

## Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie 1926.

Von Dr. HERMANN VON KÉLER, Köln.

(Eingeg. am 3. Februar 1927.)

### I. Schwefel.

Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.<sup>1)</sup>, gewinnt Schwefel aus schwefelhaltigen Massen, insbesondere aus schwefelhaltiger, aktiver Kohle, durch Einwirkung von Wasserdampf. Der Dampf wird überhitzt und mit großer Geschwindigkeit, z. B. von mindestens 1 m in der Sekunde, durch die Massen geblasen. Zur Abscheidung des mitgenommenen Schwefels wird der Dampf mit Wasser gewaschen.

Aus Schwefellösungen scheidet Eberhard Legeler, Premnitz<sup>2)</sup>, Schwefel ab, indem er die heiße Lösung in einem allseitig beheizten Gefäß auf darin angebrachte Platten tropfen läßt. Die Platten müssen auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels, in jedem Fall aber mindestens auf die Schmelztemperatur des Schwefels geheizt sein.

C. Still, Recklinghausen (übertragen von der Gesellschaft für Kohlentechnik<sup>3)</sup>), behandelt Materialien, die freien Schwefel enthalten, mit einer Alkalisulfidlösung. Die resultierende Thiosulfatlauge wird von dem Unlöslichen getrennt und aus ihr in üblicher Weise der Schwefel abgeschieden.

Um Schwefel aus Schwefelmetallen zu gewinnen, verbrennt Eugène Albert Prudhomme, Frankreich<sup>4)</sup>, nur einen Teil des Sulfids im Luftstrom. Einen anderen Teil behandelt man mit reduzierenden Gasen und erhält Schwefelwasserstoff. Schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff läßt man nun zur Schwefelabscheidung in einer Metallsalzlösung aufeinander einwirken.

Für die Gewinnung von kolloidalem Schwefel sind Neuerungen bekannt geworden:

Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt<sup>5)</sup>, gewinnt ihn durch Verstärkung von Polysulfidlösungen durch Dampf oder Gase, mit oder ohne Zusatz von Elektrolyten, und Chauncy C. Loomis und Horace E. Stump, Brooklyn, N. J.<sup>6)</sup>, fällen kolloidalen Schwefel aus einer mit Schwefel gesättigten Alkalisulfidlösung in Gegenwart eines Schutzkolloides.

Zur kontinuierlichen Destillation von Schwefel benutzen die Raffineries Internationales de Soufre, Frankreich<sup>7)</sup>, einen Destillationsapparat, in dem das Niveau des abzudestillierenden Schwefels ohne Ventile, Schwimmer usw. aufrechterhalten wird. Der Schwefel wird außerhalb des Destillationsgefäßes zunächst geschmolzen. Das ständig voll gehaltene Schmelzgefäß ist damit verbunden und weist das in dem Destillationsgefäß gewünschte Niveau auf.

Zur Reinigung von Schwefel schmilzt die B. A. S. F. — Ludwig Friederici — den Schwefel durch Wasser unter Druck, und zwar in Gegenwart ver-

dünnter Lösungen von Alkalien oder alkalisch reagierenden Alkaliverbindungen<sup>8)</sup>.

Die Union Sulphur Company, New Jersey<sup>9)</sup>, reinigt den Schwefel, indem sie ihn unter stark vermindertem Druck erhitzt und die gebildeten Dämpfe verdichtet.

### II. Schweflige Säure.

Einen Ofen zur Verbrennung von Schwefel mit kontinuierlicher Zufuhr desselben haben die Raffineries Internationales de Soufre, Frankreich<sup>10)</sup>, patentiert. Der Ofen besteht aus zwei Teilen. In dem oberen ist eine Platte, die von den heißen Gasen und Dämpfen umspült wird, angebracht. Auf diese Platte fällt der zu verbrennende Schwefel, kommt dort zum Schmelzen und wird in dem flüssigen Zustande von dem nachfallenden festen Schwefel verdrängt. Er fließt in den unteren Teil des Ofens, wo er zu schwefliger Säure verbrannt wird.

Die General-Chemical Co., New York (übertragen von Hans O. C. Isenberg, Garden City, N. J.)<sup>11)</sup>, schmilzt zur Gewinnung reiner schwefeliger Säure aus Rohschwefel diesen zunächst außerhalb des Verbrennungsofens, führt ihn geschmolzen in den Ofen, läßt dort die Verunreinigungen absetzen und verbrennt durch Überleiten von erhitzter Luft die oberste Schicht. Ähnlich arbeitet die Chemical Construction Co., New York<sup>12)</sup>, die den Schwefel schmilzt und durch ein zentrales Rohr, das in eine Verteilungsglocke ausmündet, heiße Luft über die Oberfläche des Schwefelbades bläst.

Die Texas Gulf Sulfur Co. Inc., Bay-City<sup>13)</sup>, mischt den zu verbrennenden Schwefelstücken ein poröses, unverbrennliches Material, wie Kieselgur, Magnesia, Asbest, zu, die Metallbank und Metallurgische Ges. A.-G., Frankfurt a. M., Dr. Wittenberg, Schönberg i. T.<sup>14)</sup>, verbrennt den Schwefel in einem mit Düsenbrennern ausgestatteten Ofen. Aus Schwefelwasserstoff kann man nach einem Patent von Friedrich Siemens Aktiengesellschaft G. m. b. H., Hans Bähr<sup>15)</sup> schweflige Säure gewinnen, wenn man diese über Katalysatoren bestimmter Art, bei 300 bis 320° C, leitet. Diese Katalysatoren müssen wenigstens ein Metall, das sich mit Schwefel verbindet, wie Kupfer, Nickel, Eisen, und ein Sauerstoff übertragendes Metall, wie Vanadin, Chrom, Molybdän, enthalten.

Zur Gewinnung von schwefliger Säure aus Sulfaten wäre zu erwähnen:

Ein Verfahren von Heetfeld u. Co., Karl Eugen Spanier, Wera<sup>16)</sup>. Diese glühen in einer

<sup>1)</sup> D. R. P. 432 671, Kl. 12 i, vom 23. 12. 1924.

<sup>2)</sup> D. R. P. 428 859, Kl. 12 i, vom 7. 7. 1925.

<sup>3)</sup> Engl. Pat. 256 638 vom 6. 8. 1926.

<sup>4)</sup> Franz. Pat. 607 260 vom 29. 6. 1926.

<sup>5)</sup> D. R. P. 431 505, Kl. 12 i, vom 6. 9. 1925.

<sup>6)</sup> Amer. Pat. 1 549 886 vom 26. 4. 1923.

<sup>7)</sup> Franz. Pat. 598 407 vom 5. 9. 1924.

<sup>8)</sup> D. R. P. 421 785, Kl. 12 i, vom 22. 7. 1924.

<sup>9)</sup> Amer. Pat. 1 552 217 vom 22. 8. 1922.

<sup>10)</sup> Engl. Pat. 607 632 vom 17. 3. 1925.

<sup>11)</sup> Amer. Pat. 159 516 vom 22. 12. 1924.

<sup>12)</sup> Amer. Pat. 1 590 622 vom 1. 4. 1924.

<sup>13)</sup> D. R. P. 400 421, Kl. 12 i, vom 16. 8. 1923.

<sup>14)</sup> D. R. P. 402 265, Kl. 12 i, vom 1. 12. 1923.

<sup>15)</sup> Franz. Pat. 609 931 vom 25. 1. 1926.

<sup>16)</sup> D. R. P. 398 308, Kl. 12 i, vom 5. 4. 1922.

vertikalen, von außen geheizten Retorte ein Gemisch von Kohle und Kieserit. Es bildet sich Schwefel, der verdampft. Der Dampf wird in dem Abzugskanal der Retorte, in dem er sich noch nicht absetzt, sondern noch in der Schwebe befindet, durch zugeführte Luft zu schwefliger Säure verbrannt, und

Dr.-Ing. Bruno Wäser, Berlin<sup>17)</sup>, brikettiert Gips mit einer Lösung von Calciumsulphhydrat und glüht. Aus Gasgemischen, die schweflige Säure enthalten, gewinnt reine schweflige Säure die Chemische Fabrik Billwärders, vorm. Hell u. Stamer A.-G., Hamburg<sup>18)</sup>. Die Gase werden durch hochsiedende Öle, die Aldehyd- und Ketoneigenschaften haben, geleitet und nach erfolgter Absorption des schwefligsauren Gases erhitzt, wobei reine schweflige Säure abgespalten wird.

Dr. Max Schröder, Berlin<sup>19)</sup>, gewinnt reine schweflige Säure aus Abgasen, auch aus Kiesofengasen, durch Absorption in Wasser und Austreibung der zurückgehaltenen schwefligen Säure. Er leitet dabei aber nicht, wie bisher üblich, die schwefligsäurehaltigen Gase bei gewöhnlichem Druck durch Wasser berieselte, ausgesetzte Türme, sondern er sorgt dafür, daß während der ganzen Berührungszeit von Gas und Wasser ein Überdruck in der Apparatur herrscht. Man erreicht dies durch Drosselung der nicht absorbierten Gase und erhält nun viel konzentriertere  $\text{SO}_2$ -Lösungen als beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck. Aus den Lösungen wird in gewohnter Art, durch Einblasen von Wasserdampf, Abscheidung des Wassers aus dem Schwefligsäure-Dampf-Gemisch, reine schweflige Säure gewonnen.

### III. Schwefelsäure.

Für die Abröstung von Schwefelkies und Zinkblende sind neue Ofentypen geschaffen worden:

Alexander Zerkowitsch, Berlin<sup>20)</sup>, baut einen Etagenofen von fünf Etagen, bei dem keine besonderen Übertrittsöffnungen für Gas und Luft vorhanden sind. Am äußeren Rand des zweiten und vierten Etagengewölbes sind zur gleichzeitigen Überfuhr von Röstgas und Röstluft eine geringe Zahl eiserner oder aus Chamotte bestehender Hülsen angeordnet. Mit ihrer Oberkante schneiden diese Hülsen mit der Gewölbekante ab, ragen aber mit ihrer Unterkante so weit aus dem Gewölbe hervor, daß noch eine freie Unterfahrung durch die Rechen der Rührarme der darunterliegenden Röstkammern möglich ist. Die dritte und fünfte Etage besitzt eine zentral gelegene, trichterförmige Hülse für Röstgut und Röstgase. Die Vorteile des Ofens sollen in leichter Wartung liegen.

Dipl.-Ing. Fritz Enke, Harburg (Elbe)<sup>21)</sup>, patentiert einen rotierenden Zinkblende-Röstofen. Das Röstgut muß in diesem Ofen einen solchen radialen Schleifweg beschreiben, daß die Hitze der Vorröstung auf die Phase der Fertigrostung übertragen wird. Die Blende führt außer der Bewegung parallel zur Ofenachse im Querschnitt des Ofens einen Weg aus, der spiralförmig zur Ofenmitte führt. Es wird dies dadurch erreicht, daß in dem rotierenden Ofenkörper mehrere Kanäle hintereinander- und teilweise übereinandergeschaltet sind. Dadurch, daß sich die Blende in einem radialen Schleifenweg vorwärtsbewegt, liefert sie infolge ihrer bedeutenden Eigenwärme aus der Phase

der Vorröstung die Wärme, die für die Fertigrostung nötig ist. Es soll in diesem Ofen die Abröstung der Zinkblende ohne Anwendung einer künstlichen Heizquelle möglich sein.

