

Aus nachfolgender Zusammenstellung ist der Preisunterschied der Materialien deutlich zu entnehmen:

	Jodidverfahren	Halbmikrojodidverfahren
Preise der Materialien in Friedenszeiten	15 ccm HJ (D. 1.9) 1,80 K. 2 g AgNO <sub>3</sub> . . 0,18 „ 45 ccm Alkohol . 0,16 „ 2,14 K.	1,5 ccm HJ (D. 1.9) 0,18 K. 0,5 g AgNO <sub>3</sub> . . 0,02 „ 4,5 ccm Alkohol . 0,02 „ 0,22 K.
Jetzige Preise	15 ccm HJ (D. 1.9) 2,70 K. 2 g AgNO <sub>3</sub> . . 0,60 „ 45 ccm Alkohol . 0,35 „ 3,65 K.	1,5 ccm HJ (D. 1.9) 0,27 K. 0,2 g AgNO <sub>3</sub> . . 0,05 „ 4,5 ccm Alkohol . 0,04 „ 0,37 K.

Diese Kosten beziehen sich überdies nur auf die Chemikalien, ohne dabei die Zeit und die Arbeitskraft zu berücksichtigen.

Eine weitere Ausnutzung der Zeit besteht auch darin, daß man eine Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig nebeneinander — bei Verwendung mehrerer Apparate, die in Form einer Batterie geschaltet sein können, so daß die Kohlensäure einer einzigen Stahlflasche entnommen wird — und ohne Unterbrechung hintereinander — bei Auswechslung von Siedekölbchen und Vorstoß samt Vorlagen an je einem Apparate — ausführen kann. Bei dieser Arbeitsweise eignet sich das Jodidverf. auch für den Massenbetrieb, indem bei gleichzeitiger Verwendung von 3 Jodidapparaten, täglich — bei achtstündiger Arbeitszeit — ungefähr 9 Glycerinbestimmungen vollständig durchgeführt werden können. [A. 74.]

## Verfahren zur kostenlosen direkten Gewinnung chemisch reiner Salpetersäure in Verbindung mit der Valentiner-Methode zur Darstellung roher Salpetersäure.

Von Dr. JOHANNES THEDE, Engis (Belgien).

(Eingeg. 18.8.1917.)

Unter chemisch reiner Salpetersäure wird eine Säure verstanden, deren Trockenrückstand nicht mehr als 0,0015% beträgt, und die frei von Chlor-, Jod-, Untersalpeter- und Schwefelsäure ist. Eine so beschaffene Säure entspricht auch den von der Pharmakopöe gestellten Bedingungen.

Im allgemeinen wurde die Rektifikation der rohen Salpetersäure bisher durch nochmalige Destillation in Glas- oder Bleigefäßen bewirkt. Nach dem D. R. P. 155 006 z. B. fließt die zu reinigende Salpetersäure auf Kieselsteine oder dgl., die in einem von außen geheizten Destillierkessel eingefüllt sind. Die Säure soll verdampfen, bevor sie die Gefäßwandungen berührt, und dann in beliebiger Weise kondensiert werden. Die nicht flüchtigen Verunreinigungen, wie Eisenverbindungen, Kieselsäure, Bisulfat, sollen in dem Kessel zurückbleiben. Die bekannte Methode von Pützner arbeitet mit Bleigefäßen, die sich in einem durch ein Kohlenfeuer beheizten Chlorcalciumbad befinden. Die bei 120 bis 130° überdestillierende Säure wird in Liebigkühlern kondensiert. Durch Einblasen von Luft muß das Destillat von der reichlich auftretenden Untersalpetersäure befreit werden. Trotzdem dieses Verfahren als eine Verbesserung der früher üblichen Reinigungsmethoden angesehen wird, ist es noch recht umständlich und erfordert erhebliche Unkosten. Diese belaufen sich auf rund 10,00 M für 100 kg fertiger Säure 36er, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll. Die Jahresproduktion der chemischen Fabrik Friedrich Curtius in Duisburg a. Rh. an chemisch reiner Salpetersäure von 36° Bé betrug im Jahre 1910 97 049 kg. Für ihre Herstellung waren folgende Ausgaben erforderlich:

1. Konzentrationskosten für die Überführung der Ausgangssäure = 102 871 kg 36er in 48er Säure . . . = 3303,44 M
  2. Säureverlust: 5822 kg 36er Säure 18,5 . . . . . = 1077,07 „
  3. Kohlen: 43 710 kg × 1,2 . . . . . = 524,52 „
  4. Fabrikationslöhne . . . . . = 1548,96 „
  5. Reparaturlöhne . . . . . = 367,47 „
  6. Reparaturmaterialien, wie Asbest, Schrauben, Flanschen, Muttern, Gummiteile, Glaswaren, Tonwaren usw. . . . . = 1226,23 „
  7. Salzsäure, Kalk . . . . . = 202,35 „
- Zus. 8250,04 M

Übertrag: 8250,04 M

8. Destilliertes Wasser, etwa 40 000 kg . . . . . = 96,00 „
9. Aufsicht, Luftpumpen, Verschiedenes . . . . . = 500,00 „
10. Zinsen, und Amortisation des Anlagekapitals von 4000 M . . . . . = 800,00 „

Zus.: 9646,04 M

also für 100 kg chemisch reiner Säure 9,94 M.

