

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 49–56

Aufsatzteil

2. März 1920

Über Deutschlands Versorgung mit Schwefel.

Von Dr. O. F. KASELITZ, Bernburg.

(Vortrag, gehalten in der Sitzung des B.-V. Sachsen und Anhalt, am 6./12. 1919.)

(Eingeg. 18./12. 1919.)

Die Schwefelversorgung Deutschlands im weiteren Sinne war vor dem Kriege fast ausschließlich von dem Bezuge ausländischer Rohstoffe abhängig. In Betracht kommen 3 Arten des Verbrauches an Schwefel: für Schwefelsäure, für schweflige Säure und als elementarer Schwefel. Die Schwefelsäure wurde fast ausschließlich unter Verwendung von ausländischen Schwefelkiesen hergestellt. Ein geringerer Teil der Schwefelsäure wurde aus den Röstgasen von Zink- und Bleierzen gewonnen. Die Gewinnung von schwefliger Säure wurde, soweit es sich um flüssige schweflige Säure handelte, im Anschluß an die Abröstung von Zinkerzen betrieben. Im übrigen wurde die schweflige Säure direkt an der Verbrauchsstelle durch Verbrennen von Schwefel und wohl auch Abrösten von Gasreinigungsmasse erzeugt; die Hauptverbraucher waren die Cellulose- und Zuckerfabriken. Der elementare Schwefel wurde fast ausschließlich aus dem Auslande bezogen. Als inländische Erzeugungstätten kamen nur die Chemische Fabrik Rhenania und die Chemische Fabrik Hönningen in Betracht, die beide Schwefel als Nebenerzeugnis gewinnen; die erstere aus den Rückständen der Leblanc-Sodafabrikation, die zweite bei der Herstellung von Bariumcarbonat. Die Schwefelversorgung vom Auslande hatte ihre Ursache darin, daß die in Deutschland evtl. vorhandenen Rohstoffe zu arm an Schwefel waren und daß zum anderen, besonders bei den Schwefelkiesen, gleichzeitig ein billiges Material für Eisen- und Kupfergewinnung eingeführt wurde. Der erste Schritt, in bezug auf Schwefelsäure das ausländische Rohmaterial auszuschalten, war das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, Ammoncarbonat mit Gips umzusetzen zwecks Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak.

Mit Ausbruch des Krieges waren alle Rohstoffe abgeschnitten. Sofort wurde die Frage der Schwefelsäureversorgung sehr brennend, da sich ja auf die Herstellung der Schwefelsäure die ganze Sprengstoffindustrie aufbaute. Es galt daher zunächst, schnellstens die gesamte Schwefelsäurefabrikation auf inländische Rohstoffe umzustellen. Es waren in Deutschland umfangreiche Lager an Schwefelkiesen besonders bei Meggen vorhanden, die vor dem Kriege wegen ihres Gehaltes an Zink und des geringen Schwefelgehaltes nur in ganz bescheidenem Maße abgebaut wurden. Diese Schwefelkieslager wurden nunmehr schnellstens aufgeschlossen und die Gewinnung derart gesteigert, daß die Schwefelsäureversorgung einigermaßen gesichert war. Auch die Gasreinigungsmasse wurde hierfür stärker herangezogen, besonders gingen die Cellulosefabriken dazu über, in weitestem Umfange statt Schwefel dieses Material oder auch Kies zu verwenden. Daneben wurden jedoch auch noch andere Rohstoffe, die vor dem Kriege wohl kaum jemals in Betracht gezogen worden wären, in Bearbeitung genommen, nämlich Kieserit und Gips. Es ist ja bekannt, daß diese Sulfate in der Hitze SO_2 abspalten; die Temperaturen liegen dann allerdings außerordentlich hoch. Leichter und bei bedeutend niedrigeren Temperaturen kann man SO_2 gewinnen, wenn man unter Zumischung von Kohle erhitzt. Die Gewinnung von SO_2 aus Kieserit nahm die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Angriff, indem Kieserit mit Kohle gemischt im Drehofen erhitzt wurde. Die schweflige Säure sollte dann in der Bleikammer in Schwefelsäure übergeführt werden. Es stellten sich hier jedoch bald technische Schwierigkeiten heraus, besonders wirkte wohl der Flugstaub von Magnesiumoxyd sehr störend, so daß diese Fabrikation bald wieder aufgegeben wurde. Die Gewinnung von schwefliger Säure aus Gips wurde von verschiedenen Seiten in Angriff genommen; alle Verfahren beruhen darauf, durch eine teilweise Reduktion die Abspaltung der schwefligen Säure zu erleichtern. Der Metallhütte in Duisburg gelang es, ein Gemisch von Gips und

