

gen Lokalisation der Wirkung kann man dann gut verstehen, daß die auftretenden biologischen Effekte wesentlich anders sind als die sonst bei Röntgenstrahlen gewohnten. So soll das gefürchtete Röntgenulcus bei der Bestrahlung mit Grenzstrahlen niemals auftreten können. In der medizinischen Literatur ist eine größere Anzahl von Heilerfolgen der Grenzstrahlentherapie, insbesondere bei Hautkrankheiten, beschrieben. Wie weit man mittelbar durch den Charakter der Haut als

eines endokrinen Organs auch therapeutische Erfolge bei anderen Krankheiten erzielen kann, ist eine rein medizinische Frage. Bei der Applikation dieser wegen ihrer großen Absorbierbarkeit so hochwirksamen Strahlung spielt natürlich die genaue Dosierung eine entscheidende Rolle, aber diese läßt sich durch Messung der Ionisationswirkung in prinzipiell der gleichen Weise ausführen, wie bei den Röntgenstrahlen der anderen Wellenlängen. [A. 47.]

## Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie 1927 bis 1930.

### I. Technische Gase.

Von Ing.-Chemiker ADOLF BRÄUER und Patentanwalt Dr. JOSEF REITSTÖTTER (Berlin).

(Eingeg. 9. März 1931.)

Im Hinblick auf den zur Verfügung stehenden beschränkten Raum und den großen Umfang des Stoffes kann der Bericht nur schlagwortartig die neuere Entwicklung beleuchten und muß sich damit begnügen, durch zahlreiche Hinweise auf die Originalliteratur und insbesondere die Patentschriften den Weg für ein tieferes Eindringen in die einzelnen Probleme aufzuzeigen. Einem ersten Bericht, der die Gewinnung von Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd sowie die Gasentschwefelung zusammenfaßt, folgen Besprechungen der Fortschritte in der Herstellung der Mineralsäuren, ihrer Zwischen- und Nebenprodukte, der Stickstoffindustrie und damit im Zusammenhange der anorganischen Düngemittel, der Kali- und Sodaindustrie, und am Schluß ein Überblick der Verfahren zur Herstellung von Erdalkali-, Erdmetall- und Schwermetallverbindungen.

**Wasserstoff.** Die Bedeutung, welche gasförmiger Wasserstoff heute für verschiedene Zweige der Technik erlangt hat, führte dazu, daß man bereits seit Jahren von einer ausgesprochenen Wasserstoffindustrie reden kann. Es werden nicht nur für die Ammoniaksynthese riesige Mengen des Gases gebraucht, sondern auch zur Fethärtung und Hydrierung von Kohle, Ölen und Kohlenwasserstoffen, für die Salzsäure-, Methanol- und Blausäuresynthese, zur Metallbearbeitung, in der Glühlampenindustrie und endlich auch für die Luftschiffahrt erhebliche Mengen Wasserstoff verwendet. Das alles ist auf eine möglichst billige Erzeugung von Wasserstoff angewiesen, woraus die große Bedeutung wirtschaftlicher Wasserstoffherstellungsverfahren klar wird. Allerdings haben sich von den verschiedenen im Laufe der Zeit bekanntgewordenen Verfahren nur einige wenige in der Großindustrie einführen können.

Bekanntlich hat die Umsetzung von Säuren oder Alkalien mit Metallen sowie die Zersetzung von Wasser mittels Leichtmetallen oder Hydriden nur beschränkte und örtlich begrenzte Anwendung gefunden. Dementsprechend sind auch nur wenig neue Arbeiten auf diesen Gebieten zu verzeichnen. Erwähnt sei die Umsetzung von Natronlauge mit Silicium oder Ferrosilicium, die nach neueren Vorschlägen der Soc. L'Oxyhydrique Française<sup>1)</sup> in einer Druckapparatur vorgenommen wird; dadurch soll das Verfahren wesentlich vereinfacht werden und ohne Gefahr durchführbar sein. Zudem wird das Wasserstoffgas unmittelbar unter Druck erhalten. Bekanntlich gehen diese Verfahren auf die Arbeiten des Consortiums für elektrochemische Industrie<sup>2)</sup> und von G. F. Jau-

bert<sup>3)</sup> zurück, nach welchen Wasserstoff namentlich für militärische Zwecke in vielen Ländern hergestellt worden ist. Auch die Zersetzung des Wassers mit Hydriden fand vornehmlich für gleiche Zwecke Anwendung, ist aber für größeren Bedarf wegen der hohen Gestehungskosten nicht brauchbar, weshalb ältere und neuere Verfahren zur Herstellung von Hydriden der Alkalien<sup>4)</sup> und Erdalkalien sowie zur Zersetzung derselben<sup>5)</sup> nur ein beschränktes Interesse haben dürften.

Großtechnische Bedeutung haben dagegen das Eisen-Wasserdampf-Verfahren, die Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf, die Gewinnung von Wasserstoff bzw. Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen aus Wasser- oder Koks-Ofengas, die den reinsten Wasserstoff liefernde Elektrolyse des Wassers und die Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

Der Eisen-Wasserdampf-Prozeß<sup>6)</sup> ist in seinen chemischen Grundlagen, wozu namentlich die richtige Auswahl des Kontaktmaterials gehört, wohl vollkommen durchgearbeitet, so daß sich Neuerungen in der Hauptsache auf Apparatur und Betriebsführung beschränken; es bleibt zu berücksichtigen, daß der Großbetrieb Apparate benötigt, die stündlich 1000 m<sup>3</sup> und mehr Wasserstoff erzeugen, wozu die Behandlung von etwa 50 t Eisenerz erforderlich ist. Zur möglichst gleichmäßigen Erhitzung der großen Eisenerzmengen schlägt P. Großmann<sup>7)</sup> die Verwendung eines langgestreckten Kammerofens vor, während nach der I. G. Farbenindustrie<sup>8)</sup> die Behandlung der Masse in mechanischen Öfen vorgenommen wird. Dabei soll z. B. der Reduktionsprozeß mit einer Kohlenstaubflamme gegebenfalls unter weiterem Zusatz von Kohlenstaub, Grude usw. im Drehrohr, die Oxydationsarbeit im Tellerofen vorgenommen werden. Dies ergibt einen kontinuierlichen Betrieb, ähnlich wie nach dem Vorschlag der Metal Research Corporation<sup>9)</sup>, der Reduktions- und Oxydationsraum trennt und das Kontaktmaterial kontinuierlich durch beide Kammern im Kreislauf führt.

Verwendet man nach dem Verfahren der Bama<sup>10)</sup> Koksofen- oder ähnliche methanhaltige Reduktionsgase, so muß man diesen eine entsprechende Menge Luft zusetzen, um bei der mit Methan endotherm ver-

<sup>3)</sup> D. R. P. 262 635, 272 609; *Silikolverfahren* (mit Fe<sub>2</sub>S arbeitend); ferner Selbstverbrennung einer Mischung von Fe<sub>2</sub>Si mit Natronkalk (*Hydrogenit*).

<sup>4)</sup> D. R. P. 417 508, 490 077; Österr. Pat. 118 212.

<sup>5)</sup> P. Zampa, D. R. P. 410 543.

<sup>6)</sup> Vgl. A. v. Skopnik, Die Herstellung von Wasserstoff für industrielle Zwecke, *Chem.-Ztg.* 50, 473 [1926].

<sup>7)</sup> D. R. P. 458 187.

<sup>8)</sup> D. R. P. 506 041.

<sup>9)</sup> D. R. P. 503 111.

<sup>10)</sup> D. R. P. 501 197; Apparatur s. D. R. P. 491 789.

<sup>1)</sup> D. R. P. 489 932; Franz. Pat. 649 724.

<sup>2)</sup> D. R. P. 216 768, 241 669.

laufenden Reduktion die notwendige Wärme zur Aufrechterhaltung des Prozesses durch teilweise Verbrennung des Reduktionsgases zu erzeugen.

Die Einwirkung feinverteilter Metalle auf Wasserdampf kann man auch in einem Schmelzbad von indifferenten Metallen oder Salzen vornehmen<sup>11)</sup>.

Große Aussichten eröffnet das Verfahren von F. S. Liljenrot<sup>12)</sup>, nach welchem die bei der elektrothermischen Zersetzung von Phosphaten aus dem Elektroofen entweichenden Phosphordämpfe mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Phosphorsäure umgesetzt werden. Die Reduktionskomponenten lassen sich durch Ammoniaksynthese und Herstellung von Ammoniumphosphaten zu wertvollen, ballastfreien Düngemitteln vereinigen. Bei der Ausarbeitung, welche die I. G. Farbenindustrie übernahm, war hauptsächlich die Schwierigkeit zu überwinden, daß die Endprodukte, Phosphorsäure und Wasserstoff, nicht leicht frei von den im Verlauf der Reaktion auftretenden Zwischenverbindungen, phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff, zu erhalten sind. Auch verringern Nebelbildungen die Ausbeute erheblich.