In dem Zinkblenderöstofen von Dr. Georg Balz, Eichenau, Polen<sup>22)</sup>, bewegt sich das Röstgut von oben nach unten und wird im Gegenstrom von der Röstluft durchdrungen, und zwar wird ein Teil der Röstluft dem Ofen vorgewärmt aus geheizten Kammern, die in der Ofensohle liegen, zugeleitet, der andere Teil tritt als Kaltluft unter das Herdgewölbe. Dadurch erreicht man eine Kühlung der durch Hitze besonders gefährdeten Ofenteile und vermeidet eine Sinterung der Blende.

Das Bleikammerverfahren hat keine besonderen Neuerungen zu verzeichnen.

Willie George Mills u. Packards James Fison, Thetford, Ltd.<sup>23)</sup>, benutzen zylindrische oder konische Kammern. Die Röstgase werden ziemlich nahe am Boden in tangentialer Richtung eingeführt und an einer, noch dem Boden näher liegenden Stelle der Kammerwand wieder abgeleitet.

René Moritz<sup>24)</sup> verwendet statt einer Wasserverstäubung eine solche von verdünnter Schwefelsäure. Die Reaktionstemperatur bleibt dann niedriger, es tritt geringere Wasserverdampfung und damit geringerer Wärmeverlust ein. Die Bildung von Stickstoff und Stickoxydul nimmt ab.

Im allgemeinen ist man bestrebt, die Kammerbetriebe zu intensivieren. Nach Bruno Wäser, Berlin<sup>25)</sup>, sollen die Gaillard-Kammern bis 40 kg 53° Säure pro cbm produzieren. Die Schmiedel-Klenkeschen Mischwalzen, Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M., sollen nach demselben Gewährsmann 300 kg 60° Säure pro cbm liefern.

Die unmittelbare Herstellung einer handelsfähigen hochkonzentrierten Schwefelsäure (über 92%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) aus schwefligsäurehaltigen Gasen unter Verwendung von Stickstoffoxyden als Sauerstoffüberträger war bisher praktisch noch nicht durchgeführt, weil eine so hochkonzentrierte Säure nur in Form von Nitrose zu erhalten ist und diese sich ohne Verdünnung nicht vollständig denitrieren läßt.

Die Metallbank u. Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.<sup>26)</sup>, behandelt eine Nitrose von 66° Bé. mit möglichst hohem Gehalt an gelösten Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in den Walzenapparaten mit heißen oder kalten  $\text{SO}_2$ -Luftgemischen von bestimmter Feuchtigkeit. Der größte Teil der schwefligen Säure wird oxydiert. Es bildet sich Nitrosylschwefelsäure, die sich in der vorhandenen Nitrose auflöst. Von der umlaufenden Nitrose wird nur ein der Tagesproduktion entsprechender Teil abgezogen und mit  $\text{SO}_2$ -Gasen, die konzentrierter sind als die gewöhnlichen Röstgase, in der Hitze denitriert. Man kann die Denitrierung auch mit Röstgasen vornehmen, erhält aber dann eine nicht völlig denitrierte konzentrierte Schwefelsäure. Aus einer solchen Säure kann man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (man arbeitet dann zweckmäßig in Walzenkästen aus siliciumreichem Gußeisen) die letzten Reste von Stickstoffoxyden entfernen.

Schwefelsäure beliebiger Konzentration gewinnt die Metallbank — Theodor Schmiedel — Nürn-

<sup>17)</sup> D. R. P. 400 422, Kl. 12 i, vom 24. 3. 1923.

<sup>18)</sup> D. R. P. 400 420, Kl. 12 i, vom 10. 7. 1923.

<sup>19)</sup> D. R. P. 421 725, Kl. 12 i, vom 13. 8. 1925.

<sup>20)</sup> D. R. P. 415 849, Kl. 40 a, vom 13. 11. 1924.

<sup>21)</sup> D. R. P. 434 641, Kl. 40 a, vom 1. 5. 1924.

<sup>22)</sup> D. R. P. 419 308, Kl. 40 a, vom 22. 3. 1924.

<sup>23)</sup> Engl. Pat. 247 644 vom 17. 11. 24.

<sup>24)</sup> Franz. Pat. 593 627 vom 19. 1. 1925.

<sup>25)</sup> Metallbörse 1926, 1843.

<sup>26)</sup> D. R. P. 429 835 vom 1. 3. 1924.

berg<sup>27)</sup>, auch dadurch, daß die mit Stickoxyden beladenen SO<sub>2</sub>-haltigen Gasgemische in Walzenapparaturen nur mit Wasser oder stark verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht werden. Die im Gasstrom gebildeten Schwefelsäurenebel werden vom Wasser oder der verdünnten Schwefelsäure aufgenommen, so daß sich allmählich eine stärkere Schwefelsäure bildet. Bei passender Bemessung der Wassermenge läßt sich die Grädigkeit auf die gewünschte Höhe einstellen.

Nach dem D.R.P. 421 786 Kl. 12i vom 3. Juni 1924 soll von der Metallbank Schwefelsäure dadurch fabriziert werden, daß man die SO<sub>2</sub>-haltigen Gase bis zur jeweils erreichbaren Höchstgrenze mit Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen belädt und die Abscheidung der Schwefelsäure aus dem Gasstrom nach Möglichkeit unter Vermeidung von Lösung der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in einem elektrostatischen Felde vornimmt.

In der Walzenapparatur gewinnt die Metallbank<sup>28)</sup> auch Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle). Nitrose Säure wird durch die Walzen mit SO<sub>2</sub> auf das innigste verstäubt. Die Feuchtigkeit der SO<sub>2</sub>-Gase wird durch die Nitrose aufgenommen, Stickoxyde werden entwickelt, und es entsteht bei dem vorhandenen Sauerstoffüberschuß Nitrosylschwefelsäure. In einem Absetzraum wird diese abgeschieden. Das abziehende Gasgemisch wird in einem zweiten Walzenkasten auf Schwefelsäure verarbeitet.

Von Neuerungen des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens wären zu erwähnen:

Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Etablissement Kuhlmann, Paris<sup>29)</sup>, patentiert ein Kontaktmaterial. Bimsstein, Kieselgurstücke von 2–5 mm Korngröße werden mit Lösungen von Vanadinsalzen getränkt, und zwar mit soviel, daß 1 cbm. des Kontaktträgers 50–55 kg Vanadinsäureanhydrid enthält. Die Kontaktkörper werden in verschiedenen Schichten verteilt, die nacheinander von den Gasen durchstrichen werden. Die Körner jeder Schicht sind gleichförmig, und ihre Größe nimmt von einer Schicht zur anderen in der Weise ab, daß die SO<sub>2</sub>-Gase zuerst auf die Schicht mit den größten Körnern treffen.

Zur Reinigung, speziell Entarsenierung von Röstgasen sind neue Vorschläge gemacht worden:

Die Metallbank u. Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., reinigt nach dem D.R.P. 368 283 Röstgase dadurch vollständig von Arsen, daß sie diese durch ein Hochspannungsfeld, das mit verdünnter Schwefelsäure als Sprühflüssigkeit berieselt ist, hindurchleitet. Dadurch wird die arsenige Säure als Arsensulfat niedergeschlagen und weggeschwemmt.

Die Metallbank<sup>30)</sup> hat das Reinigungsverfahren nun dadurch verbessert, daß vor der Abscheidung des Arsens als Arsensulfat eine trockene Gewinnung der arsenigen Säure vorgenommen wird. Man erhält so mindestens einen Teil des Arsens als reines As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fester Form. Aus dem zu reinigenden Gas wird zunächst der Flugstaub bei hoher Temperatur elektrisch abgeschieden. Dabei bleibt das gesamte As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch gasförmig. Dann wird das Röstgas ohne Bewässerung bis zur Nebelbildung auf etwa 200° C abgekühlt. Aus den Nebeln wird das As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrisch in Staubform abgeschieden. Schließlich gehen dann die Gase zur Entfernung des letzten Arsens in ein mit verdünnter Schwefelsäure berieseltes Hochspannungsfeld.

Die Agfa, Berlin-Treptow — Franz Vorländer u. Hermann Weber — Wolfen<sup>31)</sup>, reinigt die SO<sub>2</sub>-Gase von Arsen auch in mit verdünnter Schwefelsäure berieselten Hochspannungsfeldern. Sie verwenden für die inneren Teile der Reinigungsapparatur dabei solche Materialien, die mit Schwefelsäure keinen Wasserstoff entwickeln.

Eine eigenartige Kontaktanlage baut Viktor Zieren, Berlin<sup>32)</sup>. Die Schwefligsäuregase werden nach teilweiser Umsetzung in einem Kontaktofen durch Wärmetausch mit Frischgasen abgekühlt und dann in einem zweiten Kontaktofen restlos umgesetzt. Zieren ordnet nun die Verbindungsleitungen nur an einem Ende der Apparatur entweder oben oder unten an, während bisher bei solchen Anlagen die Austritte und Eintritte der Gase an den einzelnen Teilen oben und unten angebracht waren, so daß zur Verbindung lange Rohrleitungen mit Krümmern und Dichtungsstellen notwendig waren. Dadurch entstanden Wärmeverluste und infolge der Temperaturunterschiede zwischen Kontaktofen und Wärmeaustauschern Ausdehnungen und Bewegungen, die auf die Rohrleitungen einwirkten und Undichtigkeiten erzeugten. Durch die Anordnung der Verbindungsrohre an einem Ende, durch das Verlegen der Auf- und Abwärtswege in das Innere der Apparatur wurden diese Übelstände behoben.

Zur Erzeugung rauchender Schwefelsäure erhitzt Koki Kudah<sup>33)</sup> ein Gemisch von schwefliger Säure mit möglichst kohlensäure- und stickstoffreiem Sauerstoff auf Reaktionstemperatur und leitet es über Schwefelkiesabbrände als Katalysator. Nach Abkühlung der Reaktionsgase wird aus diesen das entstandene Anhydrid mit Schwefelsäure herausgewaschen und das Restgas mittels einer Umlaufpumpe zum Katalysator zurückgeführt.

Paul Verola<sup>34)</sup> arbeitet auch mit Pyritbränden als Katalysator, entfernt aber die nicht umgesetzte schweflige Säure durch Absorption mit Kohle.

Aus Oleum erzeugt die Société Anonyme de Produits Chimiques de Drogenbosch<sup>35)</sup> dadurch eine ganz reine Schwefelsäure, daß sie das Schwefelsäureanhydrid in der Hitze austreibt und durch Oberflächenberührung mit Wasser in Schwefelsäure überführt.

Um die schweflige Säure aus den Abgasen der Kontaktanlagen nutzbar zu machen, oxydiert die Spiegelmanufaktur Waldhof A. G.<sup>36)</sup> diese durch Eisenchlorid in Gegenwart von Chlorcalcium und benutzt die entstehende Salzsäure zum Aufschluß von unlöslichen Phosphaten.

Adolf Grosche, Berlin<sup>37)</sup>, konzentriert verdünnte Schwefelsäure mit Hilfe der Abgase der Kontaktanlagen, und René Moritz, Frankreich<sup>38)</sup>, benutzt dazu die Röstgase der Pyritöfen. Ein oder mehrere Öfen sind mit der Basis der Glovertürme durch einen langen, geschlossenen Kanal verbunden. Die Säure des Gloverturmes durchfließt diesen Kanal und wird durch versetzte Wände zu einem verlängerten Weg gezwungen.

