

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 113–124

Aufsatzteil

21. März 1916

Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1915.

VON HERM. VON KÉLER, Leverkusen.

(Eingeg. 3./2. 1916.)

Schwefelsäurefabrikation.

1. Röstöfen.

Verbesserungen in der Konstruktion von Öfen zur Ab-
röstung von Schwefel sind nicht bekannt geworden.

Heinrich Koppers-Essen a. Ruhr¹⁾ benutzt zur Schwefelkiesröstung eine Art von Schachtofen mit Drehrost. Letzterer ist durch einen Mantel nach außen abgeschlossen. Die Luft wird dem Innern des Rostes durch ein zentrales Rohr zugeführt und gelangt durch feine Öffnungen des Rostes in den Schacht. Um das obere, glocken-ähnliche Ende desselben ist zur Aufnahme des frischen Kiesel ein weiterer Mantel vorgesehen. Von hier fällt der Kies durch Durchbrechungen in den Ofen. Die Abbrände gelangen von dem Rost in eine Aschenschüssel und werden von hier entfernt. Die schweflige Säure wird oben abgeleitet. Um das Zusammenbacken der Beschickung zu verhindern, wird mit der Luft gleichzeitig Dampf eingeblasen.

Zur Röstung von Zinkblende hat Augustin Leon Jean Queneau-Jemepressur Meuse, Belgien²⁾, einen neuen Ofen konstruiert. Die Blende wird in eine drehbare Röstkammer, in der eine oxydierende Atmosphäre aufrechterhalten wird, eingeführt. Die Charge befindet sich dabei in Bewegung. Die Heizung erfolgt mittels direktem oder einphasigem Wechselstrom. Zu diesem Zwecke ist das Innere des Ofens mit leitenden Blöcken ausgesetzt. Die Blende wird auf 1–2 mm zerkleinert angewendet. Bei der Ofendrehung kommt sie mit dem durchgehenden Luftstrom und mit den erhitzten Ofenwänden in ständige, wechselnde Berührung.

Von Neuerungen an mechanischen Schwefelkiesöfen sind zu erwähnen:

Eine Beschickungsvorrichtung der Nichols Copper Co., New York³⁾. Im Innern des Ofens ist eine eigene Aufgabevorrichtung, die mit der Aufgabevorrichtung außerhalb des Ofens zusammenarbeitet, vorgesehen. Die innere Aufgabevorrichtung führt von der Decke des Ofens nach dessen Innenraum. Sie besteht aus einem Trichter, der mit Teleskopauslauf versehen ist, und einem Abstreicher. Letzterer sitzt an einem Rührarm und streicht unter oder neben der Trichtermündung periodisch vorbei.

Die Rührvorrichtungen an den Öfen haben mehrere Verbesserungen erfahren:

Bei dem Rührwerk der Metallbank & Metallurgischen Gesellschaft Akt. Ges., Frankfurt a. M.⁴⁾, besitzt die Welle eine Aussparung für den Rührarm *h* (Fig. 1). An der hinteren Wand dieser Aussparung ist ein hohler Bolzen *f*, der außen ein Schraubengewinde hat, eingeschraubt. Es kann hier auch ein hohler Ansatz mit entsprechendem Schraubengewinde fest angeordnet sein. Auf dem vorderen Ende des Ansatzes ist dann eine hohle Mutter *i* aufgeschraubt. Letztere legt sich gegen einen Ringflansch *k* im Rührarm fest. Es wird dadurch der Rührarm in seinem Sitz festgedrückt. In das vordere Ende der hohlen Mutter mündet ein Kühlrohr.

¹⁾ D. R. P. 288 322; Angew. Chem. **28**, II, 611 [1915].

²⁾ D. R. P. 288 648; Angew. Chem. **29**, II, 11 [1916].

³⁾ D. R. P. 288 013; Angew. Chem. **28**, II, 571 [1915].

⁴⁾ D. R. P. 288 405; Angew. Chem. **28**, II, 610 [1915]; Zus. zu 268 602, früheres Zusatzpatent 273 942; Angew. Chem. **27**, II, 40 und 420 [1914].

Der Rührer der Nichols Copper Co., New York⁵⁾, besitzt Schaufeln 8 (Fig. 2) mit geknickten Flächen. Der eine Teil der Fläche *a*, der auf das Röstgut einwirkt, bildet mit dem anderen Flächenteil *b* einen Winkel, so daß eine Bewegung des Gutes in einer doppelten Richtung und

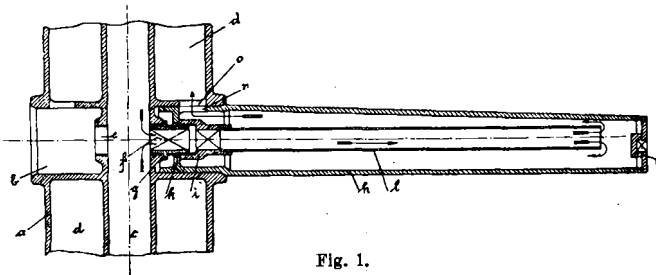


Fig. 1.

gleichzeitig eine Weiterbeförderung erfolgt. Dabei ist die Anordnung getroffen, daß die rückwärtigen Schaufelflächen *b* parallel zueinander liegen, und die Winkelstellung der vorderen Flächen *a* von dem einen Rührarmende zum anderen sich allmählich ändert. Sind mehrere Rührarme an einer Welle angebracht, dann passen die Schaufeln des einen Armes auf die Lücken, welche die Schaufeln des vorgehenden Armes freilassen. Es wird also bei einem Umlauf die ganze Breite des Herdes bestrichen.

Eine andere Rührvorrichtung der Nichols Copper Co., New York⁶⁾, benutzt eine aus mehreren Abschnitten zusammengesetzte, doppelwandige Rührwelle. Die Ab-

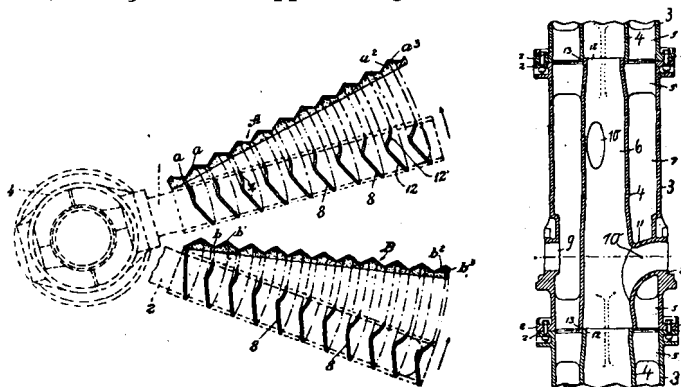


Fig. 2.

Fig. 3.

schnitte der Wandung 4 (Fig. 3), die den inneren Wellenkanal 6 einschließen, sind teleskopartig oder gleitbar aneinander geführt, während die Abschnitte der äußeren Wellenwandung 3 ohne Gleitmöglichkeit stumpf konstruiert sind. Wird in die Welle Luft als Kühlmittel eingeblasen, so zieht diese durch den Kanal 6 und die Durchlässe 10 in die Rührarme, letztere durch die Durchlässe 9 und den Wellenkanal 7 nach außen verlassend. Die Luft nimmt dabei die Wärme der Arme auf. Sie hat im inneren Wellenkanal gewöhnliche Temperatur, im Wellenkanal 7 etwa 100–200°. Die Gase, die sich außerhalb der Welle befinden, kommen auf die eigentliche Ofentemperatur von 600–800°. Da also die Innenwand 4 eine geringere Temperatur außerhalb hat, als die Außenwand 3, so entstehen ungleichmäßige Dehnungen, die leicht Verbiegungen und Undichtigkeiten zur Folge haben. Durch die Gleitverbindung 12, 13 zwischen den Innenzylindern 4 wird dieser Übelstand behoben.

Schließlich verwendet dieselbe Firma⁷⁾ einen Rührarm, der aus zwei ineinander befindlichen und am äußeren Ende

⁵⁾ D. R. P. 286 381; Angew. Chem. **28**, II, 488 [1915].

⁶⁾ D. R. P. 284 586; Angew. Chem. **28**, II, 324 [1915].

⁷⁾ D. R. P. 287 079; Angew. Chem. **28**, II, 534 [1915].

ineinander mündenden Rohren besteht. Der Ofen besitzt eine zentrale, doppelwandige Hohlwelle. In der Innenwandung 3 (Fig. 4) der Hohlwelle sind zum Anschluß der Rührarme Öffnungen vorgesehen, desgleichen in der Außenwandung 4. Die Innenwandung der Hohlwelle umschließt den Innenkanal, die Außenwandung bildet den Ringkanal um 3. Die Öffnungen besitzen Rohransätze 3' und 4'. In diese passen der Innenteil 6, bzw. der äußere Teil 5 des Rührarmes. Mit dem einen Ende ist das Innenrohr 6 lose in die Rührwelle geschoben, mit dem Außenende ist es durch einen Querschnitt 8 im Außenrohr gegen eine axiale Verschiebung geschützt. Das Außenrohr 5 trägt in einer Öffnung einen Befestigungsstift 9. Hohlwelle und Rührarme werden gekühlt, und zwar geht das Kühlmittel durch

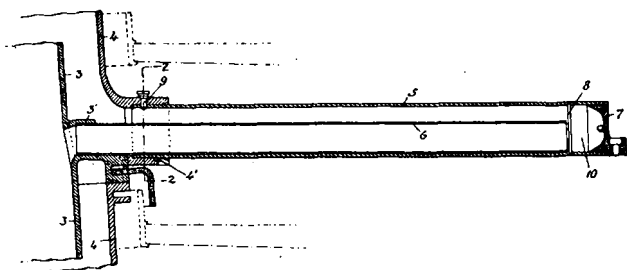


Fig. 4.

das Innenrohr 6 in den Raum 10, von dort in den Raum zwischen den Wandungen der Rohre 5 und 6 und schließlich in den Ringkanal zwischen der Welle 3 und 4.