Wichtig ist die richtige Auswahl der Katalysatoren, welche die ursprünglich mit Bauxit bei etwa 1000° durchgeführte Umsetzung nunmehr bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von etwa 600° ermöglichen. Als Kontaktstoff werden vor allem Metalle der 1. 6. und 8. Gruppe des periodischen Systems<sup>13)</sup>, Metallsilicide<sup>14)</sup> und A-Kohle<sup>15)</sup> für sich allein oder in Gegenwart gasförmiger, katalysierend wirkender Stoffe (Salzsäure) vorgeschlagen<sup>16)</sup>. Bei Anwendung des letztgenannten Katalysators soll sich die Reaktionstemperatur sogar auf 350–400° herabdrücken lassen.

Andere Bemühungen galten der Verbesserung der Wärmebilanz des Prozesses, um besonders die Kosten für die Dampferzeugung zu verringern. So wird z. B. nach Angaben der I. G. Farbenindustrie die Kondensation der Phosphorsäuren aus den Kontaktabgasen in einem auf 100° oder darüber gehaltenen Kühler durchgeführt<sup>17)</sup>, so daß die abgegebene Wärme zur Erzeugung von gespanntem Wasserdampf nutzbar wird. Da bei diesen Temperaturen der für die Reaktion benötigte überschüssige Wasserdampf nicht abgeschieden wird, können die nach Entfernung der Phosphorsäuren erhaltenen Restgase zur katalytischen Umwandlung zugeführten Kohlenoxyds bzw. Wassergases<sup>18)</sup> in ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd benutzt werden<sup>17)</sup>. Eine bessere Wärmeausnutzung soll auch durch Anordnung des Kontakt-raumes zwischen Wärmerückuperatoren erreicht werden<sup>19)</sup>.

Durch systematische Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes fand B. Schätzkel<sup>20)</sup>, daß unter gewissen Bedingungen ein Zerfall der primär gebildeten Phosphorsäure in phosphorige Säure vermieden werden kann, wenn man das katalysierte Gasgemisch durch „Abschrecken“ sehr schnell abkühlt.

Einige Verfahren gehen nicht von den Abgasen des Phosphorofens aus, sondern verdampfen elementaren

Phosphor und setzen diesen mit Wasserdampf um. Die dabei leicht erfolgende Umsetzung des gelben in roten Phosphor kann man vermeiden, entweder durch Einführen von flüssigem Phosphor in überhitzten Wasserdampf<sup>21)</sup> oder am besten von fein verteiltem Phosphor und Wasser bei höherer Temperatur in einen Druckraum<sup>22)</sup>. Für die bei höherer Temperatur und Druck durchzuführende Phosphorumsetzung kann man statt Wasser wasserfreie Phosphorsäure<sup>23)</sup> verwenden, auch läßt sich Phosphor mit Kohlendioxyd<sup>24)</sup> zu Phosphorsäure und Kohlenoxyd umsetzen. Aus letzterem kann durch katalytische Oxydation mit Wasserdampf unter Abspaltung von Wasserstoff das ursprünglich erforderliche Kohlendioxyd wieder regeneriert werden, so daß dieses einen Kreisprozeß durchläuft. Es gelingt auch, im Phosphorofen zunächst ein Phosphid eines durch Wasserstoff leicht reduzierbaren Metalles (verwendet werden Metalle der 1., 6., 7. und 8. Gruppe des periodischen Systems) herzustellen und dieses dann gesondert mit Wasser bzw. mit Wasserdampf umzusetzen<sup>25)</sup>.

Das Verfahren wurde zunächst als wirtschaftlich nicht besonders aussichtsreich bezeichnet<sup>26)</sup>, dagegen im Laufe der letzten Jahre wesentlich günstiger beurteilt. Jedenfalls werden heute bereits erhebliche Mengen Rohphosphat auf diese Weise verarbeitet.

Eine bedeutende und leicht zugängliche Quelle für die Gewinnung von Wasserstoff ist das Wassergas, dem außer der allgemein üblichen Reinigung in der Hauptsache nur noch das Kohlenoxyd entzogen werden muß. (Die Gewinnung des Wassergases aus Staubkohle nach Winkler bzw. der I. G. Farbenindustrie soll wegen ihrer allgemeinen Bedeutung in diesem Zusammenhang besonders erwähnt sein<sup>27)</sup>.) Während die Absorptionsverfahren wohl keine ausgedehnte Verbreitung fanden, haben sich die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds mit Wasserdampf (B. A. S. F.) und die teilweise Verflüssigung bei tiefen Temperaturen (Linde-Frank-Caro) vielfach und bestens bewährt. Allerdings ist das Problem bereits früher eingehend bearbeitet worden, so daß über wenig Neues berichtet werden kann. Nach wie vor spielt bei der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds die Frage der Kontaksubstanz<sup>28)</sup> eine wichtige Rolle. G. Patart<sup>29)</sup> arbeitet mit großem Dampfüberschuß und baut eine Einrichtung, um sowohl den überschüssigen Wasserdampf als auch die Wärme wieder zurückzugewinnen.

Die Oxydation des Kohlenoxyds kann auch mit Sauerstoff erfolgen, wobei das gebildete Kohlendioxyd durch Absorptionsmittel (z. B. dolomitische Kalke) dauernd aus dem Reaktionsgas entfernt wird<sup>30)</sup>. Andererseits schlagen F. Meyer und Th. Lichtenberger<sup>31)</sup> vor, das für die Umsetzung mit Wasserdampf erforderliche Kohlenoxyd aus Koks und Kohlendioxyd herzustellen und die beiden Reaktionen gemein-

<sup>21)</sup> D. R. P. 444 797.

<sup>22)</sup> D. R. P. 498 809.

<sup>23)</sup> D. R. P. 504 343.

<sup>24)</sup> D. R. P. 453 833 (Norsk Hydro).

<sup>25)</sup> D. R. P. 446 399; M. Larsson (Du Pont Ammonia Corp.), Amer. Pat. 1 756 429.

<sup>26)</sup> Chem.-Ztg. 50, 767 [1926].

<sup>27)</sup> Z. B. D. R. P. 437 970, 438 843, 443 445, 446 678, 487 886, 494 240, 496 342/43, 497 894, 498 225, 503 975, 516 655, 517 460 u. a. Erste Mitteilg. darüber vgl. C. Krauch, Stahl u. Eisen 47, 1118 [1927].

<sup>28)</sup> Amer. Pat. 1 672 528; Brit. Pat. 299 492; Franz. Pat. 650 961; vgl. auch D. R. P. 516 843.

<sup>29)</sup> D. R. P. 476 840.

<sup>30)</sup> H. Bombke, D. R. P. 460 422, 516 843.

<sup>31)</sup> D. R. P. 478 985.

<sup>11)</sup> Th. Lichtenberger u. L. Kaiser, D. R. P. 461 044.

<sup>12)</sup> D. R. P. 406 411, 409 344.

<sup>13)</sup> D. R. P. 409 344.

<sup>14)</sup> D. R. P. 484 568 (Kuhlmann). <sup>15)</sup> D. R. P. 431 504.

<sup>16)</sup> E. Urbain, D. R. P. 458 188; Franz. Pat. 638 528.

<sup>17)</sup> D. R. P. 478 018.

<sup>18)</sup> D. R. P. 480 961.

<sup>19)</sup> D. R. P. 508 481 (Kuhlmann).

<sup>20)</sup> B. Schätzkel, Die Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf zu Phosphorsäure und Wasserstoff im Temperaturgebiet von 200–1000° bei Atmosphärendruck (Berlin 1930). Vgl. ferner D. R. P. 506 543, 514 173, 514 890 der Bayerischen Stickstoffwerke.

sam in einem Bad von geschmolzenem Steinsalz durchzuführen. Verschiedene Auslandspatente<sup>32)</sup> zur Abscheidung, Umsetzung und Reduktion des gebildeten Kohlendioxyds bei der Wasserstoffgewinnung seien hier nur zusammenfassend erwähnt.

Die bekannte Herstellung von Wasserstoff durch teilweise Verflüssigung von Wassergas läßt sich analog auch zur unmittelbaren Gewinnung von Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen anwenden (wie sie für die Ammoniaksynthese gebraucht werden), wenn man von entsprechend zusammengesetzten Ausgangsmischungen, also stickstoffhaltigem Wassergas, ausgeht. Dies wird erzeugt entweder durch Einblasen von Luft in die Wassergasgeneratoren oder durch Mischung von Wassergas mit Generatorgas. Zum Schluß wird durch Zugabe von reinem Stickstoff (aus der Luftverflüssigung) ein Gemisch von konstantem Stickstoffgehalt (gewöhnlich 25%) hergestellt.