<sup>27)</sup> D. R. P. 437 782, Kl. 12 i, vom 17. 10. 1924.

<sup>28)</sup> D. R. P. 406 454 vom 8. 4. 1923.

<sup>29)</sup> D. R. P. 406 864, Kl. 12 i, vom 29. 2. 1923.

<sup>30)</sup> D. R. P. 423 657, Kl. 12 i, vom 21. 3. 1924.

<sup>31)</sup> D. R. P. 419 064, Kl. 12 i, vom 1. 11. 1923.

<sup>32)</sup> D. R. P. 431 568, Kl. 12 i, vom 25. 10. 1923.

<sup>33)</sup> Franz. Pat. 604 636 vom 29. 8. 1925.

<sup>34)</sup> Franz. Pat. 594 078 vom 14. 5. 1924.

<sup>35)</sup> D. R. P. 432 019, Kl. 12 i, vom 6. 2. 1924.

<sup>36)</sup> D. R. P. 397 473, Kl. 16, Gr. 2, vom 1. 9. 1922.

<sup>37)</sup> D. R. P. 428 789, Kl. 12 i, vom 5. 4. 1924.

<sup>38)</sup> Franz. Pat. 591 764 vom 19. 1. 1925.

Der Kanal kann auch mit springbrunnenartig wirkenden Röhren ausgestattet sein.

Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., und Carl Hahn, Leverkusen<sup>39)</sup>, ändern das Kontaktverfahren dahin ab, daß sie das gereinigte und getrocknete Schwefligsäuregasgemisch zunächst mit sehr wenig Platin als Katalysator in Anhydrid überführen und nach dessen Entfernung den Rest der schwefligen Säure mit Salpetersäure zu 60° Schwefelsäure oxydieren.

Nach einem späteren Patent, Nr. 434 911, verwenden sie statt Platin Eisenoxyd, Schwefelkiesabbrände oder Vanadinverbindungen.

Zu erwähnen wäre hier noch ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure von Franz Brandenburg, Lendendorf bei Düren<sup>40)</sup>. Ein Gemisch von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf wird mit Salpetersäure in einem geraden oder gewundenen Rohr durch besonders geformte Einsatzstücke und spiralförmig gewundene Führungsflächen zur innigsten Berührung gebracht.

Zur Denitrirung von Schwefelsäure<sup>41)</sup> mischt die B. A. S. F. die konzentrierte Säure mit kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Holz, Cellulose, Braunkohle, Rückständen der Teerdestillation, Grudekoks usw., und erhitzt.

Zur Gewinnung von Kupfer aus Pyritabbränden zerlegt Fr. Curtius u. Co., Duisburg<sup>42)</sup>, die Abbrände zunächst durch Sieben in grobe und feine Teile. Die groben Teile werden ausgelaugt, die feinen chlorierend geröstet, oder er laugt die Abbrände zunächst wie üblich aus<sup>43)</sup>, trocknet sie und führt sie zur Scheidung durch ein magnetisches Feld. Der dabei erhaltene magnetische Teil wird zur Gewinnung des Kupfers chlorierend geröstet.

#### IV. Sulfat und Salzsäure.

Bei der Fabrikation von Sulfat und Salzsäure in mechanischen Öfen entstehen oft durch Festbacken der Masse an Ofenwandungen oder Rührwerken Schwierigkeiten.

Hermann Frischer, Zehlendorf<sup>44)</sup>, will zu einem störungsfreien Betrieb dadurch gelangen, daß er innerhalb einer mit Rührwerk versehenen Trommel Rollkörper anordnet. Bei der drehenden Bewegung des Rührwerkes oder der Trommel werden die Rollkörper hochgehoben und verhindern durch gegenseitiges Reiben und Stoßen aneinander und durch Stoßen an Ofenwandung und Rührarmen ein Zusammenbacken der Reaktionsmasse. Die Form der Rollkörper ist je nach Wahl der Antriebsart und Form der Rührwerke kugelig, elliptisch. Besonders vorteilhaft sollen stangen- oder rohrförmige Rollkörper sein. Man kann dann diesen eine zwangsweise Führung geben, indem man die Rohre über die Rührarme auf der ganzen Länge sich bewegen läßt.

Eine Vorrichtung zur zentralen Zuführung von Steinsalz in mechanische Sulfatöfen verwendet die Rhenania, Verein chemischer Fabriken, A.-G., Aachen<sup>45)</sup>. Gewöhnlich wird solchen Öfen das Steinsalz von einer feststehenden Schnecke exzentrisch zugeführt. Es fällt dann immer auf ein und

dieselbe Stelle des Pfannenbodens nieder. Die Schwefelsäure wird durch bekannte, rotierende Vorrichtungen eingeführt. Die Mischung von Salz und Schwefelsäure ist daher keine ganz gleichmäßige, vollkommene. Die Vorrichtung der Rhenania soll diesen Übelstand beheben. Sie besteht aus einem feststehenden Trichter, einem Teller und einer Zuführungsschnecke. Der Teller ist mit der Schnecke zwangsläufig verbunden. Beide sind um die Ofenmitte drehbar angeordnet. Durch eine Öffnung des Tellers gelangt das Salz in die Schnecke und wird durch diese kontinuierlich dem Ofen zugeführt. Das Salz fällt durch einen umgekehrten Trichter kreisförmig auf den Pfannenboden, so daß eine Anhäufung an einer Stelle vermieden wird.

Waldemar Recha, Gonzheim<sup>46)</sup>, gewinnt wasserfreies Natriumsulfat aus Glaubersalz. Er schmilzt das Salz in dem Trog eines rotierenden Saugfilters und saugt das sich ausscheidende wasserfreie Sulfat in bekannter Weise ab.

G. Polysius, Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau<sup>47)</sup>, trocknen Glaubersalz und mahlen es in einer unmittelbar an die Trockentrommel angeschlossenen Mühle beliebiger Art.

Um Natriumsulfat aus Eisensulfat durch Umsetzung mit Chlornatrium zu fabrizieren, mischt der Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig<sup>48)</sup>, Eisensulfat und Kochsalz im richtigen Verhältnis und calciniert das Gemisch. Das Reaktionsprodukt wird nur mit soviel Wasser ausgelaugt, daß außer dem unzersetzt gebliebenen Chlornatrium nur ganz geringe Mengen des entstandenen Natriumsulfats gelöst werden. Es wird filtriert und aus dem Rückstand durch weiteres Auslaugen eine Sulfatlösung, die auf festes Sulfat verarbeitet wird, gewonnen.

Für die Erzeugung von Salzsäure aus Chlormagnesium sind Patente genommen worden.

Ernst Frank, Charlottenburg<sup>49)</sup>, entwässert das Chlormagnesium zunächst halb und zersetzt es dann in einem Drehofen bei 500—600° C durch Wärmezufuhr von außen. Die restliche Zersetzung erfolgt in demselben Ofen durch Dampf im Gegenstrom.

Die Chemische Fabrik Wolkramshausen G.m.b.H.<sup>50)</sup> erhitzt wasserhaltiges Chlormagnesium insbesondere ein solches, das auf 1 Mol. MgCl<sub>2</sub> 2—3 Mol. H<sub>2</sub>O enthält, auf 360—400° C, mischt das entstehende Oxychlorid mit Magnesiumhydroxyd und glüht das Gemisch bei 500° C, und der

Verein für chem. u. metallurgische Produktion, Aussig<sup>51)</sup>, zersetzt Chlormagnesium durch Wasserdampf bei Anwendung einer Außen- und Innenheizung.

Zur Gewinnung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff benutzt der Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig<sup>52)</sup>, als Verbrennungsrohr ein ganz mit feuerfestem Ton ausgefülltes Quarzrohr. Das Rohr wird durch eine Außenheizung auf 600° C erhitzt, eine Temperatur, bei der die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff glatt vor sich geht. Beide Gase werden getrennt von oben in das Rohr eingeführt, das entstandene Salzsäuregas von unten abgeleitet. Nach Beginn der Gaszuführung wird

<sup>39)</sup> D. R. P. 427 650, Kl. 12 i, vom 13. 12. 1923.

<sup>40)</sup> D. R. P. 437 727, Kl. 12 i, vom 20. 5. 1924.

<sup>41)</sup> D. R. P. 411 103, Kl. 12 i, vom 13. 10. 1923.

<sup>42)</sup> D. R. P. 427 011, Kl. 12 i, vom 11. 3. 1924.

<sup>43)</sup> D. R. P. 431 387, Kl. 40 a, vom 31. 1. 1925.

<sup>44)</sup> D. R. P. 421 319, Kl. 12 i, vom 6. 9. 1925.

<sup>45)</sup> D. R. P. 433 352, Kl. 12 i, vom 26. 4. 1925.

<sup>46)</sup> D. R. P. 424 983, Kl. 12 i, vom 4. 10. 1924.

<sup>47)</sup> D. R. P. 435 725, Kl. 12 i, vom 27. 9. 1923.

<sup>48)</sup> D. R. P. 432 201, Kl. 12 i, vom 21. 10. 1924.

<sup>49)</sup> D. R. P. 422 311, Kl. 12 i, vom 24. 1. 1924.

<sup>50)</sup> D. R. P. 438 177, Kl. 12 i, vom 5. 1. 1924.

<sup>51)</sup> D. R. P. 436 241, Kl. 12 i, vom 11. 3. 1925.

<sup>52)</sup> D. R. P. 428 488, Kl. 12 i, vom 17. 2. 1924.

die Außenheizung abgestellt. Durch zweckmäßig angeordnete Isolierung hält man die Temperatur im Reaktionsraum auf etwa 1000° C.

Die Salzwerke Heilbronn A. G. und Theodor Lichtenberger und Konrad Flor<sup>53)</sup> gewinnen reine Salzsäure durch Lösen von Erdalkalisulfaten in geschmolzenem Erdalkalichlorid und behandeln die Schmelze mit Wasserdampf, und die Rhénania, Verein chem. Fabriken A.-G., Aachen, und Dr. H. Fritzweiler und Dr. W. Grob<sup>54)</sup> reinigen rohe, arsen- und chlorhaltige Salzsäure oder Salzsäuregase durch Einwirkung auf metallisches Antimon, Antimonlegierungen oder feinverteiltes Kupfer.

### V. Stickoxyde.

Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Dr.-Ing. O. Balz, Ludwigshafen, und Dr. F. Reuscher, Mannheim<sup>55)</sup>, leiten die Ammoniak-Verbrennung zwecks Gewinnung von Stickoxyden in der Art, daß das Ammoniak-Luft-Gemisch nicht auf einmal, sondern stufenweise über mehrere Kontakte geführt wird. Es muß dabei Sorge getragen werden, daß keine explosiven Ammoniak-Sauerstoff-Gemische entstehen. Hinter den einzelnen Kontakten wird die überschüssige Wärme nutzbar abgeführt. Eine Stickstoffbildung, wie sie eigentlich durch Einwirkung des entstehenden Stickstoffoxydes auf Ammoniak zu erwarten ist, tritt nicht ein.

Als Katalysatoren für die Ammoniakverbrennung werden von der Soc. d'Etudes Minières et Industrielles, Paris<sup>56)</sup>, Rhodiumschwarz und von der Ellis Forster Company, New Jersey<sup>57)</sup>, gekörntes Kobaltvanadat benutzt.