Der mechanische Röstofen von Emil Bousse, Berlin-Schmargendorf⁸⁾, arbeitet mit durchgehenden, gekühlten Rührarmen. Um die Temperatur im Ofen, bzw. den Umlauf der Kühlluft gut regulieren zu können, sind an den Rührarmen steuerbare Verschlüsse angebracht. Zu diesem Zwecke besitzen die Arme an ihren Enden Öffnungen, die durch Schieberverschlüsse und Riegel von außen bedient werden können. In der Rührwelle ist ein ebenfalls von außen zu regulierendes Lüftungsventil vorgesehen. Die Lüftungs- und Schieberverschlüsse werden, je nach der verlangten Temperatur, automatisch (mechanisch oder elektrisch) geöffnet und geschlossen. Einer willkürlichen Verschiebung der Rührarme wird durch Nasen vorgebeugt. Das Lager in der Rührwelle und die Rührarme an der Lagerstelle besitzen keilförmigen Querschnitt.

II. Kammer systeme.

Nikolas Krantz, Duisburg-Wanheim⁹⁾, benutzt eine Schwefelsäurekammer, deren Boden zwecks besonderer Kühlung der Reaktionsgase stufenartig mit Säureabflüssen an den einzelnen Stufen ausgeführt ist. Die Bleikammerwände 2 (Fig. 5) hängen frei in den seitlichen

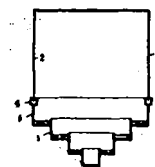


Fig. 5.

Verschlüssen des treppenförmigen Bodenteils 4. Jede Stufe des letzteren hat auf der Innenseite einen vorstehenden Rand von etwa 5 cm Dicke. Es können sich also auf dem Stufenboden keine höheren Säureschichten als 5 cm bilden. Man wählt die Stufenwände des Bodens, die auf der ganzen Länge der Kammer frei liegen, möglichst hoch. Das Kammergas sinkt an den Wänden herunter, kühlt sich etwas ab und wird durch die Stufenwände 5 weiter gekühlt. Man kann auch einzelne, getrennte Stufen, die durch einen Säureverschluß 4 miteinander verbunden sind, anordnen. Die Längswände 5 der einzelnen Stufen können sich dann unabhängig voneinander ausdehnen, so daß eine Ausbauchung derselben unmöglich wird. Die ganze Kammerkonstruktion bezweckt eine bessere Kondensation der Säurenebel. Damit hängt wieder eine vollständige Gewinnung der Salpetersäure in den Gay-Lussactürmen zusammen. Die Säuren in den verschiedenen Stufen sind verschieden stark; sie werden getrennt behandelt, was durch den eigenen Säureabfluß einer jeden

Stufe möglich ist. Der Glover braucht also nur mit dem stärkeren Teil der Kammersäure gespeist zu werden, was eine größere Produktion von 60er Säure zur Folge hat.

Die Schwefelsäurekammer von W. G. Mills, C. H. J. Packard und Packard Company Ltd., Ipswich, London¹⁰⁾, hat die Form einer abgestumpften Pyramide oder eines abgestumpften Kegels. Um die Innentemperatur des Reaktionsraumes konstant halten zu können, sind die Außenwände gleichmäßig mit Kühlwasser berieselt. Die Röstgase treten vom Gloverturn am unteren Umfang der ersten Kammer, an vier Seiten gleichmäßig verteilt, ein und ziehen von der Mitte der Decke durch ein Rohr ab. Die einzelnen Kammern sind miteinander in gleicher Weise verbunden. Der Zweck dieser Konstruktion ist, die abnehmende Dichtigkeit der Gase auszugleichen, was durch den in der Richtung nach oben sich verjüngenden Querschnitt der Kammer erreicht wird.

III. Turmsysteme.

Um die Leistungsfähigkeit eines Turmsystems zu erhöhen, führt die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G. und Hans Klencke, Frankfurt a. M.¹¹⁾, die Gase in einem oder in allen Türmen von oben nach unten. Die Gase kommen so zunächst mit der stärksten Nitrose zusammen, so daß eine sehr lebhaftere Reaktion stattfindet. Den entstehenden Säurenebeln wird reichlich Zeit zur Kondensation gegeben. Da die Gase unten aus den Türmen treten, also an einer Stelle, wo sie nur tropfender Säure und keinen Nebeln begegnen, so bleiben sie verhältnismäßig trocken. Kondensate, die in den Leitungen entstehen, laufen in den Turm zurück.

Das von E. Hartmann (vorm. E. Hartmann & F. Benker) G. m. b. H.¹²⁾ benutzte Turmsystem besitzt 6 (Fig. 6) oder mehrere Türme, die so angeordnet sind, daß der erste Turm mit dem vorletzten und der zweite Turm mit dem letzten je einen Ring bilden, der zur Säureberieselung in sich vollkommen geschlossen ist. Durch diese Art der Berieselung wird der Schwefelsäurebildungsprozeß in die vorderen Türme verlegt und eine Steigerung des Gay-Lussacraumes erreicht. Man besitzt die Möglichkeit, falls der Nitrogehalt der vom 1. Turm ablaufenden Säure nicht ausreichen sollte, die Säure vom 2. Turm zu nehmen.

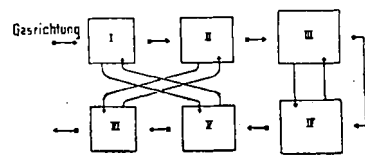


Fig. 6.

Bei einer anderen Anordnung schaltet dieselbe Firma¹³⁾ zwischen den Reaktionstürmen und denen, die als Gay-Lussac dienen, noch einen Turm ein. Dieser letztere ist mit irgendeinem Füllmaterial ausgesetzt und wird mit 60° Säure berieselt. Er soll vor allem die mitgerissenen Schwefelsäureteilchen niederschlagen. Man kann den Turm auch mit nitroser Säure, die dann die letzten schweflige Säurereste oxydiert, berieseln.

Man arbeitet, wie bekannt, in den Turmsystemen stets mit Gasen von mindestens 250–300°, Fr. Curtius & Co., Duisburg¹⁴⁾, benutzt Röstgase, die eine weit niedrigere Temperatur besitzen, die sogar kalt sein können. Trotzdem resultiert eine nitrosetfreie 60° Säure. Er arbeitet z. B. in einem System von 6 Türmen. Der 1. Turm ist der größte und erhält die Säure, die in den Türmen 2–4 erzeugt wird. Er kann mit Koks, statt mit Tonverteilungskörpern ausgefüllt sein. Hier wird die Säure denitriert und als 60 grädige gewonnen. Die Türme 5 und 6 wirken als Gay-Lussactürme, wobei die Nitrose vom 6. Turm auf den 5. und mit dessen Ablaufsäure zusammen auf den 2. Turm fließt. Man kann sie auch direkt auf den 2. Turm aufgeben. Das Verfahren ist besonders dann vorteilhaft anzuwenden, wenn man mit gereinigten, also kalten Röstgasen arbeitet.

¹⁰⁾ V. St. A. Pat. 1 112 546 vom 6./10. 1914.

¹¹⁾ D. R. P. 284 995; Angew. Chem. 28, II, 364 [1915].

¹²⁾ D. R. P. 284 636; Angew. Chem. 28, II, 364 [1915].

¹³⁾ D. R. P. 282 747; Angew. Chem. 28, II, 206 [1915].

¹⁴⁾ D. R. P. 287 784; Angew. Chem. 28, II, 582 [1915].

⁸⁾ D. R. P. 280 523; Angew. Chem. 28, II, 34 [1915].

⁹⁾ D. R. P. 283 065; Angew. Chem. 28, II, 248 [1915].

Eine nachträgliche Wiedererwärmung solcher Röstgase ist unnötig.

Zsigmond Littman, Szabadka, Ungarn¹⁵⁾, läßt zur besseren Raumaussnutzung und Erhöhung der Produktion die Gase in seinem Turmsystem nicht ausschließlich dem künstlichen Zug entsprechend strömen, sondern er gibt ihnen auch noch die Möglichkeit, sich einen Weg zu suchen, welcher der momentanen Reaktion entspricht. Er verbindet deshalb zwei Türme *a* (Fig. 7) und *b* durch das Rohr *c*, und zwar führt er dieses Rohr von dem unteren Teil des einen

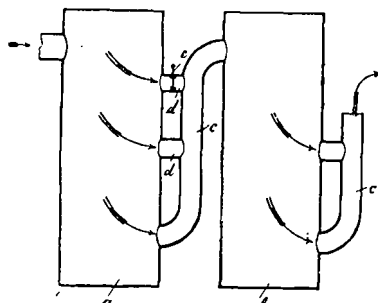


Fig. 7.