Die größten Erfolge auf diesem Gebiet hat man aber durch die Zerlegung der Koksofengase nach J. Bronn<sup>33)</sup> erzielt, die zunächst wohl mehr zur Gewinnung der leichten Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, von dem es rund 25% enthält, erdacht war (1 m<sup>3</sup> Methan entspricht in seinem Nutzeffekt etwa 1 kg Benzin!). Später gewann die Herstellung von reinem Wasserstoff und schließlich die von Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen überwiegende Bedeutung, so daß die von der Gesellschaft Linde<sup>34)</sup> hierfür erbauten Anlagen Ende 1929 bereits täglich etwa 6 Millionen Kubikmeter Koksofengas zerlegen konnten. Auch G. Claude<sup>35)</sup> hat eingehend über dieses Thema gearbeitet, ein großer Teil der neueren deutschen Patentliteratur stammt von der Gesellschaft „L'Air Liquide“, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude in Paris<sup>36)</sup>.

Nach beiden im Wesen gleichartigen Verfahren wird das entschwefelte Koksofengas zunächst verdichtet und durch Druckwasser oder mit Ammoniakwasser die Hauptmenge, durch Natronlauge der letzte Rest Kohlendioxyd herausgewaschen. Das Gas wird nun im Gegenstrom zu den aus den nachfolgenden Trennungsapparaten abziehenden Einzelgasen vorgekühlt, wodurch zunächst Wasserdampf und Benzol zur Abscheidung gelangen. Bei immer tiefer abnehmenden Temperaturen wird nun eine stufenweise Kondensation der übrigen Bestandteile erreicht, und schließlich werden auch Kohlenoxyd und Stickstoff verflüssigt. Gasförmig bleibt nur noch der Wasserstoff, der von den letzten Verunreinigungen durch Waschen mit unterkühltem Stickstoff (Linde) so weit befreit werden kann, daß Kohlenoxyd und Methan nur noch in Spuren von etwa 0,01 und 0,001 Vol.-% darin enthalten sind. Selbstverständlich erfordert die wirtschaftliche Durchführung der Trennung eine rationelle Gestaltung der Kälteleistung und der Kompressionsarbeit durch eine gut ausgeführte Apparatur<sup>37)</sup>.

<sup>32)</sup> Amer. Pat. 1 692 811; Brit. Pat. 297 135; Franz. Pat. 639 418, 641 195.

<sup>33)</sup> R. Linde, Neues aus dem Gebiete der Gaszerlegung mittels tiefer Temperatur, Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie 34, 205, 221 [1927]. 50 Jahre Kältetechnik, Geschichte der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Wiesbaden (VDI-Verlag 1929). J. Bronn, Chem.-Ztg. 53, 432 [1929]. Jahrbuch d. Brennkraft-techn. Ges. (1928); Ztschr. angew. Chem. 42, 760 [1929].

<sup>34)</sup> Neuere D. R. P. 469 446, 469 840, 470 429, 476 269, 476 844, 488 416, 503 012, 511 567, 513 764, 513 815.

<sup>35)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, 417 [1930].

<sup>36)</sup> Vgl. insbes. die D. R. P. 438 780, 453 407, 455 016, 479 331, 484 055, 485 257, 495 429, 502 906, 510 418.

<sup>37)</sup> Bräuer-D'Ans, Fortschritte 3, 5 [1930].

Die Herstellung von Wasserstoff durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen<sup>38)</sup> hat in neuerer Zeit besonders für die Zerlegung von Methan oder methanhaltigen Gasgemischen (insbesondere wieder Koksofengasen) erhöhte Bedeutung erlangt<sup>39)</sup>. Man kann Methan sowohl durch thermische Zerlegung als auch durch teilweise Oxydation ohne wesentliche Rußabscheidung<sup>40)</sup> oder durch Umsetzung mit Wasserdampf an erhitzten Katalysatoren<sup>41)</sup> in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd enthaltende Gasgemische umsetzen. Auf ähnliche Weise läßt sich nach den Patenten von F. Bergius<sup>42)</sup> und der I. G. Farbenindustrie<sup>43)</sup> aus den methanhaltigen Abgasen der Kohlehydrierung ein wasserstoffreiches, sogenanntes „Hydriergas“ erzeugen. Zur Durchführung dieser Prozesse werden Apparaturen aus Chromnickelstahl empfohlen, der im Vakuum erschmolzen wird<sup>44)</sup>.

Wie bereits bemerkt, liefert die Wasserelektrolyse den reinsten unmittelbar für synthetische Zwecke verwendbaren Wasserstoff. Sie ist aber zwangsläufig durch den abfallenden Sauerstoff belastet, und die Apparatur beansprucht für die Aufstellung einen erheblichen Platz. So z. B. gibt die B. Mag.-Meguin an, daß je Kubikmeter Wasserstoff (und dementsprechend 0,5 m<sup>3</sup> Sauerstoff) 0,1 bis 0,2 m<sup>2</sup> Raum und 4,5 bis 5,5 kWh erforderlich sind, so daß aus letzterem Grunde niedrige Strompreise für wirtschaftliche Betriebsführung unerläßliche Vorbedingung sind. In den letzten Jahren sind in Ausbau der bisher bekannten Zellenkonstruktionen, die sowohl mit einpoligen als auch doppelpoligen Elektroden arbeiten, zahlreiche neue Patente bekanntgeworden, von denen als wichtigste nur die der Elektrizitäts A.-G. Schuckert & Co.<sup>45)</sup>, der Maschinenfabrik Oerlikon<sup>46)</sup>, der De Nordiske Fabrikker A.-S. und C. F. Holmboe<sup>47)</sup>, von J. P. Scott<sup>48)</sup>, A. E. Knowles<sup>49)</sup>, Siemens & Halske<sup>50)</sup>, R. Rohde<sup>51)</sup>, der B. Mag.-Meguin<sup>52)</sup>, I. G. Farbenindustrie<sup>53)</sup> u. a.<sup>54)</sup> genannt seien. Diese Verfahren haben den Bau der Zellen, Elektrodenanordnung, Vorrichtung zur Abführung und Reinigung der Gase und Regelung des Flüssigkeitsniveaus und der Temperatur zum Gegenstand<sup>55)</sup>.

Aufbauend auf ältere Arbeiten von B. Haack<sup>56)</sup>, hat man besonders in den letzten Jahren versucht, die beiden Gase in geschlossener Apparatur unter Druck zu erzeugen, wofür Versuchsanlagen von F. Lawaczek in München und von J. R. Noeggerath in Berlin errichtet worden sind. Versuche haben ergeben, daß man bei einer Verdichtung der Gase auf 200 at mit einem

<sup>38)</sup> Vgl. a. Fr. Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 9, 21 [1928].

<sup>39)</sup> Vgl. W. Gluud u. Mitarb., Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] 3, 211 [Nov. 1930].

<sup>40)</sup> D. R. P. 488 502, 507 917; Franz. Pat. 670 878; Amer. Pat. 1 717 354.

<sup>41)</sup> Amer. Pat. 1 689 858, 1 711 036, 1 713 325, 1 736 065; Brit. Pat. 314 944.

<sup>42)</sup> D. R. P. 435 588.

<sup>43)</sup> D. R. P. 500 411.

<sup>44)</sup> J. S. Ohlndieck-Dolge, D. R. P. 514 394.

<sup>45)</sup> D. R. P. 449 603, 469 328/30, 499 434, 501 304, 513 290.

<sup>46)</sup> D. R. P. 442 035, 478 725, 485 952, 486 291, 486 762, 486 763.

<sup>47)</sup> D. R. P. 453 685, 467 399. <sup>48)</sup> D. R. P. 472 398, 483 408.

<sup>49)</sup> D. R. P. 441 858, 467 726. <sup>50)</sup> D. R. P. 470 931.

<sup>51)</sup> D. R. P. 484 761, 488 028. <sup>52)</sup> D. R. P. 440 336, 496 310.

<sup>53)</sup> D. R. P. 471 925, 514 741.

<sup>54)</sup> D. R. P. 482 189, 488 444, 514 391.

<sup>55)</sup> A. Sander, Fortschritte der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff, Ztschr. kompr. flüss. Gase 27, 45 [1928].

<sup>56)</sup> D. R. P. 374 032, 396 221, auch Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 393 636.

