheizt werden, in der Art, daß die Abgase der tiefer liegenden Zone in der höheren durch Wiederaufheizung verbrannt werden.

Eine weitere Verbesserung liegt in folgend skizzierter Apparatur (Fig. 34)<sup>235)</sup>.

Die Reaktionsmasse wird in den verhältnismäßig schmalen Zersetzerraum 4 gefüllt. Dieser wird durch die ringförmigen Zwischenräume der konzentrisch angeordneten Zylinder 2 und 3 gebildet. Äußerer und innerer Ofenraum stehen durch den ringförmigen Zersetzerraum miteinander in Verbindung. Der zentrale Überhitzerraum 6 wird am Anfang des Prozesses bei geöffneter Klappe 15 und geschlossenen Ventilen 10, 18, 12 und Klappe 16 angeblasen. Hierauf wird durch das Ventil 20 Dampf in den unteren Teil des äußeren Überhitzers 5 eingelassen, wobei die Klappe 15 geschlossen und 16 geöffnet sein muß. Nach Verdrängung aller Fremdgase durch den Dampf und Schließen der Klappe 16 wird Dampf in den äußeren Überhitzer 5 geführt und von unten in den Zersetzer 4 geleitet. Der entwickelte Wasserstoff entweicht durch Ventil 12 in die Vorlage. Durch die Beheizung von zwei Seiten wird

<sup>228)</sup> D. R. P. 266 347; Angew. Chem. 26, II, 691 (1913).

<sup>229)</sup> D. R. P. 254 593; Angew. Chem. 26, II, 21 (1913).

<sup>230)</sup> D. R. P. 262 831; Angew. Chem. 26, II, 516 (1913).

<sup>231)</sup> D. R. P. 259 030; Angew. Chem. 26, II, 305 (1913).

<sup>232)</sup> D. R. P. 258 053; Angew. Chem. 26, II, 265 (1913).

<sup>233)</sup> Angew. Chem. 27, II, 47 (1914).

<sup>234)</sup> D. R. P. 263 391; Angew. Chem. 26, II, 563 (1913).

<sup>235)</sup> D. R. P. 267 594; Angew. Chem. 27, II, 46 (1914).

Gewinnung großer Wasserstoffmengen in einem Zersetzer ermöglicht.

Später hat Anton Messerschmitt<sup>236)</sup> den Apparat so abgeändert, daß der ringförmige Zersetzungsräum von außen durch die Schachtmauer begrenzt wird und mit dem von ihm eingeschlossenen Heizraum unmittelbar in Verbindung steht.

Anton Albrecht, Hangesberg-Spree<sup>237)</sup>, erzeugt Wasserstoff durch Zersetzung von Wasserdampf und benutzt hierzu Preßsteine aus einem Gemenge von Eisenoxyden und den Oxyden oder Carbonaten derjenigen Erden, welche mit Wasser keine Hydroxyde bilden, wie Oxyde des Magnesiums, Bariums, Strontiums und Aluminiums. Man erhält

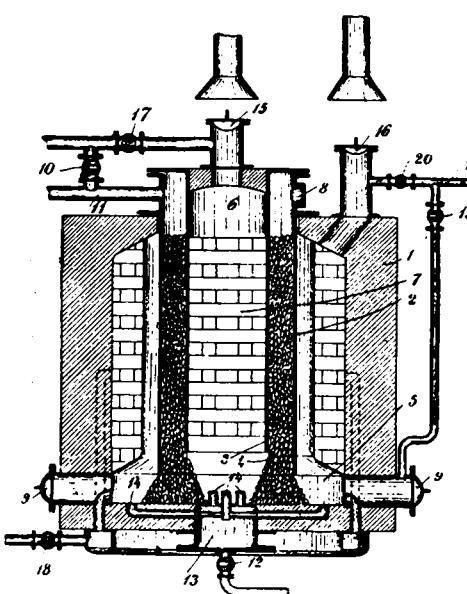


Fig. 84.

durch diese Zusätze eisenhaltige Materialien, die gegen mechanische Einflüsse sehr widerstandsfähig sind. Auch wirken die beigemengten Oxyde als Wärmespeicher.