Turmes zu dem oberen des anderen. Von dem Turm *a* führen zu diesem Rohre noch Abzweigungen *d*. Ein in das oberste Abzweigungsrohr *d* eingesetzter Schieber *e* dient zur Regelung der der Reaktion entsprechenden Zugverhältnisse; man kann den Gasweg durch ihn zwangsläufig gestalten, besonders bei den hinteren, an SO_2 armen Türmen. Zsigmond Littman baut runde, quadratische, oblonge Türme für sich allein oder verbindet sie mit Bleikammern, schaltet sie parallel oder hintereinander. Die Türme werden mit oder ohne Ausfüllung, mit oder ohne Berieselung angewendet.

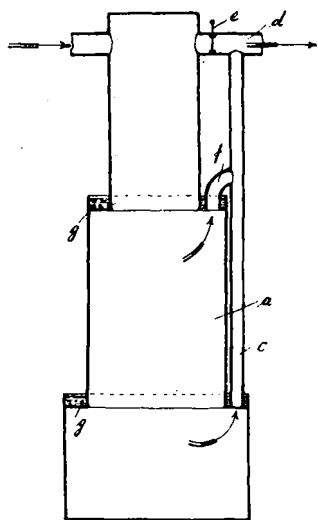


Fig. 8.

Nach einem Zusatzpatente¹⁶⁾ werden die einzelnen Türme stufenartig ausgebildet. So besitzt z. B. ein Turm *a* (Fig. 8) drei Absätze, deren Durchmesser nach oben geringer wird. Die Gase treten oben in den Turm ein. Der Gasaustritt, bzw. die Verbindung zum 2. Turm *d* besitzt einen Reguliarschieber *e* und ein Verbindungsrohr *c*. Letzteres setzt sich an den unteren Absatz an, steigt gerade nach oben und ist mit dem mittleren Absatz des Stufenturmes durch ein Abzweigungsrohr *f* verbunden. Zur Kühlung des Turmes sind unter den einzelnen Absätzen ringförmig Kühlwasserbehälter *g* angebracht.

IV. Konzentration.

Einen neuen Apparat zur kontinuierlichen Eindampfung von Schwefelsäure hat Oscar Brünler, Frankfurt a. M.¹⁷⁾, konstruiert. Dieser Apparat besteht aus 2 Hauptteilen, den verbleiten oder aus Steinzeug hergestellten Verdampfern *a* und *b* (Fig. 9) und den gleich konstruierten eisernen Verdampfern *i* *k*. Die zu konzentrierende Säure fließt in das Gefäß *a* durch das Rohr *d* ein und wird durch die im Nebengefäß in die Säure eintauchende Flamme *c* auf ca. 200° erhitzt. Die sich bildenden Dämpfe entweichen durch das Rohr *e*. Hat die Schwefelsäure eine Konzentration von 62° Bé. erreicht, was man durch Probenahme aus dem kleinen Gefäß *f* feststellt, so öffnet man den Hahn *h* und läßt die Säure durch das Rohr *g* nach dem Gefäß *i* fließen. Hier findet die Fertigungskonzentration statt, wobei die Säure durch den in *k* tauchenden Brenner *l* erhitzt wird. Das Eisen der Gefäße *i* *k* wird durch die starke Säure nicht mehr angegriffen.

Bei dem Schwefelsäurekonzentrationsapparat von August Bernutat, Wiesbaden¹⁸⁾, fließt die ver-

dünnte Schwefelsäure durch eine Anzahl Abteilungen, die der Reihe nach miteinander verbunden sind, und kommt dabei im Gegenstrom mit heißen Gasen in Berührung. Die Anordnung ist dabei so getroffen, daß die erste Abteilung auch noch mit der dritten und die zweite mit der ersten durch besondere Kanäle für die Säure verbunden ist. Es kann also die Säure aus der dritten und zweiten Abteilung in die erste zurücklaufen. Die 60grädige Säure tritt in die Abteilung I (Fig. 10), fließt dann durch II und III und verläßt die Apparatur konzentriert durch das Rohr *A*. Die heißen Gase treten durch die Öffnung *G* und ziehen im Gegenstrom zur Säure durch die Abteilung

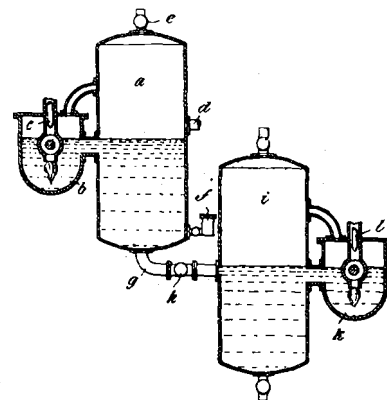


Fig. 9.

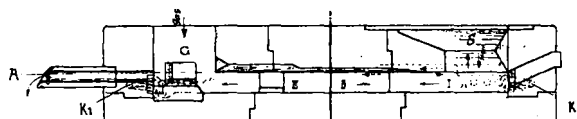


Fig. 10.

III, II und I und verlassen mit den gebildeten Wasserdämpfen den Apparat bei *S*. In beiden Stirnseitenwänden besitzt der Apparat zur Verlängerung des Säureweges Kanäle *K*₁ und *K*₂.

V. Sonstiges.

Einen säulenartigen Apparat, der als Ersatz für Glover- und Gay-Lussac-türme dienen soll, bauen R. Bithell und I. A. Beck, Belfast¹⁹⁾. Er besteht aus mehreren, aufeinandergesetzten Teilen, deren jeder eine Kammer mit aufrecht gerichtetem Rohrstrutzen besitzt. Über letzteren ist eine Art Deckel mit seitlichen Öffnungen gestülpt. Die einzelnen Teile der Säule sind durch Rohre miteinander verbunden. Der Apparat wird von oben mit Säure berieselt; die Gase treten unten ein, die einzelnen Teile der Säule gleichmäßig durchströmend.

Die Glovertürme werden meistens mit Normalsteinen, Rhomboedern oder Röhrchen ausgesetzt. Der Nachteil dieser Füllung liegt darin, daß sich von unten nach oben verlaufende Kanäle bilden, durch welche die Gase zu schnell hindurchstreichen.

E. Höfling, Berlin-Halensee²⁰⁾, behebt diesen Übelstand durch Einbau von horizontal gelagerten Röhren. Solche, mit Öffnungen und Zwischenwänden versehene Röhren werden kreuzweise übereinander gelegt und durch ineinander greifende Aussparungen aneinander festgehalten. Die einzelnen Rohrreihen stehen durch zahlreiche Öffnungen miteinander in Verbindung. Durch Einschieben von Platten in jeden Rohrstrang erhält man eine Zweiteilung der Röhren, so daß je zwei halbe Rohrstränge einen Reaktionsturm bilden.

Nicolas Lewis Heinz, La Salle, Illinois, V. St. A.²¹⁾, hat ein Verfahren zur regelmäßigen Zufüh-

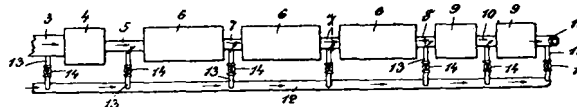


Fig. 11.

lung von Luft in die Kammersysteme patentiert erhalten. Die komprimierte Luft wird durch die Hauptleitung 12 (Fig. 11) zugeleitet. Diese Leitung ist seitlich und unterhalb des Gloverturmes 4, der Kammern 6 und der Gay-Lussac 9 angeordnet. Sie besitzt engere Abzweigungen 13, die durch Ven-

¹⁵⁾ D. R. P. 281 005; Angew. Chem. 28, II, 82 [1915].

¹⁶⁾ D. R. P. 281 537; Angew. Chem. 28, II, 82 [1915].

¹⁷⁾ D. R. P. 283 790; Angew. Chem. 28, II, 296 [1915].

¹⁸⁾ D. R. P. 281 133; Angew. Chem. 28, II, 83 [1915].

¹⁹⁾ Engl. Pat. 28 743 vom 12./12. 1913.

²⁰⁾ D. R. P. 281 135; Angew. Chem. 28, II, 83 [1915].

²¹⁾ D. R. P. 286 972; Angew. Chem. 28, II, 522 [1915].

tile 14 regulierbar sind. Diese Abzweigungen münden in die Ofengasleitung 3, ferner die Verbindungsrohre 5, 7, 8, 10 der einzelnen Kammern in die Gasleitung vom Gay Lussac 11. Es kann also die Luft in beliebig großen Mengen zu jeder gewünschten Zeit den einzelnen Reaktionsräumen zugesetzt und auch die Bewegungsgeschwindigkeit der Gase geregelt werden.

Nach U. Wedge, Ardmore, Pennsylvanien²²⁾, wird die Wiedergewinnung der Stickoxyde im Gay Lussac bedeutend erleichtert, wenn die Kammergase noch geringe Mengen von schwefeliger Säure enthalten. Bei gewöhnlicher Temperatur liefert ein Gas von 0,08–0,12 Vol.-% SO₂, bei 38° ein solches von 0,15 Vol.-% SO₂ die günstigsten Resultate.