Kraftverbrauch von etwa 3 bis  $3\frac{1}{2}$  kWh je Kubikmeter Wasserstoff auskommen kann und somit etwa 25% an Energie gegen die Elektrolyse bei gewöhnlichem Druck erspart. Der Fortfall der Verdichtungsarbeit bringt noch eine weitere Ersparnis. Geringere Bedienungskosten, beträchtliche Ersparnis im Anlagekapital und schließlich verhältnismäßig erheblich geringerer Platzbedarf werden als weitere Vorteile angegeben, die aber insgesamt in einer Veröffentlichung von G. Fauser<sup>57)</sup> lebhaft bestritten worden sind. Neuere deutsche Patente auf diesem Gebiet sind von W. Voigt<sup>58)</sup>, F. Lawaczek<sup>59)</sup>, H. Niederreither<sup>60)</sup> und J. E. Noeggerath<sup>61)</sup> genommen worden. Man will durch die Druckzersetzung die vorhandenen Anwendungsgebiete für Wasserstoff ausbauen, neue erschließen, schwankende Belastungen von Wasserkraft- und Kesselanlagen ausgleichen, neue Formen der Energiespeicherungen suchen und denkt vor allem an die motorische Verwendung der erzeugten Gase<sup>62)</sup>.

Die Reinigung des erzeugten Wasserstoffes ist schließlich auch für synthetische Zwecke von größter Wichtigkeit, da insbesondere Schwefelverbindungen (Wassergasprozesse) und Phosphorverbindungen (Phosphorumsetzung) als Kontaktgifte äußerst schädlich sind. Die Entfernung von Schwefelverbindungen wird später besprochen, die Reinigung von Phosphorverbindungen ist in den obengenannten Verfahren und Patenten für die Phosphorumsetzung näher beschrieben. Nach einem Vorschlag der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrik A.-S.<sup>63)</sup> werden die zur Reinigung dienenden Salze in verflüssigtem Ammoniak gelöst oder suspendiert und die komprimierten Gase unter Druck mit dieser Lösung gewaschen. Zur Reinigung von Wasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen sind ferner noch vorgeschlagen worden: geschmolzene Alkalimetalle<sup>64)</sup>, reduzierte Metalle, wie Kupfer und Eisen<sup>65)</sup>, Kohle unterhalb 600°<sup>66)</sup>, oxydiertes Kupfer bei 30° bis 100°<sup>67)</sup> und viele andere mehr. Als Naßmethode zur Reinigung von Wasserstoff empfiehlt J. Larynkow das Waschen des Gases mit Sodalösung, während die Lazote Inc. (Erfinder G. Claude<sup>68)</sup>) Koksofengas ganz allgemein durch Tiefkühlung reinigt.

Zur Vervollständigung seien noch die Vorschläge zur Herstellung von aktivem<sup>69)</sup> bzw. atomarem<sup>70)</sup> Wasserstoff erwähnt; es soll ferner die Entzündbarkeit eines Wasserstoff-Luft-Gemisches durch Zusatz verschiedener organischer Verbindungen herabgemindert werden können<sup>71)</sup>.

**Sauerstoff und Ozon.** Während noch bis vor wenigen Jahren die Beschaffung billigen Sauerstoffes für die Industrie, namentlich für den Eisenhüttenbetrieb, zur leb-

haften Besprechung seiner technischen Herstellung über Bariumperoxyd (Brin), Natriummanganat (Tessieu Motay) und Calciumplumbat (Kaßners Plumboxyanverfahren) führen konnte<sup>72)</sup>, ist heute der Sauerstoff gewissermaßen nur das Nebenprodukt der Wasserelektrolyse und der Stickstoffgewinnung aus Luft. Vergleicht man unter dem Gesichtswinkel der Sauerstoffherstellung die beiden genannten Verfahren, so springt der Vorteil der Lufttrennung sofort in die Augen, denn 1 m<sup>3</sup> Sauerstoff verbraucht bei dieser Methode nur etwa 2 PS/h, während nach der Wasserelektrolyse hierfür etwa 15 PS/h erforderlich sind.

Neue Vorschläge zur technischen Herstellung des Gases auf chemischem Wege beziehen sich nur auf engumgrenzte Anwendungsgebiete, so z. B. seine Entwicklung für medizinische Zwecke aus Wasserstoffperoxyd und einem Alkali- oder Erdalkalioxyd<sup>73)</sup>, die Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft unter Verwendung von Haemoglobin<sup>74)</sup> und die auf Trennung der Luftkomponenten durch Diffusion und Sorption<sup>75)</sup> beruhenden Verfahren. Ergänzend sei noch die Sauerstofferzeugung in Gasschutzgeräten erwähnt, zu der vornehmlich präparierte Alkaliperoxyde<sup>76)</sup> und in neuerer Zeit Kaliumchlorat<sup>77)</sup> verwendet werden. Zur Herstellung geringer Sauerstoffmengen (auch H<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub>) für Versuchsarbeiten und sanitäre Zwecke hat sich eine Kleinzeile, System Schuckert, bewährt, die an das Lichtnetz angeschlossen werden kann<sup>78)</sup>. Für den Kleinbetrieb wird ferner die Sauerstoffgewinnung aus Kalk und Chlor empfohlen<sup>79)</sup>.

Auch für die Herstellung von Ozon sind heute die chemischen Verfahren vollkommen verlassen worden; es kommt hierfür nur noch die stille elektrische Entladung in Frage. Die Berichtszeit bringt den weiteren Ausbau der bereits bekannten Apparaturen, auf den an dieser Stelle nur summarisch verwiesen sei<sup>80)</sup>, da die Besprechung der vorwiegend elektrotechnischen Probleme hier zu weit führen würde. Nach wie vor werden in der Technik vornehmlich die Ozonapparate von Siemens & Halske, Tindal-Schneller, Abraham-Marmier und Marius Otto benutzt<sup>81)</sup>. Die wichtigsten technischen Anwendungen des Ozons sind heute die Luftozonisierung für Ozonlüftungen<sup>82)</sup> sowie die Wassersterilisation<sup>83)</sup>, die aber immer mehr von der Chlorbehandlung des Wassers verdrängt wird.

**Stickstoff und Edelgase.** Auch bezüglich der Stickstoffherstellung gelten heute ähnliche Verhältnisse wie für die Sauerstoffgewinnung: die chemischen Methoden zur Gewinnung von Stickstoff aus der Luft und aus Verbrennungsgasen durch Absorption oder Bindung des Sauerstoffs bzw. der Kohlensäure und der anderen Ver-

<sup>57)</sup> *Giorn. Chim. ind. appl.* 11, Nov.-H. [1929]; s. *Chem.-Ztg.* 54, 251 [1930].

<sup>58)</sup> D. R. P. 453 275.

<sup>59)</sup> D. R. P. 461 688.

<sup>60)</sup> D. R. P. 480 430.

<sup>61)</sup> D. R. P. 508 480.

<sup>62)</sup> Vgl. J. E. Noeggerath, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 72, 373 [1928]; ferner H. Sander, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* 27, 45 [1928], R. Schnurmann, *Ztschr. angew. Chem.* 42, 949 [1929].

<sup>63)</sup> D. R. P. 479 474.

<sup>64)</sup> Franz. Pat. 638 520.

<sup>65)</sup> Franz. Pat. 642 720 (L'Air Liquide usw.).

<sup>66)</sup> Soc. d'Etudes Minières et Industrielles, Franz. Pat. 659 252.

<sup>67)</sup> L'Oxydrique Française, Franz. Pat. 668 291.

<sup>68)</sup> Amer. Pat. 1 702 683.

<sup>69)</sup> A. Thiel u. G. Stampe, D. R. P. 433 520. Vgl. ferner C. F. Holmboe, Die Aktivität des Wasserstoffs, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* 26, 17 [1927].

<sup>70)</sup> O. Reichenheim u. E. Lau, D. R. P. 509 043.

<sup>71)</sup> Kokukenujo, Brit. Pat. 294 958.

<sup>72)</sup> G. Kaßner, *Ztschr. angew. Chem.* 38, 405 [1925].

<sup>73)</sup> „Le Salvoxyd“, D. R. P. 429 040, 430 550.

<sup>74)</sup> G. Libbrecht, D. R. P. 499 049.

<sup>75)</sup> D. R. P. 464 088, 488 245.

<sup>76)</sup> G. Stampe u. E. Horn, *Ztschr. angew. Chem.* 42, 776 [1929].

<sup>77)</sup> „Naszogenverfahren“ d. Inhab. adges., Berlin; *Ztschr. angew. Chem.* 43, 732 [1930].

<sup>78)</sup> F. Petz, *Chem.-Ztg.* 53, 610 [1929].

<sup>79)</sup> *Metallbörse* 20, 2358 [1930].

<sup>80)</sup> D. R. P. 460 133, 472 344, 490 010, 502 907, 503 800; Franz. Pat. 640 874, 657 446, 657 932; Amer. Pat. 1 708 067. Vgl. ferner M. Brutzkus, D. R. P. 458 844, 497 624.