Die Bama<sup>238)</sup> benutzt zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Eisenerzen aus feuerfestem Material hergestellte zylindrische Apparate. Durch Scheidewände sind diese in einzelne Schächte zerlegt. Man erzielt dadurch eine gleichmäßige Einwirkung der Reduktionsgase und des Wasserdampfes auf die Einfüllung.

Durch Zersetzung von Acetylen gewinnt Dr. R. P. Pictet, Berlin-Wilmersdorf<sup>239)</sup>, Wasserstoff und Ruß. Die Zersetzung des kontinuierlich zugeführten Acetylens erfolgt in einem röhrenartigen, von außen heizbaren und an einem Teile kühlabaren Röhrenkörper bei etwa 500°. Nach Einleitung der Reaktion wird der Prozeß durch die bei der Dissociation des Acetylens frei werdende Wärme aufrecht erhalten.

Zur Wasserstoffgewinnung aus Petroleum leitet R. P. Pictet, Berlin-Wilmersdorf<sup>240)</sup> die Dämpfe desselben aus einer Retorte durch ein auf 1350° erhitzen Rohr. Hier findet eine Zersetzung des Methans statt. Der entweichende Wasserstoff wird stark gekühlt, filtriert und nach dem Gasometer geleitet.

Zur Herstellung von Wasserstoff aus Silicium und Alkalihat Dr. G. Fr. Jaubert, Paris<sup>241)</sup>, eine neue Apparatur konstruiert. In einem Rührkessel wird Ätznatron zu einer 30–40° starken Lauge gelöst und die 60 bis 80° warme Lauge in den Entwicklungsbehälter geleitet. Durch einen Trichter fällt in die Lauge gepulvertes Silicium; es wird durch einen Planetenrührer innig verrührt. Es entwickelt sich sofort Wasserstoff, der zunächst nach dem Wasch- und Kondensationsgefäß geleitet wird. Hier wird er vom anhaftenden Wasser befreit, abgekühlt und geht dann nach seinem Bestimmungsort. Das zur Abkühlung des Wasserstoffes benutzte, warm gewordene Wasser gebraucht man zum Auflösen des Alkalis.

Jaubert<sup>242)</sup> hat ferner gefunden, daß es vorteilhaft

ist, bei der Gewinnung von Wasserstoff aus Alkali und Silicium, Aluminium oder deren Legierungen mit Eisen oder Mangan, eine emulgierende Substanz, wie Paraffin oder ein nicht verseifendes Fett zuzusetzen.

Sadamasa Uyeno, Tokio, Japan<sup>243)</sup>, gewinnt Wasserstoff durch Zersetzung des Wassers mit Aluminium-Zink-Zinn-Legierungen. Er stellt eine Legierung von 80 Teilen Aluminium, 14 Teilen Zink, 6 Teilen Zinn her, und zwar schmilzt er das Aluminium und gibt in dieses das Zink und Zinn. Sodann erzeugt er ein Amalgam durch schwaches Erhitzen von Quecksilber mit Zinn oder Zink. Auf 1 Teil der Legierung werden 0,12–0,2 Teile Quecksilber in Form des Amalgams genommen, und zwar wird das Amalgam auf die Ober- oder Unterseite der Legierung mit einer Stahlbürste verrieben und dann die Legierung bis nahe zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt. Sie muß in luftdichten Gefäßen aufbewahrt werden. Zur Erzeugung von Wasserstoff gibt man ein Stück, etwa 2–5% vom Gemisch des Wassers in heißes Wasser. 1 g erzeugt 1200–1300 ccm Wasserstoff.

Das bekannte Wasserstoffgewinnungsverfahren durch Umsetzung des in wasserstoffhaltigen Gasgemischen enthaltenen Kohlenoxydes mit Wasserdampf und Kalk hat die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron dadurch verbessert<sup>244)</sup>, daß sie stückigen Ätzkalk anwendet und den Prozeß in vertikalen Retorten oder Türmen ausführt.