Die Chemischen Werke Lothringen G. m. b. H., Gerthe in Westfalen<sup>58)</sup>, benutzen als Absorptionsapparat für nitrose Gase mehrere konzentrisch ineinandergeschachtelte Türme. Das Absorptionsmittel wird in den mittelsten Raum eingeführt und gelangt durch Kanäle, die in den Turmmänteln vorgesehen sind, in die aufeinanderfolgenden, ringförmigen Absorptionsräume.

Zur Rückgewinnung von Stickoxyden aus feuchten Gasgemischen leiten I. A. Almqvist, V. L. Gaddy u. I. M. Braham<sup>59)</sup> diese zunächst zur Entfernung des Wassers durch einen Turm mit granuliertem Silicagel und dann durch einen zweiten mit gepulvertem Gel gefüllten Turm. Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens liegt darin, daß bei feuchten Gasgemischen sich leicht Salpetersäure bildet, die in den Gelporen zurückgehalten wird.

Die B. A. S. F.<sup>60)</sup> gewinnt reine Salpetersäure aus unreiner, höher siedende Beimengungen enthaltender Säure dadurch, daß die Säuredämpfe mit siedender, hochkonzentrierter Salpetersäure gewaschen werden, und die

Norsk Hydro Elektrik Kvaelfabrikfabrikselskab, Oslo<sup>61)</sup>, konzentriert verdünnte nitrose Gase durch Absorption in Alkaliphosphatlösungen und Erhitzen des Salzgemisches bis zur Stickstoffoxydabspaltung.

### VI. Ammoniak und Ammonsalze.

Es sind mehrere Neuerungen für die Gewinnung zur Ammoniaksynthese brauchbaren Wasserstoffes resp. von Gemischen von Wasserstoff und Stickstoff bekannt geworden.

So erzeugt die Société des Etablissements Barbes<sup>62)</sup> Wasserstoff aus Kokereigasen. Diese Gase werden zunächst auf 90—95° C abgekühlt und dann nach Abtrennung von dem sich ergebenden Kondensat mit flüssigem Stickstoff gewaschen. Dadurch werden sie von den Resten von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasser befreit. Sie nehmen wohl etwas Stickstoff auf, was ja aber hier unschädlich ist.

Eine Apparatur zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wassergas hat Jules Hector de Graer, Brüssel<sup>63)</sup>, patentiert. In einem aus zwei Kammern bestehenden Ofen sind eine Reihe von senkrechten Retorten in der Art angeordnet, daß die Hälfte derselben je in einer Kammer liegt. Die Retorten werden von außen beheizt. Sie münden mit ihren oberen Enden in je einen abgedichteten Raum. Zwischen beiden Räumen ist ein Kühler eingeschaltet. Die unteren Enden der Retorten münden in abgedichtete Räume, die oberhalb der Entleerungskanäle liegen. Die eine Gruppe der Retorten dient zur Herstellung von Wasserstoff aus dem Wassergas. Diese Retorten sind mit Kalk gefüllt. Zwecks Erzielung einer möglichst großen Berührungsfläche zwischen Kalk und Wassergas gibt man dem Kalk eine körnige, poröse, hohle Form. Die Temperatur in den Wasserstoffherstellungsretorten beträgt etwa 400° C.

John Collins Clancy, Ashburg Park V. S. A.<sup>64)</sup>, vergärt zur Wasserstoffgewinnung Kohlehydrate. Das entstehende Gasgemisch wird zur Entfernung der Kohlensäure mit Ammoniak behandelt, Ammoncarbonat abgeschieden und der unverändert gebliebene Wasserstoff für die Ammoniaksynthese verwendet.

Das Elektrizitätswerk Lonza, Basel<sup>65)</sup>, gewinnt einen für die Ammoniaksynthese brauchbaren Stickstoff aus der Luft. Der Sauerstoff der Luft wird nur teilweise durch Absorption mit Ammonsulfid entfernt, der Rest des Sauerstoffes mit Wasserstoff unter Mitwirkung von Katalysatoren zu Wasser verbrannt.

Nikodem Caro, Berlin, und Albert Frank, Berlin-Halensee<sup>66)</sup>, leiten Verbrennungsgase zwecks Gewinnung von reinem Stickstoff über metallische, beziehungsweise metalloxydische Katalysatoren, z. B. über Gemische von Cu, Co, Cr, Fe, Ur, und trennen die gebildete Kohlensäure durch Absorption in geeigneten Mitteln vom Stickstoff.

Die chemische Fabrik Kalk, G. m. b. H., Köln<sup>67)</sup>, erzeugt aus den Gasen, wie sie bei der Vergasung von Torf, Braunkohle usw. gewonnen werden, ein für die Ammoniaksynthese taugliches Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff. Aus den Gasen wird der Wasserdampf nicht entfernt, sondern das feuchte Gas mit Wassergas gemischt, und so Kohlenoxyd mittels des Wasserdampfes verbrannt.

Von neuen Katalysatoren wären zu erwähnen:

G. F. Uhde, Bövinghausen<sup>68)</sup>, verwendet Salze komplexer Eisencyanverbindungen, deren Kation ein von Eisen verschiedenes Metall ist, z. B.  $\text{Al}_4\text{Fe}_3(\text{CN})_{18}$ ,

<sup>53)</sup> D. R. P. 418 389, Kl. 12 i, vom 17. 2. 1925.

<sup>54)</sup> D. R. P. 408 944 und 409 552, Kl. 12 i, vom 9. 11. 1923.

<sup>55)</sup> D. R. P. 431 506, Kl. 12 i, vom 23. 12. 1924.

<sup>56)</sup> Engl. Pat. 237 762 vom 4. 10. 1924.

<sup>57)</sup> Amer. Pat. 1 558 598 vom 26. 4. 1925.

<sup>58)</sup> D. R. P. 414 189 vom 11. 7. 1924.

<sup>59)</sup> Ind. engin. Chem. 17, 599.

<sup>60)</sup> D. R. P. 418 428, Kl. 12 i, vom 16. 2. 1924.

<sup>61)</sup> D. R. P. 424 727, Kl. 12 i, vom 29. 4. 1925.

<sup>62)</sup> Japan. Pat. 595 351 vom 12. 6. 1924.

<sup>63)</sup> D. R. P. 428 580, Kl. 12 i, vom 14. 3. 1924.

<sup>64)</sup> Can. Pat. 257 044 vom 27. 1. 1925.

<sup>65)</sup> D. R. P. 398 319, Kl. 12 i, vom 20. 4. 1923.

<sup>66)</sup> D. R. P. 418 495, Kl. 12 i, vom 14. 2. 1925.

<sup>67)</sup> D. R. P. 419 860, Kl. 12 i, vom 12. 11. 1925.

<sup>68)</sup> Engl. Pat. 253 122 vom 2. 6. 1926.

das aus Ferrocyanalkalium und Aluminiumchlorid gewonnen ist.

Die Synthetic-Ammon and Nitrates Ltd, Billingham, und E. Collett<sup>69)</sup> benutzen als Katalysator Ferrate oder Ferrite des Ca, Ba, Mg, Mn. Die Katalysatoren gewinnt man durch Verschmelzen von Eisenoxyd mit dem betreffenden Oxyd.

Einen wirksamen Katalysator wollen auch die Technical Research Works Ltd. und Ernest Joseph Lush, England<sup>70)</sup>, aus Eisen dadurch erhalten, daß sie Eisen in Platten- oder Scheibenform in Gegenwart eines Alkalisalzes überoxydieren, und

Giacomo Carrara<sup>71)</sup> will im allgemeinen eine möglichst gute Wirkung der Katalysatoren erreichen, wenn er die Kontaktmassen zu Netzen verarbeitet oder den Katalysator auf netzförmigen Trägern niederschlägt.

Luigi Casale, Rom<sup>72)</sup>, benutzt einen Eisenkatalysator. Er schmilzt zu dessen Gewinnung Eisen im Sauerstoffstrom, erhitzt die Schmelze bis zum Sieden und trägt 10 % durch Wasserstoff nicht reduzierbare Oxyde der Alkalien, Erdalkalien, Tonerde oder Magnesiumoxyd ein.

Hans Harter<sup>73)</sup> leitet zur Ausführung der Synthese das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch zwei Kontakträume; in einem steht das Gasgemisch unter einem Druck von etwa 600 Atm., in anderen Raum unter einem niederen von etwa 300 Atm. Die Anordnung ist dabei so getroffen, daß der Kontaktraum mit dem niederen Druck den mit dem höheren umgibt. Es dient dann die Abhitze des Hochdruckraumes zum Erwärmen des Niederdruckraumes und der im Niederdruckraum herrschende Druck wirkt dem auf die Innenwand des Hochdruckraumes ausgeübten Druck entgegen. Man vereinigt die aus beiden Kontakträumen austretenden Gase und gewinnt das Ammoniak nach Entspannung durch Abkühlung.

Die Soc. d'Etudes Minières et Industrielles, Paris<sup>74)</sup>, arbeitet bei niederem oder auch gewöhnlichem Druck und Temperaturen von mindestens 500° C. Das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff wird unter diesen Verhältnissen über Katalysatoren geleitet, die aus Gemischen von Eisen oder Nickel, Kobalt, Wolfram, Molybdän einerseits und Lithiumnitrid und Calcium andererseits bestehen.

Die Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris<sup>75)</sup>, gewinnt Ammoniak aus Koksofengasen, Leuchtgas usw. Diese Gase werden mit einem geringen Luftüberschuß verbrannt. Den überschüssigen Sauerstoff führt man dann durch Zugabe von Wasserstoff in Wasser über und scheidet dieses ab. Die beigemischte Kohlensäure wird durch verdünntes Ammoniak absorbiert, dem Restgas die für die NH<sub>3</sub>-Bildung nötige Menge Wasserstoff zugefügt und das Gasgemisch katalysiert.

Edgar Dugoujon<sup>76)</sup> leitet zur Ammoniakgewinnung ein Gemisch von Luft und Wasserdampf bei Rotglut über eine Kohle, die mit Chloriden, Sulfaten, Carbonaten des Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums imprägniert ist. Das entstehende Wassergas soll bis 5 % NH<sub>3</sub> enthalten.

Aus Nitriden erzeugt die Fabrik chem. Produkte Dr. Fritz Hefti, Alstetten bei Zürich<sup>77)</sup>, Ammoniak, indem die Nitride derart mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, daß auf 1 Mol. Nitrid-Stickstoff 2 Mol. Schwefelwasserstoff zur Anwendung kommen. Es entstehen Ammoniak, Schwefel und Thiosulfat.

Erdalkalinitride gewinnt Friedrich Uhde, Bövinghausen bei Merklind<sup>78)</sup>, indem er Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Erdalkalien im elektrischen Ofen mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen reduziert, schmilzt und mit Stickstoff behandelt.

Camille Deguide<sup>79)</sup> erzeugt Ammoniak durch Einwirkung von Stickstoff auf Bariumcarbonat. Gemische von Bariumcarbonat, Kohle und Bariumsilicat werden in einem ummantelten Drehofen bei 1200–1300° C mit Stickstoff in innige Berührung gebracht. Die Heizung erfolgt durch Kohlenoxyd, das in dem Mantel des Ofens verbrannt wird. Es bildet sich Ba(CN)<sub>2</sub>. In einem zweiten Drehofen wird dieses durch überhitzten Wasserdampf in Bariumcarbonat, Ammoniak, Kohlenoxyd und Wasserstoff zersetzt. Die hierzu nötige Temperatur von 400 bis 500° C erreicht man durch Verbrennen des entstandenen Kohlenoxydes und Wasserstoffes im Mantelraum.