Aus schwefelwasserstoffhaltigen Destillationsgasen gewinnen Julius Pintsch, Hugo Strache und Heinrich Hiller, Wien²³⁾, Schwefelsäure, bzw. Sulfate. Leitet man schwefelwasserstoffhaltige Gase in stark saure Ferrisulfatlösung und regeneriert das gebildete Ferrosulfat durch Oxydation mit Luft, so findet eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefelsäure statt. Es bildet sich primär wohl Schwefel, aber dieser wird in der Wärme in der Schwefelsäure unter teilweiser Reduktion zu schwefeliger Säure gelöst. Die letztere reduziert von neuem das Ferrisulfat und geht dabei in Schwefelsäure über.

Schließlich wäre hier noch ein Verfahren zur Nutzbarmachung der schwefeligen Säure von Schachtöfen-Röstgasen von U. Wedge, Ardmore, Pennsylvanien²⁴⁾, zu erwähnen. Die ca. 650° heißen Gase treten zunächst in einen Gloverturm und gelangen dann mittels eines Exhaustors in eine Reihe von Bleitürmen, die im Verhältnis zum Inhalt nur einen geringen Querschnitt haben. Nach diesen Türmen besitzen die Gase noch eine Temperatur von etwa 88°. Sie treten in ein Kammer-system, und zwar findet zur Erreichung einer besseren Mischung der Übergang der Gase von einer Kammer zur folgenden abwechselnd oben und unten statt.

VI. Kontaktverfahren.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, Ellis-Foster Company und Ch. L. Parsons, Washington²⁵⁾, benutzten als Kontaktkörper eine Masse, die Selen und Tellur enthält; am besten 5–15% Selen vom Gewichte des Tellurs. Es wird Asbest mit einer Lösung von Selen und Tellur in verdünnter Salpetersäure getränkt, getrocknet und geglüht. Zweckmäßig arbeitet man unter Drucken von 1–2 Atmosphären. Natürlich muß die Temperatur unter dem Verflüssigungspunkte der Kontaktmasse gehalten werden. Die Röstgase brauchen nur vom Flugstaub befreit und nicht weiter gereinigt zu sein.

Aus dem in den Röstgasen enthaltenen Schwefelsäureanhydrid gewinnt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik²⁶⁾ eine ca. 40° Bé. starke Schwefelsäure. Die Röstgase werden in der üblichen Weise gereinigt und die warmen, feuchten Gase dann durch indirekte Kühlung schnell abgekühlt. Zum Beispiel werden die Röstgase zunächst in einem Wascher mit ca. 50%iger Schwefelsäure gewaschen, dabei auf 100–125° gebracht und nun mittels indirekter Kühlung auf 40–65° abgekühlt. Das sich abscheidende, schwach saure Wasser (3–4%ige Schwefelsäure) wird entfernt, und die Säurenebel werden an Stoßflächen abgeschieden. Man erhält dann eine Säure von etwa 40° Bé. Diese Säure benutzt man zur Abkühlung und Anfeuchtung der heißen Röstgase und konzentriert sie dadurch weiter.

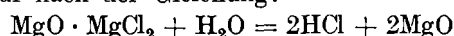
I. P. Lihme, Lackewood, Ohio, und Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio²⁷⁾, wollen die letzten Reste von Arsen dadurch aus den Röstgasen entfernen, daß sie diese bei 70–90° über Eisenoxyd oder Kupferoxyd leiten. Sie benutzen einen Turm, in dem

auf Gitterrosten das Eisenoxyd geschüttet ist, und schalten ihn zwischen die Trockenfilter und den Kontaktofen. Die Temperatur wird durch Heizschlangen konstant gehalten. Da sich durch Einwirkung der Arsenverbindungen auf das Eisenoxyd Wasser bildet, leitet man die Gase zweckmäßig nach dem Verlassen des Turmes durch ein weiteres Trockenfilter.

Sulfat und Salzsäure.

John H. Nield-Hackensack, New Jersey, und General Chemical Co., New York²⁸⁾, mischen dem Steinsalz vor der Zersetzung mit Schwefelsäure eine gewisse Menge von Sulfat zu, und zwar so viel, daß die Masse während des Prozesses nicht flüssig wird. Gleiche Teile fein gemahlenes Sulfat und Salz werden mit 93%iger Schwefelsäure zersetzt, dabei wird Sorge getragen, daß die Temperatur 560° nicht überschreitet. Die Vorteile dieses Verfahrens wären ein Sulfat mit sehr geringen Mengen freier Schwefelsäure und Chlornatrium, eine hohe Salzsäurekonzentration, eine schwefelsäurearme Salzsäure und ein rascher Verlauf des Prozesses bei geringem Kohlenverbrauch.

Die Gewinnung von Salzsäure aus Chlormagnesium hat durch Karl Hepke, Dorndorf i. d. Rhön²⁹⁾, eine Verbesserung erfahren. Bekanntlich liegt eine große Schwierigkeit dieser Fabrikation in dem nötigen periodischen Betrieb der Öfen und in ihrer geringen Haltbarkeit. Hepke verwendet ein Magnesiumoxychlorid, das nur sehr schwer schmilzt. Dieses Oxychlorid wird zunächst entwässert, dann zerkleinert und dann in einem Drehrohrofen zersetzt. Der Ofen ist mit einer Ausfütterung von Magnesia oder Magnesiasteinen versehen und wird unmittelbar geheizt. Seine Abdichtung zwischen Mauerwerk und rotierendem Zylinder muß natürlich, der entweichenden Salzsäure wegen, sehr gut sein. Die Zersetzung geht bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nach der Gleichung:

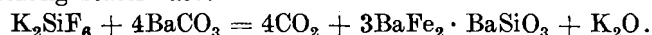


vor sich. Den größten Teil des nötigen Wasserdampfes liefern die Feuergase.

Eine neue Reinigungsmethode der Handelsalzsäure beschreibt A. Coignard³⁰⁾. Die Salzsäure wird nach dem Duflosverfahren auf 17° Bé. verdünnt, mit etwas Braunstein versetzt (wenn schweflige Säure vorhanden mit etwas Kaliumchlorat) und dünne, blanke Kupferplatten bei 30° 24 Stunden lang hineingehängt. Nach Reinigung der Platten läßt man diese weitere 24 Stunden auf die Salzsäure einwirken, dekantiert und destilliert die Säure in Gegenwart von Kupferspänen.

Ätzalkalien und Chlor.

Alois Reich, Wien³¹⁾, gewinnt Ätzalkali, indem er ein Gemisch eines Erdalkalicarbonates mit Kieselfluoralkali oder Borfluoralkali auf dunkle Rotglut erhitzt. Die Dissoziationsspannung der Kohlensäure steigt dabei so beträchtlich, daß bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Zersetzungstemperatur des Kieselfluorides eine Umsetzung stattfindet:



Beim Lösen der Schmelze in Wasser erhält man, falls genügend Erdalkalicarbonat angewendet wurde, das Gesamtalkali des Kieselfluorides als Hydroxyd. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird aus dem entstandenen Bariumfluoridsilicat mittels Schwefelsäure regeneriert.

Ein Entwässerungsverfahren von Alkalilaugen wurde Willibald Hentschel, Buchholz-Friedewald³²⁾, patentiert. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß ein völlig wasserfreies Alkali rotglühendes Eisen nicht angreift, während ein Alkali mit 1–4% Wasser stark auf das glühende Eisen wirkt. Hentschel arbeitet in Gefäßen mit wagrechtlicher Grundfläche und hält in ihnen das zu entwässernde

²²⁾ V. St. A. Pat. 1 106 999 vom 11./9. 1914.

²³⁾ D. R. P. 283 601; Angew. Chem. 28, II, 311 [1915].

²⁴⁾ V. St. A. Pat. 1 104 500 vom 21./12. 1914.

²⁵⁾ V. St. A. Pat. 1 103 017 vom 7./7. 1914.

²⁶⁾ D. R. P. 287 471; Angew. Chem. 28, II, 522 [1915].

²⁷⁾ V. St. A. Pat. 1 103 522 vom 14./7. 1914.

²⁸⁾ V. St. A. Pat. 1 110 539 vom 7./6. 1914.

²⁹⁾ D. R. P. 278 106; Angew. Chem. 27, II, 621 [1914].

³⁰⁾ Ann. Chim. anal. appl. 20, 145–146 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 581 [1915].

³¹⁾ D. R. P. 283 536; Angew. Chem. 28, II, 293 [1915].

³²⁾ D. R. P. 281 792; Angew. Chem. 28, II, 145 [1915].

Alkali in ganz dünner Schicht. Die Gefäße sind durch Stützen miteinander verbunden und so eingemauert, daß das unterste rotglühend wird, die höher gelegenen dagegen nur schwach erhitzt sind. Die letzten Reste Wasser werden in dem rotglühenden Gefäß weggenommen.

In Ausführung der Alkalielektrolyse sind einige Neuerungen zu verzeichnen:

Die Gesellschaft für chemische Industrie, Basel³³⁾, benutzt hierzu röhrenförmige Filterelektrodenelemente. In einem Kasten 4 (Fig. 12) sind vertikale, gelochte Rohre 1 mit Filterdiaphragmen 2 eingesetzt.

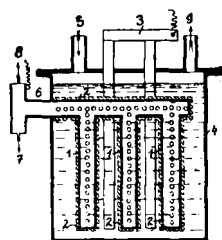


Fig. 12.