Schließlich ist noch ein neues Wasserstoffgewinnungsverfahren der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Aktiengesellschaft, Filiale München<sup>245)</sup> anzuführen. Sie erzeugt Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen durch starke Abkühlung unter Druck. Sie entspannt nicht, wie bei ähnlichen Verfahren üblich, den gewonnenen Wasserstoff nach seiner Trennung von den Beimengungen auf Atmosphärendruck, sondern leitet ihn mit dem gleichen Druck, mit dem das Gasgemisch in die Apparatur eintrat, durch einen Gegenstromapparat. Man kann dann diesem, da nur die Wärme von komprimiertem Gasgemisch auf komprimierten Wasserstoff zu übertragen ist, kleinere Flächen geben und daher seine Herstellung verbilligen. Vor allem können aber die Apparate rascher auf die tiefe Zersetzungstemperatur abgekühlt werden, Kälteverluste sind geringer. Da der Wasserstoff meistens unter höherem Druck gebraucht wird, und er ja ohnedies aus dem Apparate unter Druck ausströmt, spart man die Kompressionsarbeit.

#### b) Sauerstoff und Ozon.

Emmanuel Felix Aumont, Paris<sup>246)</sup>, gewinnt Sauerstoff neben Stickstoff durch Zersetzung der Luft durch Verflüssigung unter Druck, Entspannung und Rektifikation der Flüssigkeit. Er benutzt hierzu folgende Apparatur: Das Wesentlichste des Verfahrens liegt darin, daß zwischen einer Entspannungsvorrichtung *c* (Fig. 35) und einer Rektifikationskolonne *f* ein von einer Wasserstoffexpansions-Kältemaschine *k* mit gekühltem Wasserstoff gekühlter Kühler *i* eingeschaltet ist. In diesem werden die Anteile, die bei der Entspannung der verflüssigten Luft vergasen, wieder verflüssigt. Durch das Rohr *n* strömt das in dem Verdichter *m* auf hohen Druck gebrachte und erhitzte Gas nach einem Kühler *o*, wird hier auf gewöhnliche Temperatur heruntergekühlt und tritt hierauf durch das Rohr *p* in den Wärmeaustauscher *q*. Hier wird es durch den aus dem Kühler *i* kommenden Wasserstoff auf – 150° gebracht und zieht durch das Rohr in die Maschine *k*, wo eine weitere Abkühlung bis auf – 210° erfolgt. Der Wasserstoff strömt nach der Expansion durch das Rohr *s* in den Kühler *i* und kehrt von diesem durch das Rohr *t* in den Wärmeaustauscher *q*, diesen jetzt im entgegengesetzten Sinne durchströmend, zurück. Der Verdichter *m* saugt den Wasserstoff schließlich durch das Rohr *u* an. Bei der Entspannung im Drosselventil *c* verwandelt der Wasserstoff im Kühler *i*

<sup>236)</sup> D. R. P. 268 339; Angew. Chem. **27**, II, 46 (1914).

<sup>237)</sup> D. R. P.-Anm. 22 488, Kl. 12*i*, vom 17./7. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 305 (1913).

<sup>238)</sup> D. R. P.-Anm. B. 69 856, Kl. 12*i*, vom 11./12. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 305 (1913).

<sup>239)</sup> D. R. P. 255 733; Angew. Chem. **26**, II, 105 (1913).

<sup>240)</sup> D. R. P. 257 715; Angew. Chem. **26**, II, 234 (1913).

<sup>241)</sup> D. R. P. 262 635; Angew. Chem. **26**, II, 516 (1913).

<sup>242)</sup> Engl. Pat. 7494 vom 29./3. 1913.

<sup>243)</sup> D. R. P. 259 530; Angew. Chem. **26**, II, 320 (1913).

<sup>244)</sup> D. R. P. 263 649; Angew. Chem. **26**, II, 591 (1913).

<sup>245)</sup> D. R. P.-Anm. G. 33 745, Kl. 17*g*, vom 4./3. 1911; Angew. Chem. **26**, II, 265 (1913).

<sup>246)</sup> D. R. P. 260 758; Angew. Chem. **26**, II, 412 (1913).

die dabei gasförmig gewordene Luft bei  $-190^{\circ}$  in flüssige. Die Rektifikationskolonne erhält also nur vollkommen flüssige Luft. Gleichzeitig deckt der Wasserstoff die unvermeidlichen Kälteverluste.