<sup>81)</sup> Vgl. G. Erlwein, Ullmann *Enzyklopädie*, unter „Ozon“, 8, 639 [1920].

<sup>82)</sup> D. R. P. 445 502, 477 758, 488 165, 497 357.

<sup>83)</sup> Siemens & Halske, D. R. P. 422 902.

brennungsbestandteile treten gegen die im größten Maßstabe ausgeführte Rektifikation verflüssigter Luft weit zurück. Dazu kommt, daß man den großen Bedarf an Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen für die Ammoniak-synthese direkt aus Koksofen- und Wassergas-Generator-gas-Mischungen decken kann. Dementsprechend können außer den Versuchen, die Stickstoffherzeugung aus Luft mit Hilfe der Oxydation von Ammoniumsulfid unter Zusatz eines Kobaltkatalysators<sup>84)</sup> so weit zu beschleunigen, daß das Verfahren technisch ausgeführt werden kann, und einer weiter zurückliegenden Konstruktion eines Großapparates für den Eisenkontakt-prozeß<sup>85)</sup> keine wesentlichen Neuerungen der chemischen Stickstoffverfahren angeführt werden.

Bei der Rektifikation verflüssigter Luft zur Gewinnung von Stickstoff und Sauerstoff richtet sich das Bestreben dahin, die beiden Gase in möglichster Reinheit zu erhalten, was durch sehr wirksame Ausgestaltung der Rektifikationssäulen auch erzielt worden ist. Neuere deutsche Patente stammen von den auf diesem Gebiete führenden Firmen, so z. B. von den Gesellschaften Linde<sup>86a)</sup>, Feno<sup>86)</sup>, Heyland<sup>87)</sup>, Messer & Co.<sup>88)</sup>, L'Air Liquide usw.<sup>89)</sup>, A. Seligmann<sup>90)</sup>, Autogen Gasaccumulator Krükl & Hausmann<sup>91)</sup> u. a.<sup>92)</sup>. Dabei sind die Trennungsvorgänge vielfach nicht nur auf die Zerlegung der Luft, sondern auch auf andere Gasgemische, insbesondere Koksofengas, abgestellt.

Betreffs der Gewinnung der Edelgase, und zwar Helium aus dem Erdgas<sup>93)</sup> und durch Erhitzen von Monazitsand, der übrigen Edelgase, Neon, Argon, Krypton und Xenon, im Anschluß und als Nebenprodukt der Luftzerlegung sei zunächst auf die neuere umfassende Spezialliteratur verwiesen<sup>94)</sup>. Die technischen Fortschritte zu ihrer Gewinnung und Trennung bewegen sich neuerdings in mehreren deutlich voneinander getrennten Richtungen. Einerseits benutzt man die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten in einem Fremdgase, das nachher wieder leicht entfernt werden kann, zur Trennung der Edelgase. Andererseits arbeitet man ohne Fremdgase, verwendet aber als Trennungsmittel eine für die verschiedenen Gase verschieden durchlässige Wand, ein Verfahren, das besonders zur Abtrennung von Helium anwendbar ist. Eine dritte Gruppe von Verfahren geht im wesentlichen den bekannten Weg der fraktionierten Destillation, wobei nur auf Grund der heute genauer bekannten Zustandsbedingungen die vorhandenen Möglichkeiten noch besser ausgenutzt werden.

**Kohlensäure.** Zur technischen Herstellung von Kohlensäure geht man heute bekanntlich fast ausschließlich von Koks bzw. dessen Verbrennungsgasen aus, aus

<sup>84)</sup> D. Vorländer u. A. Lainau, *Ztschr. angew. Chem.* 43, 647 [1930].

<sup>85)</sup> L'Oxydrique Française, D. R. P. 430 091.

<sup>86a)</sup> D. R. P. 459 348, 459 462, 482 561, 492 230, 513 032, 513 683.

<sup>86)</sup> D. R. P. 445 650, 472 951, 478 862, 481 138, 482 057.

<sup>87)</sup> D. R. P. 490 999.

<sup>88)</sup> D. R. P. 479 984, 494 118, 509 793.

<sup>89)</sup> D. R. P. 481 999, 513 682.

<sup>90)</sup> D. R. P. 459 255, 459 349, 460 927, 461 478, 466 133, 475 172, 490 253.

<sup>91)</sup> D. R. P. 480 815, 486 355, 490 878, 492 430, 492 431, 493 797, 496 066, 505 900, 507 799.

<sup>92)</sup> D. R. P. 444 314, 470 014, 472 950, 473 864, 482 927, 483 333, 495 699, 508 233.

<sup>93)</sup> W. Friedemann, Verarbeitung des Erdgases und Heliumgewinnung, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* 26, 85 [1927].

<sup>94)</sup> Gmelin, *Handb. anorg. Chemie*, Nr. 1, Edelgase (1926); E. Rabinowitsch, Die Edelgase, im Abegg'schen Handb. (1928); Ullmann, *Enzykl.* 4, 103 [1929, II. Aufl.].

denen man nach vorhergehender Reinigung auf dem Wege über die Bildung und Zersetzung von Kaliumbicarbonat<sup>95)</sup> das Kohlendioxyd in reiner und konzentrierter Form gewinnt. Verfahren und Apparatur hierfür sind so weit in allen Einzelheiten durchgebildet, daß über wesentliche Neuerungen nicht berichtet werden kann, abgesehen vielleicht von dem Vorschlag, die Kohlensäure in den Verbrennungsgasen über die Bildung und Zersetzung von Magnesiumbicarbonat<sup>96)</sup> mittels A-Kohle<sup>97)</sup> (Backhaus-Verfahren) zu reinigen und zu isolieren. Hingewiesen sei zur Vervollständigung auf die vereinzelt durchgeführte Gewinnung von Quellen- und Gärungskohlensäure<sup>98)</sup> und auf die großtechnische Verwertung von Kalkofengasen in der Zucker- und Ammoniaksoda-industrie.

Nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie<sup>99)</sup> soll verflüssigtes Kohlendioxyd durch Spaltung von Kohlenoxyd unter entsprechendem Druck erhalten werden, während andere Vorschläge darauf hinauslaufen, die bei verschiedenen Fabrikationsprozessen abfallende Kohlensäure zu gewinnen, so z. B. bei der Zersetzung von Bariumcarbonat mit Schwefelsäure<sup>100)</sup>, bei der Umsetzung synthetischer Salpetersäure mit Soda<sup>101)</sup> usw.

Nicht unerwähnt sollen bleiben die Vorschläge, durch Verbrennung von Holzkohle oder Koks erhaltene Kohlensäure zur Begasung von Gewächs- und Treibhäusern<sup>102)</sup> zu verwenden, in besonderen Öfen<sup>103)</sup> und mit Holzkohle, die mit Wasserdampf vorbehandelt ist<sup>104)</sup>.

Die Abscheidung der Kohlensäure aus Gasen bzw. die Reinigung der Gase von Kohlendioxyd erfolgt, wie bereits unter „Wasserstoff“ ausgeführt, in der Regel durch Waschen mit Wasser unter Druck<sup>105)</sup>, aber auch durch chemische Bindung mit Alkalien<sup>106)</sup>, Ammoniak (Claude) oder solches enthaltenden Lösungen von Ammoniumsalzen<sup>107)</sup>, insbesondere Ammoniumcarbonat<sup>108)</sup>. Die letzten Reste von Kohlendioxyd aus Koksofengasen lösen sich bei der fraktionierten Verflüssigung in den ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffen und können auf diese Weise abgeschieden werden<sup>109)</sup>.

Die Herstellung von festem Kohlendioxyd hat während der Berichtszeit lebhaftere Bearbeitung gefunden und zu einer Reihe interessanter Patente geführt<sup>110)</sup>. Die Herstellung erfolgt durch rasche Expansion flüssiger

<sup>95)</sup> Vgl. a. F. Fischer u. P. Diltthey, *Brennstoff-Chem.* 9, 138 [1928]; D. R. P. 477 159.

<sup>96)</sup> D. R. P. 480 342.

<sup>97)</sup> Hauptsächlich für Gärungskohlensäure angewendet; vgl. Am. Pat. 1 493 183, 1 510 373; *Ztschr. kompr. flüss. Gase* 26, 99 [1927].

<sup>98)</sup> *Chem. Apparatur* 17, 230 [1930]; Reinigung mittels A-Kohle, *ebenda* 16, 86 [1929]; 17, 57 [1930].

<sup>99)</sup> D. R. P. 502 795.

<sup>100)</sup> D. R. P. 441 224.

<sup>101)</sup> D. R. P. 479 490.

<sup>102)</sup> H. Reinau, Kohlensäure und Pflanzenenerzeugung, *Ztschr. angew. Chem.* 39, 495 [1926]. Vgl. ferner die D. R. P. 438 646, 447 876, 454 883 von E. Reinau und die D. R. P. 416 626, 421 597, 423 300 von E. Ketterer.