Sie werden angefüllt und arbeiten mit Überlauf. Ferner befinden sich in dem Kasten die anderen Elektroden 3. Der Elektrolyt wird durch das Rohr 5 zugeführt und entweder aus dem Rohr 6 abgesaugt oder unter Leerhalten der Rohrelemente durch das Einhängrohr 11 abgeführt. Der Vorteil der Filterelektrodenelemente gegenüber ebenen Filterdiaphragmen liegt in einer Vergrößerung der Oberfläche und in einer einfachen, sicheren Aufspannung. Außerdem kann das Verhältnis von Elektrolytvolumen zur Strommenge, da die Oberfläche, welche dem Elektrolytdurchlaß und dem Stromdurchgang zur Verfügung steht, größer ist, sehr beschränkt werden.

Bei einem anderen Apparat benutzt die Gesellschaft für chemische Industrie, Basel³⁴⁾, Förderkathoden. Der Apparat besteht aus einem Steinzeugbad mit den Anodenzellen und röhrenförmigen Förderkathoden. Die letzteren sind aus Kathodenstäben, dem Asbesttuchfilterdiaphragma, den Versteifungsvorrichtungen aus Drahtgeflecht und dem undurchlässigen Oberteil zusammengesetzt. Der Katholyt wird in einer Rinne aufgefangen, die Apparatur unter den nötigen Minderdruck gesetzt. Bei Beginn der Arbeit stellt man zunächst in der Aufangvorrichtung ein gewisses Vakuum her, so daß der Flüssigkeitsspiegel in den Förderkathoden nahe an die Überfließkanten reicht, schaltet den Strom ein und verringert das Vakuum so weit, wobei man das Niveau im Bad konstant hält, bis der gewünschte Gehalt des abfließenden Katholyten an Ätznatron erreicht ist. Es wird also im Innern der Förderkathoden ein anderer Druck aufrecht erhalten, als außerhalb derselben. Es stellt sich die Flüssigkeitssäule auf ein solches Niveau, daß das Gasflüssigkeitsgemisch, welches bei der Elektrolyse entsteht, nur noch verhältnismäßig geringe Steighöhen zu überwinden hat.

Die Hooker Electrochemical Co., New York³⁵⁾, benutzt Zersetzungszellen mit vertikal angeordneter, durchlässiger Kathode. Um bei niedriger Spannung eine hohe Ampèrekapazität zu erzielen, ist die Ausdehnung der Kathode in wagerechter Richtung mindestens 7 mal so groß, wie die der senkrechten Ausdehnung. Die Kathode besitzt eine Reihe von Taschen. Diese erstrecken sich nach rückwärts in den Anodenraum und sind von durchbrochenen senkrechten und vollen unteren und oberen Wänden begrenzt. Die Anoden sind in senkrechten Aussparungen zwischen den Kathodentaschen untergebracht. Bei Anwendung mehrerer, übereinander angeordneter Zellenbehälter liegen diese in Form von langen Kanälen, die sich nach beiden Seiten des Zellenkörpers öffnen. Die Anoden der Zellen werden von den Öffnungen auf einer Seite jeden Kanals, die durchlässigen Kathoden mit dem Diaphragma von den Öffnungen der anderen Seite aufgenommen. Dadurch erreicht man, daß die Zellen schnell zusammengesetzt und die wichtigen Betriebselemente leicht ausgewechselt werden können.

Hoesch & Co., Pirna i. Sachsen³⁶⁾, arbeiten mit wagerechten oder nahezu wagerechten Quecksilberkathoden. Der Quecksilberstrom stößt fortwährend auf Hindernisse von geringer Höhe. Diese Hindernisse er-

strecken sich über die ganze Unterlage senkrecht zur Bewegungsrichtung des Quecksilbers. Sie können verschieden gestaltet sein, z. B. rippenförmig, wobei die Höhe der Rippen etwa 0,5 mm beträgt, und die einzelnen Rippen etwa 1 bis 1,5 mm voneinander entfernt sind. Man kann sie auch in Form von Buckeln oder oblongen Vorsprüngen, die in gegeneinander versetzten Reihen angeordnet sind, anwenden. Durch die Stauung des Quecksilbers an den Hindernissen wird eine gute Durchmischung des Amalgams mit dem Quecksilber erreicht, die Stromausbeute steigt.

Um eine gute Schichtung der Flüssigkeit zu erzielen, teilen Siemens & Halske A.-G., Siemensstadt bei Berlin³⁷⁾, den Raum des Elektrolyseurs, welcher sich über dem Filtertuch befindet, durch Querwände aus Glas, Porzellan usw. in eine große Anzahl kleiner Räume. Über dem Filtertuche sind parallele Querstreifen aus irgendeinem alkalibeständigen Material angeordnet. Diese Querstreifen sind in Rillen der Kastenwände eingesetzt; sie verhindern eine wirbelnde Bewegung in der Flüssigkeit und damit zusammenhängend ein Eindringen des Chlors in die untere Schicht über dem Diaphragma. Man kann die Querstreifen auch durch Asbestschnüre, die man auf dem Filtertuch in mehreren, gegeneinander versetzten Lagen anordnet, ersetzen.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen³⁸⁾, verwenden zur Ausführung der kontinuierlichen Elektrolyse eine Jalousieelektrode mit einem Doppel- oder Mehrfachdiaphragma, das als Kanaldiaphragma ausgebildet ist. Es wird auf der ganzen Fläche der Jalousieelektroden ein gleichmäßiger Durchfluß des Elektrolyten ermöglicht. Der Stromaufnahme ist eine Oberfläche dargeboten, die einen gleichen Querschnitt des Elektrolyten vorausgesetzt, größer ist, als bei durchlöchernten Platinelektroden. Die elektrolytisch gebildeten Produkte werden durch den verteilten Durchfluß der Lauge fortgeschwemmt und aus dem Bereich der elektrischen Stromlinien gebracht. Die Stromverluste sind deshalb gering.

Zu erwähnen wäre hier noch ein Verfahren zur Herstellung von festem, hochwertigem Calciumhypochlorit der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.³⁹⁾. Es wird eine Mischung angewendet, die nur so viel Kalk enthält, als der Menge des zu erzeugenden Hypochlorites entspricht, und nur so viel Wasser, daß das nebenbei gebildete Chlorcalcium in Lösung geht, nicht aber das entstandene Hypochlorit. Man arbeitet beim Chloreinleiten unter Vermeidung von Unterbrechungen und hält die Temperatur zwischen 35–40° und den Druck auf ca. 500 mm Wassersäule. Das Hypochlorit fällt aus der sich bildenden konzentrierten Lösung in kristallisierter, hochprozentiger Form aus.

Salpetersäure.

1. Aus Salpeter.

F. Raschig, Ludwigshafen⁴⁰⁾, zersetzt den Natriumalpeter mit Schwefelsäure in luftverdünntem Raum. Der Apparat besteht aus einer flachen Gußeisenpfanne *a*, (Fig. 13) die durch Rippen *a*₁ in mehrere, mit den Eingängen gegeneinander versetzte Kammern zerlegt ist. Die Pfanne wird durch direktes Feuer oder durch eine Dampfschlange, die in ihrem Boden eingegossen ist, auf 170° erwärmt. Die Salpetersäuredämpfe treten von einer Haube der Pfanne in einen Kühler *d*. Ein mindestens 6–7 m langes Aluminiumrohr *e* schließt sich an den Kühlerauslauf und taucht mit seinem unteren Ende in einen Aluminiumbecher *f*. Die flüssige Salpetersäure tritt aus letzterem bei *g* aus. Mit dem Kessel ist durch den Auslauf des Kühlers und die Leitung *h* eine mit Kalkmilch gespeiste Pumpe *i* verbunden. Aus einem Mischapparat fließt ständig durch das gußeiserne Rohr *k* ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure. Dieses, mindestens 6 m lange Rohr taucht in den Trog *b*. Das gebildete Bisulfat wird durch ein ähnliches Rohr *m* am anderen Ende der Pfanne in einen Trog

³³⁾ D. R. P. 284 022; Angew. Chem. 28, II, 361 [1915].

³⁴⁾ D. R. P. 277 433; Angew. Chem. 27, II, 620 [1914].

³⁵⁾ D. R. P. 286 055; Angew. Chem. 28, II, 469 [1915].

³⁶⁾ D. R. P. 286 011; Angew. Chem. 28, II, 453 [1915].

³⁷⁾ D. R. P. 286 918; Angew. Chem. 28, II, 507 [1915].

³⁸⁾ D. R. P. 286 993; Angew. Chem. 28, II, 521 [1915].

³⁹⁾ D. R. P. 282 746; Angew. Chem. 28, II, 204 [1915].

