

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 177—192

Aufsatzeil

13. April 1915

Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiet der anorganischen Großindustrie im Jahre 1914.

Von H. von KÉLER, Leverkusen.

(Eingeg. 19./1. 1915.)

Schwefel.

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

W. A. Hall¹⁾ gewinnt Schwefel aus Pyriten. Ein Gemisch derselben mit etwas Kalk wird in einem mechanischen Ofen unter Rühren bei 700° einer Reduktionsflamme ausgesetzt.

Interessant sind die Schwefelgewinnungsverfahren von Walter Feld, Linz a. Rh.

Feld²⁾ hat gefunden, daß Schwefelwasserstoff und schweflige Säure sich in Gegenwart eines Thiosulfates, ohne daß vorher ein Sulfid entsteht, umsetzen. Um die Reaktion quantitativ verlaufen zu lassen, ist es nötig, daß auf zwei Moleküle Schwefelwasserstoff mindestens 1 Molekül schweflige Säure oder auf 1 Gewichtsteil Schwefelwasserstoff mindestens 1 Gewichtsteil schweflige Säure angewendet werden. Dabei ist ein Überschuß von schwefriger Säure ohne Schaden, da dieser durch das Thiosulfat vollständig, und zwar hauptsächlich unter Bildung von Polythionat und etwas Sulfat gebunden wird. Die Anwesenheit von Ammoniak neben Schwefelwasserstoff ist ohne Einfluß auf die Vollständigkeit der Reaktion. Natürlich muß dann die Menge der schwefligen Säure dem Ammoniakgehalt entsprechend größer genommen werden, und zwar um mindestens 2 Gewichtsteile schweflige Säure auf 1 Gewichtsteil Ammoniak.

Ferner gewinnt Walter Feld³⁾ Schwefel und schwefelsaure Salze aus Polythionatlösungen durch abwechselnde Behandlung derselben mit ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltigen Gasen. Er führt eine Menge schwefriger Säure zu, die zur vollständigen Oxydation des vorhandenen Thiosulfats zu Polythionat nicht genügt. Es ist also während der Aufnahme der Reduktionsmittel und der Bildung von Thiosulfaten, als auch während der Zurückbildung der Thiosulfate in Polythionat unverändertes Thiosulfat vorhanden.

Aus schwefeligsäurehaltigen Gasen gewinnen H. K. Moore und R. B. Wolf, Berlin, Newhampshire⁴⁾ reine schweflige Säure. Die Gase werden nicht in Wasser, sondern in einer abgekühlten Chlorcalciumlösung absorbiert. Durch Vakuumeinwirkung gewinnt man daraus die schweflige Säure in reiner Form.

Der Vorteil gegenüber der Verwendung von Wasser als Absorptionsmittel liegt darin, daß die Chlorcalciumlösung stark abgekühlt werden kann, ohne daß sie fest wird. Außerdem ist der Siedepunkt der Chlorcalciumlösung höher als der des Wassers, so daß beim Austreiben der schwefligen Säure weniger Wasser mitgerissen wird, als aus einer wässrigen Lösung.

Schwefelsäurefabrikation.

1. Röstöfen für Feinkieses.

Neuerungen in der Konstruktion der gewöhnlichen Handkiesöfen sind nicht zu verzeichnen. Dagegen ist man fortwährend bemüht, an den mechanischen Röstöfen, die

für Abröstung des Feinkieses immer mehr in Anwendung kommen, Verbesserungen anzubringen.

Dr. Jakob Lütjens und Dr. Ing. Wilhelm Ludwig, Hannover⁵⁾, bauen einen Röstofen mit wasergekühlten Hohlräumen.

Die Hohlwelle 4 (Fig. 1) besitzt ein besonderes Einsatzrohr 6, durch welches das Kühlwasser der Hohlwelle und den Hohlräumen 3 zugeführt wird. Durch einen Ringraum zwischen Welle und Armen wird das Kühlwasser in einen Sammelbehälter 5 geleitet. Wird die normale Kühlwasserzuführung unterbrochen, so tritt der Inhalt dieses Sammelbehälters in die Hohlwelle und Hohlräume zurück. Außerdem ist der Sammelbehälter durch eine besondere, verschließbare Leitung 8, 9 mit dem Einsatzrohr 6 so verbunden, daß das Kühlwasser in derselben Richtung durch Hohlwelle und -arme fließen kann, wie bei ordnungsmäßigem Betriebe. Hohlwelle und -arme sind in besondere Zu- und Abflußräume geteilt, und zwar die ersten durch Kreuzrippen, und die letzteren durch sich anschließende Längsrillen.

Der mechanische Ofen von Emil Bouisse, Berlin-Schmargendorf⁶⁾, arbeitet mit durchgehenden gekühlten Rührarmen. Das Lager der Rührarme in der Rührwelle und die Rührarme besitzen an der Lagerstelle einen keilförmigen Querschnitt. An den Enden der Rührarme sind mit Schieberverschlüssen versehene Öffnungen angebracht. Die Verschlüsse können von außen und während des Betriebes bedient werden. Desgleichen besitzt die Rührwelle ein von außen bedienbares Lüftungsventil. Schieberverschlüsse und Lüftungsventil können auch automatisch und mechanisch bedient werden.

Nichols Copper Company, New York⁷⁾, benutzen einen Röstofen mit innen gekühlten Rührarmen an einer senkrecht umlaufenden Hohlwelle und gegen die schädliche Ofenhitze geschützten Anschlußverbindungen für die umlaufenden Ofenteile.

Um diesen Schutz zu erreichen, sind die Anschlüsse 6, 14, 22, 23 (Fig. 2) zwischen den umlaufenden Ofenteilen, und insbesondere ihre Verbindungsbolzen 8 von außen leicht zugänglich in Einsenkungen 4, 5 der Hohlwelle gelegt. Da die Einsenkungen, die allein schon schützen, rings um die Anschlüsse einen freien Raum bilden, ermöglichen sie die Ablagerung von Ofenstaub, der einen weiteren Schutz bietet. Man kann auch in diesem freien Raume eine besondere Wärmeschutzpackung anbringen. Die von dem Kühlmittel der Rührarme umspülten Einsenkungen 4, und die in den Einsenkungen liegenden Verbindungsstellen 8, 6, 14 werden so vor Überhitzung geschützt. Damit der Ofenstaub die Bolzen 8 und ihre Muttern bedecken kann, sind die Bolzenlöcher der Anschlußflanschen 6, 14 nach oben offen.

¹⁾ Franz. Pat. 458 028 vom 26./7. 1912.
²⁾ D. R. P. 272 474 vom 31./12. 1911; Angew. Chem. 26, II, 476 [1913].

³⁾ D. R. P. 272 475 vom 8./3. 1912; Angew. Chem. 26, II, 267 [1913].
⁴⁾ V. St.A. Pat. 1 091 689 vom 31./3. 1914.
⁵⁾ D. R. P. 275 464 vom 20./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 441 [1914].
⁶⁾ D. R. P. 280 523; Angew. Chem. 27, II, 553 [1914].
⁷⁾ D. R. P. 276 570 vom 6./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 553 [1914].

Diese Flansche wird beim Umlauf des hohlen Rührarmes 13 durch den Arbeitswiderstand an der Stelle 11, 17 fest gegen den Befestigungsflansch 6, wo das Kühlmittel wieder ab-

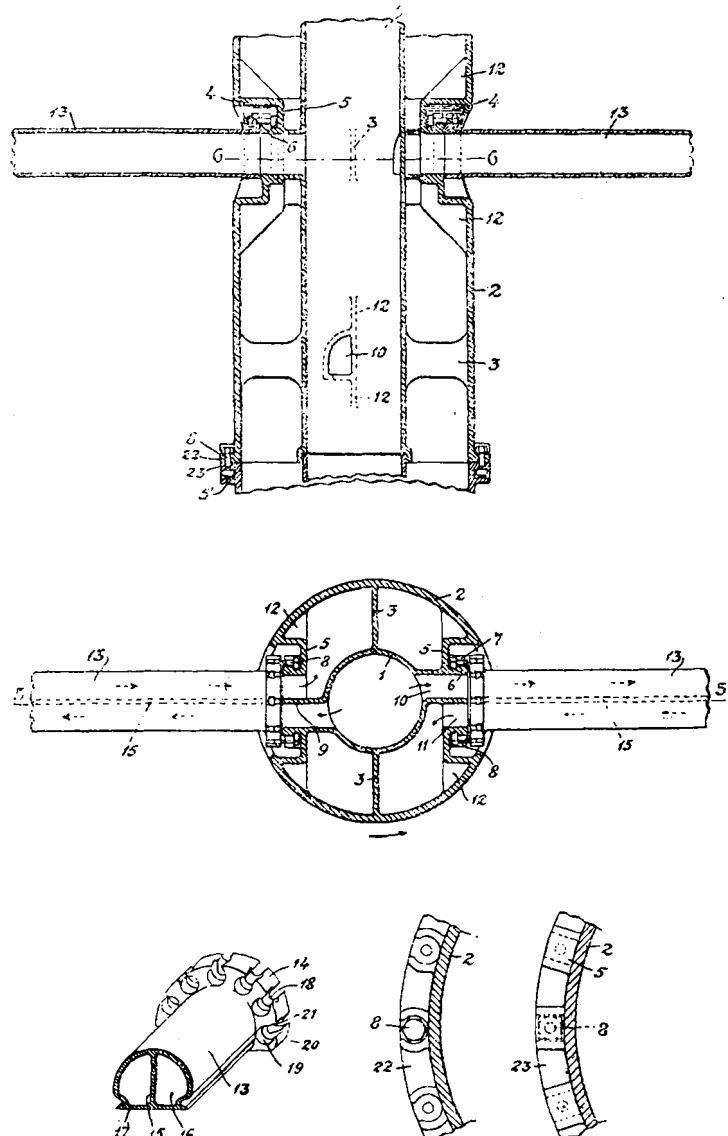


Fig. 2.

geleitet wird, gepreßt. Durch die innige Berührung der Metallmassen wird die Wirksamkeit des Kühlmittels, die an dieser Stelle geringer ist, ergänzt.

Einen Rührarm mit Wasser- und Luftkühlung hat John Harris, Sheffield, England⁸⁾, konstruiert. Die Rührwelle *a* (Fig. 3) besitzt oben und unten rechenartige, wassergekühlte Rührarme *B*, *B*₁. Diese arbeiten in den höheren, äußeren Ofenkammern. Im mittleren Teil besitzt die Welle scharartig konstruierte luftgekühlte Arme *D*, *D*₁. Diese arbeiten größtenteils im Röstgut in den mittleren Ofenkammern. Die Luftzuleitung zu den mittleren Rührarmen ist in der Rührvorrichtung angeordnet, und zwar werden diese Leitung sowie die in die Rührwelle eingesetzten Enden der mittelsten Rührer von den Kühlwasserleitungen *C* (für die oberen Rührer) umgeben. Es können auch besondere Kühlwasserkanäle *L* vorgesehen sein.

Nach P. Truchot⁹⁾ soll sich in der Praxis der mechanische Kiesrötofen der Erzrostgesellschaft Köln „Type N“, ein abgeänderter Kauffmannofen, gut bewähren.

Die rotierende Achse und die Rührarme sind durch Luft unter Zuhilfenahme eines Ventilators gekühlt. Das Röstgut gleitet über seitlich geneigte Gußeisenplatten von Etage zu Etage, wodurch die Staubentwicklung wesentlich ein-

⁸⁾ D. R. P. 273 045 vom 17./11. 1911; Angew. Chem. 27, II, 334 [1914].

⁹⁾ Rev. gén. chim. pure et appl. 17, 169 (1914).

geschränkt wird; die Zähne an den Rührarmen sind auswechselbar.

Mehrere Vorschläge sind zur Erzielung einer guten und einfachen Rührarmbefestigung, resp. -lagerung gemacht worden.

So von der Erzrostgesellschaft m. b. H. und M. van Marke de Lummen, Köln a. Rhein¹⁰⁾.

Die hohle doppelwandige Welle hat Durchbrechungen, durch welche die Rührarme mit ihren hinteren Enden geschoben werden. Diese Enden besitzen eine kleinere und eine größere Dichtungsfläche. Werden die Rührarme eingeschoben, so legen sich diese Dichtungsflächen gegen eine äußere Dichtungsfläche und eine innere der Hohlwelle. Es wird damit durch den inneren Kanal der Hohlwelle, die Kühlkanäle der Rührarme und den äußeren Kanal der Hohlwelle eine unterbrochene Leitung für die Kühlung gebildet. In der Hohlwelle ist noch eine durchgehende Stange angebracht. Diese trägt mehrere zur Befestigung zweier gegenüberliegender Rührarme dienende Bügel. Die Bügel sind keilförmig gebildet, nach abwärts gebogen und legen sich mit ihren Enden in dafür vorgesehene Öffnungen der Rührarme. Ein Gewicht preßt die Stange nach abwärts und drückt dadurch die Rührarme fest gegen ihren Sitz.

Eine gasdichte und leicht lösliche Befestigung der Rührarme ist der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M.¹¹⁾ seinerzeit patentiert worden.

An Stelle der dort benutzten Zugstange wird jetzt ein kurzer Bolzen verwendet¹²⁾. Dieser wird mittels einer Mutter gegen einen Anschlag im hinteren Armende angezogen, so daß der Arm gegen seine Sitzflächen in der Wellenaussparung festgepreßt wird. Der Bolzen kann auch in die Wellenwand eingeschraubt werden. Er ist dann¹³⁾ mit seinem Bund *i* (Fig. 4) in der Aussparung *d* des röhrenförmigen An-satzes *e* im Inneren des Armes eingelassen. Beim Herausschrauben des Bolzens lehnt sich der Bund *i* an die Gegenfläche der Aussparung *d* und treibt so den Arm aus seinem Sitz.

J. D. Merton und H. M. Ridge, London¹⁴⁾, benutzen eine Rührvorrichtung, bei der jeder Rührarm um seinen Befestigungspunkt an der Rührwelle schwenkbar und nach Bedarfsschräg einstellbar ist. Dadurch, daß außer der schrägen Einstellbarkeit der Arme diese auch noch einzeln im ganzen gehoben und gesenkt werden können, wird nicht

¹⁰⁾ D. R. P. 268 649 vom 21./11. 1911; Angew. Chem. 27, II, 40 [1914].

¹¹⁾ D. R. P. 263 939; Angew. Chem. 26, II, 605 [1913].

¹²⁾ D. R. P. 268 602 vom 4./1. 1913; Angew. Chem. 27, II, 40 [1914].

¹³⁾ D. R. P. 273 942 vom 8./4. 1913; Angew. Chem. 27, II, 420 [1914].

¹⁴⁾ D. R. P. 268 583; Angew. Chem. 27, II, 40 [1914].

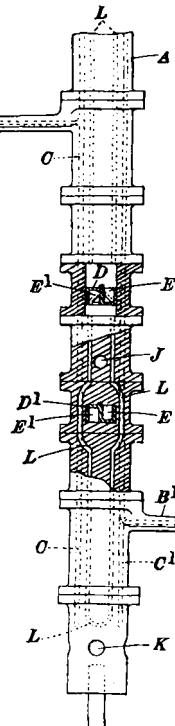


Fig. 3.

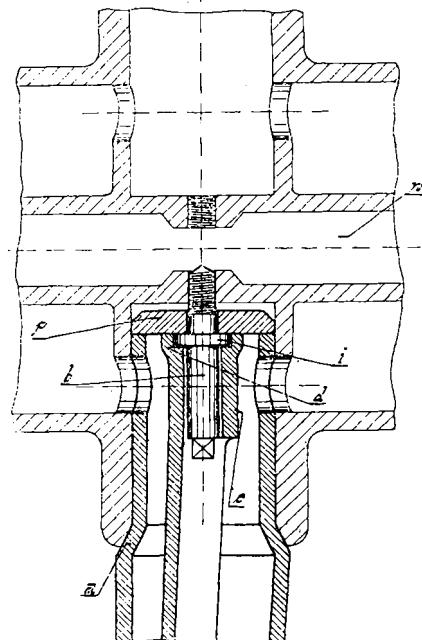


Fig. 4.

nur die Abnutzung der äußeren, sondern aller Rührzapfen berücksichtigt.

Die Arme haben demnach nicht wie die sonst üblichen eine bestimmte, unveränderliche Lage, sondern sie sind auch mit der Rührwelle so verbunden, daß sie parallel zu sich selbst verstellt werden können. Außerdem benutzen Merton und Ridge besonders ausgebildete, in die Rührzapfen einzhängende Halter. Letztere besitzen Aussparrungen, in denen die Rührzapfen so hängen, daß sie sich bei jeder Bewegung des Armes fest gegen die schrägen Flächen des Halters stützen.

Bei der Rührarmbefestigung von Gervais Duron, Wiesbaden¹⁵⁾, erfolgt die Verbindung des Rührarmes mit der Rührwelle vom äußeren Ende des Rührarmes her. An dem der Rührhohlwelle zuliegenden Ende jedes Rührarmes ist ein Befestigungsmechanismus für Rührarm mit Welle angeordnet. Durch das Innere des Rührarmes reicht ein Schlüssel, mit dem der Befestigungsmechanismus festgestellt oder gelöst werden kann.

Eine Neuerung in der Beschickungsvorrichtung bringt Alphonse Gervais Duron, Wiesbaden¹⁶⁾.

Um die schneckenartige Verlängerung b (Fig. 5) einer Hohlwelle c baut sich zur Kiesaufnahme der Trichter a auf.

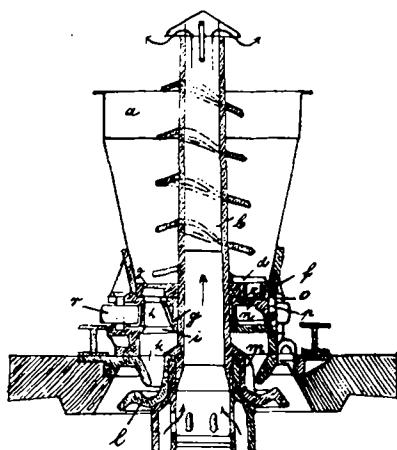


Fig. 5.

Die Verlängerung der Welle nimmt den Kies nach oben und lockert ihn durch diese Bewegung auf. Heiße Luft, die in das Innere der Schnecke geblasen wird, bewirkt eine Trocknung des Kieses. Hierauf kommt derselbe in eine oder mehrere Öffnungen e der feststehenden Platte f und wird auf seinem Wege dahin durch den Abstreicher d am Stauen verhindert. Dreht sich die Hohlwelle c, so dreht sich auch der Schleusenkörper g, wobei der Kies von e nach der Kam-

mer h und von hier durch eine der Öffnungen i in den Raum k gelangt. Schließlich sammelt er sich im Trichter l, wobei wieder eine Stauung durch die Rippe m verhindert wird, und gleitet in die Mitte der obersten Ofenetage. Der erste Gasabschluß wird durch die Ansammlung des Kieses im Trichter l erreicht. Ein zweiter Gasabschluß entsteht durch die Schleusenvorrichtung. Diese besitzt eine gleiche Zahl Öffnungen c und i, die so versetzt sind, daß die Kammer k entweder nur mit e oder nur mit i verbunden ist. Außerdem besitzt der Schleusenkörper mehrere, unter sich verschiedene große Kammern h, die durch einen Drehschieber n verschlossen werden können. Desgleichen sind auch die Öffnungen e durch Deckel q verschließbar.

O. Bataille, Besècles, Belgien, und P. Pipe-reau, Paris¹⁷⁾, wollen die Bedienung der Maletraöfen mechanisch ausgestalten, so daß sie möglichst rasch erfolgt. Ihre Vorrichtung besteht aus zwei Teilen, die auf einem fahrbaren Gestell übereinander aufgebaut sind. Der obere Teil besorgt durch einen Fülltrichter und zwei rotierende Scheiben die mechanische Beschickung der obersten Ofenplatte, der untere Teil durch ein vor- und rückwärts verschiebbares Gestänge mit auswechselbaren Schürstangen eine Weiterbeförderung des Kieses über die Oberfläche.

2. Kammer systeme.

Eine Verbesserung der Bleikammerarbeit will Dr. Zsigmond Littmann, Szabadka, Ungarn¹⁸⁾, erreichen.

¹⁵⁾ D. R. P.-Anm. D. 27 612, Kl. 40a, vom 25./9. 1912; Angew. Chem. 27, II, 441 [1914].

¹⁶⁾ D. R. P. 275 751 vom 18./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 478 [1914].

¹⁷⁾ V. St. A. 1 089 304 vom 3./3. 1914.

¹⁸⁾ D. R. P. 271 077 vom 30./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 225 [1914].

chen. Das System besteht aus einer Hauptkammer H (Fig. 6) Mittelkammer M und Endkammer E. Die Haupt- und Mittelkammer werden von vorn nach hinten durch Abstufungen niedriger gestaltet. Es wird also in demselben Maße, in dem die Aktivität der Kammergefäße abnimmt, der Querschnitt verjüngt und dadurch einer zu großen Entmischung der Gase entgegengearbeitet. Außerdem findet durch Anprall der Gase an die Abstufungen, durch Oberflächenkondensation eine Reaktionsbeschleunigung statt. Bei der Hauptkammer wird diese Wirkung noch durch die Rohre R vergrößert. Die Endkammer E wird durch diagonal angebrachte Zwischenwände in mehrere, miteinander kommunizierende, sich gegen den Gaseintritt verjüngende Abteilungen zerlegt. Der Gaseintritt erfolgt an der höheren Stirnwand. Eine Nebengasleitung N gestattet, die Kammergefäße direkt vom Boden der Hauptkammer H in die Mittelkammer von oben einzuführen.

F. A. Neumann, Eschweiler¹⁹⁾, baut ein Kammer system, bei dem die dichte Anlagerung der Bleikammerwände an die Stiele oder Stutzen vermieden und die Dachkonstruktion zum Tragen der Bleikammerwände ausgeschaltet ist. Die Bleikammer ist so konstruiert, daß ihre Wände an wahren Aufhängeisen 13 (Fig. 7) aufgehängt sind; dabei ist die Anordnung getroffen, daß die wagerechten Aufhängeisen an senkrechten Ankern 15 befestigt sind, die von außerhalb und zwischen den Bleikammern angeordneten Kammerstielen oder -stutzen 6, 7 unter Zwischenschaltung von Hängeisen 8, 20 unter Ausschaltung der Dachkonstruktion getragen werden. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit sind die einander gegenüberstehenden senkrechten Anker noch durch Traversen miteinander verbunden.

Eine neue Befestigungsart der Bleitafeln ist E. Hartmann (vorm. E. Hartmann & Becker), Frankfurt a. M.²⁰⁾, patentiert worden.

Die Konstruktion ist unabhängig vom Dach ausgeführt, d. h. die Aufhängevorrichtungen werden nicht vom Dach getragen. Gitterförmig ausgeführte eiserne Böcke, die an ihren oberen Enden durch Versteifungen in der richtigen Stelle gehalten werden, bilden das Kammergebäude. Das Dach c (Fig. 8) ruht dann auf den Böcken. Es kann übrigens auch ganz in Fortfall kommen. Die Bleiwände h sind mittels Zugstangen f₁, f₂ an die Kammergebäudekonstruktion unabhängig von der Form und der Gegenwart des Daches aufgehängt.

Die Konzentration der in den Bleikammern erzeugten Schwefelsäure regelt selbsttätig eine Vorrichtung von Luigi Satta, Turin, Italien²¹⁾.

Diese besteht der Hauptsache nach aus einer Wage (Fig. 9), die von der an den Wänden herabrieselnden Kammersäure beschickt wird. Diese Wage schwingt bei hoher oder niedriger Dichtigkeit der Säure aus und setzt

¹⁹⁾ D. R. P.-Anm. N. 14 024, Kl. 12i, vom 31./1. 1913; Angew. Chem. 27, II, 134 [1914].

²⁰⁾ D. R. P. 271 926 vom 31./7. 1912; Angew. Chem. 27, II, 270 [1914].

²¹⁾ D. R. P. 273 665 vom 3./8. 1913; Angew. Chem. 27, II, 367 [1914].

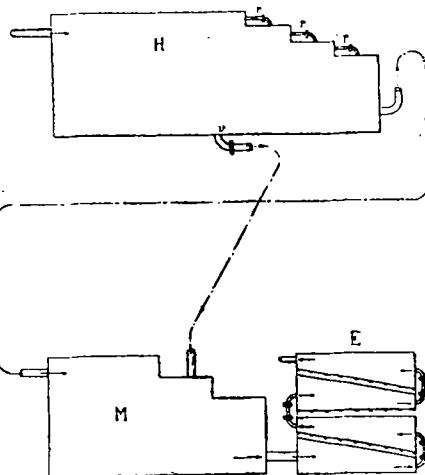


Fig. 6.

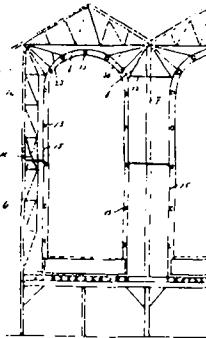


Fig. 7.

dabei ein Laufwerk, durch das ein den Wasserzufluß regelndes Ventil eingestellt wird, in Tätigkeit.

Einen neuen Wasserzersetzer haben die Harzkortschen Bergwerke und chemischen Fabriken zu Schwelm und Harzkorten, A.-G., Gotha, Abt. Chemische Fabrik Haspe i. Westf.²²⁾, konstruiert.

Er besteht aus Hartblei und Glas, das sehr hohe Temperaturschwankungen aushalten kann. Der Oberteil *a* (Fig. 10) besitzt eine Bohrung *c*, durch die bei Öffnung der Wasserleitung Wasser nach dem Unterteil *b* strömt, dabei die Kugel *i* auf das Glasgefäß *k* drückend. Letzteres besitzt Drallrillen, die von oben nach unten in gekrümmten Bahnen verlaufen, und deren Querschnitt sich nach der Ausstrittsöffnung hin verjüngt. Das Wasser preßt sich in die Drallrillen und gelangt nach der feinen Bohrung *l*. Es erhält dabei einen starken Drall und strömt aus der Bohrung *l* als feiner Wasserstaub aus. Sollten sich die Rillen des Glasgefäßes *k* zusetzen, so wird der Druck auf die Kugel *i* aufgehoben.

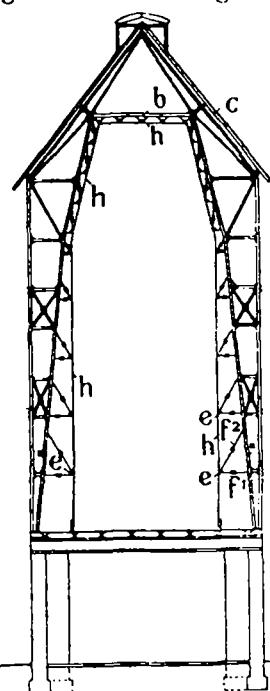


Fig. 8.

Rillen des Glasgefäßes *k* zusetzen, so wird der Druck auf die Kugel *i* aufgehoben.