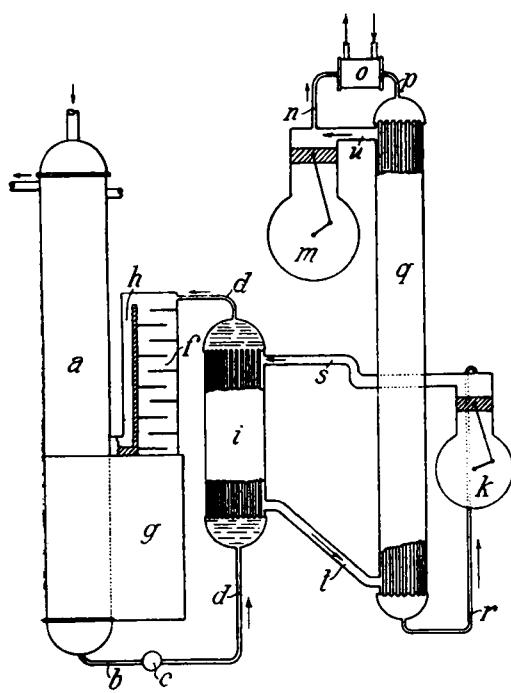


Fig. 85.

E. F. Aumont und D. G. de Vile d'Avray<sup>247)</sup> gewinnen Sauerstoff aus der Luft, indem sie diese anwärmen und durch ein silbernes Rohr oder ein poröses, mit elektrolytisch gefälltem Silber bedecktes Material bei  $600^{\circ}$  hindurchpressen. Der Sauerstoff wird hindurch gelassen, der Stickstoff bleibt zurück.

Für den Transport von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft verwendet Rudolf Mewes, Berlin<sup>248)</sup>, Behälter aus Preßpappe oder ähnlichen Materialien, wie Papier, Hartgummi, Naturholz, die innen und außen mit einem Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Phenol überzogen sind.

Für die Erzeugung von Ozon mittels dunkler elektrischer Entladung hat Ferdinand Hombach, Hulst, Niederlande<sup>249)</sup> einen rohrförmigen Apparat konstruiert. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus einem unten geschlossenen Glasrohr, das, in umgebender Flüssigkeit schwimmend, sich selbsttätig durch den Auftrieb zentrisch zu den Elektroden einstellt.

Von Verbesserungen in der Fabrikation sonstiger Gase wäre zu erwähnen eine stehende Retorte zur Gewinnung von Kohlensäure aus kohlensaurer Magnesia von Chr. Westphal, Berlin<sup>250)</sup>. Es war bisher nicht möglich, aus einer oben und unten offenen Retorte in kontinuierlichem Betriebe reine Kohlensäure zu gewinnen, da der Magnesit bei der Entbindungstemperatur der Kohlensäure diese gleichzeitig heftig anzieht. — Man müßte einen Luft- oder Dampfstrom zwecks völliger Austreibung der Kohlensäure hinzuziehen und diese daher verdünnen. Westphal hängt von oben in die Retorte ein Rohr *g* ein. (Fig. 36.) Dieses ist unten offen und seitlich mit Löchern versehen. Die Kohlensäure wird durch einen Kompressor durch dieses Rohr vom Orte ihrer Entstehung abgesaugt.

Von Fortschritten in der Erzeugung

#### Kleinerer Produkte

wären zu erwähnen:

Ein Verfahren zur Darstellung von Zweifachchlor-schwefel des Vereins chemischer Fabri-

ken in Mannheim<sup>251)</sup>. Die Darstellung von Zweifachchlor-schwefel durch Einleiten von Chlor in Schwefel oder Einfachchlor-schwefel geht außerordentlich langsam vor sich, selbst bei Anwendung sehr niederer Temperaturen. Fügt man dagegen Eisen — Cobalt, Nickel, Aluminium, Mangansuperoxydpulver oder wasserfreies Chlorcalcium, Eisenchlorid usw. hinzu, so gelingt die Darstellung leicht. Das Verfahren soll zur Einverleibung von Schwefel und Chlor in anorganische und organische Stoffe Verwendung finden.