In der Fabrikation von Ammonsulfat sind Neuerungen bekannt geworden, und zwar:

Die Chemical Engineering u. Wiltons Patent Furnace Co. Ltd.<sup>80)</sup> lassen das aus dem Sättiger kommende Sulfat zunächst über ein gelochtes Förderband gehen. Hier kann die anhaftende Mutterlauge zum großen Teile abtropfen. Der Rest und die damit noch vorhandene freie Schwefelsäure wird mit Ammoniak neutralisiert und dann das Salz mittels heißer Abgase getrocknet.

W. Deimann, Bochum<sup>81)</sup>, schleudert das Ammonsulfat zunächst ab und deckt es dann mit einer gesättigten, alkalisch gemachten Lösung von Ammonsulfat. Die Ammonsulfatlösung wird dadurch eisenfrei gemacht, daß man sie mit H<sub>2</sub>S-haltigem Gaswasser oder mit einer Alkalisulfatlösung versetzt und vom ausfallenden Eisen filtriert. Das Alkalischemachen der eisenfreien Ammonsulfatlauge kann durch Gaswasser, trockenes Ammoniak, Aetznatron oder Soda erfolgen. Aus den Dämpfen, die während der Neutralisation entweichen, wird durch geeignete Temperaturregelung Pyridin abgetrennt und an verdünnte Säuren gebunden oder mittels aktiver Kohle absorbiert, und

J. B. Smith, Linthorpe<sup>82)</sup>, neutralisiert und trocknet rohes Ammonsulfat in einem mit Dampf geheizten Behälter. Ein um eine mittlere Achse drehbares Rührwerk besitzt Schaufeln, die außer der kreisenden Bewegung noch eine eigene ausüben und das Salz in eine innige Berührung mit einem Neutralisationsmittel bringen.

## VII. Cyan-Verbindungen.

Zur Fabrikation von Cyannatrium, Cyankalium benutzt John Collins Clancy, New York<sup>83)</sup>, hohe, gut isolierte, durch elektrische Innenheizung auf 1200° C erhitzte Türme. Diese sind mit Verteilungskörpern und hochschmelzenden Nitriden des Tantals, Chroms, Magnesiums, Titans gleichmäßig gefüllt. Auf die Türme fließt geschmolzenes Alkali, und dem

<sup>69)</sup> Engl. Pat. 237 394 vom 29. 5. 1924.

<sup>70)</sup> Franz. Pat. 597 493 vom 30. 4. 1925.

<sup>71)</sup> Franz. Pat. 591 384 vom 5. 1. 1925.

<sup>72)</sup> Österr. Pat. 99 920 vom 11. 5. 1925.

<sup>73)</sup> Franz. Pat. 590 966 vom 26. 12. 1924.

<sup>74)</sup> Engl. Pat. 253 540 vom 31. 12. 1925.

<sup>75)</sup> Engl. Pat. 232 185 vom 6. 3. 1925.

<sup>76)</sup> Franz. Pat. 594 712 vom 3. 6. 1924.

<sup>77)</sup> D. R. P. 422 726, Kl. 12 i, vom 23. 10. 1919.

<sup>78)</sup> D. R. P. 423 348, Kl. 12 c, vom 6. 12. 1925.

<sup>79)</sup> Franz. Pat. 591 019 vom 2. 3. 1924.

<sup>80)</sup> Engl. Pat. 235 613 vom 20. 2. 1924.

<sup>81)</sup> Engl. Pat. 255 876 vom 21. 7. 1926.

<sup>82)</sup> Engl. Pat. 256 385 vom 13. 7. 1925.

<sup>83)</sup> Amer. Pat. 1 556 202 vom 18. 7. 1925.



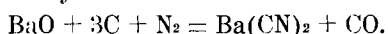
gleichmäßig verteilten Strom entgegen streicht ein Gemisch von Stickstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Das gebildete Cyanid läuft unten kontinuierlich ab.

Dr.-Ing. Emil Hene, Staßfurt<sup>84)</sup>, versetzt zwecks Gewinnung von Cyaniden Lösungen von Calcium mit soviel Alkalisulfat, daß sich ein Gipschlamm, der wesentlich syngenitfrei ist, absetzt. Nach Filtration werden die Cyanverbindungen durch Zusatz von überschüssigem Alkalisulfat oder Alkalicarbonat in Alkalicyanid übergeführt.

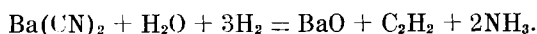
Bei der üblichen Cyanidgewinnung aus Soda will die Floyd J. Metzger and California Cyanide Co. Inc., New York<sup>85)</sup>, dadurch ein besseres Ausbringen erhalten, daß sie statt reiner Soda ein möglichst niedrig schmelzendes Gemisch von z. B. 56 %  $K_2CO_3$  und 44 %  $Na_2CO_3$  anwendet. Dieses Gemisch erhält einen Zusatz von feinst verteilter Kohle und wird im Stickstoffstrom auf 1000° C. erhitzt. Das Glühprodukt wird ausgelaugt, filtriert und das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure auf Blausäure verarbeitet.

Zur Gewinnung von Calciumcyanid in fester Form suspendieren Robert W. Poindexter, Los Angeles, und die California Cyanide Co., New York<sup>86)</sup>, gepulverten, trockenen Ätzkalk in Methyl- oder Äthylalkohol und leiten Blausäure ein. Es bildet sich dabei eine klare Lösung von Calciumcyanid. Die ungelöst bleibende Tonerde und das Eisenoxyd werden abfiltriert. Wird nun die klare Calciumcyanidlösung mit überschüssiger Blausäure versetzt, so scheidet sich festes Calciumcyanid aus. Das Produkt ist trocken vollkommen haltbar. Es zersetzt sich aber rasch unter Abspaltung aller Blausäure an der Luft.

Luigi Tocco und Michel Landi, Frankreich<sup>87)</sup>, gewinnen Bariumcyanid aus Bariumoxyd. Als Nebenprodukte entstehen Ammoniak und Acetylen. Sie glühen Bariumoxyd und Kohle im Stickstoffstrom:



Die Verwendung von Bariumoxyd an Stelle des sonst üblichen Bariumcarbonates soll einen geringeren Aufwand von Kohle und eine geringere Beanspruchung der Ofenwände bedingen. Das entstandene Cyanid wird durch ein Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf zersetzt:



Das zurückgebildete Bariumoxyd geht natürlich in den Prozeß zurück.

Zur Herstellung von Blausäure leiten Robert W. Poindexter und die California Cyanide Co. Inc., Los Angeles<sup>88)</sup>, ein Gemisch von dampfförmigen Kohlenwasserstoffen, Naturgas und Ammoniak, und zwar am besten 65 % Kohlenwasserstoffe und 35 % Ammoniak, durch glasierte Ton- oder Quarzröhren, die mit Koksstücken gefüllt und auf 1200—1400° C. erhitzt sind. Nach Trennung vom unverändert gebliebenen Ammoniak wird die Blausäure in üblicher Weise absorbiert.

Um Kalkstickstoff zu entstäuben und geruchlos zu machen, wird dieser nach einem Patent der Compagnie de l'Azote et des Fertilisants S. A., Genf<sup>89)</sup>, in einer Trommel mit einem Strom von kohlen-

säurehaltigem, auf 300° C überhitztem Wasserdampf in innige Berührung gebracht.

### VIII. Hypochlorite.

Die B. A. S. F.<sup>90)</sup> benutzt zur Herstellung von Hypochloritlösungen einen einfachen Apparat. In ein Bad mit indifferenten Flüssigkeit ist ein Gefäß von nicht-metallischer Oberfläche eingesetzt. Durch das Bad ist ein Rohr für flüssiges Chlor hindurchgeführt. Das flüssige Chlor verdampft auf dem Wege durch das Bad und gelangt als Gas durch ein Verbindungsstück und ein nicht-metallisches Einführungsrohr in die Alkalilösung.

Als Material für Hypochloritgewinnungsapparate verwendet die Raduner & Co. A.-G., Horn (Schweiz)<sup>91)</sup>, Aluminium.

Nils Backmann, Stockholm, fabriziert nach dem D.R.P. 404 768 Chlorkalk in einem Etagenapparat mit mechanischem Rührwerk. Der feinst gemahlene Kalk wird von oben nach unten über die Etagen geführt. Chlor entgegengeleitet, und die einzelnen Etagen werden während des Prozesses so gekühlt, daß die Temperatur der Reaktionsmasse entsprechend der zunehmenden Chlorkalkbildung sinkt.

Feste Gemische von Alkalihypochloriten und Alkalichloriden erzeugt Alfred Oppé, Aachen<sup>92)</sup>, dadurch, daß er Alkalihydroxydlösungen mit Chlorgas auf das feinste zerstäubt. Zum Trocknen von Hypochloriten werden diese von der Chemischen Fabrik Griesheim Electron und Gustav Pistor<sup>93)</sup> zunächst im Vakuum bis auf einen Gehalt von wenigen Prozenten Wasser vorgetrocknet und dann die warmen, vorgetrockneten Produkte mit wasserbindenden Salzen, Oxyden gemischt und dann vollständig entwässert.

### IX. Wasserstoffsuperoxyd und Persalze.

Herrmann Schulze, Bernburg<sup>94)</sup>, gewinnt elektrolytisch aus Erdalkalihydroxyden die betreffenden Superoxyde, z. B. Bariumsuperoxyd. Als Apparat benutzt er einen luftdicht geschlossenen Kathodenbehälter, der von dem Anodenbehälter durch eine Wand getrennt ist. Er ist mit heißer oder kalter Erdalkalihydroxydlauge gefüllt und steht unter erhöhtem Druck. In die Lauge werden ein oder mehrere Eisen- oder andere Metallkathoden eingehängt und periodisch oder kontinuierlich kohlenstoffsaure Luft oder kohlenstoffsaure, ozonisierte Luft oder Sauerstoff zugeführt.

Eine Fabrikation von Bariumsuperoxyd aus Bariumphosphaten patentiert Albert F. Meyerhofen, Zürich<sup>95)</sup>. Er stellt zunächst aus Bariumphosphaten durch Umsetzung mit Kieselfluorwasserstoffsäure kieselfluorwasserstoffsäures Barium und Phosphorsäure her. Das Bariumsalz wird von der Phosphorsäure durch Filtration getrennt und durch Erhitzen in Fluorbarium und Siliciumfluorid zerlegt. Das Siliciumfluorid führt man wieder in Kieselfluorwasserstoffsäure über, und das Bariumfluorid setzt man mit Ätzkalk zu Fluorcalcium und Ätzbaryt um. Das Ätzbaryt dient dann als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Bariumsuperoxydes.

Nach einem Zusatzpatent D.R.P. 426 034 wird das erhaltene Fluorbarium mit Nitraten solcher Metalle, die

<sup>84)</sup> D. R. P. 427 156, Kl. 12 k, vom 11. 1. 1924.

<sup>85)</sup> Amer. Pat. 1 591 720 vom 15. 7. 1924.

<sup>86)</sup> Amer. Pat. 1 596 119 vom 18. 2. 1926.

<sup>87)</sup> Franz. Pat. 697 059 vom 18. 11. 1925.

<sup>88)</sup> Amer. Pat. 1 584 137 vom 2. 12. 1919.

<sup>89)</sup> Schweiz. Pat. 116 161 vom 10. 1. 1925.