⁴⁰⁾ D. R. P. 283 212; Angew. Chem. 28, II, 248 [1915].

n geführt, aus dem es bei o abfließt. Damit das Bisulfat in diesem Rohr nicht erstarrt, ist in die Rohrwandung ein schmiedeeisernes Dampfrohr gelegt. Bei Inbetriebsetzung des Apparates füllt man den Trog n mit konzentrierter Schwefelsäure, den Aluminiumbecher f mit konzentrierter Salpetersäure und den Trog l mit einem Gemisch von 100 Teilen Salpeter und 130 Teilen Schwefelsäure. Ist die Pfanne a und das Rohr m angeheizt, so wird die Vakuumpumpe in Betrieb gesetzt. Gleichzeitig läßt man einen gleichmäßigen Strom des Salpeter-Schwefelsäuregemisches bei l zufließen. Der Atmosphärendruck treibt dieses in der Menge, in der es zufließt, in die Pfanne a ; die entweichenden Salpetersäuredämpfe fließen nach ihrer Kondensation bei g als fertige Säure ab. Das Bisulfat verläßt die Pfanne bei c , verdrängt die anfangs eingefüllte Schwefelsäure aus dem Rohr m , dem Gefäß n und fließt schließlich bei o ab.

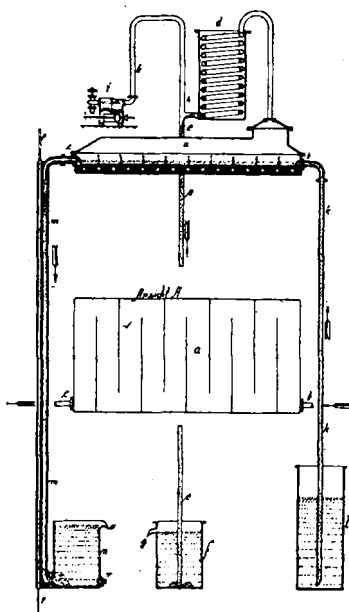


Fig. 13.

Zur Erzielung einer ruhigen und gleichmäßigen Destillation von Salpetersäure bei der Nitratzersetzung brikettiert Conrad Claessen, Berlin⁴¹⁾, den Salpeter unter Zusatz von Schwefelsäure oder Bisulfat. Solche Briketts soll man selbst in heiße Retorten einbringen können. Es findet kein Ausschmelzen oder Sintern an die heiße Retortenwand statt.

Die Erzeugung von Salpetersäure aus Ammoniumnitrat und Schwefelsäure bereitet insofern Schwierigkeiten, als das Ammoniumnitrat schon bei 152° schmilzt und durch Mitwirkung des Eisens der Reaktionsgefäße sich zu zersetzen beginnt. Bei 185° tritt vollständiger Zerfall unter Stickoxydbildung ein.

Der österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. d. Elbe⁴²⁾, arbeitet deshalb bei Temperaturen unter 152°, am besten bei 120°. Er erreicht bei dieser niedrigen Temperatur dadurch eine vollständige Zersetzung, daß er auf 1 Mol. NH_4NO_3 mindestens 1 Mol. H_2SO_4 anwendet. Die ganze Masse kommt zum Schmelzen, und es tritt keine Zersetzung des Ammonnitrates ein.

Einen neuen Konzentrationsapparat für Salpetersäure baut Dr. F. Raschig, Ludwigshafen⁴³⁾. In einem ersten Apparat wird bei gewöhnlichem Druck und ca. 150° Temperatur aus verdünnter Salpetersäure durch starke Schwefelsäure ein Dampf von konzentrierter Salpetersäure entwickelt. Die Schwefelsäure, die dadurch natürlich verdünnt wird, gelangt automatisch in einem zweiten Apparat unter Vakuum zur Wiederkonzentration und fließt dann in den ersten Apparat zurück. Die gußeiserne, verbleite Pfanne a (Fig. 14) wird durch eine in den Boden eingegossene Dampfschlange mittels Dampf von 10–12 Atmosphärendruck auf eine etwa 150° geheizt. Bei c fließt in gleichmäßigem Strom Schwefelsäure von 92%, durch den Trichter b in geringerer Menge, aber ebenfalls gleichmäßig 50%ige Salpetersäure ein. Durch versetzt angeordnete Rippen wird die Flüssigkeit zur Zurücklegung eines langen Weges gezwungen. Auf diesem Wege wird fast die ganze Salpetersäure verdampft. Sie wird in dem Tonkühler d kondensiert und läuft als hochkonzentrierte Säure ab. Die bei e austretende, verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Bleigefäß f durch das Rohr g durch den Atmosphärendruck in die 6 m über der Pfanne a angeordnete Vakuumpfanne i getrieben. Auch diese Pfanne wird durch indirekten Dampf auf etwa 150° geheizt. Hier verliert die

verdünnte Schwefelsäure ihr Wasser und den Rest der Salpetersäure. In dem Tonkühler k werden beide als stark verdünnte Salpetersäure niedergeschlagen und fließen durch eine 10 m lange Abfalleitung l und den Tauchtopf m bei n frei aus. Diese verdünnte Salpetersäure wird in Rieseltürmen zum Auffangen von nitrosen Gasen benutzt und wieder auf eine Stärke von 50% HNO_3 gebracht. Die konzentrierte Schwefelsäure fließt bei q aus der Pfanne i in das Abfallrohr s und stellt sich hier so automatisch ein, daß der herrschende Luftdruck der Schwefelsäuresäule t , u , das Gleichgewicht hält. In demselben Maß wie oben aus der Pfanne i Schwefelsäure zufließt, tritt sie unten bei c in die Pfanne a und hat damit den Kreislauf vollendet.

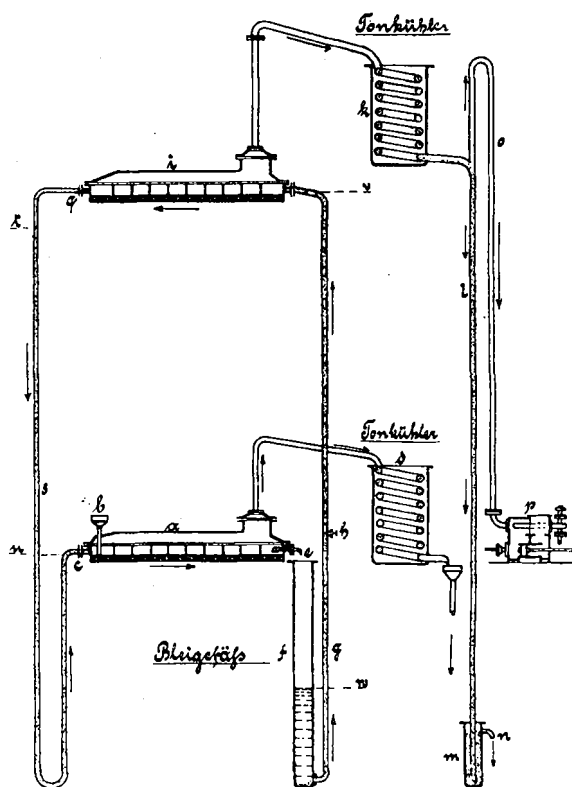


Fig. 14.

Richard Schall, Hamm i. W.⁴⁴⁾, konzentriert Salpetersäure durch Erhitzen der verdünnten Säure mit einem Trockenmittel. Um eine möglichst gute Wärmeausnutzung zu erzielen, wird das Gemisch in einen Raum gebracht, von dessen beheizten Flächen, Teile, die gute Wärmeleiter sind, in das Innere hereinragen. Durch diese Teile wird auch gleichzeitig der Weg, den das Gemisch zurücklegen muß, verlängert. Als Apparatur benutzt er z. B. eine mit einem Heizmantel versehene Trommel. Im Trommelinnern sind unterbrochene Rippen angeordnet. Die verdünnte Säure fließt gemischt mit dem Trockenmittel durch einen Rohrstutzen auf diese Rippen, rieselt auf ihnen kaskadenartig herunter und wird dabei entwässert. Die konzentrierten Salpetersäuredämpfe verlassen oben den Apparat. Das durch Wasser verdünnte Trockenmittel läuft unten ab. Der Apparat wird aus säurefestem Eisensilicium oder Eisenchromlegierungen gebaut.

Ein anderer, neuer Apparat zur Konzentration von Salpetersäure rührt vom Verein chemischer Fabriken, Mannheim⁴⁵⁾, her. Der Boden a (Fig. 15) der flachen, schalenförmig gestalteten Destillierblase wird geheizt. Der freiliegende Deckel b wird durch die ihn umgebende Luft gekühlt, so daß mitgerissene Schwefelsäuredämpfe kondensiert werden. Durch das zentral eingeführte Rohr f fließt Mischsäure in die Blase ein und durch das Rohr g ab. Die Höhe der Säureschicht beträgt 20–30 mm. Um den Lauf der Mischsäure durch die Destillierblase zu verlängern, sind in ihr Führungen h angeordnet. Durch das

⁴¹⁾ D. R. P. 287 795; Angew. Chem. 28, II, 581 [1915].

⁴²⁾ D. R. P. 280 967; Angew. Chem. 28, II, 21 [1915].

⁴³⁾ D. R. P. 286 973; Angew. Chem. 28, II, 522 [1915].

⁴⁴⁾ D. R. P. 280 965; Angew. Chem. 28, II, 82 [1915].

⁴⁵⁾ D. R. P. 281 211; Angew. Chem. 28, II, 82 [1915].

Rohr *d* wird Luft eingeblasen. Damit diese möglichst gleichmäßig in der Säure verteilt wird, besitzt der Deckel *b* der Blase einen peripher angeordneten Ring, der etwas in die Säure eintaucht oder ganz nahe an den Säurespiegel heranreicht. Die entstehenden Salpetersäuredämpfe werden durch die eingeblasene Luft mitgeführt, abgekühlt und durch den Helm und das Rohr *e* zur Kondensation geleitet.