Dr. Friedrich Meyer, Berlin-Schöneberg<sup>252)</sup> erzeugt flüchtige Chloride, z. B. die des Titans, durch Reduktion in einer umgekehrt brennenden Flamme. Bläst man das zu reduzierende Produkt durch eine solche Flamme, so wird es innerhalb derselben zunächst auf eine sehr hohe Temperatur gebracht und befindet sich dann nach Passierung der Flamme, da der Außenraum der umgekehrten Flamme ein starker Reduktionsraum ist, dauernd in einer reduzierenden Atmosphäre. Das Produkt kommt schließlich kalt an die die Flamme begrenzende Gefäßwand und greift dieselbe daher nicht an. Man benutzt mit Vorteil gasförmige oder verdampfende Substanzen und wählt zur Unterhaltung der Flamme solche

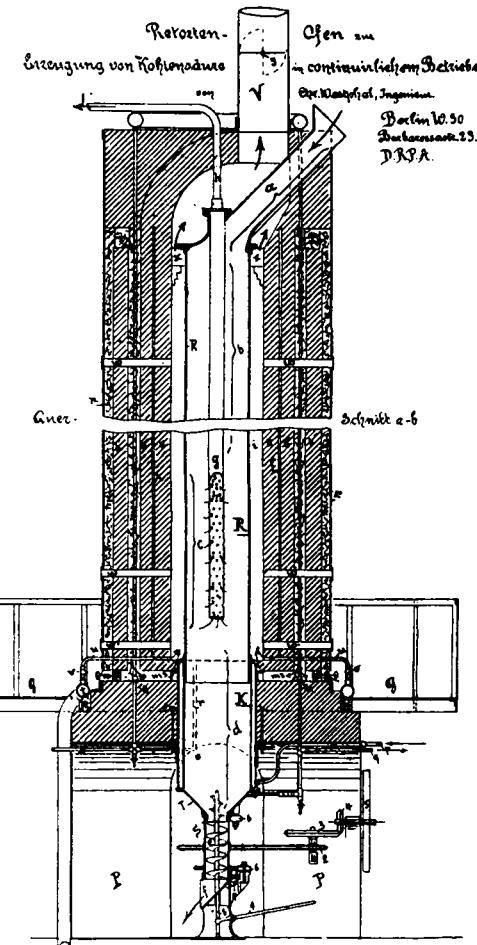


Fig. 36.

Reduktionsmittel, die keine Nebenreaktionen auftreten lassen.

Joh. Leon Seyboth, München<sup>253)</sup> gewinnt eine staubfeine, reine Kieselsäure in ununterbrochenem Großbetriebe, indem er eine Silicatlösung zerstäubt und durch den erzielten Nebel den gekühlten Saugstrom einer Kohlensäureverflüssigung hindurchzieht.

<sup>247)</sup> Franz. Pat. 451 307 vom 10./2. 1912.  
<sup>248)</sup> D. R. P. 259 825; Angew. Chem. **26**, II, 307 (1913).

<sup>249)</sup> D. R. P. 259 434; Angew. Chem. **26**, II, 348 (1913).  
<sup>250)</sup> D. R. P.-Anm. W. 39 224, Kl. 12i, vom 29./2. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 306 (1913).

<sup>251)</sup> D. R. P.-Anm. V. 11 004, Kl. 12i, vom 30./7. 1912; Angew. Chem. **26**, II, 593 (1913).

<sup>252)</sup> D. R. P. 261 922; Angew. Chem. **26**, II, 508 (1913).

<sup>253)</sup> D. R. P. 256 803; Angew. Chem. **26**, II, 183 (1913).

[A. 25.]

der Innenseite des Raumes tangential angebrachte Einführungsöffnungen geblasen.

William States Lee, City of Charlotte, North Carolina, V. St. A.<sup>91</sup>), ordnet die Elektroden in einer Ebene sich gegenüberliegend in endloser Bahn beweglich an, und zwar sitzen die Elektroden in Form rotierender Scheiben auf gegenseitig verschiebbaren Wellen. Diejenigen Teile der Elektroden, die sich leicht abnutzen, sind auswechselbar.