Eine Vorrichtung zum Heben von Schwefelsäure haben Christian und Peter Na-

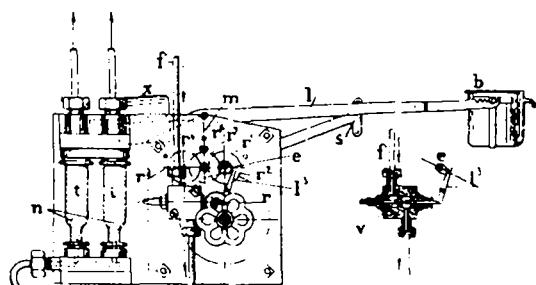


Fig. 9.

gelschmidt konstruiert²³⁾. Die Hebevorrichtung vermeidet die bei Anwendung von Emulsoren nötigen Grubenbauten, indem oberhalb des Sammelbehälters ein Heberohr, dessen Höhe der Förderhöhe entspricht, vorgesehen ist. Man schließt den Säurekasten *b* (Fig. 11) mittels des Ventiles *a* und füllt das Heberohr *c* durch die Öffnung *d* mit Schwefelsäure. Durch die Röhren *g*, *g*₁, *g*₂ steigt diese bis zu dem Säurekasten *f*. Wird nun Druckluft durch das Ventil *i* und die Düsen *h*, *h*₁, *h*₂ eingeblasen, und das Ventil *e* geöffnet, so wird die Säure aus dem Kasten *a* in den Kasten *f* gedrückt. Der zwischen Steigerrohr und Säurekasten *f* eingebaute Apparat (Fig. 11, links) besitzt ein stoßweises Spritzen und Entleeren der Säure. Die Schwefelsäure, die hier hineingeschleudert wird, sammelt sich im Behälter *l*, wobei die mitgerissene Luft durch den Heber *o* und das Heberohr *n* entweicht. Steigt die Säure bis an den Heber *o*, so wird sie in das Syphonrohr *n* gesaugt, und es kann die mitströmende Luft nicht mehr entweichen. Der sich dadurch über der Säure bildende Gegendruck drückt sie durch das Rohr *m* in den Kasten *f*. Sinkt die Säure bis an die Öffnung des Rohres *m*, so kann die im Behälter *l* angesammelte Luft entweichen, und es wird die noch im Rohr *m* und dem Syphonrohr *n* befindliche Säure in den Kasten *f* gerissen, worauf sich das Spiel wiederholt.

²²⁾ D. R. P. 275 388 vom 16./11. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 433 [1914].

²³⁾ D. R. P.-Anm. N. 14 790, Kl. 12*i*, vom 24./10. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 462 [1914].

²⁴⁾ D. R. P.-Anm. C. 23 029, Kl. 12*i*, vom 11./3. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 304 [1914].

3. Turmsysteme

Curtius & Co., Duisburg²⁵⁾, wollen in Turmsystemen eine wesentliche Erhöhung der Leistungsfähigkeit erzielen.

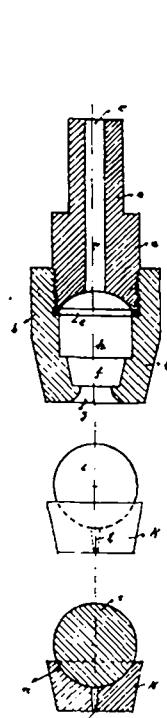


Fig. 10.

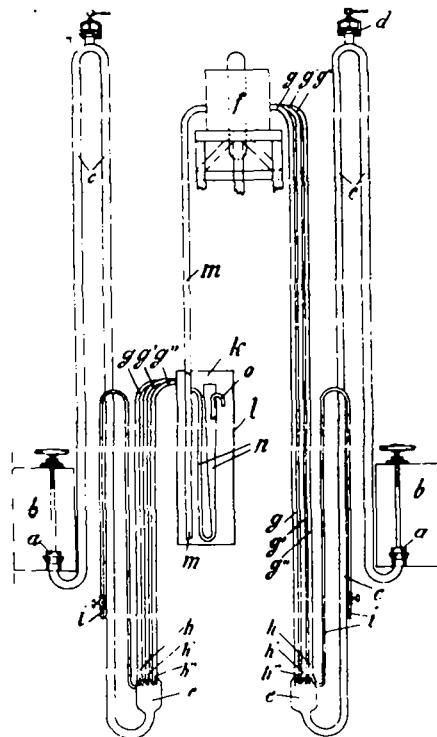


Fig. 11.

Während man bisher die Verwendung heißer Gase von mindestens 250—300° für notwendig hielt, beruht die neue Arbeitsweise darauf, daß die Gase mit wesentlich niedrigerer Temperatur, ev. sogar in kaltem Zustande in das Turmsystem geleitet werden. Man erhält trotz dieser niedrigen Temperatur der Gase eine vollkommen nitrosefreie Schwefelsäure von 50—60° Bé. Die Vorteile dieser Arbeitsweise treten besonders hervor, wenn man mit gereinigten, also kalt gewordenen Rötgasen arbeitet. Man berieselt den ersten Turm des Systems, dem die gesamte produzierte Säure entnommen wird, mit einer im Vergleich zu seiner Größe geringen Menge Salpetersäure oder Nitrose. Als Nitrose benutzt man nur die von den anderen Türmen erhaltene nitrosearme konz. Säure, nicht aber die nitrose Säure, welche den als Gay-Lussac wirkenden Türmen entstammt.

Ein neues Turmsystem hat Georg Schliebs, Köln²⁵⁾, zusammengestellt. Die Türme sind in bekannter Weise hintereinander geschaltet. Hinter drei Türmen *a* (Fig. 12) ist je ein besonderer Säureabscheider *b* als Ausgleicher angeordnet. Dieser Ausgleicher ist mit dem zugehörigen Turm außer durch den normalen Gasweg noch durch eine besondere Umlaufleitung *c* verbunden, in welche ein Zugerzeuger *d* eingebaut ist. Beim normalen Betriebe sind die Ausgleicher *b* ebenso wie die Türme *a* in den gewöhnlichen Gas-

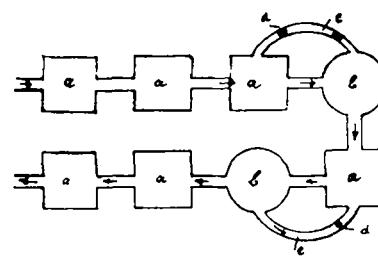


Fig. 12.

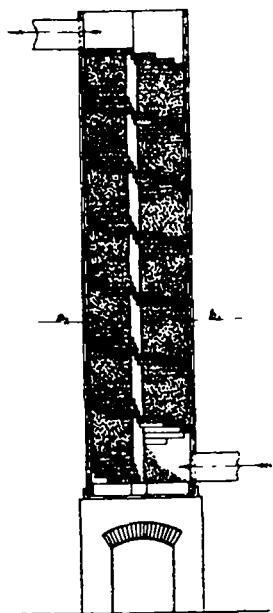


Fig. 13.

²⁵⁾ D. R. P.-Anm. Sch. 44 189, Kl. 12*i*, vom 20./6. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 62 [1914].

weg eingeschaltet; die Gase passieren also die Ausgleicher *b* einmalig, ebenso wie sie die Türme, Rohrleitungen usw. passieren. Die Ausgleicher dienen daher normal als Säurebildner und die Abscheider gegebenenfalls gleichzeitig als Gaskühler von einer bestimmten Produktivität.

Eugene Höfling, Berlin-Halensee²⁶⁾, versieht die Reaktionstürme innen mit wendeltreppenartigen Aussetzungen (Fig. 13), wodurch die Gase gezwungen werden, einen langen Reibungs- und Mischungsweg zu durchströmen. Die flüssigen Bestandteile kommen dabei zur Abscheidung.

4. Konzentration und Reinigung.

Die Galizische Karpathen-Petroleum-A.-G. vorm. Bergheim und Mac Garrey und Adalbert Gellen, Glinik, Maryanpolski²⁷⁾, konzentrieren Schwefelsäure in gußeisernen Apparaten unter Vorkonzentration der einlaufenden schwachen Säure durch die bei der weiteren Konzentration sich bildenden Säuredämpfe. Der gußeiserne Apparat besteht aus einem mit direkter Feuerung zu beheizenden, länglichen Konzentrationskessel *a* (Fig. 14). Der Kessel besitzt einen Deckel *b* und einen Helm *c*, die zum Schutze gegen den Angriff der schwachen

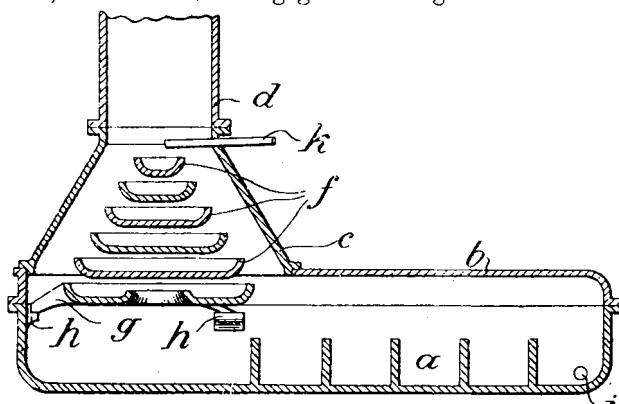


Fig. 14.

Destillate durch Feuergase von außen bestrichen sind. Die Destillationsdämpfe ziehen durch das Rohr *d* ab, die konz. Säure fließt bei *i* aus. In dem von dem Helm *e* umschlossenen Raum sind Schalen *f* übereinander angeordnet. Die unterste besitzt eine zentrale Öffnung, deren Rand niedriger ist, als der äußerste Schalenrand. Es muß also die über das ganze Schalenstück vorkonzentrierte Säure aus der Mitte der untersten Schale ablaufen. Die zu konzentrierende Säure fließt durch *k* auf die oberste der Schalen *f*. Zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Apparates kann ein heißer Luftstrom durchgeblasen werden.

Bei dem Konzentrationsapparat von Willi Hof, Frankfurt a. M.²⁸⁾ wird die zu konzentrierende Säure durch ein geneigtes Quarz- oder Zirkonglasrohr fließen gelassen. Das obere Ende wird geheizt, das untere gekühlt. Zwischen Heiz- und Kühlzone ist ein Ablauf für die nicht verdampfte Säure vorgesehen. Das Rohr kann durch jeden Brennstoff, aber auch elektrisch beheizt werden.

W. Strzoda, Schoppnitz, Österr.-Schlesien²⁹⁾ benutzt zur Konzentration geeignete gußeiserne Rohre, die mit Rohrstücken aus Neutralreisen ausgekleidet sind. Der Raum zwischen Mantel- und Futterrohr wird mit Baryt-Asbestpulver, Kieselgur usw. ausgefüllt. Während des Betriebes wird durch den geringen Angriff der Säure auf das Eisen des Mantelrohres wasserfreies Eisensulfat gebildet. Dieses gibt mit dem kittartigen Füllmaterial bei der herrschenden Temperatur einen hitzebeständigen, säurefesten, steinharten Kitt, der jedes weitere Eindringen von Säure zum Mantelrohr verhindert. Man soll in solchen Rohren

²⁶⁾ D. R. P. 272 608 vom 29./7. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 305 [1914].

²⁷⁾ D. R. P. 271 625 vom 13./6. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 261 [1914].

²⁸⁾ D. R. P. 279 131 vom 21./9. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 481 [1914].

²⁹⁾ D. R. P. 272 158 vom 24./3. 1911; Angew. Chem. **27**, I, 455 [1914].

klare, reine Schwefelsäure bis zu 98% Stärke herstellen können, auch kann man die Rohre mit Vorteil als Leitungen für heiße Säure benutzen.

Für die Reinigung der Schwefelsäure von Arsen sind Neuerungen bekannt geworden.

Davis³⁰⁾ verwendet bei der Reinigung mittels Schwefelwasserstoff anstatt der üblichen Türme liegende Wascher. Diese bestehen aus mehreren, innen emaillierten Eisenringen. Im Innern derselben rotiert eine emaillierte, mit Flügeln besetzte Welle mit 50—60 Touren. Die Schwefelsäure fließt im Gegenstrom durch die einzelnen Abteilungen und passt beim Austritt ein Filter.

Die Vorrichtung zur Arsenreinigung von R. Bithell und J. A. Beck, Belfast³¹⁾, besteht aus einem in mehrere Kammer zerlegten Bleiturm. Die Säure tritt in die oberste Kammer und fließt durch Verbindungsrohre in die nächsten Kammer herab. Schwefelwasserstoff wird in die unterste Kammer eingeblasen und steigt von dieser durch schlangenartige Verbindungsrohre von Kammer zu Kammer.

Die übliche Reinigung von Abfallschwefelsäuren in der Benzinfabrikation hat außer dem Nachteil einer starken Verdünnung und deshalb später notwendiger Konzentration der gereinigten Säure vor allem den Fehler, daß ein Teil der Verunreinigungen sich überhaupt so nicht entfernen läßt.

Dr. August Gasser, Wiesbaden³²⁾ reinigt deshalb durch Einblasen trockener, erhitzter Luft unter Druck. Die Säure gerät in heftige Wallung, die Verunreinigungen ballen sich zusammen und können an der Oberfläche abgeschöpft werden.

Dr. Fritz Bräunlich, Meuselbach i. Thür.³³⁾, reinigt organische Substanzen enthaltende Abfallsäuren, indem er sie über geschmolzene, über den Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzte saure Sulfate des Ammoniums, Kaliums, Natriums fließen läßt. Die zufließende Säure verdampft sofort und destilliert glatt über. Die organischen Verbindungen, die in den Abfallsäuren (Petroleum-, Schmieröl-, Paraffinfabrikation) enthalten sind, werden rasch und vollständig zersetzt. Eine Zugabe eines Oxydationsmittels ist nicht nötig. Die Anwendung der sauren Sulfate hat den großen Vorteil, daß man jede beliebige, über dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegende Temperatur einhalten kann, ohne daß eine Zersetzung der sauren Sulfate eintritt.

Zu erwähnen ist hier noch eine Reinigungsmethode für Abfallsäuren von Gustav Krupa, Wien³⁴⁾. Die verd. oder konz. Schwefelsäure wird in fein verteiltem Zustande gleichzeitig mit Luft über erhitzte, feuer- und säurefeste Körper, wie Steine, Kiesabbrände, mit Kupferoxyd imprägnierte Bimssteinstücke usw. geleitet. Dadurch werden die in der Säure enthaltenen organischen Verbindungen verbrannt.

5. Kiesabbrand verwaltung.

Brück, Kretschel & Co.³⁵⁾ brikkettieren Abbrände. Sie vermischen dieselben mit trockenem Hochofenstaub, pressen das Gemisch zu Ziegeln und härten diese im Autoklaven bei 6—8 Atm.

G. Polysius, Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau³⁶⁾ agglomerieren Massen, z. B. Abbrände, mittels Oberflächenfeuerung. Ein rotierender Teller oder eine rotierende Walze dienen als Träger der Oberflächenverbrennung. Von unten wird diesem aus einer porösen Masse bestehenden Teller *a* (Fig. 15) ein unter Druck stehendes Gas- und Luftgemisch zugeführt. Dieses brennt an dem Teil der Oberfläche des Tellers, welcher den Pfeilen in der Skizze abgewandt ist, flammenlos. Infolge der entstehenden Hitze agglomeriert oder sintert die auf den

³⁰⁾ Metallurg. Chem. Eng. **12**, 354 [1914].

³¹⁾ Engl. Pat. 1500/1913 vom 18./1. 1913.

³²⁾ D. R. P. 272 130 vom 24./10. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 62 [1914].

³³⁾ D. R. P. 267 873 vom 28./2. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 50 [1914].

³⁴⁾ Österr. Pat.-Anm. 8257/1913 vom 26./9. 1913.

³⁵⁾ Franz. Pat. 457 425 vom 29./3. 1913.

³⁶⁾ D. R. P. 277 854 vom 18./2. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 586 [1914].

Teller gebrachte Masse.] Zu ihrer Aufnahme dient ein über dem Teller angeordnetes Silo *b*. Die Masse entleert sich langsam, indem das verbrannte Material langsam durch einen Abstreifer vom rotierenden Teller *a* entfernt wird. Zweckmäßig leitet man die Heizgase durch das Silo und ordnet in diesem zur Lockerhaltung der Masse schmiedeeiserne Rohre *c* an. Die Abgase streichen dann durch diese Rohre und wärmen die Masse vor.

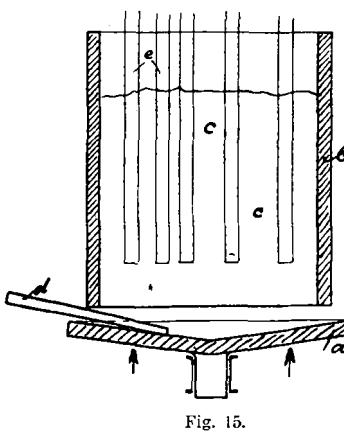


Fig. 15.

Aus den Laugen der Kiesabbbrandlaugerei gewinnt eisenfreie Zinklaugen Dr. Wilhelm Buddenus, Charlottenburg³⁷⁾. Die Laugen, in denen das Kupfer durch Eisen gefällt wurde, werden mit soviel Basen oder Carbonaten versetzt, daß alles Eisenoxydul und Zinkoxyd ausgefällt ist. Man trocknet die Fällung bei Luftzutritt und löst aus dem aus Eisenoxyd, Zinkoxyd, CaSO_4 bestehenden Produkt das Zinkoxyd, als allein löslich, mit Säuren heraus.

6. Kontaktverfahren.

Fr. Curtius & Co., Duisburg³⁸⁾, reinigen die Rötgase, indem sie diese zunächst waschen und dann filtrieren. Vor dem Filtrieren wird den Gasen Wasser zugeführt, und die Temperatur im Waschturm so geregt, daß dort eine genügende Menge Wasser verdampft, um die Verunreinigungen zu lösen oder zu suspendieren. Die Gase gelangen dann mit diesem Dampf beladen in das Trockenfilter. Dieses ist mit einem beliebigen Füllmaterial, wie Zylindern, Rhomboedern, Kugeln oder auch mit Koks, Kies, Schlacken gefüllt. Es kann auch ganz leer sein und braucht nicht berieselt zu werden.

Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt a. M.³⁹⁾, benutzt zur Filtration der Rötgase ein Material, das durch allmähliches Erhitzen von Pflanzenfaserstoffen, z. B. Baumwolle, in geschlossenen Gefäßen auf 300—350° gewonnen wird.

A m a u r y d e M o n t l a u r , Paris⁴⁰⁾, verwendet als Kontaktkörper Glimmer in Blatt-, Band- oder Plattenform, der mit einem auf chemischem Wege erzeugten glänzenden und fest anhaftenden Überzug von Edelmetall, z. B. Platin, Gold, Silber, versehen ist. Glimmer erfordert für seine Platinierung viel weniger Platinsalz als z. B. Porzellan.

Dr. A. Classen, Aachen⁴¹⁾, benutzt als Kontaktsubstanz Chrom in fein verteilt Zustand oder Chromeisen, Vanadineisen, Molybdäneisen, Siliciummanganeisen, Silicium-Aluminiummanganeisen oder Legierungen dieser Metalle miteinander. Diese Katalysatoren sollen gegen Kontaktgifte unempfindlich sein.

Einen wirksamen Ersatz für Platin haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen⁴²⁾, in dem vanadinsauren Silber gefunden.

Wichtige Neuerungen in der Apparatur sind nicht bekannt geworden.

Salzsäure und Sulfat.

Die Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, Dr.-Ing. Carl Thelen und Franz Wolf, Stolberg, Rheinl.⁴³⁾, bauen einen Sulfatofen, bei welchem das in der Pfanne vorbehandelte Gut mechanisch in den Calcinieraum befördert wird. Der Apparat besteht aus einer halbbirnen-

förmigen, durch einen Deckel verschließbaren eisernen Pfanne (Fig. 16). Durch ein Rührwerk wird in dieser bei einer Drehung im Sinne des Uhrzeigers das Gut (Bisulfat und Kochsalz) gemischt, und bei einer Drehung im entgegengesetzten Sinne durch eine Entleerungsöffnung und einen Schacht nach dem darunter liegenden Calcinierherd befördert. Hier wird es durch ein Rührwerk erfaßt und in spiralförmigem Wege langsam zum Ausgang bewegt. Die salzausen Gase ziehen in der Pfanne durch eine Deckelloffnung und im Calcinierherd durch seitliche Öffnungen ab. Die Feuergase umspülen zuerst die Muffel und dann die Pfanne.

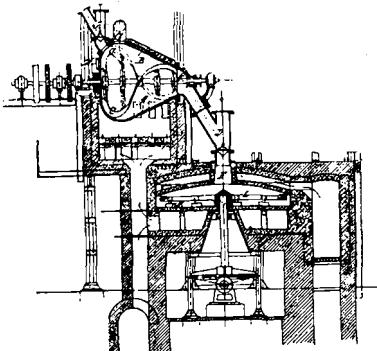


Fig. 16.

Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G. und Dipl.-Ing. Hans Klencke, Frankfurt a. M.⁴⁴⁾, gewinnen neutrales Sulfat und Schwefelsäure aus Bisulfat durch Erhitzen. Die Zersetzung des Bisulfates und die Verflüssigung des entstehenden neutralen Sulfates erfolgen in einem und demselben Ofenraum kontinuierlich durch direkte Beheizung mit Feuergasen im Gegenstrom.

Der Zersetzungapparat besteht aus einer gußeisernen, auf einem Schamottemauerwerk ruhenden Wanne *a* (Fig. 17) und einer isolierten Decke *d*. Die Feuergase treten

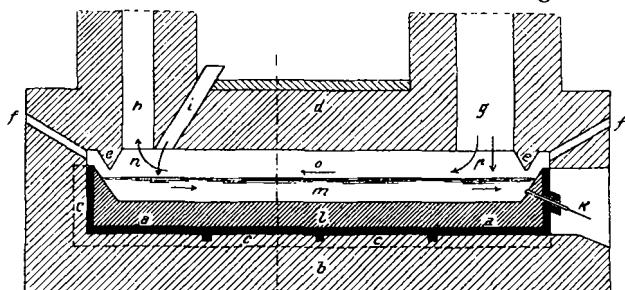


Fig. 17.

senkrecht bei *g* in den Ofen und verlassen ihn bei *h*. Durch die Öffnung *i* wird Bisulfat mechanisch und kontinuierlich zugeführt; das neutrale Sulfat wird durch *k* entleert. Um nun die gußeiserne Wanne gegen den zerstörenden Angriff des geschmolzenen Bisulfates zu schützen, sind unter der Wanne Luftkühlkanäle *c* angeordnet. Die darin streichende Luft bewirkt eine Abkühlung und erzeugt zwischen der gußeisernen Wanne und der feuerflüssigen Masse *m* eine zähflüssige Schicht *l*. Diese fließt also nicht und liefert für das neutrale Sulfat eine Art Bett. Um die Feuergase möglichst von den Seitenwänden abzuhalten und nach der Mitte zu lenken, sind an der Decke Rippen *e* angebracht. Dadurch wird einem vorzeitigen Verschleiß der Wanne vorgebeugt.

(Fortsetzung folgt.)

Leitsätze zur Herstellung eines rationellen Farbatlas.

Von W. OSTWALD.

(Eingeg. 4./3. 1915.)

1. Der Atlas soll aus einer Sammlung sämtlicher zu definierenden Farben in Gestalt von matten Farbaufstrichen auf Papier bestehen. Für die Zukunft ist die Darstellung des gleichen Systems in Gestalt von verwendungsbereiten Körperfarben, insbesondere Pastellstiften und matten Ölfarben in Aussicht zu nehmen.

2. Die Systematik des Atlas soll rein und ausschließlich auf der Ordnung der Farbempfindungen, d. h. also auf psychophysischer Grundlage beruhen. Physikalische Definitionen, wie Wellenlängen, spektrale Analyse usw. kommen nur in sekundärer Weise als Hilfsmittel zur Verwendung.

44) D. R. P.-Anm. P. 274 873, Kl. 12l, vom 20./8. 1912; Angew. Chem. 27, II, 398 [1914].

³⁷⁾ D. R. P. 273 064 vom 12./12. 1912; Angew. Chem. 27, II, 358 [1914].

³⁸⁾ D. R. P.-Anm. C. 23 027, Kl. 12i, vom 11./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 132 [1914].

³⁹⁾ Franz. Pat. 456 524 vom 10./4. 1913.

⁴⁰⁾ D. R. P. 267 868 vom 13./8. 1912; Angew. Chem. 27, II, 61 [1914].

⁴¹⁾ D. R. P. 274 345 vom 14./2. 1913; Angew. Chem. 27, II, 397 [1914].

⁴²⁾ D. R. P. 280 960 vom 24./7. 1912; Angew. Chem. 28, II, 21 [1915].

⁴³⁾ D. R. P. 279 997 vom 4./6. 1914; Angew. Chem. 27, II, 709 [1914].

Bei dem Ernst der Lage ist es aber unbedingt nötig, daß wir uns in Deutschland während der Kriegszeit der größten Sparsamkeit im Verbrauch von Nahrungs- und Futtermitteln befleißigen, und daß wir mehr als je darauf bedacht sind, alle Abfälle, die sich irgend für Viehfutter eignen, zu konservieren und verlustlos zu verwenden. Bedeutsame Maßnahmen in dieser Richtung sind bereits im Gange. Auch schützt unser ausgedehnter Kartoffelanbau vor der Gefahr, daß wir aus Mangel an Nahrungsmitteln den Krieg beenden müssen, ehe wir einen Frieden schließen können, wie er nötig ist, um den Deutschen die Stellung unter den Völkern der Erde zu sichern, die ihnen nach ihrer Kultur, ihrem Fleiß und ihrer Intelligenz zukommt.

Daß wir aber imstande sind, uns trotz der großen Bevölkerungsdichte von den Erträgissen unseres eigenen Ackers zu ernähren, verdanken wir der unermüdlichen Arbeit unserer Landwirte, der durch J u s t u s L i e b i g begründeten Anwendung der künstlichen Düngemittel und der von B i s m a r c k durchgesetzten Schutzzollpolitik. Ohne diese soviel angefeindete Maßregel des größten Deutschen wären wir in die gleiche Abhängigkeit von der ausländischen Landwirtschaft geraten wie England, das nur ein Drittel seines Bedarfes an Nahrungs- und Futtermitteln im eigenen Lande erzeugt. Wenn wir mit Bestimmtheit hoffen dürfen, den Weltkrieg mit Ehren und Erfolg zu bestehen, so schulden wir L i e b i g, B i s m a r c k und unseren zielbewußtsten fortschrittlichen Landwirten für die Sicherstellung der Ernährung unseres Volkes unauslöschlichen Dank.

Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiet der anorganischen Großindustrie im Jahre 1914.

Von H. von KÉLER, Leverkusen.

(Fortsetzung von S. 182.)

Eine neue Absorptionsanlage für Salzsäure baut die Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie Friedrichsfeld i. B aden⁴⁵⁾. Die Vorrichtung besteht:

1. aus einer Anzahl Gefäße A (Fig. 18) aus Steinzeug, Metall oder irgendeinem anderen, je nach der Natur des in Betracht kommenden Gases, tauglichem Material,

2. aus je einem Deckel B mit vorspringendem Rand zur Aufnahme des Kühlwassers für jedes Gefäß A,

3. aus den Ringen C, welche an der einen Seite der Länge nach aufgeschlitzt sind und im Innern der Gefäße A exzentrisch aufgestellt werden,

4. aus Erweiterungen D in den Verbindungsrohren mit

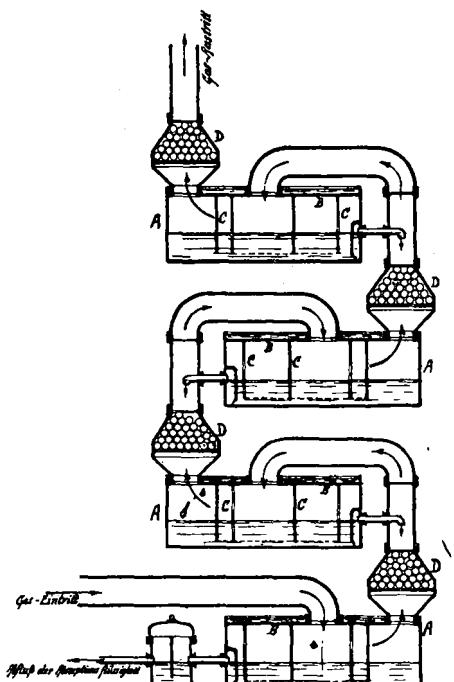


Fig. 18.

Einrichtung zur Aufnahme des Füllmaterials.