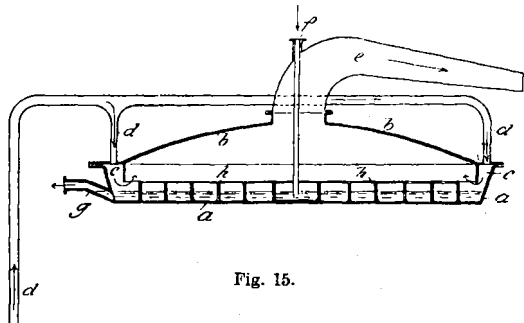


Fig. 15.

Die Vorrichtung soll das Mehrfache eines mit Vakuum arbeitenden Konzentrationsapparates liefern, die konzentrierte Säure völlig frei von Nitrose sein.

Ein direkt calcinierbares Bisulfat gewinnt Peter Löffler, Wien⁴⁶⁾. Er vermischt das flüssige Bisulfat, so wie es aus den Retorten kommt, mit 2–10% Sägemehl, Torf usw. Das Bisulfat wird unter einer starken Entwicklung von Gasen und Dämpfen zu einer lockeren, schwammigen Masse erstarren. Solches Bisulfat kann man in einem gewöhnlichen Sulfatofen calcinieren und erhält ein weißes, neutrales Sulfat.

2. Aus der Luft.

Hugo Andriessens und Julius Scheidemann, München⁴⁷⁾, benutzten zur Oxydation des Luftstickstoffes einen verbreiterten Lichtbogen. Der erzeugte Lichtbogen wird durch mechanisches Verblasen zwischen den Elektroden über eine scharf gebogene Bahn geleitet. Die Verbindungslinie der Elektrodenenden liegt parallel zur Achse eines Magnetfeldes. Es entstehen möglichst lange, nicht rotierende Lichtbogen. *a* und *b* (Fig. 16)

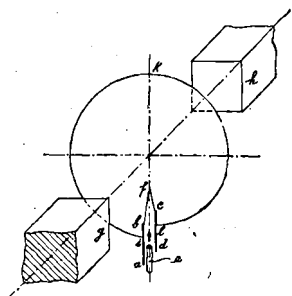


Fig. 16.

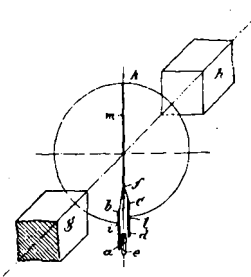


Fig. 17.

sind sehr nahe zusammengeführte Elektroden. Zwischen ihnen wird der Lichtbogen *c d* erzeugt und durch Luft aus der Düse *e* in die beiden Teile *b f* und *f c* ausgezogen. Der Magnet *g h* ist in entsprechender Entfernung von den Elektrodenenden so angebracht, daß seine Achse parallel zur Verbindungslinie *b c* verläuft. Durch seine Einwirkung wird der Lichtbogen *b f c* in Form einer Fläche, die durch die schraubenförmige Linie *i k l* begrenzt ist, ausgebreitet. Bringt man die Elektrodenenden *b* und *c* sehr nahe aneinander, so kann man die Lichtbogenentfaltung in einem entsprechend engen Reaktionsraum unterbringen.

Nach einem Zusatzpatent 285 111 vom 24./6. 1913 (Fig. 17) kann man die Zerlegung des Lichtbogens über eine zickzackförmige, spitzwinklige Bahn auch erreichen, wenn man ihn statt mit gewöhnlicher Luft mit ionisierter Luft anbläst. Man kann auch eine Zwischenelektrode verwenden, die in bezug auf die Elektrodenenden symmetrisch angeordnet ist. Auch kann man die Elektroden ein kurzes Stück hörnerartig ausbilden. Leitet man die Luft durch die Elek-

troden hindurch, so treffen die Luftströme zwischen den Enden der Elektroden zusammen, zerlegen die Entladung in zwei Teile und verbreiten sie elektrodynamisch zu einer Scheibe.

Edmund Herman, Budapest⁴⁸⁾, gewinnt Stickoxyde durch Verbrennung von Luft mit Hilfe von Kohlenstoffverbindungen. Er verbrennt direkt unter Flammenentwicklung oder indirekt mit flammenloser Verbrennung innerhalb einer Zirkonmasse ein Gemisch von Methan und sauerstoffreicher Luft. Dabei ist die Anordnung zu treffen, daß ein Zurückfließen von kondensiertem Wasser in den Reaktionsraum unmöglich ist. Zweckmäßig arbeitet man unter Drucken von 20–30 Atmosphären und einem Sauerstoffüberschuß von 10–20% O₂. Man erhält eine Salpetersäure von 30° Bé.

Später hat Herman⁴⁹⁾ dieses Verfahren abgeändert. Es gehen jetzt die Verbrennungsgase in dem Ofen von oben nach unten, die Abgase passieren einen Kühlraum, der unter dem Reaktionsraum angebracht ist, wobei das Kondenswasser von dessen tiefstem Punkt abgezogen wird. Das mit Luft vermischte Methan wird im Reaktionsraum mit Sauerstoff angereichert. Der Ofen besteht aus einem oberen, weiteren Erhitzungs- und Sammelraum 3 (Fig. 18) für die in Richtung der Pfeile 4 eingeleitete Primärluft, aus dem mittleren, zylindrischen, engen Reaktionsraum 5 und aus dem unteren weiten Expansions- und Kühlraum 7 für die Reaktionsgase. In den Reaktionsraum wird das Methan durch gleichmäßig am Umfang verteilte Brenndüsen 8 eingeblasen. Eine Vorwärmung desselben erfolgt dadurch, daß die an die Düsen sich anschließenden Zuführungsrohre 9 in eine körnige, feuerfeste Zirkonmasse 10, die durch Abhitze stark geheizt ist, eingebettet sind. Die Brenndüsen 8 bestehen aus je 2 konzentrischen Hülzen, bei denen die Luft durch den äußeren Ringraum, das Methan durch die innere Hülse strömt. Die sauerstoffreiche Luft oder der Sauerstoff gelangt in den Reaktionsraum, in dessen unteren Teil durch die Leitungen 13. Durch die hohe Hitze werden im Reaktionsraum stickoxydhaltige Gase gebildet. Sie strömen durch die Öffnung 18 ab. Bei der Expansion im Raume 16 und beim Passieren des Wasserkühlers 15 werden die Gase bis auf 1000° abgekühlt, so daß kein Zerfallen mehr eintritt.

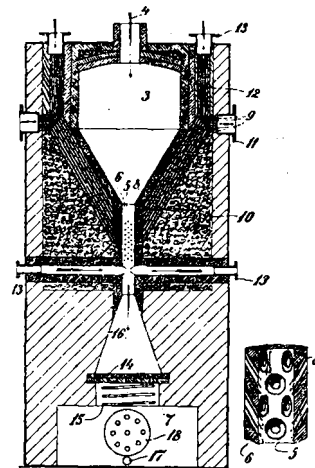


Fig. 18.

Einen zur Absorption der nitrosen Gase bei 300–400° besonders geeigneten Kalk gewinnt die Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstof-Aktieselskab, Kristiania⁵⁰⁾. Wenn man beim Brennen des Kalkes die Temperatur von 700–750° überschreitet, so läßt der Kalk in der Absorptionsfähigkeit stark nach. Um sich vor einer Überschreitung dieser Temperatur zu schützen, nimmt man das Kalkbrennen mittels der überschüssigen Hitze der zur Absorption bestimmten nitrosen Gase vor. Diese Gase haben eine Maximaltemperatur von etwa 800°. Den Kalk wendet man in Stückform oder zu Briquets gepreßt an.

Einen zur Absorption der nitrosen Gase bei 300–400° besonders geeigneten Kalk gewinnt die Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstof-Aktieselskab, Kristiania⁵⁰⁾. Wenn man beim Brennen des Kalkes die Temperatur von 700–750° überschreitet, so läßt der Kalk in der Absorptionsfähigkeit stark nach. Um sich vor einer Überschreitung dieser Temperatur zu schützen, nimmt man das Kalkbrennen mittels der überschüssigen Hitze der zur Absorption bestimmten nitrosen Gase vor. Diese Gase haben eine Maximaltemperatur von etwa 800°. Den Kalk wendet man in Stückform oder zu Briquets gepreßt an.

3. Aus Ammoniak.

Das Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁵¹⁾, Erzeugung von Stickoxyden durch Oxydation von Ammoniak und Luft mit Hilfe von Eisenoxyd als Katalysator, wurde von der Badischen Anilin- & Sodafabrik dadurch verbessert, daß dem Kontaktkörper zur Erhöhung der Wirksamkeit Wismut⁵²⁾

⁴⁸⁾ D. R. P. 281 084; Angew. Chem. 28, II, 82 [1915].

⁴⁹⁾ D. R. P. 283 535; Angew. Chem. 28, II, 295 [1915].

⁵⁰⁾ D. R. P. 284 042; Angew. Chem. 28, II, 295 [1915].

⁵¹⁾ D. R. P. 168 272; Angew. Chem. 19, 1941 [1906].

⁵²⁾ D. R. P. 283 824; Angew. Chem. 28, II, 295 [1915].

⁴⁶⁾ V. St. A. Pat. 1 104 913 vom 28./9. 1914.