Die Badische Anilin- & Soda fabrik, Ludwigshafen a. Rhein<sup>92</sup>), führt in die eigentliche Reaktionszone des Ofens ein Gasgemisch, das für die Reaktion besonders günstig ist, ein, z. B. bei der Herstellung von Stickoxyden ein sauerstoffreicheres  $N_2-O_2$ -Gemisch. Außerhalb der Reaktionszone wird ein weniger günstiges, aber leichter zu beschaffendes Gasgemisch, z. B. Luft, eingeblasen. Bei Verwendung eines langen, in einem Rohr brennenden stabilen Lichtbogens bläst man das sauerstoffreiche Gemisch in die Richtung der Längsachse direkt in den Bogen und führt Luft wirbelartig an der Rohrwand an.

Zur Absorption der verdünnten Reaktionsgase leitet J. Moscicki, Freiburg, Schweiz<sup>93</sup>), dieselben in eine rechteckige, durch Zwischenwände in mehrere Abteilungen geteilte, mit Quarzstücken gefüllte Kammer. Dabei strömen die Gase in horizontaler Richtung durch die Öffnungen der Zwischenwände hindurch. Jede Abteilung wird mit der Absorptionsflüssigkeit von oben durch Druckluft gefüllt, die ablaufende Flüssigkeit von Sammelkästen wieder bis zur Sättigung auf die betreffende Abteilung gedrückt. Die Sättigung erfolgt natürlich um so rascher, je näher die betreffende Abteilung zu dem Gaseintritt liegt. Die Ablaufkästen sind an dem hinteren Ende der Kammer bis zum vorderen terrassenförmig abfallend aufgestellt und mit Überläufen verbunden. Die frische Absorptionsflüssigkeit wird in den obersten Kasten eingeführt. Die stärksten Gase treffen stets mit der am weitesten gesättigten Lösung und umgekehrt die fast stickoxydfreien Gase am Ende der Kammer mit der frischen Absorptionsflüssigkeit zusammen.

Die Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg<sup>94</sup>), benutzt zur Absorption verdünnter nitroser Gase Fettsäureester der Alkohole, z. B. Amylacetat. Dieses absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20% seines Gewichtes an Stickoxyden. Beim Durchleiten von Luft und anderen Gasen gibt es in der Wärme die Stickoxyde wieder in konz. Form ab.

Stickstoffpentoxyd gewinnen Dr. Franz Russ und Dr. Leopold Viktor Ehrlich, Wien<sup>95</sup>).

Die elektrischen Entladungen werden auf das Gasgemisch in Anwesenheit von Ozon bis zum nahezu vollständigen Verbrauch desselben vorgenommen. Man kann aber auch nach diesem Verfahren hochprozentiges Ozon neben Stickstoffpentoxyd gewinnen, indem man dafür sorgt, daß das  $N_2O_5$  aus der Reaktionsatmosphäre entfernt wird.

Ch. Torley, Brüssel, und O. Matter, Troisdorf<sup>96</sup>), gewinnen Stickoxydul, indem sie in einen mit einem Füllmaterial beschickten, über die Zersetzungstemperatur des Ammonnitrates erhitzten Kessel unter Röhren kontinuierlich Ammonnitrat in fester oder gelöster Form eintragen.

Kalksalpeter wird von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaefaktieselskab, Kristiania<sup>97</sup>), in Pulverform übergeführt, ohne daß Staubbildung eintritt, indem man ihn schmilzt und über eine perforierte Platte fließen läßt. Die Platte ist über einem entsprechend tiefen Schacht angebracht, so daß die Tropfen in erstarrter Form am Boden anlangen.

Aus Ammoniak und Luft gewinnen C. Jones

A. Morton, N. Terzio und Semet Solvay Co., Syracuse, New York<sup>98</sup>), mit Hilfe von Katalysatoren Stickoxyde. Als Katalysator dient eine unter Luftzutritt geglühte Mischung von Bleioxyd mit der äquivalenten Menge MgO. Der Katalysator muß eisenfrei sein.