Die Kondensationsgefäße stehen über- und nicht nebeneinander, so daß das Gas gezwungen ist, beim Übergang von einem zum anderen Gefäß jedesmal die bauchartige Erweiterung, die mit Füllmaterial ausgefüllt ist, zu passieren. Diese Erweiterung wird von dem darüber liegenden Tourill berieselst. Hierbei tritt eine stufenweise und abwechselnde

⁴⁵⁾ D. R. P. 275 700 vom 3./7. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 481 [1914].

Wirkung von reiner Oberflächenkondensation im Tourill mit berieseltem Turm ein. Das Gas sättigt sich jedesmal von neuem mit Feuchtigkeit. Die Gasführung geschieht im Gegenstrom, so daß die auf dem obersten Tourill aufgegebene Absorptionsflüssigkeit stufenweise von Tourill zu Tourill läuft, während die Gase von unten nach oben ziehen.

Um den Gasweg möglichst zu verlangsamen, haben die Tourille eine besondere Konstruktion erhalten. Innerhalb eines jeden Tourills sind exzentrisch gestellte Ringe mit versetzten Längsschlitten so angeordnet, daß das Gas gezwungen wird, in jedem Tourill sich mehrfach in zwei Stränge zu teilen und dann wieder zu vereinigen, um dann durch das berieselte Übergangsrohr nach dem darüber stehenden Tourill geführt zu werden.

Reine, hoch konzentrierte Salzsäure und schwefelsaures Kali gewinnt die Gewerkschaft A m e l i e, Wittelshausen, Oberelsaß⁴⁶⁾. Es wird zunächst Natriumbisulfat im Gemisch mit überschüssigem Chlorkalium geröstet. Es entsteht neben Salzsäure ein Kalium-Natriumsulfat. Dieses Produkt wird ausgelaugt, am besten mit bereits vorhandenen dünnen Laugen der Fabrikation, und mit Chlorkalium zum Kaliumsulfat umgesetzt.

Arsenfreie Salzsäure gewinnt Dr. E r n s t S c h ü t z, Köln a. Rh.⁴⁷⁾, indem er das Salzsäuregas durch einen Turm leitet, der an verschiedenen Stellen einen verschiedenen großen Querschnitt besitzt und mit poröser Holzkohle gefüllt ist. Das zu reinigende Gas muß vorher gekühlt sein.

Die Erzeugung von Salzsäure aus Chlormagnesium hat Verbesserungen zu verzeichnen.

K a r l H e p k e, Dormdorf, Rhön⁴⁸⁾, gewinnt aus Chlormagnesium kontinuierlich Salzsäure, indem ein unschmelzbares Gemenge von Magnesiumchlorid oder Oxychlorid mit Magnesia durch einen unmittelbar befeuerten Drehofen geschickt wird. Der Ofen ist mit einer entsprechenden, haltbaren Ausfütterung versehen.

Wilhelm S c h w a r z e n a u e r, Helmstedt⁴⁹⁾, hat die Säuregewinnung aus Chlormagnesium durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf verbessert. Er arbeitet nicht, wie meistens üblich, in wagerechten Retorten, sondern benutzt stehende Apparate. Der überhitzte Wasserdampf wird von oben eingeführt, so daß die entstehende Salzsäure unten ausströmen muß. Durch diese Anordnung vermeidet man, daß bei einem Zusammensintern der Masse sich Kanäle bilden, durch die Wasserdampf unbenutzt entweichen kann. Auch bleibt hier das schwere Salzsäuregas nicht unten stehen, weil der von oben streichende Wasserdampf sämtliches Gas gleichmäßig nach unten drückt.

Aus den Endlauge der Kalifabriken gewinnt Dr. E u g e n D i e t z, Eisleben⁵⁰⁾, Magnesiumoxyd und Salzsäure. Die Endlauge wird elektrolysiert. Das an der Kathode entstehende Magnesiumhydroxyd sammelt sich am Boden der Zelle und geht in Oxychlorid über. Letzteres wird aus dem Elektrolytem entfernt und durch starkes Erhitzen in Magnesiumoxyd und Salzsäure zerlegt.

Ätzalkalien und Chlor.

E d g. A r t h. A s h c r o f t, London⁵¹⁾, gewinnt nach einem neuen Verfahren reine und wasserfreie kaustische Alkalien. Zunächst wird ein Salz eines Alkalimetalles oder ein Gemisch von Alkalialzen in geschmolzenem Zustande in einer ersten Zelle über einer Kathode aus Blei elektrolysiert. Die entstehende Legierung, die Alkalimetall und Blei enthält, wird darauf als Ausgangsmaterial für die Herstellung von kaustischen Alkalien benutzt. Man hat verschlie-

⁴⁶⁾ D. R. P.-Anm. G. 40 002, Kl. 12i, vom 18./9. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 368 [1914].

⁴⁷⁾ D. R. P.-Anm. Sch. 43 644, Kl. 12i, vom 18./4. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 127 [1914].

⁴⁸⁾ D. R. P. 278 106 vom 27./2. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 621, sowie I, 660 [1914].

⁴⁹⁾ D. R. P. 279 008 vom 20./2. 1914; Angew. Chem. **27**, II, 621 [1914].

⁵⁰⁾ D. R. P. 275 617 vom 5./7. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 480 [1914].

⁵¹⁾ D. R. P. 268 826 vom 27./2. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 124 [1914].

dentlich vorgeschlagen, diese Legierungen direkt mit Wasser oder Dampf zu behandeln. Dabei tritt aber infolge der schwer zu regulierenden Zufuhr dieser Agenzien leicht ein Angriff des Bleies und der Reaktionsgefäß ein. Es resultiert ein unreines Ätznatron. Außerdem verlaufen die Reaktionen besonders bei zu geringer Dampzfzufuhr außerordentlich langsam. Diese Nachteile treten bei dem Ashroschen Verfahren nicht auf. Das erzeugte Alkalimetall wird zunächst durch eine Behandlung mit Ammoniak in Alkamid verwandelt und darauf durch Einwirkung von Wasserdampf unter Rückbildung von Ammoniak in wasserfreies kaustisches Alkali übergeführt. Eine Anordnung der Apparatur zeigt nachfolgendes Schema (Fig. 19):

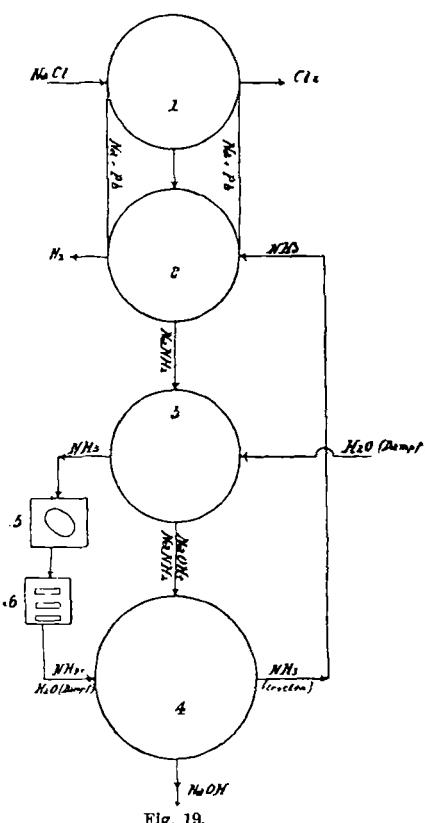


Fig. 19.

Hier ist:

1. eine Zelle zur elektrolytischen Herstellung der Alkalimetall - Blei-Legierung;

2. eine Zelle, in der die Legierung in geschmolzenem Zustande durch Einwirkung von Ammoniak in Amid übergeführt wird;

3. und 4. sind Apparate, in denen das Amid durch Wasserdampf unter Rückbildung von Ammoniak zersetzt wird;

5. ist ein Absorptionsapparat für das entstehende Ammoniakgas;

6. ein Apparat zur Austreibung des in den Prozeß zurückkehrenden Ammoniaks.

Die eingezzeichneten Pfeile geben die Strömungsrichtung.

Aus Alkalicarbonaten gewinnt Dr. Ernst Schütz, Köln a. Rh.⁵²⁾, kaustische Alkalien, indem er sie mit Ätzkalk in trockenem Zustande mischt und nur so viel Wasser zusetzt, als zur Lösung des Kalkes notwendig ist. Die Kaustifizierung beginnt sofort beim Zusetzen des Wassers, ist aber natürlich keine vollständige. Es werden ungefähr 50% des Carbonats kaustifiziert. Der Rest des Carbonates wird hierauf in üblicher Weise, also in verd. Lösung unter Zuführung von Dampf, in das kaustische Alkali übergeführt. Das Verfahren spart durch Ausnutzung der Reaktions- und Hydratationswärme bedeutend an Wärme und Zeit.

Von den Neuerungen auf dem Gebiete der

Alkalichloridelektrolyse

wären folgende zu erwähnen:

Die bisher üblichen Abscheidaphragmen leiden beim Sauerwerden des Elektrolyten stark und werden bald zerfressen: Dr. Adolf Clemm, Mannheim⁵³⁾, verwendet deshalb als Diaphragma ein weder von Chlor, noch von Salzsäure angreifbares Pulver, z. B. Schwerspat. Der Elektrolyt durchströmt es in der Richtung von der Anode zur Kathode. Auf der Kathodenseite wird dieses Pulver durch ein alkalibeständiges Material *a* (Fig. 20), z. B. Asbestgewebe, auf der Anodenseite durch eine gegen Chlor und Salzsäure beständige, jalousieähnliche Einrichtung *c* (Glas, Ebonit, Steinzeug) gehalten.

Die A.-G. für chemische Industrie, Basel⁵⁴⁾, benutzt zur Elektrolyse von Salzlösungen folgende Anordnung. An einer oder beiden Elektroden werden Gase

⁵²⁾ D. R. P. 272 790 vom 19./4. 1913; Angew. Chem. 27, II, 124 [1914].

⁵³⁾ D. R. P. 273 270 vom 4./12. 1913; Angew. Chem. 27, II, 336 [1914].

entwickelt und in einem Elektrodenraum, der in der Hauptsache aus flüssigkeitsdurchlässigen Stoffen hergestellt ist, zusammengehalten. Von hier werden die mitgerissenen und durch den Filterstoff nachdringenden Mengen des Elektrolyten in eine Auffangvorrichtung geleitet. In elektrolytische, mit Kochsalzlösung kontinuierlich gespeiste Bäder werden die Kathodenzenellen neben beliebigen Anodenzenellen eingesetzt. Das Chlor entsteht an den Anoden, die Natronlösung und der Wasserstoff in den Kathodenzenellen. Zusammen bilden diese auf der Oberfläche des Elektrolyten in den Kathodenräumen einen Schaum, der in den Oberteilen in die Höhe steigt und in die Auffangvorrichtung 6 (Fig. 21) überfließt.

Um den hydrostatischen Druck auf beiden Seiten des Diaphragmas bei der Elektrolyse der

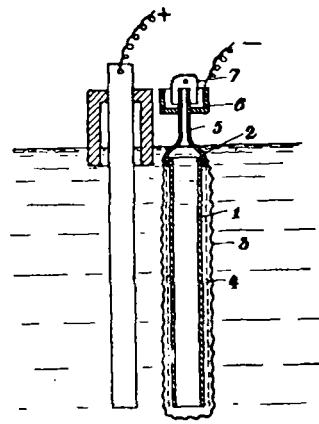


Fig. 21.

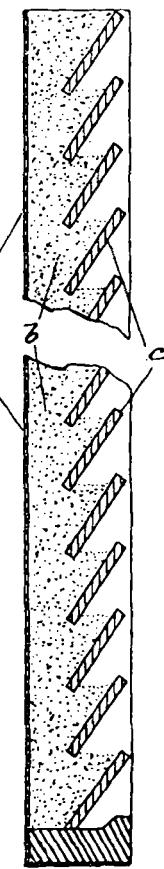


Fig. 20.

Alkalichloridlösungen mit Quecksilberkathode gleich zu halten, verwendet die Firma Hösch & Co., Sulfitcellulosefabrik, Pirna a. Elbe⁵⁵⁾, nur einen Flüssigkeitsstrom, indem sie den Elektrolyten durch den Kathodenraum und hierauf durch den Anodenraum strömen läßt. Der Verlust an Ausbeute durch mitgeführtes Chlor soll nur sehr gering sein.

Man kann auch den Elektrolyten in umgekehrter Richtung, also vom Anoden- in den Kathodenraum und von da nach dem Sättiger strömen lassen⁵⁶⁾. Von letzterem kehrt er wieder in den Anodenraum zurück. Dadurch wird eine Schonung der Kohlenanoden erzielt, weil der Anodenraum mit frischer, konz. Salzlösung beschickt und dadurch eine Herabsetzung der Entladung von sauerstoffhaltigen Ionen auf ein Minimum bewirkt wird.

Salpetersäure.

Für die Zersetzung des Natriumsalpeters sind keine Neuerungen bekannt geworden.

Zur Gewinnung von Salpetersäure aus Kalksalpeter mischen Train & Hellmers, Köln a. Rh., Dr. H. Weyer, Dellbrück, und Dipl.-Ing. F. Brandenburg, Lendersdorf bei Düren⁵⁷⁾, diesen mit einem indifferenten, schwer schmelzbaren Stoff und erhitzen das Gemisch in einem Calcinerapparat. Die Menge des beizumischenden Stoffes ist dabei so gewählt, daß das schmelzende Nitrat nicht in unmittelbare Berührung mit der Heizfläche kommt, sondern von dem zugesetzten Stoff aufgesaugt wird. Ein Schmieren, Zusammenbacken und Ansetzen der Masse wird dadurch vermieden. Durch passende Bewegung der Masse

⁵⁴⁾ D. R. P. 277 433 vom 10./12. 1912; Angew. Chem. 27, II, 620 [1914].

⁵⁵⁾ D. R. P. 279 998 vom 15./4. 1913; Angew. Chem. 27, II, 708 [1914].

⁵⁶⁾ D. R. P. 280 056 vom 6./9. 1913.

⁵⁷⁾ D. R. P. 269 656 vom 22./10. 1912; Angew. Chem. 27, II, 134 [1914].

wird ein Zerfallen der entstehenden Ballen bewirkt. Als Zusatz verwendet man am besten den Calcinierrückstand selbst. Man kann mit ununterbrochenem Betriebe in mechanischen Calcinierapparaten arbeiten.

Albert Louis Camille, Nodon, Bordeaux⁵⁸⁾, will Salpetersäure unmittelbar aus dem Mooroden gewinnen. Er leitet über Kathoden, die unmittelbar in den Boden eingelassen sind und von Anoden, die vom Boden durch

kalkhaltige Isolation getrennt sind, einen elektrischen Strom. Unter der Wirkung des Stromes entsteht an der Anode Salpetersäure, an der Kathode Kalk. Die Salpetersäure wird in Sammelbehältern mit Calcium-, Kalium- oder Natriumcarbonat abgestumpft.

Zur Ausführung des Verfahrens werden in den Boden poröse Behälter *a* (Fig. 22), die

eine Anode aus Graphit und Kokk enthalten, in bestimmten Abständen eingesetzt. *c* ist ein Wassereinlaßrohr, *d* das Säureabzugsrohr. Durch ein kalkhaltiges Bett *f* sind die Behälter von dem Mooroden abgeschlossen. Die Kathoden werden unmittelbar in den Mooroden versenkt.

Hochkonzentrierte Salpetersäure gewinnt nach dem D. R. P. 257 809 aus verd. Salpetersäure Dipl.-Ing. Harry Pauling, Köln a. Rh. dadurch, daß er sie mit Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Mitteln mischt und im Gegenstrom mit einem Heizmittel behandelt. Als Heizmittel kommen Wasserdampf oder stark wasser dampfhafte Gase in Betracht. Pauling hat das Verfahren weiter ausgebildet und konzentriert selbst sehr verd. Salpetersäure in einem Arbeitsgange mit einer Schwefelsäure von nur 80% H_2SO_4 ⁵⁹⁾. Zu diesem Zwecke gibt er der Mischung von Schwefelsäure und verd. Salpetersäure einen Teil der hochkonzentrierten Salpetersäure zu und kondensiert die aus der Konzentrationsapparatur entweichenden Salpetersäuredämpfe nicht auf einmal, sondern in mehreren Stufen hintereinander. Die erste Fraktion wird ganz oder teilweise in den Konzentrationsapparat zurückgenommen, die zweite und die folgenden liefern die fertige, konz. Säure. Die Apparatur arbeitet nach dem Gegenstromprinzip.

Die Norsk Hydro Elektrisk Kvaalsto f Ak tie selskab, Kristiania⁶⁰⁾, konzentriert verd. Salpetersäure durch Destillation und Trocknen der hierbei entstehenden Dämpfe mittels eines Trockenmittels in einem Be rieselungsapparate. Eine Konzentrationskolonne wird mit kalter Schwefelsäure berieselten und die aus dem Salpetersäuredestillationsgefäß kommenden Dämpfe am Boden des Apparates eingeleitet. Während des Trocknungsvorganges werden nun an Stellen der Apparatur, wo die größte Temperatur herrscht, bestimmte Mengen von Schwefelsäure eingeführt. Diese Stellen liegen dort, wo der Apparat mit dem Destillationsgefäß verbunden ist, und dort, wo die konz. Dämpfe austreten. Durch richtige Abmessung der Menge und der Temperatur der an diesen Stellen eingeführten Säure kann die Temperatur im Trockenapparat leicht innerhalb jeder gewünschten Grenze gehalten werden.

Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim⁶¹⁾ erhitzt zwecks Konzentration von Salpetersäure ein Gemisch der verd. Säure mit Schwefelsäure bis zur Temperatur des Destillierens, bewegt dieses Gemisch kontinuierlich in dünner Schicht vorwärts und läßt gleichzeitig einen Luftstrom über diese Mischung streichen. Die Salpetersäure wird in konz. Form ausgetrieben, die Schwefelsäure fließt kontinuierlich aus dem Apparat ab.

⁵⁸⁾ D. R. P. 274 346 vom 13./7. 1913; Angew. Chem. 27, II, 397 [1914].

⁵⁹⁾ D. R. P. 274 165 vom 25./8. 1912; Angew. Chem. 27, II, 397 [1914].

⁶⁰⁾ D. R. P. 278 867 vom 26./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 622 [1914].

⁶¹⁾ Franz. Pat. 462 290 vom 8./9. 1913.

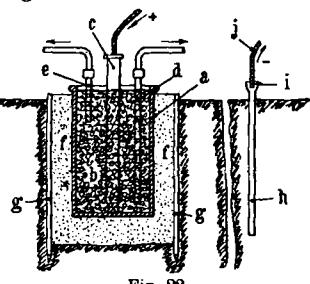


Fig. 22.

Stickoxyde aus Luft.

Für die Luftstickstoffoxydation sind einige neue Ofentypen bekannt gegeben.

Dr. Ing. Karl Fabian Koch⁶²⁾ hat sein Verfahren des D. R. P. 261 102 dahingehend verbessert, daß er die hoherhitzten Reaktionsgase zusammen mit der Entladung in einen Raum streichen läßt, in dem der Druck bedeutend niedriger als Atmosphärendruck ist⁶³⁾. Der Flammenbogen brennt zwischen der Elektrode 2 (Fig. 23) im Ofenraum 1 und der als Elektrode dienenden Innenwandung des Kühlers 7. Die Luft tritt durch die Öffnung 5 ein, durchzieht den Ofenraum und gelangt durch die schmale Öffnung 6 im Kühlerrinnern in den Raum 7. Hier wird der Druck durch einen an das Rohr 8 angeschlossenen Exhaustor auf ca. 100 mm Quecksilbersäule gehalten.

In dem Ofen von Franz Henrik Aubert Wielgolaszki, Kristiania⁶⁴⁾, erfolgt die Zündung des Lichtbogens zwischen den Elektroden nach dem Prinzip der Hörnerblitzableiter. Der Lichtbogen brennt in seinem ausgezogenen Zustand dauernd; seine Längsrichtung verläuft zu dem Gasstrom und beiden Elektroden parallel. Um diesen Zustand zu erreichen, werden die hörnerartigen Elektroden verlängert. Jede Verlängerung ist an besonderen Ofenkanälen, die an der Zündungsstelle miteinander in Verbindung stehen, angebracht. Die beiden Enden des zwischen diesen Elektroden gebildeten Lichtbogens werden von dem an der Zündungsstelle eintretenden Gas durch die entsprechenden Kanäle hindurchbewegt, so daß ein langer Lichtbogen entsteht, der nach verschiedenen Richtungen hin verläuft, und der seiner ganzen Länge nach von den zu behandelnden Gasen bestrichen wird.

Der Ofen von Antonius Foss, Kristiania⁶⁵⁾, besitzt zwei ringförmige Elektroden *E*, *E'* (Fig. 24). Bei der einen wird durch Kanäle *B*, die tangential am Umfang des Apparates verteilt sind, Luft oder ein anderes Gas eingeblasen. In diese Elektrode reicht auch ein Rohr *B*₁ hinein, durch dessen ringförmige Austrittsöffnung ebenfalls Luft geblasen werden kann. Wird nun zwischen beiden Elektroden ein Lichtbogen erzeugt, so sucht sich dieser in der Mitte der Gaswirbel einzustellen. Wenn nun gleichzeitig noch durch das Innenrohr der einen Elektrode Luft geblasen wird, so treibt diese den Lichtbogen nach außen. Der Lichtbogen spielt dann infolge der rotierenden Gasbewegung auf der Oberfläche eines Umdrehungskörpers, dessen Gestalt von der Stärke des Gasstromes und der Form der Elektrode abhängig ist.

James Simpson Island, Toronto, Ontario⁶⁶⁾, ordnet in seinem Ofen eine positive hohle, ringförmige Elektrode und eine negative drehbare Elektrode an. Letztere ist zentral zu der ringförmigen Elektrode angeordnet. Die positive Elektrode besitzt Auslaßöffnungen, die an ihrem Innenumfang verteilt sind und geeignete, mit einer Licht-

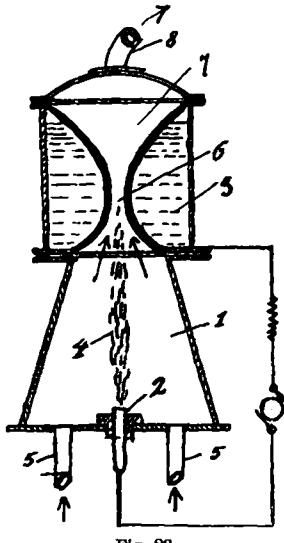


Fig. 23.

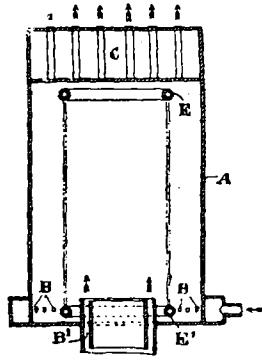


Fig. 24.

⁶²⁾ D. R. P. 261 102; Angew. Chem. 26, II, 412 [1913].

⁶³⁾ D. R. P. 276 841 vom 21./10. 1911; Angew. Chem. 27, II, 565 [1914].

⁶⁴⁾ D. R. P. 270 758 vom 30./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 224 [1914].

⁶⁵⁾ D. R. P. 279 461 vom 16./9. 1913; Angew. Chem. 27, II, 711 [1914].

⁶⁶⁾ D. R. P. 267 871 vom 24./5. 1912; Angew. Chem. 27, II, 49 [1914].

leitung verbundene Einlaßöffnungen. Die drehbare Elektrode dreht sich in einer Ebene, auf der auch die Auslaßöffnungen der ringförmigen Elektrode liegen.

Eine Vorrichtung zur Kühlung der Zündelektroden bei Einrichtungen zur Ausführung von Gasreaktionen mittels Hochspannungsflamme ist der Salpetersäureindustrie-Gesellschaft m. b. H., Köln a. Rh.⁶⁷⁾, patentiert worden. Die Zündelektroden a (Fig. 25) werden leicht zu stark erhitzt, verlieren ihre Steifigkeit und verbiegen sich. Um diesen Übelstand zu vermeiden, legt man sie in zwei konzentrisch angeordnete, mit Wasser kühlbare Röhren b und c. Die Haupteletroden d werden ebenfalls mit Wasser gekühlt. Die ganze Anordnung ist

zweckmäßig so getroffen, daß die Zündelektrode in das Wasserzuführungsrohr der Haupteletrode gelegt ist. Da für einen regelmäßigen verlaufenden Betrieb eine Senkrechttstellung der Zündelektroden notwendig ist, werden diese am besten messerartig geformt, so daß sie die Führungsrohre nicht ganz ausfüllen. Letztere erhalten dann am Ende ein abschraubbares, also auszuwechselndes, zylindrisches Abschlußstück e. Die Zündelektrode kann durch einen Schlitz in diesem Stück vortreten und durch Drehen des Abschlußstückes um seine Achse genau senkrecht gestellt werden.

Francis Irene du Pont, Wilmington-New-Castle⁶⁸⁾, gewinnt Stickoxyde aus Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff, wobei bestimmte Mengen des Gasgemisches komprimiert, durch einen Lichtbogen erhitzt und zur Expansion gebracht werden. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Maschine besitzt 6 Zylinder, die im Vierakt und gegeneinander um eine Dritteldrehung verschoben arbeiten. In jedem Zylinder wird der Lichtbogen

um etwa zwei Drittel der dem Expansionshub entsprechenden halben Umdrehung ausgezogen. In Figur 26 sind in der Maschine d und e die in die Klemmen einer Dynamomaschine eingeschlossenen Elektroden, c das Einlaß- und h das Auslaßventil, a der Zylinder, b der Kolben. Der Strom wird bei f eingeführt. Die Elektroden sind bei höchster Kolbenlage miteinander in Verbindung. Durch die Bewegung des Kolbens schließt die Kammscheibe o das Einlaßventil c. Jetzt wird die Luft komprimiert, der Strom eingeschaltet, so daß, nachdem die Elektroden d und e sich kurz berührt haben, bei ihrem Wiederauseinandergehen beim nächsten Abwärtshub ein

Lichtbogen entsteht. Dieser dauert während eines Teiles des Hubes an. Die stark erhitzte angesaugte Luft expandiert und treibt den Kolben nach unten. Es entsteht Stickstoffoxyd. Nachdem der Lichtbogen unterbrochen ist, geht der Kolben nach abwärts, die erhitzte Luft expandiert weiter und führt einen Teil ihrer Wärme in mechanische Energie um. Beim Rückwärtshub der zweiten Umdrehung wird durch die Kammscheibe g das Auslaßventil h geöffnet, und das Stickoxyd ausströmen gelassen. Der Arbeitsgang beginnt von neuem.

Bei der Oxydation des Luftstickstoffs findet auch eine Oxydation der Metallelektroden statt. Es entstehen Metall-

⁶⁷⁾ D. R. P. 269 238 vom 27./2. 1911; Angew. Chem. 27, II, 126 [1914].

⁶⁸⁾ D. R. P. 279 309 vom 20./7. 1912; Angew. Chem. 27, II, 711 [1914].

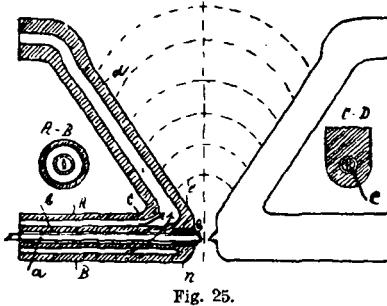


Fig. 25.

oxyde, und diese wirken, besonders bei der Abkühlung der Gase, katalytisch, zerstörend auf das Stickstoffgas. C. Rossi⁶⁹⁾ verwendet deshalb als Elektroden Legierungen von Aluminium, Silicium mit Alkali und Erdalkalimetallen, oder mit Thorium. Dieses Oxyde wirken nicht zerstörend auf das Stickstoffgas, sondern eher als Katalysatoren im günstigen Sinne.