<sup>103)</sup> F. Riedel, D. R. P. 312 793, 438 186, 476 476, 511 809, 512 319.

<sup>104)</sup> D. R. P. 502 409.

<sup>105)</sup> D. R. P. 435 587, 507 301; Brit. Pat. 314 842.

<sup>106)</sup> D. R. P. 393 998, 477 159.

<sup>107)</sup> A. B. Lamb, Am. Pat. 1 673 877.

<sup>108)</sup> D. R. P. 440 324, 469 840; Franz. Pat. 667 897.

<sup>109)</sup> D. R. P. 476 269 (Linde).

<sup>110)</sup> D. R. P. 416 542, 436 243, 440 340, 461 942, 474 133, 484 570, 485 367, 485 655, 493 478, 493 792, 493 941, 513 514, 513 528, 514 717; s. a. Franz. Pat. 649 395/96, 649 483, 692 596, 694 506; Am. Pat. 1 735 094; Schweiz. Pat. 128 819, 129 688/90, 131 443, 141 393; Brit. Pat. 300 985, 304 958, 334 682.

Kohlensäure, wobei etwa der dritte Teil in fester Form zu Schnee erstarrt, der dann hydraulisch zu Blöcken verdichtet wird. Selbstverständlich wird das vergaste Säureanhydrid unter Ausnützung der Verdampfungskälte wieder komprimiert. Zweckmäßig arbeitet man unter stufenweiser Entspannung und in der Nähe des Tripelpunktes (gasförmig-flüssig-fest) bei  $-56,6^{\circ}$  und 5,3 at, da man dann sofort feste Blöcke erhält.

Das feste Kohlendioxyd hat bei Atmosphärendruck eine Temperatur von  $-78^{\circ}$ , die Kälteleistung beträgt je Kilogramm den doppelten, je Volumeneinheit den zweieinhalbfachen Wert der Schmelzwärme des Eises. Festes Kohlendioxyd ist einfacher zu transportieren, sublimiert ohne Hinterlassung von Flüssigkeit sofort gasförmig und läßt wesentlich tiefere Temperaturen erreichen als Wassereis, so daß es sich wohl trotz eines noch hohen Preises für Sonderzwecke recht rasch einführen dürfte.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß Kohlensäurebäder durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  eine höhere Absorptionsfähigkeit für Gase erhalten sollen<sup>111)</sup> und Kohlensäure absorbierende Einsätze für Atemschutzgeräte aus besonders präpariertem „aktiven“ Kalk hergestellt werden können<sup>112)</sup>.

**Kohlenoxyd** ist ein fast stets wesentlicher Bestandteil aller aus Kohle erhaltenen Brenngase, so insbesondere des Generator- und Wassergases sowie des Koks- ofengases. Auch in den Reduktionsgasen der Carbid- und Phosphoröfen findet es sich in erheblicher Menge.

Vom chemischen Gesichtspunkt aus ist es von Interesse, daß es für viele organische Synthesen meist nicht nötig ist, von reinem Kohlenoxyd auszugehen, sondern daß dafür das mit Stickstoff und Wasserstoff verdünnte Kohlenoxyd des Generator- bzw. Wassergases genügt. Dagegen ist namentlich für die Ammoniaksynthese das Kohlenoxyd ein unerwünschter Begleiter der in größten Mengen verwendeten Wasser- und Koks- ofengase und muß aus diesen möglichst restlos entfernt werden. Die aus diesen Forderungen sich ergebenden Verfahren sind bereits im Abschnitt „Wasserstoff“ besprochen worden.

Die Herstellung reinen Kohlenoxyds kann entweder durch unvollkommene Verbrennung von Koks mit Sauerstoff, oder aber durch Reduktion von Kohlensäure mit Kohle erfolgen. Führt man die Reduktion von Kohlensäure mit Kohle in Gegenwart von Wasserdampf durch, so erhält man eine dem Wassergas ähnlich zusammengesetzte Gasmischung<sup>113)</sup>. Nach einem neuen Vorschlag der I. G. Farbenindustrie<sup>114)</sup> soll man zur Gewinnung von reinem Kohlenoxyd von Wassergas ausgehen, dieses aber erst einer teilweisen katalytischen Oxydation unterziehen, um so die im Ausgangsprodukt enthaltenen organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff zu überführen, der sich dann samt der Kohlensäure durch eine Vorreinigung abtrennen läßt.

Ein weiterer Ausbau der Kohlenoxydabsorption ist in einem Verfahren der Chemischen Fabrik Kalk<sup>115)</sup> angegeben, nach welchem die zu verwendenden Kupferverbindungen in Phosphorsäurelösung oder -suspension anzuwenden sind. Damit sollen wesentlich bessere Resultate erhalten werden als nach den bisher bekannten Methoden.

Wegen seiner Giftigkeit<sup>116)</sup> ist es wichtig, selbst kleinste Mengen von Kohlenoxyd genau, sicher und

schnell bestimmen zu können<sup>117)</sup>, es dem Leuchtgas eventuell zu entziehen und so dieses zu entgiften<sup>117a)</sup>, ferner CO-reiche Gasmischungen durch starkriechende Zusätze leicht wahrnehmbar zu machen und vor allem brauchbare Einsätze für Atemschutzgeräte zu finden.

**Die Gasentschwefelung.** Da alle Kohlsorten geringe Mengen Schwefel<sup>118)</sup> enthalten, tritt, bedingt durch die Gegenwart von Wasserdampf, bei allen Prozessen der Kohlenvergasung (Leucht- und Kokereigas, Wasser-, Generator- und Halbwassergas) eine mehr oder weniger umfangreiche Bildung von Schwefelwasserstoff (zum Teil auch organischer Schwefelverbindungen) ein. Fast ausnahmslos müssen die Gase hiervon vor ihrer weiteren Verwendung möglichst vollständig befreit werden, was sowohl durch chemische Bindung mit Metall-, Alkali- und Erdalkaliverbindungen (Luxsche Masse, Eisen- und andere Schwermetallösungen, Soda, Kalk) sowie auch durch Umsetzung des Schwefelwasserstoffes mit dem in den Gasen enthaltenen Ammoniak zu Ammoniumsulfid bzw. -sulfat und Schwefel als auch durch Absorption mit aktiver Kohle geschehen kann.

Solange es sich nur um die Entschwefelung von Leuchtgas handelte, genügte wohl die im Prinzip alte, wenn auch im Laufe der Zeit vielfach verbesserte und mechanisierte Kastenreinigung mit Luxscher Eisenmasse<sup>119)</sup>. Erst als es notwendig wurde, die für die Ammoniak- und andere Synthesen notwendigen riesigen Gasmengen praktisch vollkommen zu entschwefeln, sind die modernen Waschmethoden ausgearbeitet worden. Die entsprechende, namentlich in den ersten Jahren nach dem Kriege sehr umfangreiche Patentliteratur<sup>120)</sup> hat inzwischen nur eine unerhebliche Fortsetzung erfahren, da die Frage der Gasreinigung in der Hauptsache wohl auf mehrfachem Wege befriedigend gelöst worden ist.

Das Waschen der Gase mit neutralen oder alkalischen Aufschlämmungen bzw. Lösungen von Eisenoxyd wurde früher in großem Maßstabe besonders von den Leunawerken für die Entschwefelung des katalytisch oxydierten Wassergases angewendet. Die Firma C. Still<sup>121)</sup> setzt neuerdings den Lösungen Mn-Verbindungen zur Reaktionsbeschleunigung zu und schreibt überdies vor<sup>122)</sup>, der Eisenaufschwemmung auf dem Wege von der Regenerierung zur Waschstufe so viel freies Alkali zuzusetzen, daß es zur Neutralisation der bei der Regenerierung durch Oxydation mit Luft gebildeten freien Säure gerade ausreicht. Der hierbei infolge von Flotationsvorgängen<sup>123)</sup> in Schaumform abgeschiedene Schwefel wird stetig von der Lösung getrennt<sup>124)</sup>. Aus dem abgezogenen Schlamm entweichen bei längerem Stehen die Luftbläschen, so daß der Schwefel sich in starken Schichten zu Boden setzt und mechanisch vom Wasser befreit und schließlich getrocknet werden kann.

Das Waschverfahren der The Koppers Co. arbeitet im wesentlichen mit Sodalösungen, denen geringe

<sup>117)</sup> G. Stampe u. F. Bangert, Drägerhefte Nr. 148; A. Wolff, D. R. P. 507 462.

<sup>117a)</sup> Vgl. z. B. die neueren Arbeiten von Fr. Fischer, R. Lieske u. E. Hofmann über die Anwendung von Bakterien, *Brennstoff-Chem.* 11, 208 u. ff. [1930]; 12, 193 [1931].