Koks im Drehrostgenerator, der allerdings einige Veränderungen erfahren hatte, abzurösten und genügend konzentrierte Röstgase zu erhalten, die sich in der Bleikammer verarbeiten ließen. Die Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim, bewirkte das Abrösten im Schachtofen mit Generatorgas. Die Farbentabiriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, bauten ihr Verfahren auf dem Bestreben auf, gleichzeitig ein brauchbares Nebenerzeugnis, nämlich Zement zu gewinnen. Es wurden daher zum Gips Zuschläge von Ton und Sand gemacht und die gesamte Masse im Drehofen bis zur Sinterung gebrannt. Es soll auf diese Weise gelungen sein, einen einigermaßen brauchbaren Zement zu gewinnen. Die schwefligsäurehaltigen Abgase wurden in einer Kontaktanlage in Trioxyd übergeführt.

Die Versorgung mit elementarem Schwefel war anfänglich nicht so dringend. Der jährliche Verbrauch Deutschlands vor dem Kriege betrug 45000 t. Bei Ausbruch des Krieges waren größere Lager vorhanden, außerdem gelang es 1915, noch einen größeren Posten italienischen Schwefel über die Schweiz hereinzubekommen; daneben stand die Erzeugung der Chemischen Fabrik Rhenania und der Chemischen Fabrik Hönningen zur Verfügung. Im Laufe des Jahres 1915, als es klar wurde, daß der Krieg sich noch längere Zeit hinziehen würde, mußte auch die Versorgung mit elementarem Schwefel ernstlich ins Auge gefaßt werden. Notwendig war der Schwefel für Leuchtfeuer, Schwarzpulver, Cellulose, Kautschuk, Schwefelkohlenstoff und vor allen Dingen im Weinbau. Der Bedarf der einzelnen Industrien wurde zwar stark rationiert, dennoch erschien es notwendig, neue Quellen auch für die rationierten Mengen zu erschließen. Die Erzeugung von Rhenania und Hönningen war als Nebenbetrieb abhängig von der Hauptfabrikation, nämlich Soda und Bariumcarbonat. Von diesen Stellen waren kaum mehr als 600 t monatlich zu erwarten. Es sollten aber noch weitere 2000 t monatlich beschafft werden. Rohstoffe mit elementarem Schwefel, ähnlich wie in Sizilien, waren in Deutschland kaum vorhanden. In den 60 er Jahren war allerdings in Oberschlesien in den Kreisen Rybnick und Ratibor ein Vorkommen von Schwefelerde festgestellt worden. Seinerzeit ist auch ein kleiner Versuchsbetrieb eröffnet worden; die Sache ist jedoch wieder vollkommen in Vergessenheit geraten. Es handelt sich um ein ähnliches Vorkommen wie in Polen und Galizien, in der Umgebung von Krakau, welches in früheren Zeiten ausgebeutet wurde, und wo Österreich im Kriege, wenn auch in sehr geringem Umfange und mit sehr hohen Kosten, Schwefel gewonnen hat. Allerdings waren die Anlagen sehr primitiv, wie ich mich im Sommer 1918 überzeugen konnte, da damals die Frage der Gewinnung von Schwefel aus der in Oberschlesien vorkommenden Erde in Erwägung gezogen wurde. Das Projekt wurde jedoch nie ernstlich in Angriff genommen, da sich dem Wiederaufschluß der Lagerstätten bedeutende Hindernisse entgegenstellten. Trotzdem sollte die Sache nicht ganz außer acht gelassen werden, da meines Erachtens bei Anwendung aller modernen technischen Hilfsmittel der Schwefel mit Nutzen gewonnen werden kann, wenn auch die Erze zum größeren Teil im Durchschnitt kaum 10% Schwefel enthalten.