Aus Brenngasen erzeugen C. Krauß und P. Stachelin⁷⁰⁾ Stickoxyde, indem sie diese mit Luft unter Druck in eine Mischkammer einführen und von hier in eine Reaktionskammer leiten, die mit porösem oder kornartigem, feuerfestem Material gefüllt und auf 2000° erhitzt ist. In der Reaktionskammer findet eine flammenlose Verbrennung statt. Die poröse Masse enthält Zusätze von Oxyden seltener Erden oder von Chrom-, Titan-, Uranoxyd. Nachdem die Gase die Reaktionskammer passiert haben, läßt man sie in einem Kühlraum expandieren.

Oscar Bender, Potsdam⁷¹⁾, führt zwecks Gewinnung von Stickoxyden den porösen Wänden eines hermetisch abgeschlossenen Generators ununterbrochen Wasser zu. Dasselbe gelangt durch die Hitze des Ofens zur Verdampfung und streicht durch die porösen Wandungen nach dem Innern des Generators. Werden nun die Dämpfe vermischt mit dem Generatorgas plötzlich abgekühlt, am besten in der hintersten Zone des Ofens, so erhält man Stickoxyd, Ammoniumnitrit und -nitrat. Die Ausbeute an Stickoxyden soll noch steigen, wenn man die Verbrennungsluft unter höherem Druck in den Generator leitet. An Stelle der Luft kann dem Generator auch ein anderes geeignetes Stickstoff-Sauerstoffgemisch zugeführt werden.

Charles Torley, Brüssel, und Dipl.-Ing. Oscar Matter, Troisdorf⁷²⁾, gewinnen Stickoxydul aus Ammoniumnitrat, und zwar wird festes Ammoniumnitrat ununterbrochen in ein Reaktionsgefäß gebracht, das mit Salzen gefüllt ist, die durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten und über die Zersetzungstemperatur des Ammoniumnitrates erhitzt werden. Es soll durch diese Anordnung die Gefahr einer schnellen Temperatursteigerung beim Einsetzen der Reaktion und damit zusammenhängend eine Explosion vermieden werden.

Schließlich wäre hier noch ein Verfahren zur Gewinnung von Stickoxyden durch katalytische Oxydation des Ammoniaks zu erwähnen. Diese Oxydation mit Hilfe von Platin als Katalysator versagt bei der Anwendung von aus Kalkstickstoff gewonnenem Ammoniak. Das Platin überzieht sich mit einer staubartigen grauen Schicht und verliert seine Wirkung. Der Grund für diese Erscheinung liegt in einem Gehalt des Ammoniaks an Siliciumwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Acetylen. Diese Gase, die sich bei der Abspaltung des Ammoniaks aus Kalkstickstoff als Nebenprodukte bilden, wirken als Kontaktgifte. Der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig⁷³⁾, behebt diesen Übelstand durch chemische Reinigung des Ammoniaks, und zwar speziell durch Behandlung mit kaustischen Alkalien oder Erdalkalien.

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik⁷⁴⁾ hat festgestellt, daß beim Durchleiten des Ammoniakluftgemisches durch Leitungen von Kupfer oder Eisen leicht eine Verunreinigung des Gasgemisches, welche die Wirkung der Kontaktstoffe schädlich beeinflußt, eintritt. Sie filtert daher die Gase vor dem Eintritt in die Kontaktmasse, oder verwendet Leitungen aus Nickel oder Nickellegerungen.

Ammoniak.

Um bei der Destillation von Ammoniakwasser die entstehenden übelriechenden Gase und Dämpfe zu entfernen, verbrennt Dr. Julius Becker, Frank-

⁶⁹⁾ Franz. Pat. 463 821 vom 20./10. 1913.

⁷⁰⁾ Franz. Pat. 465 045 vom 18./11. 1913.

⁷¹⁾ D. R. P. 277 435 vom 26./1. 1913; Angew. Chem. 27, II, 358 [1914].

⁷²⁾ D. R. P. 276 069 vom 24./5. 1913; Angew. Chem. 27, II, 526 [1914].

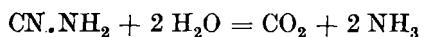
⁷³⁾ D. R. P. 276 720 vom 8./11. 1913; Angew. Chem. 27, II, 565 [1914].

⁷⁴⁾ Franz. Pat. 464 285 vom 25./10. 1913.

furt a. M.⁷⁵⁾), die Gase über einer Kontaktmasse zu schwefriger Säure und bringt diese in einem Rieselturm mit dem Kondenswasser in Wechselwirkung. Die schweflige Säure setzt sich dabei im Turme mit dem Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung um. Durch Filtrieren und Waschen kann letzterer in gebrauchsfähiger Form gewonnen werden.

Hermann Rötermund und A.-G. für Kohledestillation, Düsseldorf⁷⁶⁾, leiten Destillationsgase der Kohle zwecks Ammoniakgewinnung in einen besonders konstruierten Sättiger. Derselbe ist durch eine senkrechte, nicht ganz bis zum Boden reichende Scheidewand in zwei Hälften geteilt. Das abgekühlte und von Teer befreite Destillationsgas tritt in die eine Hälfte, während in die andere der ammoniakhaltige Dampf zieht, der aus dem bei der Kühlung abfallenden Gaswasser in üblicher Weise ausgetrieben wurde. Um in dieser Hälfte das sich niederschlagende Wasser auszutreiben, werden hier noch heiße Feuergase oder Luft eingeblasen.

Um aus Kalkstickstoff alles Ammoniak zu gewinnen, zersetzt Johann Jalmar Lidholm, Älby (Schweden)⁷⁷⁾, den Kalkstickstoff nicht, wie üblich, durch Kochen mit Wasser unter Druck (wobei eine vollständige Austreibung des Ammoniaks in kurzer Zeit nicht möglich ist), sondern zersetzt ihn in Gegenwart von Hydraten oder Carbonaten der Alkalien. Durch das Alkali wird der Reaktionsverlauf



an und für sich nicht geändert, sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht. Natürlich wird bei Verwendung des Hydrates die Kohlensäure von diesem aufgenommen.

Die Gewinnung des Ammoniaks aus den Elementen steht heute im Vordergrund des Interesses. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik, die auf diesem Gebiete bahnbrechend vorgegangen ist, hat ihre Verfahren verschiedentlich verbessert. Nach dem Hauptpatente 223 408 wird bekanntlich Osmium als Katalysator verwendet. Man kann dieses zweckmäßig in Form seiner Sauerstoffverbindungen benutzen und geht am besten von der Lösung eines Osmates aus⁷⁸⁾. So wird z. B. Asbest, Meerschaum, Bimsstein, Schamotte, Kieselgur usw. mit einer Osmatlösung getränkt, getrocknet und reduziert. Es verbleibt ein Metall mit sehr großer Oberflächenwirkung. Am besten schlägt man 5—10% Osmium auf dem Kontaktträger nieder.

Bei der Verwendung von unedlen Metallen als Katalysator ist ein Schwefelgehalt des Wasserstoffgases sehr schädlich. Um jeden Schwefel zu entfernen, behandelt die B. A. S. F.⁷⁹⁾ den Wasserstoff mit Alkali in der Wärme unter Druck.

Bei der Ausführung der Ammoniaksynthese arbeitet die B. A. S. F.⁸⁰⁾ so, daß sie die Temperatur der drucktragenden Wände der eisernen Apparate durch Abstrahlung oder Abkühlung, gegebenenfalls auch durch innere Isolierung auf 450° erniedrigt. Man kann dann jede, eine genügende Festigkeit besitzende Eisensorte verwenden, gleichgültig, ob sie kohlenstoffreich, -arm oder -frei ist. Auch kann man zur Kühlung der Kontaktmasse in dieser spiralförmige Rohre mit kreisenden, gepreßten Kühlgasen anordnen⁸¹⁾.

Sind Fremdstoffe vorhanden, welche die Reaktion ungünstig beeinflussen, also Kontaktgifte, so arbeitet man im allgemeinen bei tunlichst niedriger Temperatur⁸²⁾.

⁷⁵⁾ D. R. P. 278 776 vom 21./6. 1913; Angew. Chem. 27, II, 710 [1914].

⁷⁶⁾ V. St. A. Pat. 1 067 843 vom 22./8. 1913.

⁷⁷⁾ D. R. P. 277 525 vom 17./9. 1910; Angew. Chem. 27, II, 564 [1914].

⁷⁸⁾ D. R. P. 272 637; Angew. Chem. 27, II, 303 [1914].

⁷⁹⁾ D. R. P. 279 954 vom 3./1. 1914; Angew. Chem. 27, II, 710 [1914].

⁸⁰⁾ D. R. P. 275 156 vom 27./7. 1911; Angew. Chem. 27, II, 429 [1914].

⁸¹⁾ Franz. Pat. 466 303 vom 5./12. 1913.

⁸²⁾ D. R. P. 276 133 vom 30./11. 1912; Angew. Chem. 27, II, 526 [1914].

Das synthetisch hergestellte Ammoniak scheidet die B. A. S. F.⁸³⁾ aus den unter Druck stehenden Gasgemischen mit Hilfe flüssiger Absorptionsmittel ab. Hierzu dient vor allem Wasser, das man gemeinsam mit den unter Druck stehenden Gasgemischen durch Rohre hindurch führt.

Es ist bekannt, daß sich Ammoniak bildet, wenn man Stickstoff und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen über Gemische von Natronalkal und Metallen der Eisengruppe leitet. Dr. Nicodem Caro, Berlin⁸⁴⁾, ersetzt vorteilhaft die Metalle der Eisengruppe durch Titan und Vanadium. Es ist dann möglich, auch mit technischem Wasserstoff, wie er z. B. durch Spaltung der Kohlenwasserstoffe gewonnen wird, zu arbeiten.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen⁸⁵⁾, leiten zur Gewinnung von Ammoniak ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff zuerst unter sehr starkem Druck auf die ammoniakbildenden Katalysatoren und lassen es sich dann ausdehnen.

Kunheim & Co., Berlin⁸⁶⁾, verwenden als Katalysator Cernitrid mit mindestens 20% Cer. Der Katalysator hat den Vorteil, daß infolge der Gasabsorption eine Volumänderung eintritt, welche ein Zerspringen der größeren Stücke und damit zusammenhängend eine Oberflächenvergrößerung zur Folge hat.

Wolfram oder eine Legierung desselben verwendet A. Matignon, Paris⁸⁷⁾. Stickstoff und Wasserstoff werden bei Drucken von 40—50 Atm. über das auf 300° erhitzte, fein verteilte Metall geleitet.

Faustin Hlavatin, Wien⁸⁸⁾, benutzt als Kontaktsubstanz ein Gemisch von Metallen der Platingruppe und solchen Metallen, die Stickstoff zu binden vermögen. So tränkt man poröse Körper mit einer Lösung eines Titan-salzes und mit der Lösung eines Salzes der Platingruppe, trocknet und reduziert im Strom eines reduzierenden Gases. Das Gasgemisch wird zweckmäßig vor dem Überleiten über die Kontaktsubstanz ionisiert⁸⁹⁾. Ferner läßt man zur Erhöhung der Wirksamkeit der Katalysatoren die Temperatur in der Weise wechseln, daß jeweils für die Aufnahme des Wasserstoffes durch das Metall der Platingruppe, dann für die Bindung des Stickstoffes an das Titan und schließlich für die Austreibung der Gase aus den Metallen in aktiver Form stets die günstige Temperatur gewählt wird. Diese darf 500° nicht überschreiten. Durch Erhöhung des Druckes bei der Absorption und Erniedrigung bei der Gasaustreibung kann eine weitere Reaktionsbeschleunigung erzielt werden.

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

Zur Fabrikation von Aluminiumnitrid erhitzen O. Serpek und Société générale des Nitrides de Paris⁹⁰⁾ das Gemenge von Bauxit und Kohle nicht, wie üblich, in einem Strom von reinem Stickstoff, sondern in einem Gemenge von 70 Teilen Stickstoff und 30 Teilen Wasserstoff. Man soll dann bei bedeutend niedrigeren Temperaturen arbeiten können.

Zur Ammoniakgewinnung zersetzt Dr. O. Serpek⁹¹⁾ das Nitrid mit einer beschränkten Menge von Aluminat, so daß das Alkali zur Umwandlung des im Nitrid enthaltenen Aluminiums in $\text{AlO} \cdot \text{OK}$ nicht ausreicht. Es lassen sich hierzu auch im Betrieb entstehende schwächere Aluminatlösungen verwenden.

⁸³⁾ D. R. P. 270 192 vom 7./8. 1912; Angew. Chem. 27, II, 189 [1914].

⁸⁴⁾ D. R. P. 272 638 vom 14./10. 1910; Angew. Chem. 27, II, 303 [1914].

⁸⁵⁾ Franz. Pat. 460 859 vom 29./7. 1913.

⁸⁶⁾ D. R. P. 276 986 vom 20./6. 1913; Angew. Chem. 27, II, 564 [1914].

⁸⁷⁾ V. St. A. Pat. 1 089 241 vom 3./3. 1914.

⁸⁸⁾ D. R. P. 275 663 vom 15./3. 1910; Angew. Chem. 27, II, 480 [1914].

⁸⁹⁾ D. R. P. 275 343, 277 054; Angew. Chem. 27, II, 431, 564 [1914].

⁹⁰⁾ V. St. A. Pat. 1 078 314 vom 11./11. 1913.

⁹¹⁾ D. R. P. 272 764 vom 16./3. 1914; Angew. Chem. 27, II, 303 [1914].

C. Ellis, Montclair, N. J.⁹²⁾, gewinnt Aluminiumnitrid durch Einblasen brennbarer, reduzierender Gase in einen mit Tonerde oder dgl. beschickten Ofen und Einleiten der Oberflächenverbrennung.

W. Zänker⁹³⁾ benutzt einen nur im Mittelteil elektrisch geheizten Tunnelofen. Das Reaktionsmaterial wird auf Rollwagen stickstoffhaltigen Gasen entgegenbewegt, so daß die eintretenden Gase durch das heiße, aus der Reaktionszone kommende Material vorgewärmt werden, andererseits eine Vorheizung des Materials durch die abstreichenden, heißen Gase erfolgt.

G. Coutagne⁹⁴⁾ erhitzt ein Gemisch von Metalloxyd und Kohle im Stickstoffstrom in elektrischen Öfen, und zwar wird der Flammenbogen von der Zuführungselektrode durch den Stickstoff an die zweite ringförmige Kohlenelektrode geworfen. Die gesamte Hitze des Bogens wird von dieser Elektrode und dem Gasstrom aufgenommen und dem vorbeiziehenden Metalloxydkohlengemische durch Leitung und Strahlung übertragen.

Eisennitrid und Metallnitride im allgemeinen gewinnt J. Margoles⁹⁵⁾ aus Metalloxyden durch Erhitzen mit Stickstoff auf 1200° in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Wassergas, Generatorgas.

Th. B. Allen und The Carborundum Company, Niagara Falls, N. Y.⁹⁶⁾, mischen geschmolzenes Eisen mit Siliciumcarbid (Carborundum) und blasen Stickstoff durch. Die an der Oberfläche sich ansammelnde Stickstoffverbindung wird mechanisch abgezogen. Sie stellt ein graues, amorphes Produkt dar, aus dem durch Alkali Ammoniak abgespalten werden kann.

Zinknitrid gewinnt Dr. Karl Kaiser, Charlottenburg⁹⁷⁾. Ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff wird bei 400—700° auf Zinkoxyd, das z. B. auf Asbest oder Bimsstein niedergeschlagen ist, geleitet. Die Reaktion kann durch höheren Druck beschleunigt werden. Nach beendeter Reaktion läßt man bei 300° auf das entstandene Nitrid Wasserdampf einwirken und erhält Ammoniak. Das zurückbleibende Zinkoxyd wird von neuem durch Stickstoff und Wasserstoff in Nitrid übergeführt.

Titanitrid erhält man nach A. Sinding-Larsen, und I. Storm⁹⁸⁾, indem man zunächst Titanoxyd mit Chlor oder Schwefel bei Anwesenheit reduzierender Substanzen behandelt und auf die Reaktionsprodukte Stickstoff bei höherer Temperatur einwirken läßt.

Die Comp. française pour l'expl. des Prod. Thomas, Houston⁹⁹⁾ gewinnt Bornitrid durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Cyaniden oder Ferrocyaniden im elektrischen Ofen auf 2000° und R. Heyden, New York, und General Electric Co.¹⁰⁰⁾ erzeugen Bornitrid aus Borsäure, indem sie ein feingemahlenes Gemisch von 2 Teilen Borsäure und 1 Teil Magnesiapulver und 3 Teilen Chlorammonium in einer Muffel auf Rotglut erhitzen. Im Verlaufe der Reaktion steigt die Temperatur auf 800°. Das aus Bornitrid, Magnesia, Magnesiumborat und Chlormagnesium bestehende Glühprodukt wird zur Isolierung des Bornitrides mit verd. Schwefelsäure ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

R. W. Wallace und E. Wassner¹⁰¹⁾ erzeugen aus Magnesium und Stickstoff Magnesiumnitrid. Einen Teil des Nitrides führen sie mittels Schwefelwasserstoffes in Schwefelmagnesium und Schwefelammonium über, einen anderen mit Wasserdampf in Magnesiumhydroxyd und Ammoniak oder mit Salzsäuregas in Chlormagnesium und Chlorammonium. Das Sulfid und das Chlorid werden gemeinsam elektrolysiert, so daß einerseits das Metall, andererseits

Chlorschwefelverbindungen entstehen, die zwecks Gewinnung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure für den Kreislauf benutzt werden.

G. Toftani¹⁰²⁾ bindet den Luftstickstoff mittels Ferrosilicium, indem er ein solches von mindestens 50% Silicium erhitzt und Luft darüber leitet. Der Luftstickstoff wird vom Silicium aufgenommen, und es bilden sich Silicium-Stickstoffverbindungen von der Zusammensetzung Ni_3Si_4 . Das Produkt ist hart, schwer schmelzbar und soll als Schleifmittel und zur Herstellung von Gußtiegeln Verwendung finden.

Schwefelsaures Ammonium.

Zwecks Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium aus Gasen der trockenen Destillation befreit Ernst Chur, Köln-Rodenkirchen¹⁰³⁾, die Gase zunächst von Teer und bringt sie dann mit warmem konz. Ammoniakwasser zusammen, so daß sie sich erwärmen und mit Ammoniak anreichern. Das warme, konz. Ammoniakwasser wird dadurch gewonnen, daß man Gaswasser durch einen mit Rückflußkühler versehenen Kocher f (Fig. 27) und dann durch einen Abtriebeapparat k führt. Die

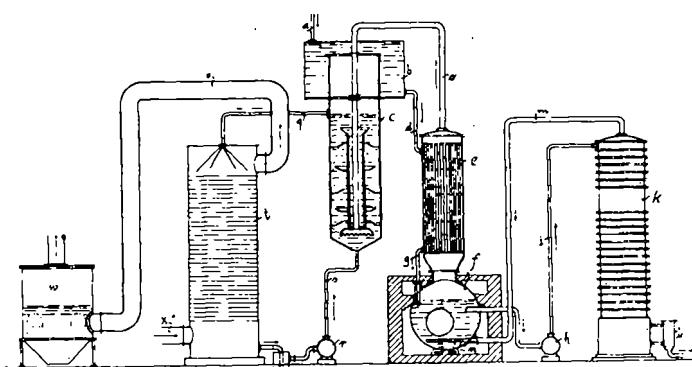


Fig. 27.

aus letzterem entweichenden Ammoniakdämpfe treten in den Kocher zurück und gehen von hier in ein Zulaufgefäß c. Der Inhalt dieses Gefäßes gelangt in ständigem Kreislauf mit den Destillationsgasen zur Mischung. Die nicht ausgenutzten Gas- und Dampfmengen werden so durch Herstellung von konz. Ammoniakwasser indirekt zur Erwärmung des von Teer befreiten und deshalb kalten Destillationsgases herangezogen. Die zum Sättigungsapparat gehenden Gase sind dann so warm, daß eine Nachheizung nicht erforderlich ist.

Einen neuen Sättigungskasten zur Herstellung von schwefelsaurem Ammonium aus den Gasen der trockenen Destillation von Brennstoffen baut die Baumag¹⁰⁴⁾. Das von den Öfen kommende gekühlte und von Teer befreite Gas tritt durch die Leitungen 1 (Fig. 28) unter die Tauchhaube 2 des Sättigers 3. Die Hauben sind in der Längsrichtung des Sättigers parallel zueinander angeordnet und besitzen dicht oberhalb ihrer unteren Seitenränder Schlüsse 4,

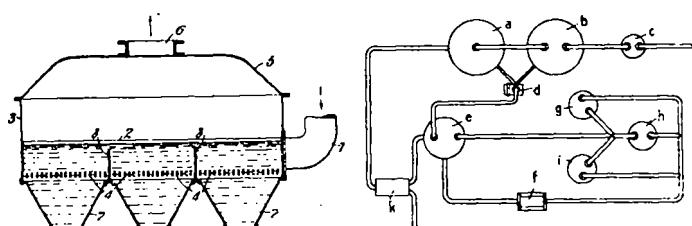


Fig. 28.

Fig. 29.

durch die Gas in die Säure dringt. Nach der Absorption sammelt sich das Gas unterhalb des Deckels 5 und wird von hier durch die Leitung 6 zwecks weiterer Verwendung abgeleitet. Das entstehende schwefelsaure Ammonium sammelt sich in Salzform in den Bodentrichtern 7. Um ein Herabmindern der zeitlich eintretenden Druckveränderungen

⁹²⁾ Engl. Pat. 25 630 vom 8./11. 1912.

⁹³⁾ D. R. P. 280 686 vom 30./5. 1912; Angew. Chem. 28, II, 81 [1915].

⁹⁴⁾ Franz. Pat. 457 992 vom 25./7. 1912.

⁹⁵⁾ Franz. Pat. 465 265 vom 29./11. 1913.

⁹⁶⁾ V. St. A. Pat. 1 093 813 vom 21./4. 1914.

⁹⁷⁾ D. R. P.-Anm. K. 53 861, Kl. 124, vom 3./2. 1913; Angew. Chem. 27, II, 481 [1914].

⁹⁸⁾ Norweg. Pat. 24 423 vom 4./12. 1911.

⁹⁹⁾ Zusatz-Pat. 17 669 vom 4./4. 1913; zum franz. Pat. 377 683.

¹⁰⁰⁾ V. St. A. Pat. 1 077 712 vom 4./11. 1913.

¹⁰¹⁾ Franz. Pat. 464 692 vom 10./11. 1913.

¹⁰²⁾ Revue Electrique 1913, 430.

¹⁰³⁾ D. R. P. 277 379 vom 19./11. 1912; Angew. Chem. 27, II, 599 [1914].

¹⁰⁴⁾ D. R. P. 279 134 vom 16./1. 1914; Angew. Chem. 27, II, 622 [1914].

zu erzielen, sind zwischen den Hauben 2 und den Seitenwänden des Sättigers Wände 8 angeordnet. Dadurch werden die Schwankungen des Säurebades auf einen kleinen Raum beschränkt. Da die Querwände 8 oben die Bodenstrichter 7 voneinander trennen, wird gleichzeitig eine Unterteilung der Salzablagerungsstellen erreicht.

Heinrich Kopfers, Essen¹⁰⁵⁾, hat eine Apparatur konstruiert, in der Ammoniak oder Ammoniumsulfat durch Zersetzung von Kalkstickstoff mittels Wasser unter steter Zuführung des mit Wasser angerührten Kalkstickstoffes gewonnen werden. Die Temperatur wird in dem Apparat so hoch gehalten, daß der nach Abscheidung des Ammoniaks abziehende Wasserdampf immer wieder benutzt werden kann. Man mischt den Kalkstickstoff in den Rührgefäßen *a* und *b* (Fig. 29) mit Wasser zu einem Brei. Dabei entweichen bereits Ammoniakdämpfe, die abgeführt und in einem Sättiger *c* gebunden werden. Eine Pumpe *d* drückt das Gemisch auf die Abtreibvorrichtung *e*. Diese erhält den nötigen Dampf durch die Pumpe *f* zugeführt. Die entweichenden Ammoniak- und Wasserdämpfe gelangen von dem Abtreiber zu den zu einem Kreise zusammengeschalteten Sättigern *g*, *h*, *i*. Dabei ist es nötig, Abtreiber und Sättiger unter dem gleichen Druck zu halten. Der Sättigerbetrieb stellt insofern einen Kreisprozeß dar, als das immer ein Sättiger zur vollkommenen Neutralisation und einer zum Nachwaschen dient, während der dritte zwecks Entleerung und Wiederfertigstellung ausgeschaltet ist. Die aus den Sättigern entweichenden, von Ammoniak befreiten Dämpfe werden durch die Pumpe *f* in die Abtreibvorrichtung *e* geschafft. Es findet also ein Kreislauf des als Ammoniakträger dienenden Dampfes statt. Ein Filterapparat *k* trennt die ammoniakfreien Endlaugen der Abtreibvorrichtung von dem ausgeschiedenen Schlamm. Das Filtrat geht wieder in das Anrührgefäß zurück.

Zur Absorption der Destillationsgase leitet Heinrich Kopfers, Essen/Ruhr¹⁰⁶⁾, nur

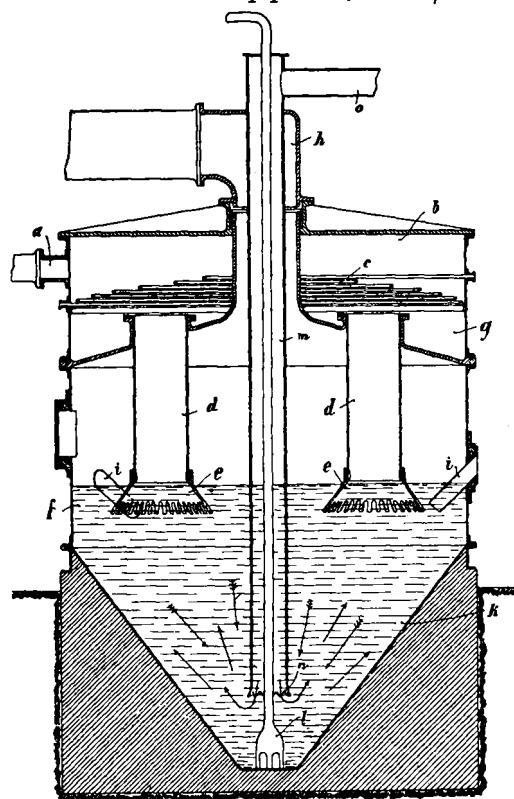


Fig. 30.

einen Teil der Dämpfe in den oberen Teil der Säure, den anderen am Boden des Sättigers unmittelbar neben der Salzentnahmestelle ein (Fig. 30). Dadurch wird eine zweistufige Absättigung der Schwefelsäure in einem einheitlichen

¹⁰⁵⁾ D. R. P. 268 185 vom 7./5. 1911; Angew. Chem. 27, II, 49 [1914].

¹⁰⁶⁾ D. R. P. 272 601 vom 11./4. 1911; Angew. Chem. 27, II, 303 [1914].

Sättiger erzielt. Durch das Einführen des Ammoniaks in der Nähe der Salzentnahme (man verwendet hierzu das durch Abtreiben des Ammoniakwassers erzeugte Ammoniak) wird, weil das Ammoniak das Bad im Gegenstrom durchdringt, die Entstehung eines neutralen Salzes ohne Ammoniakverluste gesichert. Das unten überschüssig eintretende Ammoniak sättigt die von oben kommende saure Lauge vollständig ab, während die von oben zukommende frische Säure die letzten Reste Ammoniak bindet. Die im Bad herrschenden Strömungsscheinungen beseitigen alle Ungleichmäßigkeiten im freien Säuregehalt, ein Umstand, der bisher nur durch Mischvorrichtungen erzielt werden konnte.