<sup>90)</sup> D. R. P. 422 725, Kl. 12 i, vom 3. 3. 1925.

<sup>91)</sup> Engl. Pat. 241 851 vom 11. 11. 1924.

<sup>92)</sup> D. R. P. 404 768, Kl. 12 i, vom 16. 12. 1922.

<sup>93)</sup> D. R. P. 418 494, Kl. 12 c, vom 16. 4. 1924.

<sup>94)</sup> D. R. P. 422 531, Kl. 12 c, vom 19. 2. 1924.

<sup>95)</sup> D. R. P. 426 034, Kl. 12 i, vom 20. 10. 1923.

schwer lösliche Fluoride geben, zu Bariumnitrat umgesetzt und dieses durch Glühen in Bariumoxyd resp. Bariumsuperoxyd übergeführt.

Zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzen Rhenania Verein chem. Fabriken A.-G. und Dr. Friedrich Martin<sup>96)</sup> Bariumsuperoxyd oder -superoxydhydrat mit Salzsäure. Man arbeitet unter Kühlung und verwendet eine Salzsäure solcher Konzentration, daß der größte Teil des entstehenden Chlorbariums auskristallisiert. Durch Trennung von den Kristallen und Destillation wird reines Wasserstoffsuperoxyd erzeugt.

Nach einem Zusatzpatent D.R.P. 418321 wird die Rohlösung von Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von löslichen Phosphaten, Fluoriden oder freier Flußsäure gereinigt.

Isaac Ephraim Weber, Horace Edward Alcock u. B. Laporte Ltd., Luton (England)<sup>97)</sup>, zersetzen zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd Bariumsuperoxyd mit Phosphorsäure. Das abgeschiedene Bariumphosphat wird mit weiterer Phosphorsäure verrührt, filtriert und die klare Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Man gewinnt so noch Blanc fixe und regeneriert die Phosphorsäure.

Auch E. de Haën A.-G., Seelze bei Hannover<sup>98)</sup>, erzeugt Wasserstoffsuperoxyd aus Bariumsuperoxyd durch Zersetzen mit Phosphorsäure. Während des Prozesses wird Bariumcarbonat eingetragen, und zwar so, daß die Menge des zugesetzten Bariumcarbonates mit dem Fortschreiten der Zersetzungsoperation steigt. Statt des Bariumcarbonates können auch andere, neutral reagierende Carbonate, wie die des Calciums, Strontiums, Magnesiums, benutzt werden.

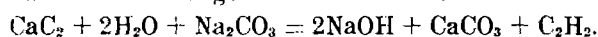
In der Fabrikation von Persalzen sind keine besonderen Neuerungen zu verzeichnen.

Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M.<sup>99)</sup>, gewinnt aus Natriumsuperoxyd Natriumperborat, indem sie auf das Superoxyd Borsäure oder Natriumborat in Gegenwart von Kohlensäure einwirken läßt. Man verwendet dabei mindestens 20 % Kohlensäure mehr, als nötig sind, um das für die Perboratbildung nicht verbrauchte Alkali umzuwandeln.

Um Perborate lagerbeständig zu machen, setzt dieselbe Firma<sup>100)</sup> den Perboraten während oder nach ihrer Erzeugung geringe Mengen von Alkali- oder Magnesiumsilicaten zu.

## X. Alkalimetall-Verbindungen.

Die Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger, Köln, Hans Hertlein, Knapsack<sup>101)</sup>, gewinnt Ätznatron durch Einwirkung von Calciumcarbid auf Sodalösungen:



Einen kontinuierlich arbeitenden Apparat zur Herstellung von Ätznatron hat William Dye, Mount, V. St. A.<sup>102)</sup>, konstruiert. Er stellt eine Kolonne dar, die aus einer Anzahl aufeinandergesetzter Zylinder besteht. Die Kolonne kann evakuiert werden. Einige der unteren Zylinder sind durch Platten mit einer mittleren Öffnung

voneinander getrennt. Die zu kaustifizierende Sodalösung wird von oben in die Kolonne, die Kalkmilch in deren Mitte eingeführt. Von unten eingeblasene heiße Luft oder heiße Gase sorgen für Durchmischung.

Wilhelm Hermann Friedrich, Sonnenberg bei Wiesbaden<sup>103)</sup>, will die Gewinnung von Soda durch Umsetzung von Natriumsulfatlösungen mit frisch gefälltem Erdalkalicarbonat dadurch befördern, daß er den Lösungen eine geringe Menge Ammonsalz zusetzt. Als Erdalkalicarbonat kommt vor allem Bariumcarbonat zur Anwendung.

Um den pulvrigen Zustand der calcinierten Soda beim Lagern zu erhalten, mischt ihr Josef Urchs, Niederoderwitz (Sa.)<sup>104)</sup>, eine geringe Menge feinst gemahlenen Borax zu.

Das Salzwerk Heilbrunn A.-G., Theodor Lichtenberger und Konrad Flor<sup>105)</sup> gewinnen weißes Steinsalz aus rohem Salz. Das Steinsalz wird zunächst geschmolzen und von der sich zu Boden setzenden Gangart abgetrennt. In dem geschmolzenen Salz wird nun durch Eintragen von Kohle der vorhandene Gips zu Schwefelcalcium reduziert. Das Schwefelcalcium scheidet sich sehr gut von dem geschmolzenen Salz ab und kann leicht und vollständig von diesem getrennt werden. Man benutzt zweckmäßig eine entgaste Kohle, also Koks, und verwendet einen Überschuß davon.

Zur Unterdrückung der Hygroskopizität des Kochsalzes mischt die Societa Anonima Prodotti Italiani Chimici Estrattivi<sup>106)</sup> dem Salz etwas Soda, Potasche oder Lithiumcarbonat zu.

Die Metallbank u. Metallurgische Gesellschaft A.-G. und Dr. W. Genseck, Frankfurt a. M.<sup>107)</sup>, wollen bei der Siedesalzerzeugung die Wärmewirtschaft dadurch verbessern, daß sie die Wärme, welche die Brüden der Siedepfannen mit sich führen, an Wasser übertragen. Das dadurch erwärmte Wasser wird entweder als solches oder in Dampf- form zur Beheizung weiterer Siedepfannen benutzt.

Eine Neuerung in der Fabrikation von Schwefelnatrium bringt das Verfahren der Horace Freeman, Vancouver, Province of British Columbia, und Canada Carbide Company Limited, Montreal<sup>108)</sup>. Dem Gemisch von Natriumsulfat und Reduktionskohle wird eine geringe Menge eines Sulfides, vor allem Kaliumsulfid oder Blei-, Zink-, Kupfer- oder Eisensulfid, zugesetzt. Dieser Zusatz soll bewirken, daß die Charge des Ofens während der ganzen Behandlungsperiode geschmolzen bleibt, und zwar bei einer niederen Temperatur als sie sonst im Schwefelnatriumofen gehalten wird. Das bei der Reduktion auftretende Kohlenoxyd entweicht leicht und ruhig aus der dünnen Reaktionsmasse, das fertige Schwefelnatrium kann aus dem Ofen abgelassen werden. Der Reduktionsprozeß verläuft schneller und liefert ein hochprozentiges Schwefelnatrium. Soll geschmolzenes Schwefelnatrium direkt im Ofen fabriziert werden, so setzt man dem Sulfid Kaliumsulfid zu oder mischt dem zur Reduktion kommenden Natriumsulfat etwas Kaliumsulfat bei. Will man kristallisiertes Schwefelnatrium erzeugen, so verwendet man als zuzusetzendes Sulfid ein Schwermetallsulfid. Das rohe Schwefelnatrium wird dann in Wasser gelöst, das sich sehr gut absetzende

<sup>96)</sup> D. R. P. 403 253, Kl. 12 i, vom 12. 4. 1922.

<sup>97)</sup> D. R. P. 435 900, Kl. 12 i, vom 6. 8. 1925.

<sup>98)</sup> D. R. P. 428 707, Kl. 12 i, vom 10. 4. 1924.

<sup>99)</sup> D. R. P. 408 862, Kl. 12 i, vom 26. 8. 1924.

<sup>100)</sup> D. R. P. 425 598, Kl. 12 i, vom 16. 11. 1925.

<sup>101)</sup> D. R. P. 427 086, Kl. 12 i, vom 22. 1. 1924.

<sup>102)</sup> Franz. Pat. 608 109 vom 15. 9. 1925.

<sup>103)</sup> D. R. P. 431 509, Kl. 12 i, vom 17. 8. 1924.

<sup>104)</sup> D. R. P. 431 256, Kl. 12 i, vom 10. 8. 1924.

<sup>105)</sup> D. R. P. 432 419, Kl. 12 i, vom 12. 2. 1925.

<sup>106)</sup> Franz. Pat. 609 401 vom 13. 1. 1926.

<sup>107)</sup> D. R. P. 435 589, Kl. 12 i, vom 15. 3. 1924.

<sup>108)</sup> D. R. P. 427 929, Kl. 12 i, vom 12. 2. 1924.



Schwermetallsulfid durch Filtration von der Lauge getrennt und weiterverwendet.

Zur Herstellung von Sulfhydraten suspendiert die Turbize Artificial Silk Co. of America<sup>109)</sup> feinst gemahlenen, gelöschten Kalk in einer Sodalösung und leitet Schwefelwasserstoff ein. Die gebildete Sulfhydratlauge wird von dem kohlensauen Kalk durch Filtration getrennt.

Die chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Dr. Hermann Oehme<sup>110)</sup> erzeugen durch Umsetzung von Ammoniumsulfid mit Chlornatrium Natriumsulfid und Chlorammonium. Die Umsetzung wird in der Hitze vorgenommen. Es scheidet sich Natriumsulfid ab. Ein Teil des gebildeten Natriumsulfides bleibt in der Chlorammoniumlauge gelöst. Durch Einleiten von schwefeliger Säure wird es in Bisulfid übergeführt, die nun bisulfithaltige Chlorammoniumlösung unter 30° C abgekühlt, wobei festes Chlorammonium ausfällt.

Sulfate der Alkalien erzeugen Rhenania Verein chemischer Fabriken A.-G., Zweigniederlassung Mannheim, und Friedrich Ruisberg<sup>111)</sup> aus Ammonsulfat durch Umsetzung mit Chlornatrium. Aus den Ammonsulfatlösungen wird zunächst ein Teil des Ammonsulfates durch Ammoniak abgeschieden. Die ammoniakalische Lösung setzt man hierauf mit der doppelten, zur Umsetzung nötigen Menge Chlornatrium um. Die Mutterlauge des sich ausscheidenden Sulfates findet in der Ammoniaksofabrikation Verwendung.

Dieselbe Firma<sup>112)</sup> gewinnt Natriumthiosulfat durch Einwirkung von schwefeliger Säure auf Alkalisulfid in Gegenwart von Alkalisulfiden.

Zur Fabrikation von pulverförmigem Alkalisilicat zerstäubt Frédéric Finzi, Frankreich<sup>113)</sup>, Alkalisilicatlösungen mit heißer, komprimierter Luft, und die

The Grasselli Chemical Co., Cleveland (Ohio)<sup>114)</sup>, gewinnt kieselfluorwasserstoffsäures Natrium aus Rohlösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure durch teilweise Ausfällung mit Alkali. Der Alkalizusatz muß dabei so berechnet sein, daß Eisen- und Aluminiumverbindungen nicht mitgefällt werden.