⁴⁷⁾ D. R. P. 284 341; Angew. Chem. 28, II, 363 [1915].

oder Verbindungen der seltenen Erden⁵³⁾ zugesetzt werden.

Die Kontaktmaterialien werden in Form einer Anzahl getrennter Stücke in den Ofen gefüllt. Die Größe und die Form richtet sich nach der Art des Ofens⁵⁴⁾.

Wenn bei der Anlage die Leitungen und Apparate aus einem Material bestehen, das staubförmige Teilchen an die Gase abgeben kann, so reinigt man die Gase vor dem Eintritt in das Kontaktmaterial. Man kann aber auch die Gase, bevor sie den Katalysator durchstreichen, nur mit solchen Materialien in Berührung bringen, bei denen eine Abgabe staubförmiger Teilchen unmöglich ist, z. B. mit Nickel oder hochprozentigen Nickellegierungen⁵⁵⁾.

(Fortsetzung folgt.)

Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1915.

Von A. GUTBIER.

(Schluß von S. 112.)

Nitride.

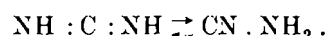
Zur Bereitung von Bornitrid¹⁵⁵⁾ lassen Ehrlich & Gractz und Emil Podszus¹⁵⁶⁾ Ammoniak auf ein hoch erhitztes, zweckmäßig fein vermahlenes Gemisch von Bortrioxyd oder anderen geeigneten Borverbindungen mit einem indifferenten oder durch Ammoniak leicht entfernbaren Träger, wie Borstickstoff selbst oder Kohle, einwirken, worauf dann bei genügender Erhitzung die noch vorhandenen Reste von Borsäure oder Kohle entfernt werden. Wenn das Reaktionsprodukt noch borsäurehaltig ist, so wird es einer Rektifikation unterworfen, indem es im Ammoniakstrome einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird, so daß das Bortrioxyd verdampft und sich als Borstickstoff wieder niederschlägt. Auf diese Weise wird ein derartig reines Präparat von Bornitrid gewonnen, daß es bei den höchsten erreichbaren Temperaturen keine Spuren von elektrischer Leitfähigkeit zeigt, nicht im geringsten zum Zusammenbacken neigt und keine die Atmosphäre verunreinigenden Gase abgibt.

Metallisches Beryllium nimmt, wie Fr. Fichter in Fortsetzung früherer Versuche gemeinschaftlich mit Emil Brunner¹⁵⁷⁾ festgestellt hat, bei 100–1100° Stickstoff unter Bildung von Berylliumnitrid, Be_3N_2 , auf. Infolge der großen Empfindlichkeit von Beryllium gegen Sauerstoff verläuft die Nitridbildung glatter, wenn man an Stelle von Stickstoff Ammoniakgas anwendet, das schon bei 1000° zum größten Teile in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen ist; Verbindungen, welche Stickstoff und Wasserstoff gleichzeitig enthalten, bilden sich dabei nicht. Berylliumcarbid reagiert fast genau so wie metallisches Beryllium bei ungefähr 1250° mit Stickstoff und bei 950 bis 1000° mit gasförmigem Ammoniak unter Bildung von Berylliumnitrid und Abscheidung der äquivalenten Menge von Kohlenstoff. Ein Gemisch von Berylliumoxyd und Kohle nimmt bei 1900°, bei welcher Temperatur schnell Berylliumcarbid gebildet wird, Stickstoff ebenfalls glatt auf. Das Berylliumnitrid schmilzt bei schnellem Erhitzen im Stickstoffstrome von gewöhnlichem Druck bei 2200° und erstarrt dann als krystallinische, durchsichtige und farblose Masse, welche Glas ritzt. Es dissoziiert bei ungefähr 2240° und wird durch

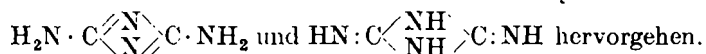
heißes Wasser, verdünnte Säuren und konzentrierte Alkalilaugen schneller angegriffen als Aluminiumnitrid.

Nach den Befunden von Fr. Fichter und Gust. Oesterheld¹⁵⁸⁾ beginnt Aluminiumnitrid¹⁵⁹⁾ unter 14 mm Stickstoffdruck im Wolframrohrvakuumofen bei 1870° + 20° zu sublimieren und verflüchtigt sich vollständig bei 1890° + 20°. Die Verflüchtigung ist von einer partiellen Dissoziation des Nitrides in seine Elemente begleitet, und infolgedessen enthält das Destillat neben krystallisiertem Aluminiumnitrid an den kälteren Stellen des Rohres metallisches Aluminium. Diese Dissoziation vollzieht sich um so reichlicher, je niedriger der Stickstoffdruck im Apparate ist, und am reichlichsten im Wasserstoffvakuum von 2 mm. Bei höheren Stickstoffdrücken erhält man mit Wolframröhren keine einwandfreien Ergebnisse, weil das Wolfram nicht passiv bleibt. Beim Arbeiten in Kohle- und Graphitröhren mit Stickstoff von Atmosphärendruck wird Sublimation ohne Metallbildung beobachtet, aber das Sublimat ist mit Carbid und mit Kohlepartikelchen verunreinigt.

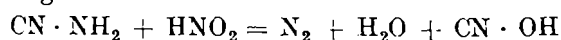
Die von Morrell und Burgen¹⁶⁰⁾ festgestellte Beständigkeit des Cyanamids in neutraler Lösung beruht, wie Emil Alphonse Werner¹⁶¹⁾ jetzt gefunden hat, wahrscheinlich auf einem Gleichgewicht zwischen einer sauren und einer basischen Form:



Diese Annahme ermöglicht zugleich eine Erklärung der Polymerisation des Cyanamids, die der der Cyansäure verwandt ist. Wenn nämlich das durch Zusatz einer Säure oder Base gestörte Gleichgewicht wiederhergestellt werden soll, entstehen je nach der Richtung der Reaktion die beiden Zwischenphasen $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) : \text{N} \cdots$ und $\text{NH} : \text{C}(\text{NH}) \cdots \text{NH}$, aus denen die tautomeren Formen des Dicyandiamids:



Letzteres ist aber ein vollkommen neutraler Stoff und kann daher auch nicht Endprodukt bei dem Bestreben zur Herstellung des neutralen Gleichgewichts sein. Durch Säuren wird es denn auch schnell in das stark basische Dicyandiamidin verwandelt; die Umwandlung in eine Säure, wahrscheinlich Amidodicyansäure, erfolgt dagegen viel langsamer, so daß Dicyandiamid in Gegenwart von Alkali erhalten werden kann. Da die saure Natur des Cyanamids viel stärker ausgeprägt ist, als die basische, müßte eine schwache Base das Gleichgewicht der beiden Cyanamidformen viel mehr stören, als eine entsprechend schwache Säure, was dadurch bestätigt wird, daß bei 100° 1/2-n. Essigsäure in 5 Stunden die Polymerisation nicht einmal halb so weit bringt wie 1/7-n. Ammoniak in 1 Stunde. Eine Verschiebung des Gleichgewichts durch Erhöhung der Temperatur muß ebenfalls zur Polymerisation führen. Die zusammengesetztere Polymerisation oberhalb 200° zum stark basischen Melamin beruht auf der Dissoziation des Dicyandiamids zur Diiminform des Cyanamids, aus welcher die Zwischenform $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) : \text{N} \cdots$ hervorgeht, von denen je drei zu Melamin zusammentreten; geringe Mengen von Melamin entstehen auch immer bei der Polymerisation von Cyanamid durch Säuren, niemals in Gegenwart von Basen. In Gegenwart von Essigsäure ist keine Reaktion zwischen Cyanamid und salpetriger Säure zu beobachten, was nicht zu erwarten wäre, wenn Cyanamid nur in der Form $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ existiert. Wird Natriumnitrit aber durch Schwefelsäure zersetzt, so wird sogleich etwa die Hälfte der durch die Gleichung:



verlangten Mengen von Stickstoff entwickelt; hieran schließt sich eine langsame Entwicklung von Kohlendioxyd,

¹⁵⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **21**, 50 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 205 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1151.

¹⁵⁹⁾ Vgl. auch Gebr. Giuliani, D. R. P. 284 531 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 362 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 108.

¹⁶⁰⁾ J. Chem. Soc. **105**, 576 [1914]; Chem. Zentralbl. **1914**, I, 1743.

¹⁶¹⁾ J. Chem. Soc. **107**, 715 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 533.

⁵³⁾ D. R. P. 287 009; Angew. Chem. **28**, II, 521 [1915].

⁵⁴⁾ D. R. P. 284 815; Angew. Chem. **28**, II, 363 [1915].

⁵⁵⁾ D. R. P. 280 499; Angew. Chem. **28**, II, 20 [1915].

¹⁵⁵⁾ Vgl. auch W. Zänker, D. R. P. 280 686 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 81 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 103; Wilfred Jevons, Proc. Roy. Soc. Serie A, **91**, 120 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 471 und Constantin Krauss, Paul Staehelin und Aktien-Gesellschaft für Stickstoffdünger, D. R. P. 282 213 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 146 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 515.

¹⁵⁶⁾ D. R. P. 282 701 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 205 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 715.

¹⁵⁷⁾ Z. anorg. Chem. **93**, 84 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 581 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1281.