Die B. A. S. F.¹⁰⁷⁾ fabriziert Ammoniumsulfat aus Ammoniumsulfat bzw. Bisulfit. So wird eine konz. Lösung von Ammoniumbisulfit durch ein Rohrsystem, das auf 150° geheizt ist, hindurch gepumpt. Während des Durchfließens erfolgt die Umwandlung des Bisulfites in Sulfat. Man kann auch Gemische der Bildungskomponenten von Ammoniumsulfat und -bisulfit erhitzen¹⁰⁸⁾. Oder Ammoniumbisulfit gemischt mit Ammoniumsulfat wird in Gegenwart von Katalysatoren in geschlossenen Gefäßen auf 90° erhitzt¹⁰⁹⁾. Als Katalysator dient vor allem Schwefel, weil dabei keine Fremdstoffe zugeführt werden, dann Selen, Tellur oder dessen Verbindungen, Eisensalze usw. Man zerstört zunächst eine kleine Menge Ammoniumbisulfatlösung in Gegenwart von Schwefel und läßt alsdann langsam bei Einhaltung der Temperatur von 90° weitere Mengen Bisulfatlösung zufließen, gestaltet das Verfahren also zu einem kontinuierlichen.

Auch durch Oxydation von Ammoniumsulfat mit Sauerstoff unter Druck gewinnt die B. A. S. F.¹¹⁰⁾ Ammoniumsulfat. In ein oder mehrere Druckgefäß, welche poröse, mit Manganhydroxyd überzogene Tonstücke enthalten, wird die ammoniakalische Sulfatlösung gefüllt und unter einem Druck von 20 Atm. Luft einwirken gelassen. Es gelingt so, eine konzentrierte, selbst übersättigte Ammoniumsulfatlösung herzustellen. Erzeugung der Ammoniumsulfatlösung und Oxydation derselben führt man in einem und demselben Apparate aus.

Bambach & Co., Chemische Gesellschaft m. b. H., Köln¹¹¹⁾, gewinnen Ammoniumsulfat durch Umsetzung von Erdalkalisulfat und neutralem oder saurem Ammoniumsulfat bzw. dessen Bildungskomponenten. Das ausfallende Erdalkalisulfat wird mit Natriumbisulfat in Gips, der in den Kreislauf zurückgeht, verwandelt. Die entstehende schweflige Säure wird wieder benutzt. Man arbeitet so, daß man in eine wässrige Aufschlämmung von Gips Ammoniak und schweflige Säure einleitet. Es wird nach vollendeter Umsetzung vom ausgeschiedenen Sulfat filtriert und dieses durch Bisulfat wieder in Gips verwandelt. Die Ammoniumsulfatlauge ist fast gesättigt.

Die Société Industrielle de Produits Chimiques Cuise-Lamotte, Frankreich¹¹²⁾, erzeugt Ammoniumsulfat durch Umsetzung von kohlensaurem Ammon mit Gips. Sie leitet in eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat Ammoniak und Kohlensäure in äquimolekularem Verhältnis ein und setzt das gebildete kohlensaure Ammon mit Calciumsulfat um. Die Flüssigkeit wird erhitzt, wobei das durch die Umsetzung entstandene Ammoniumsulfat in Lösung geht und vom kohlensauren Kalk durch Filtration getrennt werden kann.

Schließlich sei hier noch ein Verfahren zur Herstellung von schwefelsaurem Ammon von Dr. Emil Collet und Dr. Moritz Eckardt¹¹³⁾ beschrieben. Es wurde ge-

¹⁰⁷⁾ D. R. P. 270 379 vom 30./1. 1912; Angew. Chem. 27, II, 189 [1914].

¹⁰⁸⁾ D. R. P. 270 574 vom 12./6. 1912; Angew. Chem. 27, II, 189 [1914].

¹⁰⁹⁾ D. R. P. 273 306 vom 28./1. 1912; Angew. Chem. 27, II, 337 [1914].

¹¹⁰⁾ D. R. P. 273 315 vom 10./12. 1912; D. R. P. 276 490 vom 5./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 337 [1914].

¹¹¹⁾ D. R. P. 279 953 vom 23./4. 1914; Angew. Chem. 27, II, 710 [1914].

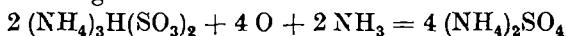
¹¹²⁾ D. R. P. 270 532 vom 3./1. 1913; Angew. Chem. 27, II, 224 [1914].

¹¹³⁾ D. R. P. 268 497 vom 19./2. 1911; Angew. Chem. 27, II, 50 [1914].

funden, daß außer den bekannten Verbindungen zwischen Ammoniak und schwefliger Säure eine Verbindung besteht, deren Lösung vollkommen neutral ist, und die bei der Behandlung mit einem indifferenten Gasstrom weder Ammoniak, noch schweflige Säure abgibt. Diese Verbindung nennen die Erfinder Neutramulsulfit und kennzeichnen ihre Zusammensetzung durch die angenäherte Formel



Die Eigenschaften der Verbindung verwenden sie nun in der Art, daß zunächst durch die Reaktion zwischen schwefliger Säure, Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser eine Lösung dieser Verbindung hergestellt wird. Diese Lösung oxydieren sie mit Sauerstoff bzw. Luft unter gleichzeitigem Einleiten von Ammoniak, um das bei der Oxydation des Neutramulsulfites sich bildende Schwefligsäuregas zu neutralisieren. Der Verlauf der Reaktion zwischen Neutramulsulfit, Sauerstoff und Ammoniak kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden. Man führt die Oxydation in Türmen aus, berieselte diese mit der neutralen Sulfitlösung und läßt vorgewärmte Luft entgegenströmen. An einer oder mehreren Stellen wird Ammoniak zugeführt und dessen Menge so geregelt, daß die während der Oxydation frei werdende schweflige Säure neutralisiert wird, die Lösung also neutral bleibt. Zweckmäßig erzeugt man die neutrale Sulfitlösung in besonderen Apparaten, und zwar durch Einwirkung von Röstgasen der Schwefelkiesöfen auf Ammoniak bei Gegenwart von Wasser.

Ammoniumnitrat.

Franzis Arthur Freeth-Great Crosby und Herbert Edwin Cockedge, London¹¹⁴), erzeugen Ammoniumnitrat durch Umsetzung von Natriumsalpeter mit Ammoniumbicarbonat. Man erzielt bei dieser Umsetzung dann die größte Ausbeute an Ammoniumnitrat, wenn man die reagierenden Substanzen in solchen Mengen anwendet und die Wassermenge so regelt, daß beim Schluß der Reaktion kein ungelöstes Ammoniumnitrat zurückbleibt. Ferner muß die entstehende Lösung nach Entfernung des sich ausscheidenden Natriumbicarbonates mit Ammoniumnitrat gesättigt sein. Man arbeitet bei Temperaturen unter 35°.

Glührückstandfreies Ammoniumnitrat gewinnt J. Plantz, Köln¹¹⁵) aus Kalksalpeter und schwefelsaurem Ammon. Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung eines glührückstandsfreien Ammoniumnitrates aus Kalksalpeter liegt in der völligen Entfernung der Magnesia. Plantz löst den Kalksalpeter auf, fällt die Magnesia durch Calciumhydroxyd, neutralisiert die Lauge und setzt in äquimolekularem Verhältnis mit schwefelsaurem Ammon um. Die erhaltene Ammoniumnitratlauge wird bei 75° durch Ammoniumcarbonat von den letzten Resten Magnesia befreit.

Geb. Hinselman, Essen/Ruhr¹¹⁶), gewinnen aus gefärbten Rohsalzen reine, auch beim Lagern ungefärbt bleibende Ammonsalze (Ammoniumnitrat und -chlorid), indem sie die Salze erhitzten, ohne daß sich Ammoniak verflüchtigt. Die wasserlöslichen Verunreinigungen werden dadurch unlöslich gemacht, so daß eine Reinigung des Salzes durch Krystallisation nunmehr möglich ist. Hauptsächlich gelingt es auf diese Weise, die Ammonsalze von Rhodanammonium zu befreien. Dieses wird durch das Erhitzen in unlösliches Persulfocyan umgewandelt.

Cyan und Cyanverbindungen.

Das Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg, leitet nach seinem Hauptpatente 263 692¹¹⁷) bei der Fabrikation des Cyans oder cyanwasserstoffhaltiger Gase aus Wasserstoff, Stick-

¹¹⁴⁾ D. R. P. 271 518 vom 3./6. 1911; Angew. Chem. 27, II, 260 [1914].

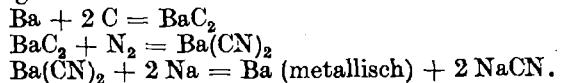
¹¹⁵⁾ D. R. P.-Anm. P. 30 765, Kl. 12k, vom 25./4. 1913; Angew. Chem. 27, II, 396 [1914].

¹¹⁶⁾ D. R. P.-Anm. H. 63 772, Kl. 12i, vom 3./8. 1913; Angew. Chem. 27, II, 367 [1914].

¹¹⁷⁾ D. R. P. 263 692; Angew. Chem. 26, II, 630 [1913].

stoff und Kohle im Lichtbogen zur Erzielung eines langen, ruhig brennenden Lichtbogens in die Entladeczone leitende Dämpfe von Metallen oder Metallverbindungen. Es hat sich nun gezeigt, daß gewisse Metalle, wenn sie durch den Lichtbogen verdampft werden, das Ausbringen an Blausäure besonders steigern. Solche Metalle sind Kupfer und Eisen¹¹⁸). So z. B. fördert das Einblasen von Kupfchlorürdämpfen die Cyanwasserstoffbildung ganz besonders.

Alkalimetallcyanide erzeugt in kontinuierlichem Betriebe die Nitrogen Company Ossining, New York¹¹⁹) aus kohlenstoff- und stickstoffliefernden Substanzen unter Anwendung eines Reduktionsmetalles. Als solches wird Barium, Lithium, Calcium, Strontium, Mangan und Aluminium benutzt. Das Reaktionsmetall wird im Laufe des Verfahrens auf elektrolytischem Wege in Freiheit gesetzt. Als Elektrolyt dient ein schmelzflüssiges Gemisch von Alkalicyanid oder Cyanamid mit Reaktionsmetallcyanid, als Kathode eine geschmolzene Legierung von Alkalimetall, Reaktionsmetall und einem inertem Metall, z. B. Blei. Dem elektrolytisch freigemachten Reaktionsmetall wird ein kohlenstoffhaltiges Material zugeführt, und während der Elektrolyse zwecks Umwandlung des Reaktionsmetallcarbides in das Reaktionsmetallcyanid in den Elektrolyten Stickstoff gelitet. Hierbei vollziehen sich folgende Prozesse:

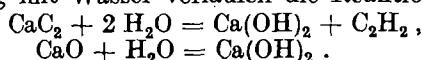


Die Fabrikation des Calciumcyanamides hat mehrere Neuerungen zu verzeichnen.

Johann Hjalmar Lidholm und Dettifoss Power Company, Ltd., London¹²⁰), bauen einen neuen Gewinnungsgruben. Er besteht der Hauptsache nach aus einer drehbaren Trommel (Fig. 31). Diese besitzt außer dem Hauptkanal einen oder mehrere längsgehende Kanäle, die zusammen ein geschlossenes Zirkulationssystem bilden. Durch Injektoren, die in diesem System angebracht sind, wird Stickstoff unter Druck eingeblasen, so daß der in dem Ofen eingeschlossene Stickstoff, der Vorwärtsbewegung des Carbides entgegenströmend, in Zirkulation gesetzt wird. Es wird also der eingeblasene Stickstoff als Treibkraft für das Ofengas benutzt, die Reaktionswärme wird gegen die Einführungsstelle des Carbides geführt und so das neu eintretende Carbid auf die Reaktionstemperatur gebracht.

Bei einem anderen Apparat der Dettifoss Power Company Ltd. und J. H. Lidholm, London¹²¹) wird eine Heizkammer auf hohe Temperatur erhitzt und mit Calciumcarbid teilweise gefüllt. Hierauf werden unter Einleiten von Stickstoffgas allmählich geringe Mengen von Calciumcarbid in der Weise eingetragen, daß das frisch zukommende Carbid auf schon in Reaktion befindliches fällt und durch seine eigene Reaktionswärme angeheizt wird. Das fertige Cyanamid wird dann in Form eines Klumpens aus dem Ofen entfernt.

Zwecks Be seitigung schädlicher Beimengungen reinigt F. W. Mahon¹²²) das käufliche Calciumcyanamid durch Behandlung mit Wasser in der Kälte. Er körtt es nachher durch Siebe und trocknet es. Bei der Behandlung mit Wasser verlaufen die Reaktionen:



Es werden also beigemengtes Carbid und Kalk zerstört.

¹¹⁸⁾ D. R. P. 268 291 vom 14./7. 1911; Angew. Chem. 27, II, 49 [1914].

¹¹⁹⁾ D. R. P. 270 662 vom 8./10. 1910; Angew. Chem. 27, II, 223 [1914].

¹²⁰⁾ D. R. P. 274 472 vom 19./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 336 [1914].

¹²¹⁾ Engl. Pat. 28 524/1913 vom 10./12. 1913.

¹²²⁾ Franz. Pat. 456 765 vom 16./4. 1913. (Fortsetzung folgt.)

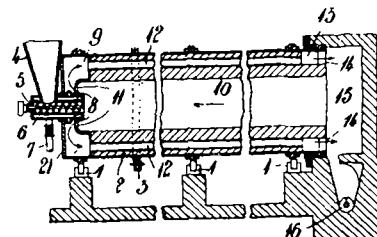


Fig. 31.

verwenden, da die hierdurch erzielten sehr bedeutenden Ersparnisse lediglich den städtischen Steuerzahlern zugute kommen, und noch weniger darf wohl aus der derzeit durch den Krieg geschaffenen Unmöglichkeit des Bezuges englischer Kohle der zum Glück nur von einzelnen Seiten erhobene Anspruch gefolgert werden, daß die städtischen Verwaltungen nicht nur für die jetzige Kriegszeit sehr hohe Preise für neu zu tätigende Abschlüsse zahlen, sondern sich auch verpflichten sollten, diese Abschlüsse gleich auf mehrere Jahre zu machen, denn dadurch würde den ohnedies durch den Krieg, selbst bei sicher erhoffter günstiger Beendigung desselben auch für die Folgezeit schwer belasteten städtischen Finanzen weitere Opfer auferlegt werden. Dabei soll es noch ganz außer Betracht bleiben, daß die jetzt während der Kriegszeit angelieferten deutschen Kohlen in bezug auf Aschengehalt vielfach das gewohnte Maß übersteigen.

Wenn gegen solche Bedenken zugunsten des deutschen Kohlenbergbaues geltend gemacht wird, daß derselbe durch den zurzeit zwecks Gewinnung der Nebenprodukte von Ammoniak und Benzol, sowie dessen Homologe (Toluol usw.) unter Opfern aufrecht erhaltenen Kokereibetrieb auch seinen Anteil an den Kriegslasten trage, so darf wohl darauf hingewiesen werden, daß in betreff der Ammoniakgewinnung die in den Gasanstalten vergasten Kohlen mindestens das gleiche Ergebnis liefern, wie die Kokereien der Steinkohlenzechen, und dasselbe gilt von der im einen oder anderen Falle etwa 5% betragenden Ausbeute an Teer.

Was die Gewinnung des für Kriegs- und Friedenszwecke sehr wichtigen Benzols und seiner Homologe betrifft, so ist hierbei zwar die prozentuale Ausbeute im Kokereibetrieb eine höhere als bei den Gasanstalten, da letztere zwecks Erzielung eines leucht- und heizkräftigen Gases das Benzol nicht aus dem Gase herauswaschen, wie dies bei dem Kokereibetriebe möglich ist. Infolgedessen konnte die Ausbeute von Benzol und Homologen bei den westdeutschen Kokereien im Jahre 1912 auf 72 000 tons und im Jahre 1913 auf 95 000 tons gebracht werden, wozu dann noch die im Verhältnis der produzierten Koksmenge relativ höhere Ausbeute der oberschlesischen Kokereien kam, während aus der etwa $\frac{1}{2}$ Mill. tons betragenden Teerproduktion der Gasanstalten nur eine verhältnismäßig geringe Menge von Benzol zu erzielen war.

Während es aber den Zechenkokereien auch heute noch möglich ist, ihren Betrieb den jeweiligen Verhältnissen und Anforderungen entsprechend zu gestalten, sind die Gaswerke, und namentlich die der Großstädte in der Zwangslage, den an sie von der Einwohnerschaft gestellten Anforderungen zu genügen, andererseits aber ganz außerstande, eine den gesteigerten Preisen der Kohle entsprechende Erhöhung der Gaspreise durchzuführen, letzteres um so mehr, als der hohe Preis anderer Leuchtstoffe, namentlich des Petroleum, die Zahl der Gaskonsumenten gerade in den minder bemittelten Kreisen der Bevölkerung stetig und wesentlich vergrößert.

Es muß dabei ferner darauf hingewiesen werden, daß bei Verwendung des Gases für Beleuchtungszwecke auch die bei Verbrennung desselben entwickelte Wärme, welche pro Kubikmeter Gas praktisch mindestens dem Heizeffekt von 1 kg Steinkohle gleichzustellen ist, den Konsumenten zugute kommt. Diese Erzeugung von äußerer Wärme ergibt aber eine Ersparnis an dem für Erzeugung innerer Wärme nötigen Bedarf an Lebensmitteln, was bei der jetzt doch auch in Betracht gezogenen Ernährungsfrage mit in Rechnung gestellt werden dürfte.

Erwähnt mag schließlich noch werden, daß der Transport von Koks von den Zechen wegen des nahezu doppelt so großen Volumens, welches derselbe für gleiches Gewicht gegenüber Steinkohle einnimmt, auch den jetzt durch den Krieg schon so stark in Anspruch genommenen Fahrpark unserer Eisenbahnen extra belasten würde, während der Bezug des in den Gasanstalten als Nebenprodukt gewonnenen Kokses sich für die Konsumenten besonders in bürgerlichen Haushaltungen wesentlich billiger und einfacher stellt.

Wir wollen wünschen und hoffen, daß es durch gemein-

sames Vorgehen der Gaswerke gelingen möge, mit den deutschen Steinkohlenwerken zu einer allen Interessen gerecht werdenden Verständigung zu gelangen. [A. 31.]

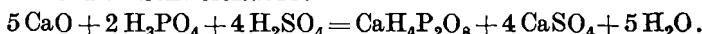
Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1914.

Von H. von KÉLER, Leverkusen.

(Fortsetzung und Schluß von S. 208.)

Barzano und Zanardo¹²³⁾ erzeugen ein pulverförmiges, nicht stückiges Calciumcyanamid, indem sie das Carbid in einer gegen Wärmeausstrahlung isolierten, rotierenden Kammer mit solchen Mengen von fertigem, glühendem Cyanamid vermischen, daß die Temperatur in der Kammer stets unterhalb der Schmelztemperatur des Carbides bleibt. An Stelle des Cyanamides kann man andere, unschmelzbare Stoffe, wie Kohle, Kalk, verwenden.

Aus Kalkstickstoff gewinnen Otto Ungnade, Bodenweiler a. d. Weser, und Dr. Ernst Nolte, Neuß a. Rh.¹²⁴⁾, ein Stickstoff und Phosphorsäure in wasserlöslicher Form enthaltendes Düngemittel. Sie behandeln Kalkstickstoff mit einem Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure;



Das resultierende Produkt soll von gleichmäßiger Zusammensetzung, gut lager- und streubar sein. Es enthält 6% Stickstoff und 12% Phosphorsäure in löslicher Form.

Wasserstoffsuperoxyd und Persalze.

Die Fabrikation des Wasserstoffsuperoxydes aus Bariumsuperoxyd wird langsam durch andere Darstellungsmethoden verdrängt. Immerhin wurden weitere Versuche gemacht, die Erzeugung eines porösen Bariumoxydes und die Fabrikation des Bariumsuperoxydes zu verbessern.

Charles Rollin und The Hedworth Barium Co. Ltd., Newcastle-on-Tyne, England¹²⁵), erzeugen ein wasserfreies, reines Bariumhydrat, das leicht in Bariumoxyd und Bariumsuperoxyd umgewandelt werden kann. Sie erhitzen ein technisch reines, kristallisiertes Bariumhydroxyd in verhältnismäßig dünnen Schichten bei 160—200° und einem Vakuum von 457—508 mm Quecksilber.

Sie gewinnen auch ein wasserfreies, amorphes Bariumhydrat¹²⁸), indem sie krystallisierten Ätzbaryt mit 8 Teilen Krystallwasser unter verminderter Druck und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur entwässern und dann mit Bariumsuperoxyd oder salpetersaurem Baryt mischen und glühen. Durch die dabei entweichenden Gase findet eine Auflockerung der Masse statt.

Einen praktischen Apparat für die Herstellung von Natrium-superoxyd hat Ernest Marguet, Paris¹²⁷⁾, konstruiert. Das Natrium wird in die Pfanne 3 (Fig. 32) gebracht, die Tür 40 geschlossen und ein we-

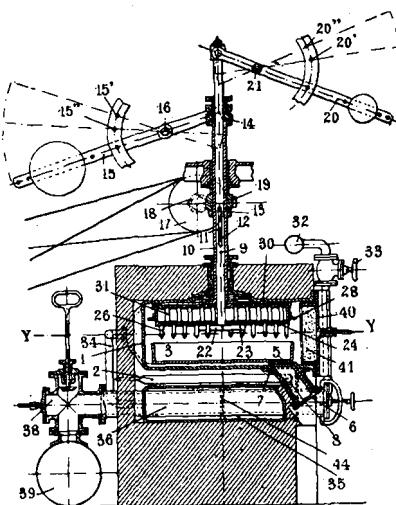


Fig. 32

¹²³⁾ Franz. Pat. 456 826 vom 18./4. 1913.

124) D. R. P. 268 882 vom 25./7. 1912; Angew. Chem. 27, II, 105.

¹²⁵⁾ D. R. P. 268 532 vom 6./6. 1909; Angew. Chem. **27**, II, 48 [14].

¹²⁶) D. R. P. 269 239; Angew. Chem. **27**, II, 125 [1914].
¹²⁷) D. R. P. 273 666 vom 8./5. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 366.

nig Luft durch das Ventil 33 eingelassen. Der Ofen 1 wird mittels elektrischen Widerstandes auf die gewünschte Temperatur gebracht; das Natrium schmilzt und entzündet sich. Von nun an genügt die Reaktionstemperatur zur Aufrechterhaltung des Prozesses. Das Natrium oxydiert sich, und es bildet sich langsam eine gelbe Kruste. Es wird nun durch Verstellung der Hebel 20 und 15 die Kruste durch die Zähne 26 und 31 der gezahnten Platten 24 und 30 in zahlreiche kleine Stücke zerbrochen. Man vergrößert die Luftzufuhr, schaltet die Heizvorrichtung wieder ein und setzt das Rührwerk in Gang. Ist die Reaktion beendet, so wird die Masse vom Boden der Pfanne abgeschabt, durcheinandergerührt und der Apparat entleert. Letzteres geschieht durch Zurückziehen des Schieberstückes 6 und Sammeln des Peroxydes in einem Transportgefäß. Die Lage der Entleerungsöffnungen 5 der Pfanne 3 ist derart, daß der Schaber auf dem Boden der Pfanne eine Schicht des Produktes von 1—2 mm Dicke läßt, die den Boden der Pfanne gegen eventuellen Angriff des Peroxydes schützt.

Bei diesem Apparat bleibt das Peroxyd in allen Phasen der Herstellung vor der äußeren Luft geschützt.

Reines, stark konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd gewinnt die Bariumoxyd-Gesellschaft m. b. H.¹²⁸⁾ durch Zersetzen von Bariumsuperoxyd mit konz. Phosphorsäure. Es werden dabei, im Gegensatz zur Gewinnung mit verdünnter Phosphorsäure, die Verunreinigungen, wie Eisen, Magnesium, Kalk, Tonerde, Kieselsäure, ausgefällt. Man kann einen Teil der notwendigen Phosphorsäure durch Schwefelsäure ersetzen.

Wichtig sind die Verfahren geworden, die Wasserstoffsuperoxyd mit Umgehung des Bariumsuperoxydes bzw. des Natriumsuperoxydes als Ausgangsmaterial technisch herstellen wollen.

So wollen Henkel & Co., Düsseldorf, Wasserstoffsuperoxyd elektrolytisch gewinnen. Nach ihrem D. R. P. 266 516¹²⁹⁾ wird Wasserstoffsuperoxyd elektrolytisch erzeugt, indem eine 1%ige Schwefelsäure unter Drucken von 100 Atm. mit Sauerstoff gesättigt und dann unter Trennung von Anoden- und Kathodenraum und Benutzung amalgamierter Goldkathoden elektrolysiert wird. Die Goldkathode besitzt nun den Nachteil, daß sie bei längerer Verwendung Ermüdungserscheinungen aufweist. Dieser Nachteil wird durch Verwendung von Tantal, Niob, Wolfram, Molybdän¹³⁰⁾ behoben.

Auch die Metalle der Platingruppe wirken günstig, desgleichen Quecksilber oder eine Legierung von Quecksilber mit Silber oder Kupfer¹³¹⁾. Die Ausführung des Verfahrens in großem Maßstabe ist ziemlich schwierig. Bei den erforderlichen Drucken müßten die Apparate Wandstärken und Abmessungen annehmen, die unpraktisch und unhandlich sein würden.

Henkel & Co. und Dr. Walter Weber, Düsseldorf¹³²⁾, haben eine zweckmäßige Apparatur konstruiert. Diese besteht aus einem langgestreckten, röhrenförmigen Hochdruckgefäß und einem in diesem Gefäß angebrachten Zylinder aus keramischer Masse zur Aufnahme der Anode. Ein Tondiaphragma enthält ein poröses Porzellanrohr, das die Kathode trägt. Das Tondiaphragma ist hierbei derart ausgebildet, daß es ein Strömen des Elektrolyten aus dem Anoden- in den Kathodenraum gestattet. Der ganze Apparat ist also in Röhrenform gebracht und daher leicht für hohe Drucke herzustellen. Weitere Vorteile sind die leichte Einhaltung der Temperatur, die Möglichkeit einer kontinuierlichen Arbeit, da Anoden- und Kathodenraum des Diaphragmas in direkte Verbindung gebracht sind. Der an der Anode entstehende fein verteilte Sauerstoff wird für das Verfahren zur Peroxydbildung ausgenutzt.

Durch das Hindurchströmenlassen des Elektrolyten

durch den Anoden- in den Kathodenraum wird eine Konzentrationsverschiebung zwischen Kathoden- und Anodenflüssigkeit vermieden, die bei Elektrolyten mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum Störungen verursacht. Die Röhrenform des Apparates gestattet es auch, Diaphragma und Elektrolyten so anzuordnen, daß im Kathodenraum durch große Strömungsgeschwindigkeit ein mechanisches Röhren ersetzt wird.

Schließlich gewinnen Henkel & Co.¹³³⁾ auch Wasserstoffsuperoxyd durch direkte Einwirkung von Wasserstoff auf Sauerstoff. In einem unter Druck stehenden Sauerstoffbehälter ist unter Wasser eine mittels Palladium katalytisch gemachte Tonröhre angeordnet. Ihr Inneres wird von Wasserstoff durchströmt.

A. Pietzsch und G. Adolf, Höllriegelskreuth bei München¹³⁴⁾, gewinnen Wasserstoffsuperoxyd durch Überblasen von Wasserdampf über eine Mischung von Kaliumpersulfat und verdünnte Schwefelsäure. Die Dämpfe werden, nachdem sie die Oxydationsmasse durchströmt haben, direkt kondensiert. Man erhält so eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Eine solche Lösung gewinnt auch Dr. A. Lazar, Berlin¹³⁵⁾, durch Einwirkung von Glycerin oder anderen mehrwertigen Alkoholen auf eine wässrige Lösung von Perboraten. Will man feste Produkte herstellen, die mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entwickeln, so mischt man Perborate mit festen, mehrwertigen Alkoholen, wie Mannit, Traubenzucker.