### XI. Erdalkalimetall-Verbindungen.

Hermann Schulze, Bernburg<sup>115)</sup>, patentiert einen Ofen zur Erzeugung eines porösen, hochprozentigen Bariumoxydes. Ein Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle, oder Ruß, Holzkohle wird lose oder in gepreßter Form in einem geschlossenen Ofen geglüht. Die Beheizung erfolgt durch strahlende Wärme elektrischer Heizquellen, und zwar gleichzeitig von zwei oder allen Seiten aus. Die Heizquellen berühren das Brenngut nicht. Es wird also die ausstrahlende Wärme auf das dazwischenliegende, unbewegte Brenngut möglichst gleichmäßig verteilt, so daß die Temperatur an der Oberfläche und in der Mitte der Masse die gleiche ist.

Die Fabrikation von Ätzbaryt aus Schwefelbarium haben Rhenania Verein chem. Fabriken A. G., Aachen, und Bernhard Stuer, Berlin<sup>116)</sup>, verbessert. Ätzbaryt, das man durch hydro-

lytische Spaltung des Schwefelbariums erhält, ist immer durch Sulfid verunreinigt. Die Rhenania gewinnt es dadurch in schwefelfreier Form, daß sie es aus Wasser in Gegenwart von Ammoniak umkristallisiert.

Dieselbe Firma<sup>117)</sup> gewinnt auch ein reines Ätzbaryt, indem sie festes Schwefelbarium oder ein Gemisch von festem Schwefelbarium und Ätznatron mit Ammoniak in Gegenwart von Wasser behandelt.

Erdalkalichloride im allgemeinen erhält man nach einem Patent des Vereins f. chem. u. metallurg. Produktion, Aussig a. d. E.<sup>118)</sup>, durch Erhitzen der Erdalkalicarbonate mit festem Chlormagnesium.

Chlorbarium unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalisulfhydrat erzeugt dieselbe Firma<sup>119)</sup> aus Schwefelbariumlauge durch Zersetzung mit Salzsäure, und zwar wird nur die Hälfte der zur vollständigen Umwandlung in Chlorbarium nötigen Salzsäuremenge angewendet. Es ist also dann in der Lauge neben Chlorbarium noch Bariumsulfhydrat vorhanden. Dieses wird durch Chlornatrium ebenfalls in Chlorbarium übergeführt.

Um aus Chlorbariumlösungen das Chlorbarium in fester Form abzuscheiden, erhitzen Rhenania Verein chemischer Fabriken A. G. und Dr. Ruisberg<sup>120)</sup> die Lösungen unter Rühren mit festem Chlornatrium. Nach einem weiteren Patent, 431 643, wird an Stelle des Chlornatriums Steinsalz verwendet. Da die Verunreinigungen des Steinsalzes dann aber in das sich abscheidende Chlorbarium übergehen, muß letzteres umkristallisiert werden. Man kann auch das Steinsalz stufenweise eintragen und nach jedesmaligem Eintragen dessen Verunreinigungen abfiltrieren oder nur einen Teil des Chlornatriums durch Steinsalz ersetzen.

Für das Bleichen von Schwerspat sind Patente genommen worden:

K. Ebers, Holstein<sup>121)</sup>, teigt zu diesem Zwecke den rohen, gebrannten Schwerspat mit Wasser an, scheidet das Bariumsulfat durch Sedimentation und Dekantation ab und reinigt es mit Salzsäure.

Weitere Patente desselben Erfinders sind das E. P. 237 268 vom 16. 7. 1925, wonach das Bleichen durch Erhitzen des rohen Schwerspates mit Flußspat und Schwefelsäure vorgenommen wird und das Engl. Pat. 245 155, nach dem zur Bleichung der geröstete und gemahlene Schwerspat mit Chlor, und zwar am besten mit naszierendem behandelt wird.

Genau so arbeiten die Hansa Phosphat- und Mineralmühlen<sup>122)</sup>, die den gemahlenen Schwerspat in Wasser aufschlemmen und der Einwirkung naszierenden Chlors aussetzen. Sie mischen dem Schwerspat geringe Mengen Braunstein bei, tragen das Gemisch in Salzsäure ein, erhitzen und waschen aus.

Technisch wertvolle Produkte gewinnen Rhenania Verein chemischer Fabriken A.-G. Dr. Friedrich Ruisberg<sup>123)</sup> — aus Schwefelbarium. Das Rohschwefelbarium wird mit geeigneten Säuren zersetzt und der entwickelte Schwefelwasserstoff auf Thiosulfat verarbeitet. Man verwendet Salzsäure oder Salpetersäure und leitet den Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Alkalisulfid und Bisulfid. Aus den Chlor-

<sup>109)</sup> Franz. Pat. 609 145 vom 13. 10. 1924.

<sup>110)</sup> D. R. P. 434 983 vom 7. 8. 1925.

<sup>111)</sup> D. R. P. 433 351, Kl. 12 i, vom 30. 3. 22, Zusatz zu D. R. P. 405 922.

<sup>112)</sup> D. R. P. 419 522, Kl. 12 i, vom 20. 10. 1924.

<sup>113)</sup> Franz. Pat. 597 825 vom 5. 3. 1925.

<sup>114)</sup> D. R. P. 427 651, Kl. 12 i, vom 25. 4. 1923.

<sup>115)</sup> D. R. P. 431 617, Kl. 12 m, vom 11. 6. 24.

<sup>116)</sup> D. R. P. 432 114, Kl. 12 m, vom 9. 8. 1924.

<sup>117)</sup> D. R. P. 429 476, Kl. 12 m, vom 14. 8. 1923.

<sup>118)</sup> D. R. P. 422 470, Kl. 12 m, vom 17. 7. 1923.

<sup>119)</sup> D. R. P. 422 728, Kl. 12 m, vom 23. 1. 1924.

<sup>120)</sup> D. R. P. 429 716, Kl. 12 m, vom 6. 10. 1923.

<sup>121)</sup> Engl. Pat. 246 498 vom 22. 1. 1926.

<sup>122)</sup> D. R. P. 432 675, Kl. 12 m, vom 25. 12. 1924.

<sup>123)</sup> D. R. P. 423 755, Kl. 12 i, vom 8. 9. 1922.

bariumlaugen kann durch Eindampfen festes Chlorbarium gewonnen werden.

Nach einem späteren Patent<sup>124)</sup> kann das Eindampfen auch vermieden werden, wenn man zur Zersetzung des Rohschwefelbariums mit Säuren dieses nicht in Wasser, sondern in einer Chlorbariumlauge suspendiert.

Der schwefelsaure Baryt, der durch Fällen von Rohschwefelbariumlaugen mit Natriumsulfat gewonnen wird, ist immer mit Natriumsulfid, Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  verunreinigt. Nach einem Patente von Karl Sagstetter und Christian B. Heiler<sup>125)</sup> können diese Verunreinigungen entfernt werden, wenn man das gefällte Bariumsulfat mit Wasser anrührt, auf 50–60° C erwärmt und unter Rühren eine genügende Menge chemisch reines Eisenpulver einträgt. Hierauf fügt man Salzsäure bis zum völligen Auflösen des Eisens hinzu und erhitzt mit gespanntem Wasserdampf.

Für die Auslaugung von Rohschwefelbarium benutzen Baentsch und Behrens, Sandersleben<sup>126)</sup>, einen Lösetrog, der mit einer Schnecke, mit Rühr- und Transportflügeln versehen ist. Man arbeitet nach dem Gegenstromprinzip.

Secretary of War of the United States of America<sup>127)</sup> erzeugt Bariumpermanganat durch Eintragen eines Gemisches von Bariumsuperoxyd und Mangansuperoxyd in geschmolzenes Ätznatron.

Zur Entwässerung von Gips benutzt die Comp. Générale Union des Entrepreneurs<sup>128)</sup> Dampf von 10–11 Atm. Druck. Sie verteilt den Gips auf kleine Wägelchen und läßt in dicht schließenden Kammern Dampf darüberstreichen.

Die Maschinenbau-Anstalt u. Dampfkesselfabrik A.-G., Darmstadt, vormals Venuleth u. Ellenberger, Göhrig und Leuchs u. Adolf Steinbrückner, Bamberg<sup>129)</sup>, benutzen zum Brennen von Gips einen eigenartig konstruierten Ofen. Dem eigentlichen Ofen ist eine kegelig erweiterte Zünd- und Verbrennungskammer vorgeschaltet. Die Innenwandung dieser Kammer ist mit schraubenförmig verlaufenden Rippen besetzt. Die Heizgase werden aus flüssigen Brennstoffen erzeugt. In den Ofen eingeblasen, erhalten sie darin eine schraubenförmige Drehung, die der Ofendrehung entgegengesetzt ist. Dadurch soll eine besonders günstige Heizwirkung erzielt werden.

Bruno Wäser, Berlin<sup>130)</sup>, erzeugt Magnesiumcarbonat aus Magnesiumsalzlösungen. Er versetzt solche Lösungen mit soviel Ammoniak, daß der Gehalt daran 8–9 % beträgt und leitet verdünnte Kohlensäure unter Kühlung ein. Es muß darauf geachtet werden, daß sich keine Bicarbonate bilden. Das sich auscheidende Magnesiumcarbonat wird durch Filtration von den Ammonsalzen getrennt.

Schließlich wäre hier noch ein Verfahren zur Gewinnung von leichtem und reinem Calcium- und Magnesiumcarbonat von René Moritz, Frankreich<sup>131)</sup>, zu erwähnen.

Dolomit wird gebrannt, mit Wasser verrührt und die entstehende Milch, nachdem man die sich zu Bodensetzende Gangart abgeschieden hat, so lange unter Kühlung mit Kohlensäure behandelt, bis eine Lösung von Magnesiumbicarbonat entsteht. Nebenbei erhält

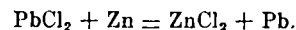
man einen leichten, wertvollen kohlensauen Kalk. Das Filtrat wird gekocht und ein leichtes Magnesiumcarbonat neben Kohlensäure gewonnen.

## XII. Schwermetall-Verbindungen.

Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.<sup>132)</sup>, stellt durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen Eisencarbonyl her. Sie leitet bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck Kohlenoxyd über Eisen und destilliert das sich darauf abscheidende, flüssige Carbonyl von Zeit zu Zeit unter vermindertem Druck ab. Aus dem Eisencarbonyl gewinnt dieselbe Firma<sup>133)</sup> feinst verteiltes Eisenoxyd. Das Eisencarbonyl wird für sich allein oder gemischt mit anderen brennbaren Stoffen entzündet. Aus den Verbrennungsgasen wird das darin verteilte Eisenoxyd in feinsten Form abgeschieden. Die Verbrennung kann auch unter Mitwirkung von Katalysatoren, z. B. Platinasbest, erfolgen.

Anstatt das Eisencarbonyl zu entzünden, kann man es auch mittels Körtingscher Zerstäuber durch Preßluft verstäuben und das erhaltene Dampfgemisch in einem elektrisch geheizten Rohr auf 500° C erhitzen. Das entstehende, feinverteilte Eisenoxyd wird größtenteils durch den Gasstrom mitgeführt und in einer mit mehreren Lagen von Filtermaterial etagenmäßig versehenen Kammer abgeschieden.