<sup>118)</sup> F. Muhlert, Der Kohleschwefel (Halle 1930).

<sup>119)</sup> D. R. P. 453 378, 465 120, 464 834, 493 707.

<sup>120)</sup> Bräuer-D'Ans, Fortschritte II, III, 3, 370 [1930]. Vgl. auch B. Waeser, Die Entschwefelung von Gasen, *Chem.-Ztg.* 52, 617 [1928].

<sup>121)</sup> D. R. P. 471 380.

<sup>122)</sup> D. R. P. 471 043.

<sup>123)</sup> C. Still, D. R. P. 489 989.

<sup>124)</sup> Ges. f. Kohlentechnik, D. R. P. 483 464; I. G. Farben, D. R. P. 506 043.

<sup>111)</sup> D. R. P. 465 584.

<sup>112)</sup> D. R. P. 447 425.

<sup>113)</sup> A.-S. Norsk Staal, D. R. P. 466 359.

<sup>114)</sup> D. R. P. 501 279.

<sup>115)</sup> D. R. P. 483 708.

<sup>116)</sup> W. Heubner, Dr. Forstmann, Die gewerbliche Kohlenoxydvergiftung und ihre Verhütung (Verlag Chemie).



Mengen von Eisensalzen bzw. aktiven Eisen- oder Nickel-oxyden<sup>125)</sup>, meist in Gegenwart organischer Stabilisatoren, zugesetzt werden. Die Regeneration der verbrauchten Lösung erfolgt durch Einleiten von Kohlensäure oder Luft unter Entbindung von Schwefelwasserstoff (nun in konzentrierter Form) bzw. unter Abscheidung von Schwefel, allerdings unter teilweiser Bildung von Oxydationsprodukten, wie Natriumsulfiten und anderen Salzen. Im Anschluß an ihre früheren Patente<sup>126)</sup> soll nach einem neuen Verfahren<sup>127)</sup> die Regeneration der Waschlauge nicht durch Verblasen mit Luft, sondern durch Verblasen mit Brenngasen erfolgen, wobei allerdings die mit Schwefelwasserstoff beladenen Abgase der Verbrennung unter den Koksöfen zugeführt werden, so daß der wertvolle Schwefelwasserstoff verloren gehen würde (Seaboard-Verfahren). Nach einem anderen Verfahren<sup>128)</sup> derselben Firma wird der alkalischen Waschlauge so viel Natriumarsenit zugesetzt, daß auf 3% Alkali bis zu 1%  $As_2O_3$  kommen. Diese Lösungen gewährleisten eine leichte Absorption von Schwefelwasserstoff und sollen sich sehr rasch regenerieren lassen. Die Verfahren der The Koppers Co. sind bekanntlich in Amerika für die Reinigung von Koksöfengasen in großem Maße eingeführt.

Die Verfahren von K. Burkheiser und W. Feld zur Gewinnung des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks der Gase unter Zwischenbildung von Ammoniumsulfid (das zu Sulfat weiter oxydiert werden kann) bzw. Thionat und Polythionaten (aus denen durch Zerlegung Schwefel und Ammoniumsulfat gewonnen werden können), sind, da sie sich in ihrer ursprünglichen Form nicht durchsetzen konnten, fortgesetzt Gegenstand neuer Verbesserungsvorschläge<sup>129)</sup>.

Zur katalytischen Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefeloxyden und zur Überführung der letzteren in Ammoniumsalze (nach Burkheiser) verwendet die I. G. Farbenindustrie<sup>130)</sup> als Katalysatoren Legierungen oder Verbindungen von Erdalkali- oder Schwermetallen mit Metalloiden der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems, so z. B. Legierungen aus Eisen, Phosphor und Silicium oder Gemische aus den Carbiden des Nickels und Kupfers u. ä. Auch kann der Katalysator aus zwei Metallen (z. B. Eisen und Wolfram) bestehen, von denen das eine den Schwefel bindet, das andere den zur Oxydation des Schwefels nötigen Sauerstoff überträgt. Das gebildete Ammoniumsulfid wird größtenteils durch Kühlung, die restlichen Salznebel im Elektrofilter niedergeschlagen<sup>131)</sup>.

Das Feldsche Polythionatverfahren ist nach den bisherigen Urteilen nur durchführbar, wenn das Rohgas Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Verhältnis 2 : 1 enthält. Bei einem Überschuß von Schwefelwasserstoff, wie ihn namentlich die Kokereigase enthalten, muß Ammoniak zugeführt werden. Eine von der I. G. Farbenindustrie<sup>132)</sup> (Leverkusen) ausgearbeitete Ausführungsform des Verfahrens verarbeitet nun das vorher von Ammoniak durch Waschen mit Wasser ganz oder durch einfache Kühlung zum Teil befreite Gas in der Art, daß zunächst mit Polythionatlösungen in einer ersten

Stufe die Absorption des überschüssigen Schwefelwasserstoffes vor sich geht und dann in einer zweiten Stufe unter Zuführung des vorher ausgeschiedenen Ammoniaks die restlichen sonst schwerer absorbierbaren Anteile des Schwefelwasserstoffs nun in Gegenwart reichlicher Ammoniakmengen vollständig zurückgehalten werden.

Auch die Firma H. Koppers A.-G.<sup>133)</sup> arbeitet nach dem Thionatverfahren, verwendet vornehmlich Metallthionatlösungen und arbeitet so, daß aus den Gasen zunächst Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Molekularverhältnis 2 : 1 ausgewaschen werden, dann erst der überschüssige Schwefelwasserstoff in einer zweiten Waschstufe.

Die Abscheidung des Schwefels aus den erhaltenen Ammoniumpolysulfidlösungen erfolgt durch Erhitzen, wobei man allerdings gewöhnlich ein durch Schwefel-eisen verunreinigtes, grünlich gefärbtes Produkt erhält, das wegen Farbe, Feuchtigkeitsgehalt und sonstiger Beschaffenheit für viele Zwecke unbrauchbar ist und erst durch Umschmelzen gereinigt werden muß. Stammen die Schwefellösungen noch von der Extraktion ausgebrauchter Gasreinigungsmassen, so enthält der daraus abgeschiedene Schwefel auch noch mehr oder weniger teerige Bestandteile, die seinen Handelswert noch weiter herabdrücken. Die I. G. Farbenindustrie hat nun in einer großen Anzahl neuerer Patente angegeben, wie man bei der Zersetzung dieser Lösungen sofort reinen Schwefel erhalten kann.

Durch Behandlung von Reinigungsmassen erhaltene Schwefellösungen läßt man in Flüssigkeiten, die in geschlossenem Gefäß über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt worden sind, einlaufen<sup>134)</sup>. Das Schwefellösungsmittel wird dabei verdampft, der abgeschiedene Schwefel kann geschmolzen abgezogen werden. Verwendet man als Vorlage zudem noch schwersiedende Lösungsmittel für Teer<sup>135)</sup>, wie z. B. Xylol, Solventnaphtha, Schwerbenzin u. dgl., so läßt sich noch eine weit bessere Trennung vom Teer erzielen.

Die Zerlegung von Ammoniumpolysulfidlösungen erfolgt vorteilhaft in Abtreibkolonnen mit direktem Dampf im Gegenstrom, wobei ein solcher Überdruck aufrechtzuerhalten ist, daß sich der Schwefel bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt abscheidet<sup>136)</sup>; auf diese Weise wird auch eine Abscheidung von Schwefel innerhalb der Kolonne mit Sicherheit vermieden. Der flüssige Schwefel wird am Boden der Kolonne kontinuierlich abgezogen. Zweckmäßig erfolgt die Schwefelabscheidung stufenweise<sup>137)</sup>, da der Schwefel sich zuerst rein, später mit Verunreinigungen abscheidet. Beigabe adsorbierender Stoffe<sup>138)</sup>, wie Aluminiumhydroxyd, Kieselsäuregel usw., verhindert eine Abscheidung von Verunreinigungen. Schließlich können die Lösungen auch unter ihrem Dampfdruck auf Temperaturen über 150° im Autoklaven<sup>139)</sup> erhitzt werden, wobei eine weitgehende Abscheidung von Schwefel erzielt wird.

Die Zersetzung von Thionat- und Polythionatlösungen erfolgt, wie bereits bemerkt, ebenfalls durch Kochen, wobei unter Bildung von Ammoniumsulfat Schwefel abgeschieden wird.

Es wäre noch auf die mit aktiver Kohle<sup>140)</sup> arbeitenden Verfahren hinzuweisen, die im wesentlichen ebenfalls von der I. G. Farbenindustrie ange-

<sup>125)</sup> D. R. P. 469 021. <sup>126)</sup> D. R. P. 402 736/38, 432 501.