Feste, an der Luft nicht zerfließende Salzgemische, die mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefern, stellt auch die Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsens¹³⁶⁾, her. Es wird Natriumperborat zunächst mit calcinierter Soda oder mit entwässertem Natriumphosphat gemischt und dann mit flüssigen, konzentrierten, anorganischen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, zu einer zähen Masse angezeigt. Diese wird dann an der Luft oder im Vakuum getrocknet.

E. Merck¹³⁷⁾ erhöht die Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxydes in neutralen, festen oder flüssigen Trägern durch Beimischung eines neutral reagierenden, geruchlosen, in Wasser löslichen Acylesters von Aminoxy-carbonsäuren. So wird z. B. reines, gemahlenes Ammoniumsulfat mit reinem 30%igem Wasserstoffsuperoxyd vermischt und abgekühlt. Die Krystallmasse wird geschleudert, mit α -Benzoyl- β -piperidopropionsäure bestäubt und im Vakuum getrocknet (z. B. auf 75 g 30%iges Wasserstoffsuperoxyd, 60 g Ammoniumsulfat — 0,05 g des Acylesters). Das Produkt enthält dann 20—20,2% Wasserstoffsuperoxyd.

Dr. Andreas Farago und Hugo Gonda, Budapest¹³⁸⁾, haben beobachtet, daß sich Wasserstoffsuperoxydlösungen beim Lagern nicht zersetzen, wenn sie sich in geschlossenen Räumen, in denen Sauerstoff unter Druck vorhanden ist, befinden. Es wird also Wasserstoffsuperoxyd mit Sauerstoff gesättigt und hierauf in vollkommen geschlossenen Gefäßen unter Sauerstoffdruck aufbewahrt.

Von den Persalzen sind zunächst noch die Perborate die wichtigsten.

Dr. Gustav Alberthempel, Leipzig-Ötzsch¹³⁹⁾, benutzt als Ausgangsmaterial für ihre Herstellung nicht das teure Natriumsuperoxyd, Natriumpercarbonat, Perhydrol oder 3%ige Wasserstoffsuperoxyd, sondern gasförmiges Wasserstoffsuperoxyd. Dieses wird auf Boratlösungen einwirken gelassen und das gebildete Perborat auf übliche Weise abgeschieden. Das gasförmige Wasser-

¹²⁸⁾ Franz. Pat. 456 868 vom 19./4. 1913.

¹²⁹⁾ V. St. A. Pat. 1 083 888 vom 6./1. 1914.

¹³⁰⁾ D. R. P.-Anm. L. 35 911, Kl. 12i, vom 30./1. 1913; Angew. Chem. 27, II, 479 [1914].

¹³¹⁾ D. R. P. 272 077 vom 5./9. 1911; Angew. Chem. 27, II, 269 [1914].

¹³²⁾ D. R. P. 275 712 vom 22./5. 1913.

¹³³⁾ D. R. P. 275 440 vom 29./10. 1913; Angew. Chem. 27, II, 429 [1914].

¹³⁴⁾ D. R. P. 274 347 vom 19./4. 1913; Angew. Chem. 27, II, 188 [1914].

[1914].

stoffsuperoxyd wird durch Destillation von Persäuren gewonnen, die Boratlösung durch Einwirkung von Alkali auf Borax oder Borsäure. Man kann auch direkt die Mutterlaugen der Borsäurefabrikation anwenden.

Elektrolytisch gewinnen Perborate die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G.¹⁴⁰⁾. Es wird ein Gemisch wässriger Lösungen von Borax und Soda bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Das Perborat fällt bei Abkühlung heraus.

Um die schwer löslichen Natriumperborate leichter löslich zu machen, vermischen die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H., Berlin, dieselben nach ihrem Hauptpatente D. R. P. 261 633¹⁴¹⁾ mit neutralem, löslichem Alkali, Erdalkali oder Erdmetallsalzen der Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure.

Nach einem Zusatzpatente¹⁴²⁾ können auch die entsprechenden sauren Salze verwendet werden, wenn die durch sie zugeführte Acidität nicht die Menge überschreitet, die zur Absättigung der Hälfte des in den Perboraten vorhandenen Alkalis erforderlich ist. So kann man z. B. 1 Mol. Kaliumbioxalat mit 2 Mol. Natriumperborat mischen.

Die Perborate des Handels entsprechen gewöhnlich der Zusammensetzung $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und enthalten daher 10,4% aktiven Sauerstoff. Die Chemische Fabrik Dr. Heinr. Byk, Lehnitz, Nordbahn¹⁴³⁾, hat gefunden, daß man auch hochprozentige Perborate daraus herstellen kann, indem man sie auf Temperaturen von 50° im Vakuum erhitzt. Sorgt man durch das Vakuum nicht für sofortige Entfernung des gebundenen Wassers, so findet eine Zersetzung des Perborates statt. Im Vakuum gelingt es dagegen, bei 50° leicht aus dem Natriumperborat ohne jede Zersetzung 3 Mol. Wasser auszutreiben; es ist aber nicht möglich, das Perborat ohne Zersetzung vollständig zu entwässern.

Magnesiumperborate gewinnen Henkel & Co., Düsseldorf¹⁴⁴⁾, durch Umsetzung eines Magnesiumsalzes mit Natriumperborat. Man mischt 1 Mol. krystallisiertes Magnesiumsulfat mit 2 Mol. Handelsperborat und schmilzt unter Rühren bei 65—70°. Die abgekühlte Masse wird pulverisiert. Sie stellt eine haltbare Substanz von konstanter Zusammensetzung dar, die für pharmazeutische und kosmetische Zwecke wegen ihrer Geschmacklosigkeit, geringen Alkalität und des hohen Sauerstoffgehaltes sehr geeignet ist.

Fertetraborsäure und ihre Salze gewinnt Zdenek Eulner, Prag¹⁴⁵⁾. Tetraborsäure wird am besten bei Temperaturen unter 0° mit Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und aktivem Sauerstoff enthaltendem Metallsuperoxyd in Reaktion gebracht.

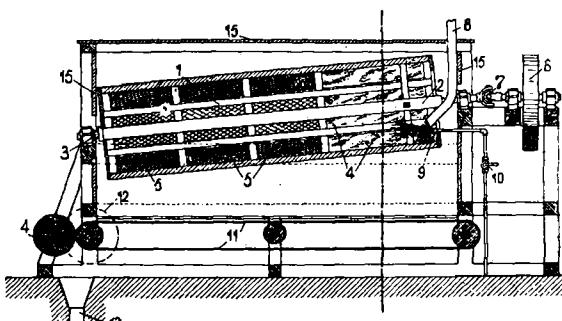
Die Persulfate scheinen berufen zu sein, in Zukunft das wichtigste Ausgangsmaterial für die Wasserstoffsuperoxydfabrikation zu liefern. Die bisherigen Verfahren ihrer Gewinnung durch Elektrolyse von Sulfaten oder Bisulfaten ohne Diaphragma leiden an dem Nachteil, daß man Zusätze zum Elektrolyten, die das Persulfat verunreinigen, anwenden oder mit Spannung bis zu 20 Volt arbeiten muß. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen¹⁴⁶⁾, vermeiden diese Übelstände durch Anwendung von Zinn- oder Aluminiumkathoden. Man kann auch Kathoden aus Legierungen des Zinks und Aluminiums miteinander oder mit Magnesium, Zink, Kadmium oder Silicium anwenden. Auch eignen sich hierzu Legierungen, die einen geringen Gehalt an Schwermetallen, wie Mangan, Kupfer, besitzen. Da diese Le-

gerungen eine große Widerstandsfähigkeit besitzen, gestatten sie den Bau beliebig großer Apparate.

Das Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg¹⁴⁷⁾, hat ein neues Verfahren zur Herstellung von Persäuren ausgearbeitet. Aldehyde werden mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen in der Kälte behandelt. Die Sauerstoffabsorption wird durch Bestrahlung mit einer Quarz- oder Eisenbogenlampe unterstützt. Da das Aldehyd auf die gebildete Persäure leicht reduzierend einwirkt, entfernt man etwa noch vorhandenes aus dem Reaktionsprodukt durch Abblasen oder Destillation bei möglichst niederer Temperatur. Man kann auch die Persäure, z. B. durch Calciumcarbid, in das Kalksalz verwandeln und so vor Reduktion schützen. Das Konsortium stellt auf diese Weise z. B. Acetpersäure aus Acetaldehyd, Propionylpersäure aus Propionaldehyd dar. Die Produkte sind sehr energisch wirkende Oxydationsmittel und sollen zu Bleich- und Desinfektionszwecken Verwendung finden oder zur Darstellung anderer, aktiver Sauerstoff enthaltender Verbindungen, z. B. des Wasserstoffsuperoxydes, dienen.

Salze der Alkalien.

Steinsalz wird durch Lucas Wilhelm Damman, Zwolle in Holland¹⁴⁸⁾, in Konsumsalz übergeführt, indem er es fein mahlt, hierauf in eine Beutelmühle bringt, mit Wasser mischt und beutelt. Er benutzt eine Beutelmühle, die im vorderen Teil abgedeckt ist. Das gemahlene Salz wird durch den Schacht 8 (Fig. 33) zugeführt und durch eine darunter befindliche Brause mit Wasser befeuchtet.



nun die Halogenverbindungen der Alkalien auch ohne die lästigen Nebenprodukte aus den Gesteinen gewinnen, wenn man der Reaktionsmasse nur so viel Halogen zusetzt, als zur Bildung der Alkalihalogenide nötig ist¹⁵²⁾, hierauf die Zuleitung des Halogens unterbricht und unter Druck weiter erhitzt. Es entstehen dabei wohl im Anfang auch die Halogenide des Siliciums, Titans, Aluminiums, setzen sich aber mit den noch unaufgeschlossenen Alkalien unter Bildung von Alkalihalogeniden um, während die Oxyde des Siliciums, Titans zurückbleiben.

H. P. Bassett, Catonsville, und The Spar Chemical Co.¹⁵³⁾ gewinnen Pottasche aus Feldspat. Ein Gemisch von Feldspat, Natriumsulfat, Kochsalz und Kohle wird mehrere Stunden auf helle Rotglut erhitzt. Dabei wird der Kohlezusatz so bemessen, daß nur ein geringer Teil des Sulfats zu Sulfid reduziert wird. Dieses oxydiert sich beim zweiten Glühen wieder zu Sulfat. Das Glühprodukt wird mit Wasser ausgelaugt, von der ungelösten Kieselsäure und Tonerde abfiltriert und die im Filtrat befindlichen Kali- und Natronsalze durch Krystallisation getrennt. Nach einem weiteren Patente kann man den Kohlezusatz auch weglassen.

Kalireiche Produkte aus kalihaltigen Gesteinen gewinnt Dr. Philipp Schneidere, Köln¹⁵⁴⁾. Es werden im allgemeinen während eines Schmelzprozesses mit kalihaltigen Gesteinen Luft oder andere nicht reduzierende Gase durch die Beschickung geleitet. Die flüchtigen Kaliverbindungen werden in geeignete Vorlagen abgeschieden. So kann man z. B. beim Hochofenprozeß kalireiche Verbindungen als Nebenprodukte gewinnen, wenn man als Zusätze zu den Eisenerzen kalihaltige Silicate verwendet oder kalihaltige Eisenerze verhüttet. Durch den Wind wird bei der herrschenden hohen Temperatur aus der weißglühenden Schmelze das Kali herausgeblasen und kann in den Entstäubungsanlagen abgeschieden werden. Dabei werden auch die geringen Mengen Kali, die im Koks enthalten sind, ausgenutzt.

E. W. Jungner¹⁵⁵⁾ gewinnt das Alkali aus alkali-haltigen Gesteinen, indem er ein fein gepulvertes Gemisch des Gesteins und Kalk so stark glüht, daß die Alkalien ausgetrieben werden. Wird der Glühprozeß in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserdampf vorgenommen, so erhält man die Alkalien in Form ihrer Carbonate oder Hydrate.

Um die Rückstände der Kaligewinnung aus Silicaten für die Portlandzementfabrikation nutzbringend verwerten zu können, verwenden die Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Dr. Anton Messerschmidt, Stolberg¹⁵⁶⁾, Gemische von kieselsäurerreichen Urgesteinen mit tonerdereichen, vulkanischen Gesteinen. Durch diese Mischung wird gleichzeitig die Ausbeute an Alkalien gesteigert. Es bilden sich wahrscheinlich Alumosilicate, welche die Ab-spaltung des Alkalins von der Kieselsäure erleichtern.

Dieselbe Firma gewinnt kali- und stickstoffhaltige Düngemittel aus natürlichen, kalkhaltigen Gesteinen¹⁵⁷⁾, indem sie die Gesteine glüht und mit einer dem vorhandenen Alkali äquivalenten Menge Calciumnitrat in wässriger Lösung vermischt. Es entsteht ein trockenes, leicht zu mahlendes Produkt, weil der Kalksalpeter sofort von dem porösen Glühprodukt aufgesaugt wird. Er setzt sich wahrscheinlich dabei mit den bei dem Glühprozeß entstandenen Kaliumpcalcium-Aluminatsilicaten um. Das Düngemittel enthält 9–10% K₂O in Form von Kaliumnitrat.

Die Fabrikation des wichtigen Natriumhydro-sulfits hat einige Verbesserungen erfahren.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elek-

tron erzeugt nach ihrem D. R. P. 267 872¹⁵⁸⁾ feste Hydro-sulfite, indem sie eine wässrige Lösung derselben unter beständigem Rühren in Gegenwart von Anilin im Vakuum bis zur völligen Trockene eindampft. Man verwendet dabei von Anfang an einen solchen Anilinüberschuß, daß nach dem Verdampfen des Wassers immer noch freies Anilin vorhanden ist.

Nach einem Zusatzpatent¹⁵⁹⁾ wird das Verfahren dahin abgeändert, daß die letzten Anteile des zu entfernenden Anilins bei Temperaturen von 60–65° abdestilliert werden.

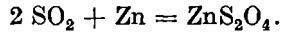
Dieselbe Firma verwendet jetzt an Stelle von Zinkstaub zur Herstellung von Zinkhydrosulfit elektrolytisch gefaltetes Zink. Die Hydrosulfitbildung verläuft viel energischer. Außerdem stellt sich dieses schwammförmige Zink billiger als Zinkstaub.

Schließlich gewinnt sie wasserfreie Hydrosulfite aus Lösungen in einem Arbeitsgange, indem sie die Lösungen eindampft und durch fortwährendes Rühren und Mischen jede Klumpenbildung verhindert.

Sie arbeitet in eisernen, mit Rührern versehenen Vakuumapparaten und hält während des Wasserverdampfens die Temperatur auf 30–35°; allmählich steigt sie diese bis auf 100°¹⁶⁰⁾.

Wasserfreie Hydrosulfite gewinnen Kinkelberger & Co., Prag¹⁶¹⁾, durch Einwirkung von Ameisensäure bzw. Formiaten auf schweflige Säure oder Sulfite oder durch Umsetzung von Zinkhydrosulfit mit Natriumacetat in Alkohol¹⁶²⁾.

L. Descaamps¹⁶³⁾ erzeugt Natriumhydrosulfit mittels Entspannung von flüssiger schwefliger Säure. Wird flüssige schweflige Säure in einem Gemisch von Zinkstaub und Wasser entspannt, so verläuft unter Abkühlung die Reaktion:



Durch Zusatz von Ätznatron oder Soda kann das Zinkhydrosulfit unter Abscheidung von Zinkhydrat oder Carbonat in das Natriumsalz übergeführt werden.

Von Neuerungen in der Fabrikation sonstiger Natriumsalze sind folgende zu nennen:

Der Deutschen Solvay-Werke-A.-G., Bernburg in Anhalt, ist durch das D. R. P. 273 795 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hypochloritbleichlauge aus Chlor und Alkalilauge geschützt. Danach wird Chlorgas und Alkalilauge gleichzeitig in entsprechenden Mengen in fertige Bleichlauge eingeleitet und das neugebildete Hypochlorit kontinuierlich abgezogen¹⁶⁴⁾. Es wird in

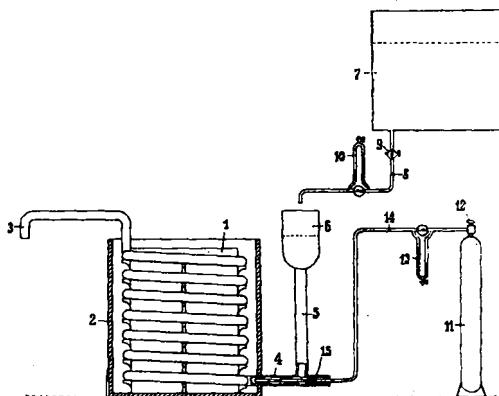


Fig. 34.

folgender Apparatur gearbeitet (Fig. 34). In einem Kühlgefäß 2 steht eine Schlange 1 aus säurefestem Material. Die Schlange ist durch das T-Stück 4 und das senkrechte

¹⁵⁸⁾ Angew. Chem. 27, II, 50 [1914].

¹⁵⁹⁾ D. R. P. 279 389 vom 28./9. 1913; Angew. Chem. 27, II, 711 [1914].

¹⁶⁰⁾ D. R. P. 280 555 vom 29./3. 1913; Angew. Chem. 28, II, 83 [1915].

¹⁶¹⁾ Österr. Pat.-Anm. 3320/1913 vom 19./4. 1913.

¹⁶²⁾ D. R. P. 280 181 vom 10./11. 1912; Angew. Chem. 27, II, 712 [1914].

¹⁶³⁾ Franz. Pat. 459 318 vom 27./5. 1913.

¹⁶⁴⁾ D. R. P. 274 871 Zus. zu 273 795; Angew. Chem. 27, II, 398 [1914].

Steigerohr 5 mit dem kleinen, trichterförmigen Gefäß 6 verbunden. Aus dem hochgestellten Gefäß 7 fließt die Alkalilauge durch das Rohr 8 in das Trichtergefäß. Ventil 9 und Meßvorrichtung 10 regulieren die Menge. Das Chlor-gas strömt in durch das Ventil 12 und Meßvorrichtung 13 regulierbarer Menge aus der Bombe 11 durch die Leitung 14 in das untere Ende der Schlanze 1. Hier findet durch das einströmende Chlor eine heftige Mischung zwischen Alkali-lauge und Chlor und damit zusammenhängend Vereinigung statt. Im oberen Teil der Schlanze wird der langsam nach oben tretende Chlorgasrest völlig absorbiert. Bei Beginn des Prozesses wird die Schlanze aus dem Gefäß 6 bis zu einem Niveau, das etwas unter ihrem Ausfluß liegt, gefüllt. Wie Alkali und Chlorgas zuströmen, beginnt der Ausfluß der fertigen Bleichlauge aus dem Rohr 3. Die Flüssigkeit wird durch die Wirkung der Gasblasen, wie durch eine Gasemulsionspumpe gehoben.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Schwefel-alkalien ist H u c h K e l s e a M o o r e, Berlin, Coos, New Hampshire, Ver. St. Amer.¹⁶⁵⁾, patentiert worden.

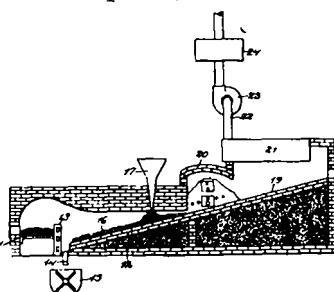
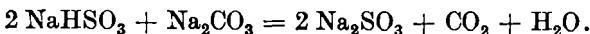


Fig. 35.

Der Boden 12 (Fig. 35) des mit einer Feuerbüchse ver-sehenen Flammenofens ist unterhalb der Wölbung von dem Einführungsende an gegen die Feuerbrücken-wandung 13 abgeschrägt und mit einer Schicht 16 von großstückigem Koks der Petrolcumdestillation be-deckt. Nahe der Feuer-brückenwandung 13 befindet sich ein Sumpf 14, aus dem die geschmolzene Masse in einen Auflösebottich 15 ein-fließt. Durch den Trichter 17 wird kontinuierlich kohlensaures Natrium, Natriumsulfat und fein verteilt kohlenstoff-haltiges Material eingeführt. Die Temperatur des Ofens beträgt 1200—1375°. Carbonat und Sulfat schmelzen, letzteres wird durch die Kohle zu Schwefelnatrium reduziert. Die Masse fließt unter der auf dem Boden befindlichen Kohlenstoffunterlage in einer reduzierenden Atmosphäre nach unten in den Auflösebottich 15.

Statt das kohlensaure Natrium mit dem Sulfat und der Kohle durch den Trichter in den Ofen zu führen, kann das kohlensaure Natrium in das oberste Ende des Ofens in geschmolzenem Zustande eingeführt werden. Man benutzt zweckmäßig solches kohlensaure Natrium, welches aus dem anorganischen Rückstand verbrannter Zellstoffablaue ge-wonnen ist, und führt es in geschmolzenem Zustande dem Strome von Natriumsulfat in Gegenwart des Reduktions-mittels zu. Zu diesem Zwecke wird in dem vorderen Teil der Retorte unterhalb des Bogens 20 Liguinabfallaue zer-stäubt. Sie verdampft, und der sodahaltige Rückstand fließt in geschmolzenem Zustand in den Ofen. Da sich die Sublimationsprodukte des Ofens mit der zerstäubten Liguinabfallaue in der Retorte mischen, wird ihre Wieder-gewinnung möglich.

N a t r i u m b i s u l f i t g e w i n n t H e n r y H o -
ward, Boston¹⁶⁶⁾. Durch Verrühren von trockenem Natriumcarbonat mit einer gesättigten Lösung von Bisulfit wird zunächst neutrales Sulfit hergestellt:



Die konz. Lösung des Sulfits wird mit schwefliger Säure gesättigt. Es fällt Bisulfit heraus, das durch Schleudern und Trocknen in fester, haltbarer, nicht zerfließlicher Form gewonnen wird. Die Mutterlaue wird von neuem mit Soda umgesetzt. Die entweichende Kohlensäure reinigt man durch Waschen mit Soda oder Bicarbonat.

Dr. Ing. A l e x a n d e r S a n d e r, Karlsruhe¹⁶⁷⁾, ge-winnt völlig schwefel- und sulfatfreies, reines tetrathion-saures Natrium durch Umsetzen von Natriumthiosulfat mit

¹⁶⁵⁾ D. R. P. 279 010 vom 8./11. 1913; Angew. Chem. 27, II, 621 [1914].

¹⁶⁶⁾ V. St. A. Pat. 1 084 436 vom 13./1. 1914.

¹⁶⁷⁾ D. R. P.-Anm. S. 41 493, Kl. 12i, vom 24./2. 1914; Angew. Chem. 27, II, 367 [1914].

Jod. Er läßt eine konz. Thiosulfatlösung in eine stark gekühlte, alkoholische Jodlösung eintropfen.

Eine Verbesserung der Ammoniaksoda-fabrikation will Adolf Clemm, Mannheim¹⁶⁸⁾, durch folgende Anordnung erreichen: Die Chlorammoniumlauge wird mit der Lauge der Chlornatriumelektrolyse, die man mit Chlornatrium sättigt, zwecks Abtreibung des Ammoniaks erhitzt. Es bleibt eine hochkonzentrierte Chlornatriumlauge zurück, die wieder zur Elektrolyse benutzt wird. Der Vor teil der Arbeitsweise liegt zunächst darin, daß man das Ammoniak aus der Chlorammoniumlauge mit verhältnismäßig verdünntem Ätznatron austreiben kann, also sich bei der Elektrolyse des Chlornatriums mit einer geringen Hydroxydkonzentration begnügen und mit sehr guter Stromausbeute arbeiten kann. Sodann wird die Entstehung der lästigen Chlorcalciumablauungen vermieden.

Salze der Erdalkalien.

Die C h e m i s c h e F a b r i k M ü g e l n, Bez. Leipzig¹⁶⁹⁾, erzeugt einen kohlensauren Kalk von sehr hoher Leichtigkeit und Weichheit des Griffes. Zu diesem Zwecke behandelt sie gebrannten, dolomitischen Kalk in wässriger Suspension mit Kohlensäure unter Druck und zersetzt das Einwirkungsprodukt durch Erhitzen.

C h l o r c a l c i u m führt F r i e d r i c h B r a u n b e k, Berlin¹⁷⁰⁾, in dauerhafte, trockene Form über. Eine Chlor-calciumlösung wird mit Mehl oder stärkehaltigen Stoffen vermischt und der entstehende Brei auf drehbaren, erhitzten Walzen am besten im Vakuum getrocknet.

Die N o r s k H y d r o E l e k t r i s k K v a e l s t o f Aktieselskab, Kristiania¹⁷¹⁾, hat ein Verfahren zum Erstarren geschmolzenen Kalksalpeters ausgearbeitet. Der Kalksalpeter wird geschmolzen und zunächst so weit abgekühlt, daß er die Form eines zähen Gemisches der erstarrten und nicht erstarrten Teile annimmt. Diese Masse wird hierauf in dünner Schicht auf eine gekühlte, rotierende Walze, die mit Abstreichern versehen ist, ausgebreitet. Der Kalksalpeter erstarrt in wenigen Stunden und wird in einer schalenartigen, leicht fein zu mahlenden Form erhalten.

Zur Herstellung von Alkali- und Erdalkali-sulfidlauge verbläst die C h e m i s c h e F a b r i k G r i e s h c i m - E l e k t r o n, Frankfurt a. M.¹⁷²⁾, Alkali- oder Erdalkalisulfate in einem Schachtofen mit Kohle und sticht die Reaktionsprodukte direkt in geschlossene, mit Wasser oder dünner Sulfitlauge gefüllte Kessel ab. Man erhält eine heißgesättigte Lösung. Aus dieser werden nach Filtration die Sulfide in einem Kaltrührer als Krystalle abgeschieden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in einer guten Wärmeausnutzung, rascher, intensiver Aus-laugung und einem Ausschluß oxydierender Lufteinwirkung. Durch das Kaltrühren wird die Krystallisation sehr schleunigt.

Dr. W i l h e l m K o h e n, Berlin¹⁷³⁾, erzeugt Phosphor-verbindungen der Erdalkalien, indem er Phosphor durch ein erwärmtes, indifferentes Gas zerstäubt und auf erhitzte Erdalkalioxyde einwirken läßt. Zur Zerstäubung des Phosphors schmilzt man ihn zunächst und läßt ihn in eine Lösung tropfen, in welche das indifferenten Druckgas einge-führt wird. Die Einwirkung auf das rotglühende Alkali-oxyd geschieht am besten in rotierenden, eisernen Trommeln.

Ein Verfahren zur Gewinnung von M a g n e s i u m -c a r b o n a t aus Calcium und Magnesium enthaltenden Mineralien röhrt von Dr. Ing. A n t o n H a m b l o c h, Andernach a. Rh., und Soma Gelléri, Budapest, her¹⁷⁴⁾.

¹⁶⁸⁾ D. R. P. 270 619 vom 4./2. 1912; Angew. Chem. 27, II, 222 [1914].

¹⁶⁹⁾ D. R. P. 267 543 vom 19./5. 1912; Angew. Chem. 27, II, 48 [1914].

¹⁷⁰⁾ D. R. P. 274 572 vom 29./1. 1913.

¹⁷¹⁾ D. R. P. 268 828 vom 5./7. 1912; Angew. Chem. 27, II, 124 [1914].

¹⁷²⁾ D. R. P. 273 878 vom 15./12. 1910; Angew. Chem. 27, II, 367 [1914].

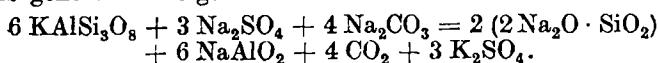
¹⁷³⁾ D. R. P.-Anm. K. 54 121, Kl. 12i, vom 28./2. 1913; Angew. Chem. 27, II, 303 [1914].

¹⁷⁴⁾ D. R. P. 280 084 vom 27./9. 1913; Angew. Chem. 27, II, 710 [1914].