Dagegen wird nach dem Verfahren, das von dem Verfasser dieses Aufsatzes unter der wertvollen Beihilfe des verstorbenen Fabrikbesitzers Richard Curtius, und des Fabrikmeisters Jacob Fox, beide in Duisburg a. Rh., ausgearbeitet wurde, die chemisch reine Säure völlig kostenlos gewonnen. Die Methode, die vornehmlich auf Anwendung der fraktionierten Destillation beruht, scheidet aus der nach dem Valentiner-Verfahren erhaltenen Rohsäure einen gewissen Teil direkt als chemisch reine Säure aus. Die Ausbeute kann bis zu 20% der Gesamtsäure betragen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die ersten und letzten Fraktionen der Rohsäure das meiste Chlor enthalten, das sind im allgemeinen die über 44° Bé. und die unter 40° Bé. Der genaue Punkt, wo die überdestillierende Säure chlorfrei ist, und der Augenblick, wo sie wieder anfängt, chlorhaltig zu werden, müssen bei jeder Destillation durch fortlaufende qualitative Analysen festgelegt werden. Die chlorfreie Säure, also im allgemeinen die zwischen 44—40° Bé, wird gesondert aufgefangen; sie erweist sich als chemisch rein. Sollte es vorkommen, daß sich in der genannten Fraktion Spuren von Chlor finden, so hat man nur nötig, diese etwa eine Stunde lang mit filtrierter Luft zu blasen. Die Temperatur der Säure beträgt dabei am besten gegen 50°. An einem besonderen Beispiel soll gezeigt werden, wie dieses Verfahren, und zwar mit bestem Erfolg, in der Praxis zur Ausübung gekommen ist. Es ist hierbei noch eine Reihe von Bedingungen einzuhalten, um in jedem Fall das gewünschte Resultat zu erreichen. Es hat sich gezeigt, daß, je größer die angewandte Destillationsblase ist, um so sicherer chemisch reine Säure erhalten wird. Der Unterteil der Retorte hatte einen Inhalt von 18 cbm und war zur Aufnahme einer Charge von 8000 kg Salpeter geeignet. Zur Verwendung kamen raffinierter Salpeter, der bis 0,6% NaCl enthielt, und 60 er rohe Glycerinsäure mit einem Gehalt bis zu 0,4% As, außer anderen Verunreinigungen. Vor allem ist es wichtig, die Destillation so gleichmäßig wie möglich zu leiten. Aus diesem Grunde erfolgte die Beheizung der Retorte mittels einer Muffelfeuerung, so daß eine direkte Berührung zwischen dem Retortenboden und der Flamme nicht stattfinden konnte. Die Temperatur der überdestillierenden Säure wurde möglichst niedrig gehalten; sie sollte 160°, gemessen beim Austritt aus der Retorte, nicht übersteigen. Als bestes Vakuum wurde das zwischen 300—400 mm Quecksilbersäule ermittelt. Die zur Verwendung gelangenden Kondensationsgefäß und Kühlschläuche bestanden aus gebranntem Steinzeug, die teils von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg, teils von den Schamottewerken in Euskirchen geliefert waren. Ein Unterschied bezüglich ihres Widerstandes gegen Salpetersäure wurde nicht festgestellt. Bevor sie für diese Gewinnung chemisch reiner Salpetersäure benutzt wurden, dienten sie für die Kühlung und Kondensation von roher Salpetersäure, die aus mindestens 80—100 Operationen zu 8000 kg Salpeter resultierte. Was also etwa von diesen Schlangen und Gefäßen löslich war, hatte die Salpetersäure herausgelöst. Man hatte es nun mit Behältern zu tun, die in technischem Sinne als völlig unempfindlich gegen Salpetersäure zu betrachten waren. Ob die Verwendung derartig ausgelaugter Gefäße für das Gelingen des Verfahrens eine Notwendigkeit ist, vermag nicht gesagt zu werden. Jedenfalls wurde festgestellt, daß neue Tonpöfe verhältnismäßig stark von Salpetersäure angegriffen werden.

Wie oben ausgeführt, betragen die Kosten für die Überführung der rohen Salpetersäure in chemisch reine Säure nach dem Verfahren von Pützner rund 10,00 M. Andere bisher übliche Methoden werden nicht billiger arbeiten. Der materielle Nutzen, den die geschilderte Neuerung abwirkt, liegt darum klar auf der Hand und dürfte vor allem diejenigen Firmen zu einem Versuche veranlassen, die eine Salpetersäureanlage nach dem Valentiner'schen System besitzen. Damit soll nicht gesagt sein, daß nicht auch andere Fabriken, die nach Guttman, Ubel usw. die Salpetersäure gewinnen, unter zweckmäßiger Abänderung des Verfahrens Erfolg mit der direkten Herstellung chemisch reiner Salpetersäure haben sollten. Hierzu mößte der vorstehende Aufsatz die Anregung gegeben haben. Ob allerdings der Luftsäure für die Zukunft nicht andere Wege für die Gewinnung chemisch reiner Salpetersäure weisen wird, mag dahingestellt bleiben.

[A. 81.]