(Schluß folgt.)

## Kritische Betrachtungen über die Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer und C. Blacher.

Von JULIUS ZINK und FRIEDRICH HOLLANDT.

Aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Bremen.

Leitung: Obermedizinalrat Prof. Dr. Tjaden.

(Eingeg. 28./3 1914.)

### I. Die Wartha-Pfeifersche Methode.

Pfeifer<sup>1)</sup> bediente sich bei seinen Untersuchungen über die Reinigung des Kesselspeisewassers zur Bestimmung der Härte an Stelle der alten Seifenmethode eines von Wartha<sup>2)</sup> angegebenen Verfahrens, das seitdem unter der Bezeichnung „Wartha-Pfeifersche Methode“ in der deutschen Literatur bekannt geworden ist. Bei der Wartha-Pfeiferschen Methode werden die alkalischen Erden aus neutraler Lösung mittels eines Gemisches gleicher Teile Sodalösung und Natronlauge durch Kochen gefällt, und der Überschuß des Fällungsmittels mit Säure zurückgemessen. Schon Pfeifer erwähnte, daß die Methode, mit einiger Sorgfalt ausgeführt, durchaus befriedigende Resultate ergebe. Zu beachten sei jedoch, daß man das Fällungsmittel in genügendem Überschusse verweise. Unter solchen Umständen bleiben nur Spuren von Kalk und Magnesia ungefällt. Pfeifer konnte in einem Liter der gesammelten Filtrate nach dem Eindampfen der Lösung 1,8 mg CaO und 1,6 mg MgO, die einer Härte von 0,4° entsprechen, nachweisen, der Fehler würde somit etwa 0,08 Härtegrade betragen. Die Wartha-Pfeifersche Methode ist bereits von verschiedenen Seiten geprüft worden. Zu erwähnen sind die Untersuchungen von Grittner<sup>3)</sup>, Cochenhausen<sup>4)</sup>, Naviasky und Koschun<sup>5)</sup>, Meyer und Kleiner<sup>6)</sup>, Silber<sup>7)</sup>, Klut<sup>8)</sup>, Linde und Peters<sup>9)</sup>, Pinia und Rubies<sup>10)</sup>.

Grittner fand, daß die Resultate der Wartha-Pfeiferschen Methode mit der gewichtsanalytisch berechneten Härte ziemlich gut übereinstimmen. Die größte Differenz betrug 1,39 Härtegrade. Grittner wies ferner darauf hin, daß mindestens die doppelte Menge Soda- und Natronlauge genommen werden muß, als zur Fällung der alkalischen Erden notwendig ist, da man nur dann sicher sei, daß auch die Magnesia vollständig ausfällt.

Cochenhausen verwendet zur Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer 250 ccm Wasser. Er neutralisiert zunächst mit  $1/10$ -n. HCl unter Verwendung von Methylorange als Indicator und erwärmt zum Kochen, um den größten Teil der Kohlensäure auszutreiben. Hierauf spült er die Flüssigkeit in einen 500 ccm-Meßkolben, fügt das Doppelte der erforderlichen Menge Soda-Natronlauge hinzu, erhitzt nochmals bis zum Kochen, füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf und filtriert unter Be-

<sup>91</sup> V. St. Amer. Pat. 1 037 261 vom 3./9. 1912.

<sup>92</sup> Angew. Chem. 15, 193 (1902).

<sup>93</sup> Wartha hat die Methode in ungarischer Sprache bekannt gegeben.

<sup>94</sup> Angew. Chem. 15, 850 (1902).

<sup>95</sup> Angew. Chem. 19, 2023 (1906).

<sup>96</sup> Archiv für Hygiene 61, 348 (1907).

<sup>97</sup> J. f. Gasbel. 1907, Nr. 15—16.

<sup>98</sup> Archiv für Hygiene 73, 171 (1912).

<sup>99</sup> Mitteil. aus d. königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. 1908, Heft 10.

<sup>100</sup> Anleitung zur chemischen Untersuchung d. Wassers 1906.

<sup>101</sup> Ref. Chem. Zentralbl. 1913, II, 810.