Dolomit wird mit oder ohne Zusatz von Kalk gechlüht und aus dem Brenngut bei gewöhnlicher Temperatur das Magnesiumoxyd durch Ammoniumcarbonat herausgelöst. Aus der erhaltenen Ammonium-Magnesium-Carbonatlösung scheidet man das Magnesiumcarbonat durch Erhitzen ab.

Aluminiumverbindungen.

Aus Feldspat, Granit usw. gewinnt H. P. Bassett, Catonsville, Maryland¹⁷⁵⁾, Aluminiumsalze. Es werden 5 Teile des Minerals mit 2 Teilen Natriumsulfat erhitzt. Es geht dabei folgende Reaktion vor sich:



Es bilden sich also als wasserlösliche Salze Natriumaluminat und schwefelsaures Kalium. Aus dem wässrigen Auszug des Glühproduktes fällt man mit Kohlensäure die Tonerde, die dann als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Aluminiumsalzen dient.

H. E. Chappel und G. E. Cohen, New York, gewinnen Tonerde aus tonerdehaltigen Silicateen¹⁷⁶⁾. Letztere werden auf 1000—1500° erhitzt und die Tonerde dadurch praktisch unlöslich in Fluorwasserstoffsäure gemacht. Man kann also durch Behandlung mit gasförmiger oder wässriger Flüssigkeit die Kieselsäure aus dem Glühprodukt herauslösen. Die zurückbleibende Tonerde befreit man vom anhaftenden Siliciumfluorid durch Erhitzen an der Luft auf 700°.

Die Fabrikation von Aluminumsulfat hat Verbesserungen erfahren:

Es ist bekannt, daß man aus tonhaltigen Materialien das Aluminium durch ein feuchtes Schwefligsäure-Luftgemisch herauslösen kann. Dieser Prozeß verläuft jedoch sehr langsam und liefert, da das ganze Eisen mit in Lösung geht, ein unbrauchbares Aluminiumsulfat. H. F. D. Schawahn, Belleville, Illinois¹⁷⁷⁾, behebt diese Übelstände, indem er fein gepulvrierte, angefeuchtete Kaolin mit schwefriger Säure sättigt und gleichzeitig ozonisierte Luft zuführt. Letztere dient als Sauerstoffüberträger, und es bleibt beim Auslaugen der Reaktionsmasse das Eisen als unlösliches, basisches Salz zurück.

J. D. Llewellyn, Yorkshire, und P. Spence & Sons, Manchester¹⁷⁸⁾, gewinnen Aluminiumsulfat in Form großer Kuchen. Eine Aluminiumsulfatlösung wird in dünnen Schichten über bereits ausgebildete Aluminiumkrystalle geleitet und für möglichst schnelle Verdampfung gesorgt. Das krystallisierte Produkt wird entfernt, und die entstandenen Kuchen werden durch heiße Gase in Trockenzylinern getrocknet. Dabei darf kein Schmelzen der Masse eintreten.

Aus Aluminiumsulfat gewinnt Dipl.-Ing. Chr. August Beringer, Charlottenburg¹⁷⁹⁾, durch Oxydation das Sulfat. Eine Aluminiumsulfatlösung wird mit Luft bei höherer Temperatur (130°) und unter Druck behandelt. Zur Ausführung des Verfahrens benutzt er Zylinder, die um eine horizontale Achse drehbar sind, einen Überdruck von 5 Atm. aushalten und mit Heizdampfmantel versehen sind. Die Sulfatlösung durchläuft den Apparat in derselben Richtung wie die Luft.

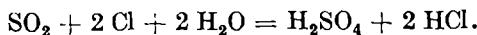
Schwermetallverbindungen.

Schwermetalloxyde und -hydroxyde, die praktisch frei von basischen Salzen sind, erhält man nach Dipl.-Ing. Franz Chochlovius, Frankfurt a. M.¹⁸⁰⁾, indem man die Fällung wässriger Salzlösungen mit gebranntem Kalk im Autoklaven unter Druck vornimmt.

So gewinnt man z. B. nach einem Zusatzpatent¹⁸¹⁾ Oxyde oder Hydroxyde von Kupfer und Zink, die praktisch

frei von Chlor sind, indem man eine Kupferchlorür- oder Zinkchlorürösung zunächst mit der äquivalenten Menge gebranntem Kalk fällt. Der abfiltrierte, stark chloridhaltige Niederschlag wird nach dem Trocknen auf 500° erhitzt und zur Entfernung der Chloride, hauptsächlich des Chlorcalciums mit Wasser ausgelaugt. Will man das Kupfer vom Zink trennen, so fällt man die Lösung ihrer Salze mit einer nur dem Kupfergehalt äquivalenten Menge Kalk, filtriert und erhitzt den Niederschlag auf 500°. Hierdurch findet eine Spaltung der Oxychloride statt, das Kupferchlorid setzt sich mit dem Zinkoxyd und Kalk zu Kupferoxyd, Zinkchlorid und Chlorcalcium um. Durch Waschen mit Wasser befreit man das Kupferoxyd von den Chloriden und gewinnt aus der Lösung durch Fällen mit Kalk das Zinkoxyd in chlorfreier Form.

Metallchloride gewinnt Dr. Otto Konrad Zwingerberger, Perth Amboy, V. St. A.¹⁸²⁾, aus Metallen und Chlorgas, so z. B. Zinn-tetrachlorid aus Zinn und Chlor. Das betreffende Metall wird nicht nur mit Chlor allein behandelt, sondern auch gleichzeitig mit einer Substanz, die entweder für sich allein oder mit Hilfe des Chlors das vorhandene Wasser zerstört. So setzt man z. B. dem Chlor etwas schweflige Säure zu. Es verläuft dann die Reaktion:



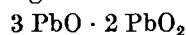
Außer schwefliger Säure kommen noch die Säurechloride und gewisse Säureanhydride in Betracht, z. B. Thionylchlorid. Das Verfahren wird mit Vorteil zur Entzinnung von Weißblech und Gewinnung von Zinn-tetrachlorid angewendet.

Ein dichtes, deckkräftiges Bleiweiß soll das Verfahren von Charter White und John Williamson Patterson, London¹⁸³⁾, liefern. Es besteht darin, daß man eine gesättigte Lösung von Bleioxyd in essigsaurer Blei, also eine basische, mit Bleiglätte gesättigte Lösung in der Siedehitze mit fester, calcinierter Soda fällt. Das Fällungsmittel wird am besten auf einmal zugegeben und zur Fällung, zwecks Verhütung einer Verfärbung, noch Natriumbicarbonat hinzugefügt.

Zur Erzeugung von metallischen Zink bzw. Zinksalzen röstet Pierre Ferrère, Paris¹⁸⁴⁾, die Zinkerze zunächst chlorrend oder sulfatierend ab, laugt das Röstprodukt aus und behandelt die Zinkchlorid- oder Sulfatlösung nach Entfernung fremder Metalle mit schwefriger Säure und Calciumbisulfit. Letzteres wird in Gegenwart der überflüssigen schwefligen Säure sofort durch die Zinksalze zersetzt. Man erhält ein völlig kalkfreies Zinkoxyd.

Reines Zinkoxyd gewinnt aus unreinem Zinkoxyd, Zinkcarbonat, Edward Hunebelle, Paris¹⁸⁵⁾. Die Rohstoffe werden in Salzsäure gelöst, das Blei durch Magnesiumsulfat, die übrigen Fremdmetalle durch kohlensäuren Kalk gefällt und schließlich das Zink mit Magnesia abgeschieden. Die zurückbleibende Chlormagnesiumlösung verarbeitet man auf Magnesiumoxyd und Salzsäure.

Eine andere Methode zur Gewinnung von reinem Zinkoxyd aus bleioxydhaltigen Rohoxyden ist Dipl.-Ing. Dr. Heinrich Heimann, Berlin¹⁸⁶⁾, patentiert worden. Das Blei wird aus dem Rohoxyd mit Ätzkali ausgelaugt und die Lauge elektrolysiert. Es schieden sich an der Kathode Bleischwamm und an der Anode eine unlösliche Bleiverbindung von der wahrscheinlichen Zusammensetzung



aus. Die elektrolysierte Lauge kann zur Auslaugung von neuem Rohoxyd benutzt werden.

¹⁷⁵⁾ V. St. A. Pat. 1 079 589 vom 25./11. 1913.
¹⁷⁶⁾ V. St. A. Pat. 1 079 899/1 079 900 vom 25./11. 1913.
¹⁷⁷⁾ V. St. A. Pat. 1 077 309 vom 4./11. 1913.

¹⁷⁸⁾ Engl. Pat. 26 616/1912 vom 20./11. 1912.
¹⁷⁹⁾ D. R. P. 269 794 vom 11./2. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 161 [1914].

¹⁸⁰⁾ D. R. P. 272 182 vom 2./2. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 270 [1914].

¹⁸¹⁾ D. R. P. 279 426 vom 14./5. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 709 [1914].

¹⁸²⁾ D. R. P. 273 763 vom 25./5. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 398 [1914].

¹⁸³⁾ D. R. P. 269 557; Angew. Chem. **27**, II, 135 [1914].

¹⁸⁴⁾ D. R. P. 271 135 vom 7./3. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 261 [1914].

¹⁸⁵⁾ D. R. P. 275 703 vom 18./6. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 480 [1914].

¹⁸⁶⁾ D. R. P. 271 136 vom 14./11. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 261 [1914].

S h u n j i r o A r a k i, Osaka, Japan¹⁸⁷⁾, gewinnt reine Zinkvitriollösungen aus Zinkerzen. Die Erze werden in einer doppelschwefelsauren Natriumlösung gelöst, mit metallischem Zink behandelt, durch ein Alkali neutralisiert, oxydiert und bei Gegenwart wasserhaltiger Kieselsäure zum Sieden erhitzt. Man gewinnt die Kieselsäure am einfachsten durch Neutralisieren von kieselsaurem Natrium in der zu reinigenden Zinklösung mittels Schwefelsäure. Die sich gallertartig ausscheidende Kieselsäure und die beim Kochen sich abscheidende nehmen alles aufgelöste Eisen und Mangan aus den Zinklaugen auf, so daß diese als reine Zinklösungen verwendet werden können.

Nach dem Verfahren von J. W. Kynaston, Liverpool¹⁸⁸⁾, erhält man reines Zinksulfat, indem man zunächst die Rohlaugen zur Oxydation des Eisens mit Chlorkalk behandelt und hierauf mit Kreide neutralisiert. Die abfiltrierte klare Lauge wird unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand zur Entfernung jeder organischen Substanz geglüht, mit Wasser ausgelaugt und aus dieser Endlauge durch Krystallisation das reine Zinksulfat abgeschieden.

Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh.¹⁸⁹⁾, erzeugen Chromoxydverbindungen aus Chromsäure bzw. Chromaten. Chromsäure oder Chromate werden mit Glucose oder anderen aus Kohlenhydraten gewonnenen Zuckerarten in neutraler oder in alkalischer Lösung oder bei Abwesenheit von anderen freien Säuren unter Zusatz von Thiosulfat reduziert. Durch Einwirkung von Säuren kann man die entstandenen Chromoxydverbindungen in normale oder basische Chromsalze überführen.

J a m e s H. T a y n e, Yorktown, und **F r e d. E. G i g n o u x**, Cape Elizabeth, Maine¹⁹⁰⁾, benutzen zur Herstellung von Chromaten einen Drehrohrofen. Das Gemisch von Chromeisenstein, Kalk und Soda wandert der Feuerung und dem oxydierenden Luftstrom entgegen. Die Masse soll bei richtiger Temperatur zu Klinkern zusammen-sintern. Diese Temperatur liegt bei Natriumschmelzen zwischen 900 und 1200°.

Schließlich wäre hier noch ein Verfahren zur Herstellung von Antimonoxyd von A. L. Stark und Emmanuel Co. of America, Elyria, Ohio¹⁹¹⁾, zu erwähnen. Fein zerkleinerter Antimonglanz wird durch einen von einem Ventilator erzeugten Luftstrom unter gleichzeitiger Zuleitung kohlenwasserstoffhaltiger Gase in einer Verbrennungskammer verblasen. Die Verbrennungsprodukte gehen durch Kühlrohre, Staubabscheider in einen Staubfilter. Man soll durch Regelung der Flamme es in der Hand haben, nur Antimontrioxyd mit ganz geringen Mengen Pentoxyd zu erzeugen.

Gase.

a) Wasserstoff.

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

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik hat ihre Gewinnungsverfahren verschiedentlich verbessert. Es war bisher ökonomisch nicht möglich, Wasserstoff aus Wasser-gas durch Umsetzung mit Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren darzustellen. Es gelingt dies jedoch sehr gut, wenn man bei Drucken von 4—40 Atm. arbeitet und das Verfahren nach Absorption der gebildeten Kohlensäure wiederholt¹⁹²⁾. Durch den erhöhten Druck soll die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend wachsen; das Verfahren kann in kleinen Apparaten ausgeführt werden, wodurch sich natürlich die Wärmeverluste vermindern.

¹⁸⁷⁾ D. R. P. 273 609 vom 28./8. 1913; Angew. Chem. 27, II, 358 [1914].

¹⁸⁸⁾ Engl. Pat. 26 895/1912 vom 22./11. 1912.

¹⁸⁹⁾ D. R. P.-Anm. C. 23 629, Kl. 12m, vom 7./7. 1913; Angew. Chem. 27, II, 358 [1914].

¹⁹⁰⁾ V. St. A. Pat. I 081 625 vom 16./4. 1913.

¹⁹¹⁾ V. St. A. Pat. I 096 468 vom 12./5. 1914.

¹⁹²⁾ D. R. P. 271 516 vom 25./7. 1912; Angew. Chem. 27, II, 259 [1914].

Als Katalysatoren verwendet die [B]¹⁹³⁾ Substanzen, die neben dem Metall oder Oxyd Sauerstoffverbindungen des Chroms, Thoriums, Urans, Berilliums, Antimons enthalten. Die Kontaktmassen werden in fein verteilter oder poröser Form, als Formstück unter Verwendung von Bindemitteln, benutzt. Eine besonders innige Mischung erhält man, wenn man von einem Gemisch von Nitraten oder Hydroxyden ausgeht. So wird z. B. ein Gemisch von 85 Teilen Eisennitrat und 15 Teilen Chromnitrat mit Ammoniak gefällt, das Hydroxydgemisch getrocknet und geformt.

Die Wärme, welche zur Inbetriebssetzung und zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur nötig ist, wird durch Verbrennung von Sauerstoff oder Luft im Kontaktapparat erzeugt¹⁹⁴⁾. Dadurch ist eine bequeme Zuführung und gleichmäßige Verteilung der Wärme möglich, so daß die Temperatur leicht auf der gewünschten Höhe gehalten werden kann. Der entstehende Wasserdampf beteiligt sich an der Reaktion. —

Wasserstoff oder kohlenoxydfreien Wasserstoff reinigt die [B]¹⁹⁵⁾ durch Behandlung mit einer 10 bis 50%igen Natronlauge unter Druck. Solcher Wasserstoff soll zur Herstellung von Methan aus Kohlenoxyd, sowie für Hydrogenisation organischer Körper Verwendung finden.

Dr. Anton Messerschmidt, Stolberg, hat für die Gewinnung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von eisenhaltigen Materialien Verbesserungen eingeführt. So wird die Eisenmasse in dünnen Schichten in den Ofen gefüllt, so daß die Reaktionsgase sie gleichmäßig durchströmen. Der Ofen ist derart gebaut¹⁹⁶⁾, daß Wärmespeicher entstehen, welche die Eisenmasse allseitig umgeben und die Wärme auf das Eisen übertragen (Fig. 36).

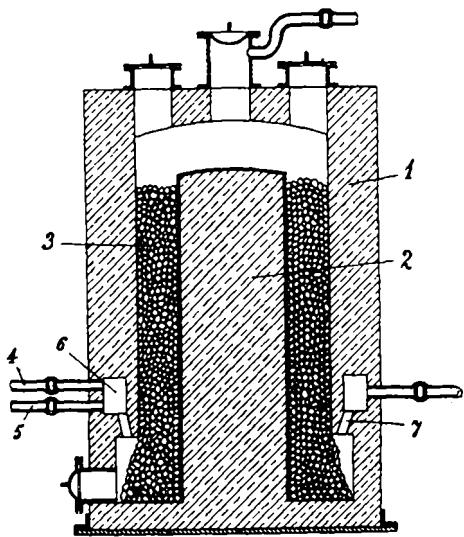


Fig. 36.

Der Ofen wird durch heiße Gase direkt beheizt. Durch die Verbindung der direkten Beheizung und der indirekten durch Wärmespeicher werden die dünnen Eisenschichten gleichmäßig erhitzt.

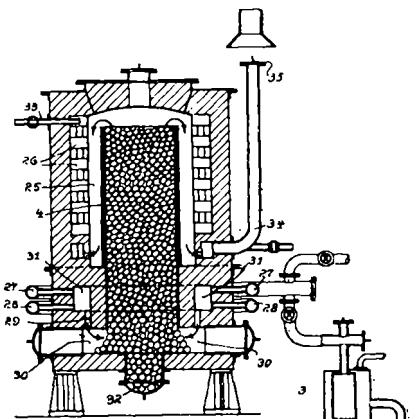


Fig. 37.

Eine gleichmäßige und rasche Erwärmung wird auch durch vorstehend skizzierten Ofen von Messerschmidt¹⁹⁷⁾ erreicht.

Die Kontaktmasse wird in den Schacht 4 (Fig. 37), der mit seinem oberen Ende in den mit Gitterwerk 26 ausgerüsteten Heizraum 25 mündet, eingefüllt. Die direkte

¹⁹³⁾ D. R. P. 279 582 vom 24./6. 1913; Angew. Chem. 27, II, 708 [1914].

¹⁹⁴⁾ D. R. P. 268 929 vom 5./1. 1914; Angew. Chem. 27, II, 123 [1914].

¹⁹⁵⁾ D. R. P.-Anm. B. 71 911, Kl. 12i; vom 16./5. 1913; Angew. Chem. 27, II, 394 [1914].

¹⁹⁶⁾ D. R. P. 274 870 vom 13./8. 1913; Angew. Chem. 27, II, 394 [1914].

¹⁹⁷⁾ D. R. P. 276 132 vom 31./7. 1913; Angew. Chem. 27, II, 525 [1914].

Beheizung der Masse erfolgt durch den Ringkanal 31 und tangential wirkende Gasdüsen 27 und Winddüsen 28. Das Gas-Luftgemisch (Wassergas und Luft) des Ringkanals strömt durch die Leitungen 29 in den unteren Heizraum 30 und von hier unter gleichzeitiger Beheizung und Reduktion durch die Kontaktmasse. Die Abgase der Reduktion werden mit Wind, durch das Rohr 33 zugeführt, gemischt und in dem oberen Heizkanal 25 verbrannt und ziehen dann in den Kamin 34. Wird oxydiert, so bläst man bei geschlossener Kaminklappe 35 Dampf durch die Leitung in den Heizraum 25. Der durch Gitterwerk 26 überhitzte Dampf tritt in den oberen Teil des Schachtes 4 ein, durchzieht die Kontaktmasse von oben nach unten. Es bildet sich nun Wasserstoff, der durch die Leitungen 29 in die Vorlagen 32 abgezogen wird.

Ferner ordnet Messerschmidt über dem Reaktionsraum eine Kammer an¹⁹⁸⁾, in der die zur Behandlung des Eisens erforderlichen Gemische von Gas und Luft außer Berührung der Eisenmasse hergestellt werden.

Bei einer anderen Anordnung von Messerschmidt¹⁹⁹⁾ steht das Reaktionsgefäß in direktem Wärmeaustausch mit Heizräumen, die mit Gitterwerk ausgerüstet sind. Durch diese Anordnung wird vermieden, daß während des Aussetzens der Beheizung die Temperatur fällt. In der Schamottewand des Ofens und in dem Gitterwerk des Heizraumes ist genügend Wärme aufgespeichert, um eine Abkühlung zu verhindern. Reduktionsphasen und Oxydationsphasen wechseln miteinander ab, Heizphasen werden je nach Bedarf eingelegt.

Die Berlin-Anhaltische Maschinenbau A.-G.²⁰⁰⁾ gewinnt mittels Eisenerzen Wasserstoff aus Reduktionsgasen und Wasserdampf. Sie arbeitet mit einem Zylinder aus feuerfesten Steinen. Dieser ist von einer gasdichten Eisenbekleidung umschlossen und durch steinerne Scheidewände in mehrere übereinanderliegende Kammern geteilt. Durch diese Teilung soll ein Ausgleich der Unregelmäßigkeiten stattfinden und eine gleichmäßige Einwirkung von Gasen und Dämpfen garantiert sein.

O. Diefenbach und W. Moldenhauer, Darmstadt²⁰¹⁾, verwenden als Ausgangsmaterial für die Wasserstoffgewinnung Legierungen des Eisens mit erheblichen Mengen von Chrom, Mangan, Wolfram, Titan oder anderen Elementen, die wohl durch die Wirkung des Wasserdampfes in Oxyde übergehen, aber im Gegensatz zum Eisen durch die gasförmigen Reduktionsmittel nicht mehr reduziert werden. Auch dürfen sie mit den Oxyden des Eisens nicht zusammenschmelzen. Diese Beimengungen haben nur eine rein mechanische, aber keine chemische Wirkung und bewirken durch ihre Oxydation ein Voluminos- und Poröswerden der Masse. Da sie, wie schon hervorgehoben, nicht reduziert werden, behält die Masse auch ihre physikalische Beschaffenheit bei.

Solche Legierungen lassen sich auch zur Herstellung von Stickstoff oder Stickstoff-Wasserstoffgemischen verwenden, indem man an Stelle von Wasserdampf Luft oder geeignet zusammengesetzte Gemenge von Luft und Wasserdampf über das Material leitet.

Julius Pintsch A.-G.²⁰²⁾ benutzt zur Wasserstoffgewinnung als eisenhaltiges Material Kunststeine aus Eisenoxyd oder Carbonaten gemischt mit Oxyden oder Carbonaten von Magnesium, Barium, Strontium, Aluminium. Dieses Material soll während des Prozesses keine Oberflächenverglasung erfahren.

Willibal d Näher, Baden-Baden, und Martin Nöding, Pforzheim, gewinnen Wasserstoff aus Wasserdampf und Metallen in der Hitze. In einer Retorte wird Kupfer und Eisen übereinandergeschichtet, auf etwa 800° erhitzt und Wasserdampf, der auf 1000° überhitzt und luftfrei ist, eingeleitet. Der Wasserdampf trifft zuerst auf das Kupfer und dann auf das Eisen. Der unzersetzte

Wasserdampf, der nach der Oxydation der Metalle noch in der Retorte ist, wird außerhalb derselben durch glühende Kohlen in Wasserdampf verwandelt und zur Reduktion der Metalloxyde benutzt. Dabei wird so gearbeitet, daß das Wassergas zuerst auf das Eisenoxyd und dann auf das Kupferoxyd in der Retorte trifft. Die beim Reduktionsprozeß der Metalloxyde entstehende Kohlensäure geht zur Umwandlung in Kohlenoxyd durch die Wassergasapparatur^{203a)}.

Dr. Friedr. Bergius, Hannover, hat für sein Wasserstoffgewinnungsverfahren²⁰³⁾ (Einwirkung von über den Siedepunkt erhitztem, flüssigem Wasser auf Metalle) einen zweckentsprechenden Apparat konstruiert²⁰⁴⁾.

Das Druckgefäß 1 (Fig. 38) besitzt innerhalb des Druckraumes 3 eine Batterie von z. B. sechs Reduktionszylin dern 4. Diese sind um eine gemeinsame Drehachse mittels eines Handrades 6 drehbar. Im Deckel des Druckgefäßes ist eine Einfüllöffnung 2, die denselben Querschnitt wie die einzelnen Reaktionszyliner hat, vorgesehen. Die Heizung des Apparates erfolgt durch eine Heizschlange 8. Diese ist in dem Rohr 7, das den von der Batterie der Reaktionszyliner freigelassenen Raum ausfüllt, angeordnet. Das Rohr 7 ist mit der Drehscheibe 5 fest verbunden und trägt den als Träger für die einzelnen Reaktionszyliner dienenden Teller 9. Beim Füllen des Apparates wird durch Drehen am Handrad jeder Einzelzyliner unter die Einlaßöffnung gebracht.

Von sonstigen neuen Wasserstoffgewinnungsverfahren wären noch zu erwähnen:

Ein Verfahren der Société L'Air Liquide, Paris. Dieser Firma ist bereits durch das französische Patent 329 839 ein Verfahren zur Darstellung von reinem Wasserstoff durch teilweise Verflüssigung von Wassergas geschützt. Es hat jedoch den Nachteil, daß die theoretische Wasserstoffausbeute nur dem halben Volumen des angewendeten Wassergases entspricht. Um diesen Übelstand zu beheben, arbeitet man jetzt so²⁰⁵⁾, daß das abgeschiedene Kohlenoxydgas fast ganz zur Herstellung von Wasserstoff auf chemischem Wege benutzt wird. Den Wasserstoff, den man auf diese Weise erhält, fügt man dem zu verflüssigenden Wassergas zu.

In kleinen Anlagen gewinnt die Société Anonyme L'Orhydrique Française, Paris²⁰⁶⁾, durch Elektrolyse von Wasser Wasserstoff. Sie benutzt hierzu ein Element, bei dem eine saumlose, aus Asbesttuch geschnittene Scheidewand 3 (Fig. 39) zwischen zwei Weichholzrahmen 2 und 4 eingeklemmt ist. Letztere sind in eine umgebördelte Wellenrillenblech-Elektrodenplatte 1 eingebettet. Diese besitzt Öffnungen 5, 6, 9 für Gase und Flüssigkeit.

George François Jaubert, Paris²⁰⁷⁾, gewinnt Wasserstoff durch Einwirkung einer konzentrierten Alkalilauge auf Silicium, Aluminium oder deren Legierungen mit Eisen oder Mangan. Er hat das an und für sich bekannte

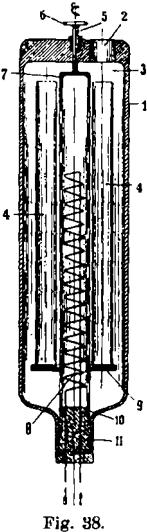


Fig. 38.

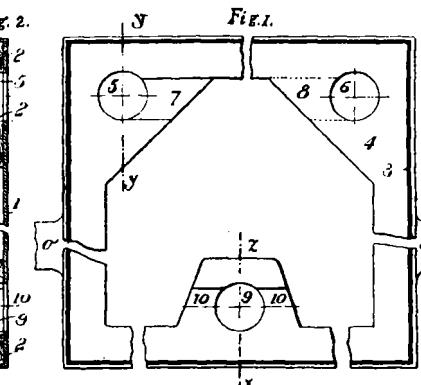


Fig. 39.

¹⁹⁸⁾ D. R. P. 276 719; Angew. Chem. 27, II, 561 [1914].

[199] D. R. P. 277 500 vom 9./7. 1911; Angew. Chem. 27, II, 562 [1914].

²⁰⁰⁾ Franz. Pat. 465 474 vom 28./11. 1913.

²⁰¹⁾ D. R. P. 270 704 vom 25./5. 1911; Angew. Chem. 27, II, 222 [1914].

²⁰²⁾ Franz. Pat. 466 739 vom 30./12. 1913.

^{203a)} D. R. P. 279 726 v. 7./8. 1913; Angew. Chem. 27, II, 708 [1914].

²⁰³⁾ D. R. P. 25 493; Angew. Chem. 26, II, 21 [1913].

²⁰⁴⁾ D. R. P. 277 501 vom 30./11. 1913; Angew. Chem. 27, II, 619 [1914].

²⁰⁵⁾ D. R. P. 272 086; Angew. Chem. 27, II, 269 [1914].

²⁰⁶⁾ D. R. P. 277 434 vom 19./9. 1913; Angew. Chem. 27, II, 619 [1914].