In die Tat umgesetzt wurde die Gewinnung von Schwefel aus Gips. Die Gewinnung von Schwefel hieraus beruht auf der Reduktion von Gips zu Schwefelcalcium, der Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem Schwefelcalcium und der Verbrennung des Schwefelwasserstoffes zu elementarem Schwefel. Die Anregung bei den Behörden, nach diesem Verfahren zu arbeiten, ging von Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohleforschung in Mülheim, aus. Genau bekannt und technisch durchgeführt war die Verbrennung des Schwefelwasserstoffes zu elementarem Schwefel. Hier lagen die Einrichtungen von Rhenania und Hönningen als Muster vor. Bei der Reduktion des Gipses zu Schwefelcalcium waren allzu große Schwierigkeiten auch nicht zu erwarten, da anzunehmen war, daß sie sich in der gleichen Weise, wie die Reduktion von Schwerspat durchführen lassen würde. Betreffs der Abspaltung des Schwefelwasserstoffes aus dem Schwefelcalcium einigte man sich auf das Verfahren von Schaffner

und Helbig, nämlich die Zerlegung von Schwefelcalcium mit Chlormagnesiumlauge. Erwogen wurde auch die Zerlegung durch Kohlen-säure, jedoch sprachen damals verschiedene Gründe gegen die Anwendung dieses Verfahrens. Für die Verwendung von Chlormagnesium sprach der Umstand, daß Chlormagnesiumlauge bei den Kaliwerken in beinahe unbegrenzten Mengen zur Verfügung stand, und daß hierbei die Möglichkeit bestand, Nebenerzeugnisse zu gewinnen. Das Verfahren der Zerlegung des Schwefelcalciums durch Chlormagnesiumlauge war aus der Literatur bekannt, und es war versuchsweise in den 80er Jahren von Schaffner und Helbig angewendet worden, um die Leblancsodarückstände aufzuarbeiten. Das Verfahren scheiterte damals daran, daß man versuchen mußte, das angewandte Chlormagnesium wieder zu regenerieren. Wegen der immerhin beträchtlichen Mengen an Chlormagnesium, die gebraucht wurden, und der Unmöglichkeit, die Chlormagnesiumlauge auf längere Strecken zu transportieren, mußten die Schwefelfabriken möglichst nahe an die Kaliwerke gelegt werden. Die Durchführung des Verfahrens übernahmen im Frühjahr 1916 zwei Gesellschaften, die Sulfur G. m. b. H. und die Deutsche Claus-Schwefel-Gesellschaft m. b. H. Die Anlagen der ersteren Gesellschaft wurden auf dem Gelände der stillliegenden Zementfabrik Drachenberg bei Walbeck errichtet. Als Lieferwerk für Lauge kamen die Kaliwerke Walbeck und Braunschweig-Lüneburg in Betracht. Die Deutsche Claus-Schwefel-Gesellschaft errichtete ihre Anlage in Bernburg in Nachbarschaft der Aktiengesellschaft Deutsche Kaliwerke. Die Anlage in Walbeck war projektiert für eine tägliche Erzeugung von 30 t. Die ganze Anlage gestaltete sich ziemlich einfach, da sie direkt auf der Erzeugungsstätte für Schwefelcalcium errichtet wurde, und da alle Nebenanlagen bereits vorhanden waren. Die Anlage in Bernburg war projektiert für eine Erzeugung von 50 t täglich; die Betriebsstätten wurden in jeder Weise umfangreicher, da hier