<sup>127)</sup> D. R. P. 492 522. <sup>128)</sup> D. R. P. 478 410.

<sup>129)</sup> Vgl. F. Overdick, Eine neue technische Ausführungsform des Walter Feldschen Polythionatverfahrens, *Ztschr. angew. Chem.* 43, 1048 [1930].

<sup>130)</sup> D. R. P. 465 764, 476 286, 510 488.

<sup>131)</sup> Vgl. ausführlichen Bericht von H. Bähr, Gas- u. Wasserfach 71, 169 [1928].

<sup>132)</sup> D. R. P. 476 382; vgl. a. D. R. P. 504 640, 507 396.

<sup>133)</sup> D. R. P. 504 777, 513 953.

<sup>134)</sup> D. R. P. 462 092, 463 138.

<sup>135)</sup> D. R. P. 495 955.

<sup>136)</sup> D. R. P. 495 182.

<sup>137)</sup> Ältere D. R. P., z. B. 393 727, 396 117, 396 118, 396 811, 398 156, 397 634, 398 171, 407 086, 414 205.

<sup>138)</sup> D. R. P. 457 270.

<sup>139)</sup> D. R. P. 457 221.

<sup>140)</sup> D. R. P. 506 042.

wendet worden sind. Eine neue Ausführungsform bringt den Vorschlag, die Kohle durch mechanische Mittel bei der Reinigung im Schwebezustand zu halten, um so eine innige Berührung zwischen Gas und festen Körpern zu gewährleisten<sup>141)</sup>, wobei gleichzeitig durch Luftzusatz der Schwefelwasserstoff zu SO<sub>2</sub> oxydiert werden soll. Die Umsetzung mit SO<sub>2</sub> als Oxydationsmittel kann auch an anderen beliebigen großoberflächigen Körpern vorgenommen werden, indem man an diesen das SO<sub>2</sub> in großem Überschuß adsorbiert und dann das zu reinigende Gas darüberleitet<sup>142)</sup>.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung erfolgt unter Bildung von Ferrocyankalium, das wieder aufoxy-

<sup>141)</sup> D. R. P. 466 802.

<sup>142)</sup> Werschen - Weißenfelder Braunkohlen A.-G., D. R. P. 514 570.

diert werden muß. R. Brandt<sup>143)</sup> schlägt dafür in mehreren Patenten die elektrolytische Regeneration vor, wobei gleichzeitig nach F. Fischer<sup>144)</sup> der kathodisch sich bildende Wasserstoff für sich gewonnen werden soll. Auch für die Bindung des H<sub>2</sub>S an Kalk werden neue Vorschläge gebracht<sup>145)</sup>.

Auf das ebenfalls über Polythionat arbeitende Cyan-Ammon-Schwefel-Verfahren<sup>146)</sup> und auf das Ternsche<sup>147)</sup> Elektro-Stickstoff-Verfahren wird im Abschnitt „Ammoniumsulfat“ einzugehen sein. [A. 34.]

<sup>143)</sup> D. R. P. 503 118, 511 898, 514 666.

<sup>144)</sup> D. R. P. 454 772.

<sup>145)</sup> D. R. P. 464 822, 504 548. Versch. andere Verf. vgl. noch Am. Pat. 1 692 756, 1 701 054, 1 724 909, 1 727 559, 1 759 408; Franz. Pat. 624 284.

<sup>146)</sup> Siehe Chem.-Ztg. 53, 910 [1929].

<sup>147)</sup> Chem. Fabrik 3, 22 [1930].

## Heilpflanzen mit noch unbekannten wirksamen Inhaltsstoffen.

Von Dr. WERNER LIEBISCH, Botanisches Museum, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 31. März 1931.)

Der Wissenschaft werden immer wieder neue Heilpflanzen zugeführt, aber auch ältere, mehr oder weniger in Vergessenheit geratene Drogen der Volksmedizin tauchen erneut auf, und in vielen Fällen empfiehlt es sich, sie weiter und eingehender zu untersuchen. Der Erforschung ihrer Inhaltsstoffe und ihres tatsächlichen biochemischen Wirkungswertes hat sich die Chemie mit Aufmerksamkeit zugewandt, um die großen und wertvollen heilenden Kräfte der Pflanzenwelt in geeigneter Form nutzbar zu machen, sei es in Substanz, sei es als ein alkoholischer, ätherischer oder wässriger Auszug.

Nun gibt es eine große Menge von Pflanzen, deren Eigenschaften und Wirkungen aber milde und bisweilen geradezu so verborgen sind, daß die Wissenschaft in ihrer Erkennung nur langsam fortschreitet oder das Geheimnis überhaupt noch nicht gelüftet hat. Mit den Bittermitteln weiß sie sich noch keinen Rat; die Saponine tauchen langsam aus der Fülle der obsoleten, aus den Arzneibüchern gestrichenen Drogen auf; Pflanzen ohne Alkaloide oder Glykoside werden nicht mehr der Untersuchung und Prüfung am Menschen entzogen und für wertlos erachtet, wie es vor kurzem noch der Fall war.

Auf einige dieser Drogen soll hier hingewiesen werden, um ihre wissenschaftliche Prüfung und Verwendung vorzubereiten.

Zu diesem Zwecke muß jeder Hinweis beachtet werden. Wertvoll sind dabei die Nachrichten über die heimischen Heilmittel aus dem Volksmunde und die Berichte über die Verwendung der verschiedensten Pflanzen in der Heilkunde der Wilden, bei Gottesurteilen, bei religiösen Festen, zur Herstellung von Pfeilgiften, von Fischgiften usw. Diese Mittel werden von den einfachen Volksstämmen durch ständige Beobachtungen und auf Erfahrungen fußend herausgefunden. Von einem Forscher werden dann mitunter unter äußerst schwierigen Bedingungen, da besonders die Eingeborenen nur ungern ihre Mittel preisgeben, genaue Aufzeichnungen angefertigt, über Herkunft, Name und Anfertigung solcher Produkte, die dann der weiteren Bearbeitung in unseren Instituten überlassen werden.

Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß sich wirklich wertvolle Mittel unter den einzelnen Drogen befinden, die im folgenden genannt werden, zumal die medizini-

schen Angaben, besonders die ausländischen, von Eingeborenen und Siedlern stammen, die, unabhängig voneinander über die betreffenden Pflanzen und deren Verwendung befragt, gleiche Angaben machten.

Die Früchte der Magnoliaceen *Schizandra chinensis* Bail. und *Kadzura japonica* Dunn. dienen in Japan und China als Tonicum, Hustenmittel und Adstringens. Bisher sind von N. Fujita<sup>1)</sup> nur die anatomischen Unterscheidungsmerkmale der sich ähnelnden Früchte, die in Japan „Gomishi“ heißen, untersucht worden.

*Brachylaena elliptica* Less., „Bitterblaar“ oder „Zuurbosih“ genannt, eine in Südafrika heimische Pflanze, wird von den Eingeborenen bei den verschiedensten Krankheitsfällen verwendet. Bei Atemnot und anderen Atembeschwerden; als Brechreiz anregendes Mittel wird ein Mazerat der geschabten Wurzeln in kaltem Wasser und das Dekokt getrunken. Die gepulverten Blätter werden als wirksames Mittel bei Gallensteinbeschwerden verabreicht; eine Abkochung der Blätter heilt Halserkrankungen und Mundfäule. Bei Diabetes wird die Pflanze als Linderungsmittel gebraucht<sup>2)</sup>.

Rudolf Marloth berichtet in der „Flora von Südafrika“, daß die Melianthacee *Melanthus major*, „Kruidje-roer-my-nie“ genannt, vom Vieh nicht gefressen wird und beim Menschen nach Genuß heftiges Erbrechen verursacht.

Die Wurzelstöcke von *Potentilla silvestris* (Rosaceae), die als Gerbstofflieferanten und im Deutschen Arzneibuch bekannt sind, sollen bei Einnahme eines alkoholischen Auszuges sofort die Blutungen der Gebärmutter bei zu starker Periode stillen.

Eine Zusammenstellung blutstillender und Uterusmittel, auch Abortivmittel, der russischen Volksmedizin hat A. Lewtschuk veröffentlicht<sup>3)</sup>. Nicht bei allen 41 Vertretern, die größtenteils auch in Deutschland wachsen, ist die angegebene Wirkungsweise bekannt. Daß das Kraut der Apocynacee *Vinca minor* L. in den Karpathen als Abtreibungsmittel verwendet wird, ist in der Literatur nirgends erwähnt. Die Pflanze, ein

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 1929, 532/40.

<sup>2)</sup> Watt u. Breyer-Brandwijk, Pharmac. Journ. 120, Nr. 3574 [1928].

<sup>3)</sup> Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.], Nr. 15 [1928].