Wasserfreies Chlorzink gewinnt Niels C. Christensen, Salt Lake City, Utah<sup>134)</sup>, durch Erhitzen von trockenem Chlorblei mit metallischem Zink:



Die Anhydrous Metallic Chlorides Corp., Dover<sup>135)</sup>, benutzt zur Herstellung von wasserfreien Metallchloriden eine gleichmäßig rotierende Trommel aus geschmolzener Kieselsäure.

F. G. Breyer, Palmerton, und C. W. Farber, Bowmanstown<sup>136)</sup>, patentieren ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelzink. In Röhren aus verzinktem Stahl, Carborundum oder Quarz wird ein Gemisch von feinstverteiltem Zinkoxyd und überschüssigem Schwefel bis auf 800° C erhitzt.

Das Glühprodukt wird dann zur Verbesserung der Farbe unter Luftabschluß und Zuführung von überhitztem Wasserdampf oder inerten Gase nacherhitzt. Diese Nacherhitzung kann in demselben Rohr wie die Schwefelung oder auch in einem besonderen, geneigt angeordneten Drehofen ausgeführt werden.

Hippolyte, Francois Guillet, La Chambre, Savoyen<sup>137)</sup>, behandeln zur Entzinnung des Weißbleches die Abfälle mit einer alkalischen Hypochloritlauge. Das Zinn wird dadurch gelöst. Aus der Lösung wird es elektrolytisch unter Verwendung von Elektroden, die im Elektrolyten unlöslich sind, abgeschieden.

Zur Herstellung von eisenfreien Chromsulfatlaugen lösen Hermann C. Stark, Komm.-Ges. auf Aktien, Berlin, Franz Klaus u. Robert Basler, Herzberg<sup>138)</sup>, Ferrochrom in überschüssiger Schwefelsäure auf und kochen die starksaure Lösung mit Kaliumbichromat bei höherem Druck.

<sup>124)</sup> D. R. P. 426 925, Kl. 12 i, vom 20. 10. 1923.

<sup>125)</sup> D. R. P. 433 522, Kl. 12 i, vom 14. 11. 1925.

<sup>126)</sup> D. R. P. 422 072, Kl. 12 i, vom 21. 4. 1925.

<sup>127)</sup> Amer. Pat. 1 592 480 vom 27. 9. 1918.

<sup>128)</sup> Franz. Pat. 606 241 vom 19. 2. 1925.

<sup>129)</sup> D. R. P. 428 576, Kl. 80 c, vom 21. 6. 1924.

<sup>130)</sup> D. R. P. 431 618, Kl. 12 m, vom 24. 2. 1923.

<sup>131)</sup> Franz. Pat. 591 864 vom 4. 12. 1924.

<sup>132)</sup> D. R. P. 436 369, Kl. 12 n, vom 13. 2. 1925.

<sup>133)</sup> D. R. P. 422 269, Kl. 12 n, vom 24. 5. 1924.

<sup>134)</sup> Amer. Pat. 1 590 229 vom 7. 6. 1923.

<sup>135)</sup> Amer. Pat. 1 564 302 vom 17. 2. 1921.

<sup>136)</sup> Engl. Pat. 250 581 vom 6. 4. 1926.

<sup>137)</sup> D. R. P. 432 515, Kl. 40 c, vom 2. 11. 1924.

<sup>138)</sup> D. R. P. 429 655, Kl. 12 m, vom 12. 8. 1923.

Aus den Bleikammerschlämmen gewinnt René Daloze, Belgien<sup>139</sup>), Bleioxyd oder Bleicarbonat. Er löst die neutralisierten Schlämme in einer konzentrierten, salmiakhaltigen Chlornatriumlösung auf und fällt die Lösung mit Ammoniak, Ammoncarbonat oder Soda. Das Bleioxyd respektive Carbonat wird durch Filtration von der Lauge getrennt und aus dieser das Ammoniak regeneriert.

### XIII. Aluminium-Verbindungen.

Zur Gewinnung von reiner Tonerde und deren Salzen schließen I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., und Heinrich Specketer, Gustav Munch, Eduard Marburg und Walter Handrich, Griesheim<sup>140</sup>), rohe Tone mit Schwefelsäure auf und fällen aus der Aufschlußlösung nach Reduktion des Eisenoxydes die Tonerde durch Alkalien oder Ammoniak oder kohlen-saures Ammon. Es darf dabei der gesamte Betrag der Alkalien die Äquivalenz nicht erreichen, die dem vorhandenen Säuregehalte entspricht. Es entsteht jetzt ein ammoniakfreies, basisches Aluminiumsulfat, das im wesentlichen dem Verhältnis  $2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SO}_3$  entspricht und das in bekannter Weise in Tonerde überführt wird. Man kann den rohen Ton anstatt mit Schwefelsäure auch mit Salzsäure aufschließen und fällt dann die Tonerde aus der Aufschlußlösung nach erfolgter Reduktion des Eisenoxydes durch Sulfate als basisches, ammoniakfreies Aluminiumsulfat. Zweckmäßig nimmt man die Fällung bei erhöhter Temperatur unter Druck vor.

Höganäs-Billeholms Aktiebolag, Schweden<sup>141</sup>), erhitzt zur Gewinnung von Tonerde ein Gemisch von Bauxit oder Ton mit Kohle auf hohe Temperaturen. Man verwendet bei dieser ersten Erhitzung eine zur Reduktion nicht ausreichende Kohlenmenge. Bevor dann die Masse zum Schmelzen kommt, aber breiartig geworden ist, wird der Rest der zur Reduktion nötigen Kohle und noch ein kleiner Überschuß davon zugegeben und die Masse fertig geschmolzen.

Um Aluminiumsulfat aus Tonen zu gewinnen, teigt Marcel Lavoye, Belgien<sup>142</sup>), diese mit Wasser an und erhitzt sie in einem Drehofen auf  $600^\circ\text{C}$ . Es bildet sich ein stark überhitzter Wasserdampf, der die Aluminiumsilicate zerlegt, so daß aus dem Glühprodukt durch Schwefelsäure die Tonerde ausgelaugt werden kann.

Der Verein für chemische u. metallurgische Produktion, Aussig<sup>143</sup>), erhält aus konzentrierten Aluminiumsulfatlösungen dadurch eisenfreie, schwefelsaure Tonerde, daß er die Lösungen zunächst basisch macht, und zwar soweit, daß das Verhältnis zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SO}_3$  zwischen 1:3 bis 1:2 liegt. Diese Lösungen werden dann durch ruhende Schichten von Dioxhydraten vierwertiger Metalle, wie Blei, Zinn, oder über Mangandioxydhydrat hindurchfiltriert.

### XIV. Sonstige Produkte.

Zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Sulfiden zerlegen Carl Ehrenberg, Hermann Wiederhold, Carl Krug, Max Gerhard Holsboer, Karl Fischer und die Studiengesellschaft für Ausbau der Industrie m. b. H., Berlin<sup>144</sup>), diese durch Ein-

wirkung von humussäurehaltigen Stoffen, wie Torf. Der Mischung wird etwas Chlornatrium zugesetzt und alles unter Druck erwärmt.

In der Gewinnung von Sulfurylchlorid sind Neuerungen bekannt geworden:

Die I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.<sup>145</sup>), erzeugt es dadurch, daß sie Chlorgas und schwefelige Säure gemischt über Graphit leitet, und

Ralph M. Mc. Kee u. Carol M. Salls, New York<sup>146</sup>), bringen in einem inerten Verdünnungsmittel und fertigem Sulfurylchlorid schwefelige Säure und Chlor zusammen; sie unterstützen die Reaktion durch etwas beigegebene aktive Kohle.

Die Vereinigung von Brom und Wasserstoff zu Bromwasserstoffsäure wird nach einem Patent von I. D. Riedel Akt.-Ges. und Dr. Richard Hueter, Dessau<sup>147</sup>), dadurch erleichtert, daß der Reaktionsraum, in dem die Entzündung beider stattfindet, unter Überdruck gehalten wird.

F. G. Liljenroth, Stockholm<sup>148</sup>), läßt zur Gewinnung von Phosphorsäure Wasserdampf auf Phosphor in Gegenwart von Katalysatoren einwirken. Die entstehenden Produkte werden fraktioniert kondensiert, wobei Phosphorsäure in konzentrierter Form gewonnen wird.

Arsentrisulfid erhält man nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. — U. Dreyer, Dessau<sup>149</sup>) — durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme Aufschlemmung von arseniger Säure in Wasser oder Salzlösung.

Aus Schwefelantimon erzeugt die I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.<sup>150</sup>), Chlorverbindungen des Antimons. Sie leitet in ein Gemisch von Schwefelantimon und Salzsäure Chlorgase ein.

Hans Bardt, Santiago de Chile<sup>151</sup>), erzeugt aus Metallsalzlösungen die betreffenden Metalle in kristallinischer Form (Edelmetalle ausgenommen). So werden z. B. 100 kg zerkleinertes Holz mit 600 Liter einer 0,5 %igen Schwefelsäure gemischt und in einem Druckkessel auf etwa  $130^\circ\text{C}$  durch 3—4 Stunden erhitzt. Die erhaltene Lösung setzt man zu 200 Liter einer 5%igen Kupfersulfatlösung und erhitzt die Mischung auf etwa  $200^\circ\text{C}$ . Es scheidet sich nun Kupfer in metallischer, kristallinischer Form ab.

Endlich wären noch Neuerungen in der Carbid-erzeugung zu erwähnen, und zwar:

Carl Ehrenberg, Hermann Wiederhold, Fürstenwalde, Carl Krug, Max Gerhard, Holsboer, Friedenau, und Karl Fischer, Zehlendorf<sup>152</sup>), brikettieren ein Gemisch von Humuskohle oder Torf mit Kalk, verkoken und verarbeiten die verkokte Masse im Carbidofen auf Carbid.

Georges Léon, Emile Patart, Frankreich, benutzen einen Ofen<sup>153</sup>) zur Carbiderzeugung, der eine Verbindung von Koksofen und Carbidofen ist. Die Anordnung ist so getroffen, daß der im Koksofen erzeugte Koks mit seiner höchsten Temperatur in den Carbidofen kommt.

[A. 14.]

<sup>145</sup>) D. R. P. 419 521, Kl. 12 i, vom 10. 1. 1924.

<sup>146</sup>) Can. Pat. 251 586 vom 25. 6. 1924.

<sup>147</sup>) D. R. P. 428 225, Kl. 12 i, vom 11. 1. 1923.

<sup>148</sup>) Engl. Pat. 252 953 vom 22. 9. 1925.

<sup>149</sup>) D. R. P. 432 358, Kl. 12 i, vom 16. 1. 1925.

<sup>150</sup>) D. R. P. 430 614, Kl. 12 i, vom 1. 3. 1924.

<sup>151</sup>) D. R. P. 431 569, Kl. 12 n, vom 8. 3. 1923.

<sup>152</sup>) D. R. P. 421 268 vom 30. 11. 1923.

<sup>153</sup>) Franz. Pat. 605 530 vom 3. 10. 1925.

<sup>139</sup>) Franz. Pat. 612 345 vom 1. 3. 1926.

<sup>140</sup>) D. R. P. 429 717, Kl. 12 m, vom 24. 6. 1921.

<sup>141</sup>) Engl. Pat. 252 693 vom 27. 4. 1926.

<sup>142</sup>) Franz. Pat. 607 587 vom 8. 12. 1925.

<sup>143</sup>) D. R. P. 432 558, Kl. 12 m, vom 30. 12. 1923.

<sup>144</sup>) D. R. P. 421 267, Kl. 12 i, vom 11. 11. 1923.