alles, vom Bahnanschluß angefangen, neu aufgebaut werden mußte. Für den ziemlich großen Bedarf an Gips, und zwar in Form von Anhydrit, wurden die größeren Südhärzer Gipsbrüche in Anspruch genommen. Auf die Errichtung neuer Anlagen zur Herstellung des Schwefelcalciums wurde verzichtet, da aus Sparsamkeitsgründen hierfür stillliegende Zementwerke herangezogen werden sollten. Für Bernburg fand sich in Mitteldeutschland kein entsprechendes Zementwerk, und die Gewinnung des Schwefelcalciums mußte daher nach Westfalen verlegt werden. Dadurch ergaben sich für Anhydrit und Schwefelcalcium ziemlich lange Transportwege, während die Kohle allerdings dicht dabei lag. Die Herstellung von Schwefelcalcium wurde in einem Versuchsofen probiert und dabei festgestellt, daß große Schwierigkeiten bei der Reduktion nicht zu erwarten waren. Die Zerlegung des Schwefelcalciums mit Chlormagnesiumlauge war an sich vollkommen unbekannt; zwei kleine Versuche in Hönningen und Stolberg mit ganz kleiner Apparatur hatten wohl ergeben, daß die Zersetzung nahezu quantitativ verläuft; für die Übertragung in den Großbetrieb waren dadurch allerdings nur geringe Anhaltspunkte gegeben. An sich erschien das Verfahren technisch nicht schwierig. Schwierigkeiten bot vielmehr, wie meistens in solchen Fällen, die Übertragung ins Große. Die ganzen Berechnungen haben sich in der Praxis als ungenau erwiesen, da zu günstige Voraussetzungen gemacht worden waren. Auch in der Leistungsfähigkeit der Drehöfen hat man sich getäuscht, sodaß die Erzeugung von 50 t Schwefel täglich nie erreicht wurde. Nach allmählicher Stabilisierung des Betriebes ist es aber gelungen, in der Anlage bei Bernburg bis zu 30 t am Tage zu erzeugen. Eine weitere Steigerung wäre noch möglich gewesen, wenn nicht die Versorgung mit Rohstoffen immer schlechter geworden wäre. Mit dem Bau wurde im Frühjahr 1916 begonnen, und die Fabrikation konnte in den ersten Monaten des Jahres 1917 aufgenommen werden. Anfänglich machte der Betrieb sehr viel Schwierigkeiten. Die Apparaturen und Rohrleitungen waren alle auf eine hohe Erzeugung dimensioniert, ich nenne als Beispiel nur, daß für 50 t Schwefel täglich 1500 cbm Schwefelwasserstoff stündlich erzeugt werden müssen. Irgendwelches Personal, das Erfahrungen in der Schwefelfabrikation hatte, war nicht vorhanden, und es mußte daher bei Eröffnung des Betriebes, da Schwefelwasserstoff nicht nur stark explosiv, sondern auch eines der schwersten Gifte ist, außerordentlich sorgfältig vorgegangen werden, um erst sämtliche technische Verhältnisse prüfen und das Personal anlernen zu können. Aber gerade der Betrieb in zunächst kleinerem Umfange brachte viele Schwierigkeiten und Störungen, da, wie schon oben erwähnt, alles für einen großen Betrieb dimensioniert war. Es gelang jedoch, verhältnismäßig schnell über die Hauptschwierigkeiten hinwegzukommen und das Personal einzuarbeiten, sodaß vom Monat Mai 1917 ab eine einigermaßen regel-