²⁰⁷⁾ D. R. P. 272 609 vom 30./4. 1913; Angew. Chem. 27, II, 302 [1914].

Verfahren verbessert, indem er aus dem Silicium und der Lauge mit Hilfe eines Fettes (Paraffin, unverseifbares Fett, Vaseline) eine Art Emulsion herstellt. Diese Emulsion lässt sich leicht rühren, während ein Gemisch von Silicium und Lauge allein ziemlich schwer beweglich ist. Das Ausbringen an Wasserstoff soll durch Anwendung einer solchen Emulsion viel höher sein. Praktisch hält man während der ganzen Dauer der Operation die Konzentration der Reaktionsmasse aufrecht, ersetzt also das verschwindende Wasser.

b) Sauerstoff und Ozon.

Dr. George François Jaubert, Paris²⁰⁸⁾, gewinnt Sauerstoff und Stickstoff durch Luftverflüssigung.

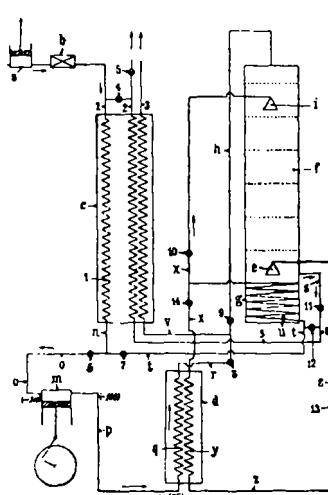


Fig. 40.

Die Entspannung wird bei der Inbetriebsetzung der Apparatur unter Rückgewinnung äußerer Arbeit vorgenommen. Während des Betriebes wird sie durch Austreten erreicht. Dadurch werden die hohen Drücke vermieden, die zur Einleitung der Entspannung durch bloßes Austreten erforderlich sind, und doch die Vorteile dieser Entspannungsart ausgenutzt. Der Austauscher *c* (Fig. 40) besitzt Rohrleitungen 1 und 2. Letztere dienen bei Dauerbetrieb als Leitungen für die einströmende Luft bzw. den ausströmenden Sauerstoff und sind durch eine Leitung mit Hahn 4 miteinander verbunden. Dadurch kann während der Inbetriebsetzung die einströmende Luft in zwei Ströme geteilt werden; der eine fließt durch die Rohrschlange 1 zu einer Expansionskältemaschine *m*, einem Verflüssiger *d* und einer bei Dauerbetrieb als Abzugsrohr für den Stickstoff dienenden Schlange 3, der andere geht durch die Rohrschlange 2, gelangt als Regen von flüssiger Luft in den unteren Teil *g* der Rektifikationskolonne *f*. Vorher durchströmt er den Verdampfer *u* und den Verflüssiger *d*.

Als Dichtungsmittel für Maschinen zur Luftverflüssigung benutzt die L'Air Liquide, Procédés Georges Claude Société Anonyme, Paris²⁰⁹⁾, Leder. Vor der Verwendung wird das Leder mit einem Fettlösungsmitel behandelt. Es soll bei Verwendung solcher Dichtungen jede Schmierung der an der Dichtung geführten Maschinenteile unnötig sein.

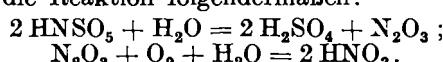
Einen Kolonnenapparat zur Gewinnung von reinem Sauerstoff aus der Luft hat Raoul Pierre Pictet, Berlin-Wilmersdorf²¹⁰⁾, konstruiert. In einer Rohrschlange *C* (Fig. 41), die zur Beheizung der Kolonne dient, wird Stickstoff verflüssigt. Er rieselt von oben in der Kolonne herunter und wird von Luft, die im mittleren Teil der Kolonne eintritt, durchdrungen. Die Rohrschlange geht durch alle

Schalen *B* der Kolonne *A* nach oben, um die Zone der stärksten Heizwirkung, je nach dem Drucke, unter dem der gasförmige Stickstoff in der Schlange gehalten wird, nach Belieben verlegen zu können.

Clarence Weston, London²¹¹⁾, gewinnt Sauerstoff aus der Luft mit Hilfe eines Sauerstoffüberträgers und benutzt dazu nachstehend skizzierte Apparatur. Sie besteht der Hauptsache nach aus einer senkrechten, mit einem heiz- oder kühlbaren Einlauf *b* und Ablauf *c* versehenen Retorte *a* (Fig. 42). Durch die Retorte geht eine Welle *h* mit Schraubengängen, durch welche Bleioxyd in die Retorte hinein und wieder herausbefördert wird. Der Verschluß der Retorte erfolgt durch das in den Gewinden befindliche Bleioxyd. Sollte sich etwas Bleioxyd festklemmen, so greift ein mit einem Gewicht belasteter Arm *i* ein und schiebt zwecks Verhütung einer Verstopfung das Bleioxyd weiter. Zwischen die obere Klappe *d* und die Retorte ist eine durchlochte Druckplatte *f* eingefügt. Eine Abstreifleiste *l* streicht über die Platte und befördert das Bleioxyd durch die Löcher derselben in die Retorte. Unter dem Retortenauslauf *c* ist eine Zerkleinerungsvorrichtung *p* montiert. Sie besteht aus durch Federkraft betriebenen, verstellbaren Quetschwalzen *q*. Zwischen Retorte und Zerkleinerungsvorrichtung ist ein aus drehbaren und hohlen Platten *p'* bestehender Tisch eingeschoben. Diese Platten schließen die Zerkleinerungsvorrichtung nach oben ab. Sie bilden eine ebene Fläche, auf der das herabfallende Bleioxyd einige Zeit an der Luft liegen bleibt. Das zerkleinerte Produkt fällt in eine offene Ablaufrinne *r*, kommt in einen Sammelbehälter *s* und wird durch das Becherwerk *o* zum Einlauftrichter *n* gehoben. Die Retorte wird durch Feuerzüge *v* beheizt. Oberhalb des Feuerraumes ist ein Kessel *y* für Dampferzeugung eingebaut, der seinen Dampf durch das Rohr *q* nach dem unteren Teil der Retorte bläst. Das Bleioxyd wird in der Retorte reduziert, außerhalb dieser wieder oxydiert und in die Retorte zurückgebracht.

Ein Verfahren zur Abscheidung des Luftsauerstoffes ist Dr. Ludwig Bergfeld, Durach in Baden²¹²⁾, patentiert worden. Erhitzt man Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure über den Siedepunkt der Salpetersäure, so zerfällt letztere nach der Gleichung: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNSO}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Die entstehende Nitrosylschwefelsäure gibt natürlich mit Wasser Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd und dieses wieder mit Wasser und Sauerstoff Salpetersäure. Es verläuft also die Reaktion folgendermaßen:



Über eine konz., nahezu siedende Schwefelsäure wird der auf gleiche Temperatur vorgewärmte Salpetersäuredampf geleitet, wobei beide im Primärstrom fließen. Die Schwefelsäure sättigt sich allmählich mit Wasser und Stickoxyden; über ihr sammelt sich der Sauerstoff und wird abgeleitet. Zur Wiedergewinnung der Salpetersäure führt man die entstandene Nitrosylschwefelsäure nun in den Sekundärstrom. Hier spaltet sich salpetrige Säure und Wasser ab, die man ableitet, vereinigt und mit Luft in Salpetersäure überführt. Bei konsequenter Durchführung des Wärmeaustausches kann diese Methode der Sauerstoffgewinnung zu einer technischen gestaltet werden. Auch andere Oxyde, die in der Hitze Sauerstoff abgeben und durch Luft zu regenerieren sind, lassen sich nach diesem Verfahren zur Sauerstoffgewinnung heranziehen.

²⁰⁸⁾ D.R.P. 277 717 vom 25./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 620 [1914].
²⁰⁹⁾ D. R. P. 273 276 vom 17./10. 1913; Angew. Chem. 27, II, 349 [1914].

²¹⁰⁾ D. R. P. 272 675 vom 26./10. 1910; Angew. Chem. 27, II, 304 [1914].

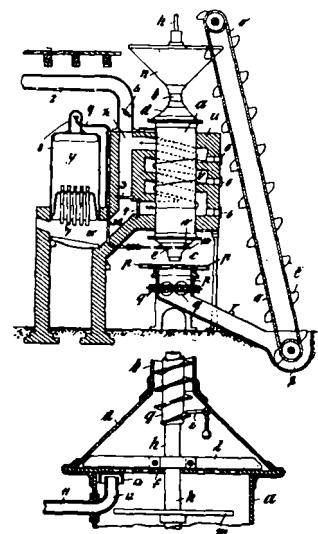


Fig. 42.

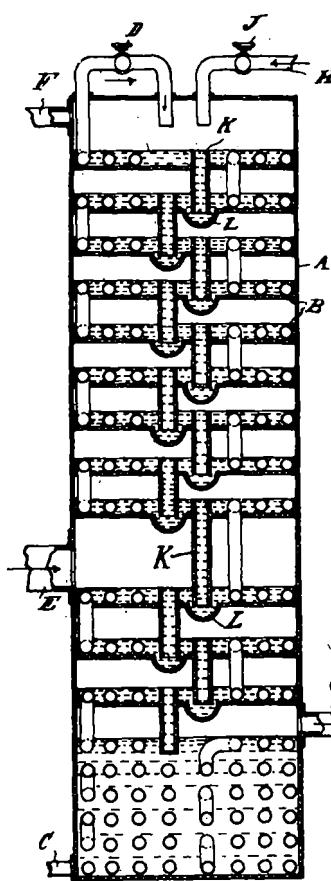


Fig. 41.

und wird von Luft, die im mittleren Teil der Kolonne eintritt, durchdrungen. Die Rohrschlange geht durch alle

²⁰⁸⁾ D.R.P. 277 717 vom 25./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 620 [1914].
²⁰⁹⁾ D. R. P. 273 276 vom 17./10. 1913; Angew. Chem. 27, II, 349 [1914].

²¹¹⁾ D. R. P. 279 009 vom 26./8. 1913; Angew. Chem. 27, II, 619 [1914].

²¹²⁾ D. R. P. 276 131 v. 22./10. 1912; Angew. Chem. 27, II, 270 [1914].

Aus Gasgemischen entfernt Siemens & Halske, A.-G.²¹³⁾, Sauerstoff, indem sie hierzu nicht, wie üblich, fein verteiltes Kupfer, das bei Anwesenheit von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen ganz versagt, anwendet, sondern solche Metalle, deren Oxyde bei Temperaturen bis zu 1000° sich nicht durch Wasserstoff oder Kohlenstoff reduzieren lassen. Solche Metalle sind z. B. Zirkon und Titan.

Einen neuen Ozonerzeuger hat Henry Gruner, Paris²¹⁴⁾, konstruiert. In Glasröhren eingeschlossene Drahtspiralen sind als Elektroden 1 (Fig. 43) in konzentrischen Röhren um eine mittlere Elektrode 10 angeordnet. Die äußere Reihe der Elektroden ist mit einem glänzenden Mantel 2 umgeben. Auf diesem Mantel ist eine Elektrode 3 als Metalldraht aufgewickelt. Die Luft wird durch das im Deckel des Apparates gehende Rohr 7 zugeführt. Die Elektroden 1 und 10 sind je mit einem Pol der Hochspannungsquelle, die Außenelektrode 3 mit der Erde verbunden.

Ein anderer Ozonerzeuger röhrt von Dr. Walter Burstyn, Berlin²¹⁵⁾, her. Er ist derartig konstruiert, daß der den Ozonerzeuger durchstreichende Luftstrom einen möglichst geringen Widerstand findet. Dabei ist der Abstand der Elektroden so gering gewählt, daß zum Betriebe eine verhältnismäßig niedere Spannung ausreicht. Die Elektroden bestehen aus einem Gitter gekreuzter Drahtleiter, wobei die parallelen Leiter mit demselben Pol in Verbindung stehen.

Zur Herstellung der Armierung ozoneständiger Apparate benutzt [Griesheim-Elektron]²¹⁶⁾ kohlenstofffreie bzw. kohlenstoffarme Chrom-Eisenlegierungen von mindestens 25% Chrom.

Stickstoff gewinnen T. L. Wilson und M. M. Haff, Ottawa, Canada²¹⁷⁾, indem sie Schwefel in einer beschränkten Luftzone verbrennen. Die Gase absorbieren sic, um eine Bisulfitlösung zu erhalten, in einem alkalischen Medium. Das entweichende Stickstoffgas wird zur Entfernung der geringen, noch vorhandenen Sauerstoffmengen über erhitzten Schwefel oder Sulfiderze geblasen.

Kleinere Produkte.

Dr. Samuel Peacock, Philadelphia²¹⁸⁾, erzeugt Phosphorpentachlorid aus einem Phosphat und Alkalichlorid. In einem luftdicht schließenden Behälter wird Tricalciumphosphat und Alkalichlorid unter Entfernung der Reaktionsgase auf 1100° erhitzt. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung: $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 10 \text{KCl} = 3 \text{CaO} + 5 \text{K}_2\text{O} + 2 \text{PCl}_5$.

Aus Selen gewinnen durch Verbrennung Dr. W. D. Treadwell und Egon Fränkel²¹⁹⁾ Selendioxyd. Um bei der Oxydation des Selenes mit heißer Luft eine möglichst vollständige Verbrennung zu Selendioxyd zu erreichen und ein Sublimieren des Selenes zu vermeiden, wird der sehr schwere Selendampf mit der Oxydationsluft innig gemischt. Man leitet zu diesem Zweck den Selendampf mit überschüssiger Luft durch eine indifferenten, erhitzte Schicht eines porösen Materials, wie Seesand, Asbest, Schamotte usw.

²¹³⁾ D. R. P. 279 132 vom 28./6. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 619 [1914].

²¹⁴⁾ D. R. P. 277 436 vom 16./9. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 566 [1914].

²¹⁵⁾ D. R. P.-Anm. B. 75 127, Kl. 12*i*, vom 13./12. 1912; Angew. Chem. **27**, II, 367. [1914].

²¹⁶⁾ D. R. P. 274 872 vom 17./6. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 397 [1914].

²¹⁷⁾ V. St. A. Pat. 1 084 774 vom 20./1. 1914.

²¹⁸⁾ D. R. P. 276 024 vom 14./10. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 481 [1914].

²¹⁹⁾ D. R. P. 279 005 vom 24./12. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 623 [1914].

J. Brunschwig, Brooklyn²²⁰⁾, gewinnt Phosphorsäure aus phosphorhaltigen Materialien. Dieselben werden nicht, wie sonst üblich, mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen, sondern zunächst mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Dabei muß das Phosphat im Überschuß von 10—20% vorhanden sein. Folgende Reaktion tritt hierbei ein: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{CaSO}_4$.

Die dekantierte Flüssigkeit wird mit weiteren Mengen verdünnter Schwefelsäure erhitzt, mit phosphathaltigem Material neutralisiert und nochmals filtriert. Es resultiert eine verdünnte, nur wenig verunreinigte Phosphorsäure.

Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Borsäure ist E. La remont Fleming, Chester²²¹⁾ patentiert worden. Er erzeugt aus rohem Calciumborat durch Kochen mit Sodalösung Borsäure und gewinnt aus der Lauge einen Teil desselben durch Krystallisation. Die bis zur Sättigung eingedampfte Mutterlauge wird mit Chlorgas behandelt. Es bilden sich Borsäure und Natriumchlorat; durch fraktionierte Krystallisation erfolgt Trennung der Produkte.

Robert Marcus, Frankfurt a. M.²²²⁾, erzeugt reine und absorptionsfähige Kieselsäure aus Wasserglaslösungen ohne Verwendung einer Säure als Fällmittel. Die Wasserglaslösung wird mit Aldehyden, wie Formaldehyd, auch mit Kresolen und Phenolen gefällt. Durch Auswaschen der Fällung, Trocknen erhält man reine Kieselsäure von höchster Ab- und Absorptionsfähigkeit.

Zur Darstellung von Flüßsäure erhitzt Dr. C. Freiherr von Girzewald, Berlin-Halensee²²³⁾, Flüßspat und Schwefelsäure und leitet in das Gemisch Wasserdampf ein. Es soll dadurch an Wärme gespart werden, die Erwärmung schneller vor sich gehen und in demselben Apparate eine größere Produktion als bei Arbeiten ohne Dampf möglich sein. Will man eine hochkonzentrierte Flüßsäure erzeugen, so kondensiert man die Reaktionsgase ohne Vorlage von Wasser.

Gebr. Siemens & Co., Lichtenberg²²⁴⁾, gewinnen Salze der komplexen Fluorwasserstoffsäuren. Es wird Flüßsäure auf ein Gemisch eines Metalloxydes oder Salzes und das Oxyd eines anderen Metalls, das mit Flüßsäure eine komplexe Verbindung gibt, einwirken gelassen. Solche Oxyde sind Borsäure, Titansäure und Kieselsäure. Z. B. verröhrt man 7,5 kg KCl und 6,2 kg Borsäure und 30—50 l Wasser in einem Brei und fügt 12 kg 70%ige Flüßsäure zu. Nach heftiger Erwärmung der Masse scheidet sich das Salz in körniger Form aus.

Schließlich wären noch zwei neue Verfahren zur Gewinnung von Thionylechlorid der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, zu erwähnen. Es wird ohne Anwendung von starker Kühlung bei Temperaturen von 10—15° und ohne Anwendung eines erhöhten Druckes Schwefelsäureanhydrid und Zweifach-Chlorschwefel in Gegenwart von Schwermetallchloriden, z. B. SbCl_3 , HgCl_2 in Reaktion gebracht²²⁵⁾, oder Schwefel wird mit Chlor und Chlorsulfonsäure in Gegenwart dieser Katalysatoren behandelt²²⁶⁾.

Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit.

Hoyt Metal Co., St. Louis, Missouri²²⁷⁾, gewinnt Metallplatten zur Herstellung säurefester Behälter, indem sie die dickere Innenschicht nur aus Blei, die dunnere Außenschicht aus Blei mit einem Zusatz von 2—20%

²²⁰⁾ V. St. A. Pat. 1 083 429 vom 6./1. 1914.

²²¹⁾ V. St. A. Pat. 1 090 526 vom 15./3. 1914.

²²²⁾ D. R. P. 279 075 vom 20./2. 1914; Angew. Chem. **27**, II, 621 [1914].

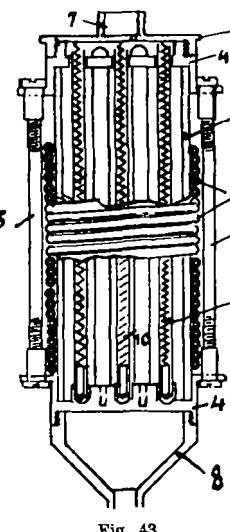
²²³⁾ D. R. P.-Anm. G. 39 654, Kl. 12*i*, vom 4./8. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 368 [1914].

²²⁴⁾ D. R. P. 279 011 vom 1./5. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 623 [1914].

²²⁵⁾ D. R. P. 275 378 vom 16./4. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 433 [1914].

²²⁶⁾ D. R. P. 279 076 vom 13./9. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 623 [1914].

²²⁷⁾ D. R. P. 272 129 vom 14./1. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 289 [1914].



Antimon anordnet. Der Säurebehälter besteht also sowohl auf der Innenseite als auf der Außenseite aus Blei. Die äußere Schicht ist aber infolge der Legierung mit Antimon genügend widerstandsfähig gegen mechanische Einflüsse.

Eine praktische Verankerung für säurefeste, aus einzelnen Platten zusammengesetzte Tröge stammt von den Herdecker Sandsteinbrüchen H. Schüller, Herdecke, Rhld.²²⁸⁾. Senkrechte Anker sind in den Rillen, die zwischen den Berührungsflächen der einzelnen Platten eingehauen sind, hochgeführt und in den Boden der Steindübel eingelassen. Oben endigen die Anker in Versenkungen der Steinplatten. Es ist also die senkrechte Verankerung ganz von dem Boden und den Wänden säurefest eingeschlossen.

Zylindrische, beiderseits geschlossene, druckfeste Behälter mit freitragendem, aus einem Stück hergestelltem, nach außen gewölbtem Boden baut Julius Pintsch A.-G., Berlin²²⁹⁾. Der Querschnitt des Bodens ist nach einer Kurve geformt (Fig. 44), deren Krümmungshalbmesser von der Mittelachse nach dem Umfang stetig abnimmt. Diese Bodenform gewährleistet eine gleichmäßige Materialbeanspruchung und größte Festigkeit bei geringem Materialaufwand. Vor der Halbkugelform hat dieser Boden den Vorteil einer geringen Tiefe.

Heinrich Flasche, Bochum²³⁰⁾, benutzt zur Absorption von Gasen ein Gefäß mit tangential angeordneten Gaseinführungsrohren. Das Gas tritt durch mehrere solche Rohre *a* (Fig. 45) in ein geschlossenes, zylindrisches Gefäß mit trichterförmiger Vertiefung *c*.

Über den Gaseintrittsröhren ist an der Gefäßwand eine ringförmige Haube *b* angeordnet, so daß die tangential eintretenden Gase unter ihr kreisen und die ganze Flüssigkeit in heftige Bewegung bringen. Die Haube besitzt eine größere Anzahl von Schlitten *d*, durch welche Flüssigkeitsteile durch die Bewegung hineingesaugt werden und sich so mit den Gasen mischen.

Eine Vorrichtung zum Zerstäuben und innigen Mischen von Flüssigkeiten hat das Salzbergwerk Neustadt und Teilnehmer, Zschendorf bei Bitterfeld²³¹⁾, konstruiert. In dem betreffenden Gefäß wird ein hohler Rotationskörper *b* (Fig. 46), dessen oberer Rand glockenartig erweitert ist und über die Flüssigkeitsoberfläche hinausragt, in schnelle Umdrehung versetzt. Die am unteren Rand des Körpers angesaugte Flüssigkeit wird

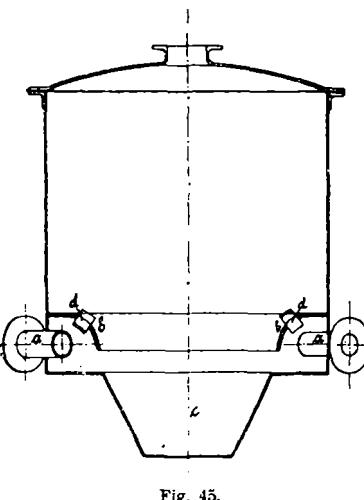


Fig. 46.

nach oben gedrückt und fällt in feinem Sprühregen auf die im Gefäß kreisende Flüssigkeit. Der Apparat soll zum Reinigen, Waschen, Trocknen und Absorbieren von Gasen benutzt werden.

²²⁸⁾ D. R. P. 269 698 vom 15./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 158 [1914].

²²⁹⁾ D. R. P. 277 465 vom 8./2. 1912; Angew. Chem. 27, II, 577 [1914].

²³⁰⁾ D. R. P. 271 786 vom 21./3. 1913; Angew. Chem. 27, II, 288 [1914].

²³¹⁾ D. R. P. 267 933 vom 12./3. 1914; Angew. Chem. 27, II, 57 [1914].

Zur Erzeugung und Erhaltung eines sehr hohen Vakums benutzen Südfeldt & Co., Melle, Hannover²³²⁾, folgende Apparatur: Sie besteht aus einer Vakuumpumpe und einem Strahlapparat. Letzterer wird durch komprimierte oder flüssige Gase betrieben und bläst in einen durch die Luftpumpe bereits evakuierten Raum aus (Fig. 47). Da der aus dem Strahlapparat austretende Gasstrahl in dem evakuierten Raum keinen Widerstand antrifft, so werden seine Geschwindigkeit und das erreichte Vakuum sehr gesteigert.

Rudolf Mewes, Berlin²³³⁾, füllt schwer verflüssigbare Gase in Hochdruckflaschen, indem er die Gase zunächst ohne Druck in eine besondere Meßflasche füllt und von hier in die Bombe einführt. Bei der Füllung wird der Kanal *d* (Fig. 48) durch Öffnen des Ventiles *b* freigelegt. Es gelang jetzt das Gas von dem Füllgefäß *i* durch das Anschlußstück *f* in die Bombe *a*. Ist die Füllung beendet, so wird das Ventil *b* geschlossen, das Füllgefäß mit dem Anschlußstück entfernt und das Reduktionsventil angebracht.

Flüssigkeiten und Gase reinigt, klärt und entfärbt Robert Marcus, Frankfurt a. M.²³⁴⁾, durch Zusatz gefällter, von fremden Adsorptionen befreiter Kieselsäure.

Eine aktive Entfärbungskohle fabriziert C. G. Haushart, Rüschlikorn bei Zürich²³⁵⁾. Pflanzliche Stoffe werden mit Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid imprägniert, bei Luftzutritt und einer Temperatur, die unter der Glühhitze liegt, verkohlt und die Salze wieder ausgewaschen.

Eine aktive Kohle von großer Absorptionskraft gewinnt Dr. Johannes von Krušewski, Berlin²³⁶⁾, aus Torf. Es wird feuchter Torf mit alkalischen Substanzen, wie Kali, Natron, Soda, Kalk usw., behandelt und dann nach dem Trocknen bei Luftabschluß bis zum Aufhören einer Gasentwicklung erhitzt.

Als Wärmeisoliermittel empfiehlt W. Arthur, Schenectady, N. J.²³⁷⁾, Alkalislivate. Diese werden zerkleinert und im Rotationsofen bei 300—400° erhitzt. Man kann auch eine Silicatlösung in eine heiße Kammer fein zerstäuben. Es resultiert ein sehr leichtes, hochporöses Material.

[A. 7.]

²³²⁾ D. R. P. 275 437 vom 2./8. 1912; Angew. Chem. 27, II, 461 [1914].

²³³⁾ D. R. P. 278 389 vom 8./11. 1913; Angew. Chem. 27, II, 617 [1914].

²³⁴⁾ D. R. P. 268 057 vom 26./3. 1912; Angew. Chem. 27, II, 57 [1914].

²³⁵⁾ D. R. P. 275 973 vom 19./9. 1913; Angew. Chem. 27, II, 511 [1914].

²³⁶⁾ D. R. P. 267 346 vom 13./10. 1912; Angew. Chem. 27, II, 61 [1914].

²³⁷⁾ Engl. Pat. 243/1913 vom 3./1. 1913.

Zu dem auf Seite 111 veröffentlichten Aufsatz von Badermann: Das Lebensalter der Arbeiter in der chemischen Industrie ist nachzutragen, daß die darin enthaltenen statistischen Angaben den Jahresberichten der Königl. Preußischen Regierungs- und Gewerberäte und Bergbehörden für 1912 entnommen sind.

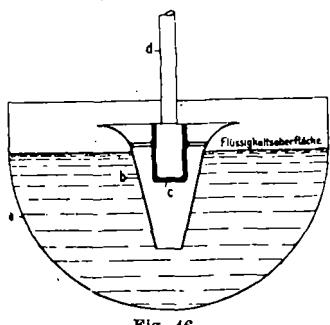


Fig. 46.

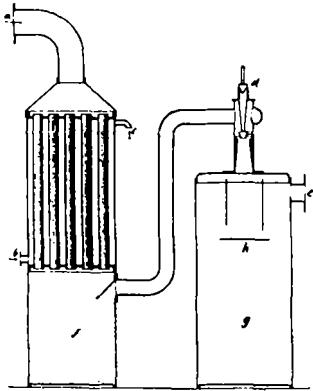


Fig. 47.

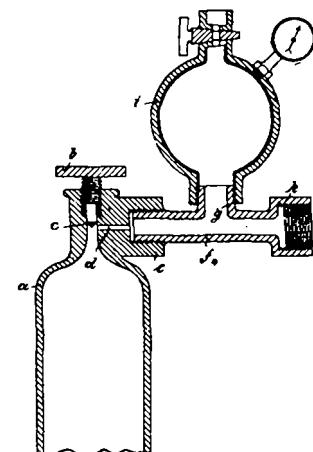


Fig. 48.