mäßige Fabrikation in Gang kam. Auch späterhin ergaben sich noch zahlreiche Schwierigkeiten, die aber schließlich alle glücklich beseitigt wurden, sodaß die Fabrikation seit Ende 1917 glatt verläuft.

Der Gang der Fabrikation gestaltet sich nunmehr folgendermaßen:

Anhydrit wird vorgebrochen, getrocknet und dann mit getrockneter Steinkohle vermischt gemahlen. Das Anhydrit-Kohlegemisch wird kontinuierlich in einen Drehofen eingeführt, der mittels einer Steinkohlenstaubeuerung auf die notwendige Reduktionstemperatur, ca. 1100°, gebracht wird; das Material verläßt den Drehofen, wird in Kühltrömmeln abgekühlt und enthält ca. 70% Schwefelcalcium. Neben der Reduktion tritt eine Abspaltung von Schwefelsäure unter Bildung von Ätzkalk ein. Das Schwefelcalcium wird in einem Walzwerk gemahlen und kommt dann in Kalkwagen zum Versande. Das in Bernburg ankommende Schwefelcalcium wird mittels Elevatoren oder auch pneumatisch einem Vorratssilo zugeführt. Die Zerlegung des Schwefelcalciums geschieht in großen, ca. 40 cbm fassenden liegenden Rührwerken, von denen 6 Stück vorhanden sind. Die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs geschieht beim Erwärmen, was durch Einleiten von Dampf bewirkt wird. Die Hauptentwicklung findet bei ca. 70° statt, jedoch muß die ganze Masse dann noch längere Zeit im Kochen erhalten werden, um den Schwefelwasserstoff bis auf geringe Spuren aus der Flüssigkeit auszutreiben. Der Schwefelwasserstoff wird abgekühlt, um mitgehenden Brüden niederschlagen, und dann in einen Gasometer geleitet. Es ist klar, daß hierbei auf absolutes Dichthalten aller Apparate und Rohrleitungen geachtet werden muß, da Schwefelwasserstoff außerordentlich giftig ist und auch nicht gerade angenehm auf die Geruchsnerven wirkt. Aus dem Gasometer geht der Schwefelwasserstoff nach einer Mischanlage, wo die zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs notwendige Luftmenge zugeblasen wird. Das Mischgas wird von oben nach unten durch 4 große Kontaktöfen (Clausöfen) geführt, wo eine flammenlose Verbrennung des Wasserstoffs stattfindet, so daß der Schwefel sich abscheidet. Die Kontaktmasse besteht aus Bauxit. Der abgeschiedene Schwefel läuft in flüssigem Zustande in eine Vorlage. Die Vorlage wird von Zeit zu Zeit in Kühlpfannen abgelassen, wo der Schwefel erstarrt und dann wieder ausgebrochen wird. Der so gewonnene Schwefel ist von höchster Reinheit, im Durchschnitt 99,95%. Die Abgase aus den Kontaktöfen, im wesentlichen der Stickstoff der Verbrennungsluft und Wasserdampf, werden in Staubkammern geleitet, wo sie sich abkühlen und noch Schwefel abscheiden; von dort gehen sie durch einen Fuchs zum Schornstein. Die Abgase enthalten immer noch gewisse Mengen von Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure. Da die Reaktion $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ umkehrbar ist, so kann die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs in den Kontaktöfen nicht quantitativ vor sich gehen.

Die in den Rührwerken zurückbleibenden flüssigen Rückstände bestehen aus Chlormalciumlauge, in der die Verunreinigungen des Schwefelcalciums und das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd suspendiert sind. Die Abtrennung der Chlormalciumlauge von den festen Rückständen geschah ursprünglich durch Filterpressen. Die Chlormalciumlauge wurde, da sie ziemlich verdünnt ist, in die Saale abgelassen, während die festen Rückstände auf die Halde gestürzt wurden. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß bei der Zersetzung derartige Mengen an Rückständen entstehen, weil das Magnesiumhydroxyd ziemlich voluminös fällt und die Chlormalciumlauge noch in beträchtlichem Umfange festhält, daß eine Filtrierung durch Filterpressen auf die Dauer nicht durchführbar war. Wir sind daher bald dazu übergegangen, die gesamten Rückstandsmengen in große Erdbecken einzupumpen, wo sich die festen Rückstände niederschlagen, und die geklärten Laugen ablaufen können. Die Entleerung der Zersetzungsgefäße geschah ursprünglich durch Pumpen, hierbei trat jedoch derartige Materialverschleiß auf, daß wir bald zum Entleeren mittels Druckluft übergehen mußten.

Nach diesem Verfahren wurden bis Ende 1919 in den Anlagen Bernburg und Walbeck (die letztere ist seinerzeit bald in den Besitz der Chemikalien-Aktiengesellschaft übergegangen, und wird heute von der Claus-Gesellschaft mit verwaltet), 22 300 t Schwefel erzeugt. Durch diese Mengen zuzüglich den Gewinnungen von Hönningen und Rhenania konnte der notwendigste Schwefelbedarf in der Kriegszeit gedeckt werden. Die Anlagen sind auch heute noch in Betrieb, da ausländischer Schwefel kaum zu erhalten und teurer als der selbst erzeugte ist. Der Vorteil gegenüber ausländischem Schwefel liegt heute zum Teil in den ungünstigen Valuta-

verhältnissen, sonst würde der nach diesem Verfahren erzeugte Schwefel zurzeit nicht konkurrenzfähig gegenüber ausländischem Schwefel sein. Die Möglichkeit, zu konkurrenzfähigen Preisen zu erzeugen, ist jedoch unter normalen Verhältnissen nicht unbedingt von der Hand zu weisen. Die verhältnismäßig hohen Kosten werden heute dadurch verursacht, daß man nur ein Erzeugnis gewinnt und dabei noch beträchtliche Aufwendungen für Frachten auf Anhydrit und Schwefelcalcium hat. Weiterhin sind die Ausbeuten zum Teil noch schlecht, und der Kohlenverbrauch ist noch ungünstig; aber das Verfahren ist nach dieser Richtung hin stark verbesserungsfähig. Wenn man bei der Schwefelcalciumherzeugung die Anlagen speziell auf Schwefelcalcium konstruiert, so sind sicher die Ausbeuten, die heute kaum 60% übersteigen, wesentlich zu verbessern. Da man heute ca. 4,5 t Schwefelcalcium für 1 t Schwefel braucht, und die Schwefelcalciumherstellungskosten den Hauptteil der Schwefelunkosten ausmachen, so ist klar ersichtlich, daß jede Ausbeuteverbesserung bei der Schwefelcalciumherstellung von kolossalem Vorteil auf die Schwefelkosten sein muß. Versuche nach dieser Richtung hin sind verschiedentlich schon gemacht worden, besonders die Abröstung des Gipses und die Bildung von Ätzkalk zu vermeiden. In den im Betrieb befindlichen Pachtwerken lassen sich entsprechende Änderungen sehr schwer durchführen, auch erscheint es fraglich, ob die Reduktion mit Kohle und vor allen Dingen die Beheizung mit Kohlenstaubfeuerung der richtige Weg ist. Versuche, hier Gasfeuerung anzuwenden, oder überhaupt die ganze Reduktion mit Gas durchzuführen, evtl. unter Verwendung von Schachtofen, sind schon lange in Angriff genommen, wurden jedoch durch die außerordentlich ungünstigen wirtschaftlichen Verhältnisse infolge der Revolution stark verzögert, so daß heute einwandfreie Resultate noch nicht vorliegen. Auch steht bei dieser Arbeitsweise beträchtliche Kohlenersparnis zu erwarten.

Bei Prüfung aller Verhältnisse erscheint es nicht ausgeschlossen, die Ausbeute bei der Reduktion auf 90% hochzudrücken. Die Zersetzung des Schwefelcalciums bringt kaum nennenswerte Verluste. Ein großer Verlust steckt noch in den Abgasen; auch hier sind umfangreiche Versuche zur Verwertung der Abgase vorgenommen worden, und es scheint möglich, nach einem ganz neuen Verfahren den gesamten Schwefel der Abgase in Schwefelsäure überzuführen. Die Schwierigkeit liegt hier auf der apparativen Seite, da es sich um die Verarbeitung von sehr beträchtlichen Mengen dünner Gase handelt, bei der Erzeugung von 20 t Schwefel täglich z. B. um mindestens 7000 cbm Abgase stündlich. Ein weiterer Weg der Verbilligung des Schwefels liegt in der Verwertung der magnesiahaltigen Rückstände; es sind auch hier verschiedene Verfahren im Gange, die gute Aussicht auf Erfolg haben.

Alle diese Momente zusammengefaßt, ergeben die Möglichkeit, den Schwefel zu einem Preise zu erzeugen, der kaum höher als die Kosten des ausländischen Schwefels liegt.

Zur Erreichung dieses Zieles gehören natürlich noch beträchtliche Mittel und eine gewisse Zeit.

Auf einem anderen Wege hat die Badische Anilin- und Sodafabrik versucht, Schwefel aus Gips zu gewinnen. Der Grundgedanke war meines Wissens der, die aus Gips entwickelte schweflige Säure mit Kohlenoxyd zu Schwefel zu reduzieren. Die beiden Reaktionen sollten in einem Arbeitsgange im Schachtofen zur Durchführung gelangen. Die mit außerordentlich hohen Kosten bei Neckarzimmern errichtete Anlage für eine Erzeugung von 5000 t monatlich hat Schwefel in nennenswerten Mengen nicht geliefert.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß die Aufrollung der Frage der Gewinnung von Schwefel und seinen Verbindungen aus inländischen Rohmaterialien eine große Anzahl von Verfahren zeitigt hat, die allerdings wohl zum großen Teil nur laboratoriumsmäßig ausgeführt worden sind. Ich nenne hier nur einige aus der Literatur, und zwar: das Verfahren der Rhenania zur Gewinnung von Schwefel aus Magnesiumsulfat durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff, das Verfahren von Kiermayer zur Gewinnung von schwefliger Säure aus Magnesiumsulfat durch Eintragung von Koks-pulver in geschmolzenes, kieseritisches Hartsalz, die Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Koks- und Gaseisenerzeugnissen durch Waschen mit Kalkmilch, das die Firma Poetter in Rauxel in einer Versuchsanlage versucht hat, und ein ähnliches Verfahren, das die Zeche Lothringen ausprobiert hat. Bekannt sind ja die Verfahren von Walter Feld und Burkheiser zur gleichzeitigen Gewinnung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Koks- und Gaseisenerzeugnissen. Den Schwefelwasserstoff in Generatorgas soll die Badische Anilin- und Soda-

fabrik in ihrer Anlage bei Merseburg mit Hilfe einer Kontaktschubstanz als elementaren Schwefel gewinnen. Auch Hochofenschlacke, aus der durch Verblasen mit Luft ein dünnes, schwefelhaltiges Gas erhalten wird, ist wegen der großen zur Verfügung stehenden Mengen hier zu nennen. [A. 204.]

Die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. HERTA ROSE.

(Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.)

(Schluß von S. 48.)

B. Versuche mit oxydischen Kontaktsubstanzen.

Aus der Literaturübersicht ergab sich bereits, daß auch eine Reihe anderer Kontaktsubstanzen die Oxydation des Ammoniaks beschleunigen. Davon sind namentlich Eisenoxyde und Mischungen mit solchen technisch wichtig geworden.

1. Eisenoxyd.

Daß Eisenoxyd die Ammoniakoxydation katalytisch beschleunigt, hatte schon Schönbein und ebenso Liebig beobachtet; die Aufmerksamkeit auf diese Substanz ist später namentlich durch die Patente von Bayer & Co. und die der Bad. Anilin- und Sodafabrik gelenkt worden. Auch Meneghini und Reinders und Cats haben Eisenoxyd in den Kreis ihrer Versuche gezogen. Das Optimum der Umsetzung mit Eisenoxyden liegt allerdings etwa 200° höher wie bei Verwendung von Platin, es lassen sich aber unter Umständen ebenso gute Ausbeuten erzielen wie mit letzterem. Der Ammoniakgehalt der Mischung, die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur üben auf die Reaktion auch hier einen Einfluß aus, ähnlich wie bei Platin.

Reinders und Cats haben zunächst eine Anzahl Versuche mit aufgerolltem oxydierten Eisendrahtnetz (9,5 und 10,2 cm Länge) im Glas- und Porzellanrohr mit armen (2,5–3% NH₃) Gasgemischen gemacht, um sich über die Strömungsgeschwindigkeiten, d. h. die beste Berührungszeit zu informieren. Sucht man aus den verschiedenen Versuchen solche mit ähnlichen Gasgeschwindigkeiten heraus, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

Temperatur	Gasgemisch l/Std.	Ausbeute an NO %	Temperatur	Gasgemisch l/Std.	Ausbeute an NO %
510°	14,5	33,6	510°	35	23
600°	14,8	65	600°	27	69
700°	12,8	63,6	700°	31	73,8

Die Ausbeuten steigen bei annähernd gleichen Gasgeschwindigkeiten bis zu 700° an, sie sind aber bei größeren Gasgeschwindigkeiten wesentlich besser wie bei kleineren. Dieselben Autoren haben bei 700° die Strömungsgeschwindigkeit noch besonders weitgehend variiert; diese Versuche ergeben (umgerechnet und aus einer anderen Reihe ergänzt) folgendes Bild (vgl. auch Tafel 6):

Temperatur	Gasgeschwindigkeit l/Std.	Ausbeute an NO %	Zerfall in Stickstoff %
700°	2	16,7	73,3
700°	2,5	25,4	72,9
700°	7,5	43,8	43,1
700°	24	66,0	30,9
700°	31	68,9	23,1
700°	31	73,8	22,9
700°	44,5	74,9	21,3
700°	68	78,0	18,3
700°	77	70,3	22,7
700°	106	50,7	33,9

Nach diesen Zahlen liegt das Maximum der Ausbeute beim Eisenoxydkontakt bei 650 bis 700°, was mit unseren Versuchen