

Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie in den Jahren 1927—1931.

Von Ing.-Chem. ADOLF BRÄUER, Patentanwalt Dr. JOSEF REITSTÖTTER und Dr. HEINZ SIEBENEICHER.

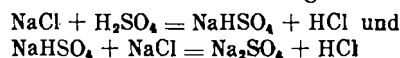
(Eingeg. 5. August 1932.)

Inhalt: Salzsäure und Sulfat. — Die Industrie der Schwefelsäure, Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren und nach dem Kontaktverfahren. — Salpetersäure.

Im Verfolg unserer in dieser Zeitschrift begonnenen Arbeit¹⁾ soll heute über die Herstellung der Mineralsäuren berichtet werden, und zwar nur über die Säuren selbst und die direkt zu ihnen führenden Verbindungen bzw. Elemente.

Salzsäure und Sulfat. Die Salzsäureherstellung ist auf das engste verknüpft mit der Erzeugung von Natriumsulfat, weswegen die Herstellung dieses Salzes in den Kreis der Betrachtungen mit einbezogen werden soll. Die Salzsäure kann nach folgenden Verfahren gewonnen werden:

1. Leblancverfahren. Technologisch kann die Salzsäure gemäß den beiden Gleichungen



in zwei Arbeitsstufen vorgenommen werden, wie dies ursprünglich der Fall war, oder aber auch einstufig. Die Materialien für die Reaktionsöfen sind stärksten chemischen, mechanischen und Hitzebeanspruchungen unterworfen, und es sind daher die zahlreichen Bemühungen zur Verbesserung der apparativen Seite des Verfahrens zu erklären.

An neueren Ofenkonstruktionen, und zwar mechanischer Öfen, sind zu verzeichnen eine Änderung des Mannheimer Muffelofens der *Kalichemie*²⁾ mit beheizbarem, rotierendem Deckel, wobei die Zuführungsapparatur für Salz und Säure in der Mitte des rotierenden Deckels angeordnet ist. Eng an die bekannten Konstruktionen der mechanischen Kiesröstöfen lehnen sich die Vorschläge *R. Vetterleins*³⁾ an. Um das Rührwerk der Einwirkung der heißen Gase möglichst zu entziehen, ordnen *Zahn & Co.* die Rührwerkswelle innerhalb eines Ringraumes an⁴⁾. Die Rührarme werden durch Schlitze vom inneren in den äußeren Ringraum, in dem die Umsetzung stattfindet, hindurchgeführt. Auch die Versuche, einen rotierenden Trommelofen zu verwenden, erfuhren eine Bereicherung durch einen Vorschlag von *F. Schuch*⁵⁾. Der besondere Vorteil dieser Konstruktion ist in einem absatzweise erweiterten Nachvergasungsraum mit vergrößerter Reaktionsoberfläche zu erblicken.

Neben diesen besonderen typischen Ofenkonstruktionen sind eine große Anzahl Vorschläge zur Verbesserung und Vervollständigung bekannter Ausführungen zu verzeichnen, so für die Ofenbeschickung mit Schwefelsäure⁶⁾ von der *Rhenania-Kunheim* und *V. Zieren*, mit den Reaktionskomponenten von *K. Ehrenfeld*⁷⁾ und *Zahn & Co.*⁸⁾, für eine bequeme schraubenlose Kratzerbefestigung durch Keile von *F. Böhm*⁹⁾, für ein Rührwerk, dessen Königswelle einen passenden Kopf zur Aufnahme der Rührarme trägt¹⁰⁾, und für einen außerhalb von Muffel und Einfallsrohr befestigten Abstreifer von *Zahn & Co.*¹¹⁾.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 406 [1931].

²⁾ D. R. P. 503 917. ³⁾ D. R. P. 495 306 und 498 279.

⁴⁾ D. R. P. 514 502. ⁵⁾ D. R. P. 457 897.

⁶⁾ D. R. P. 457 426 und 489 917. ⁷⁾ D. R. P. 506 348.

⁸⁾ D. R. P. 510 091. ⁹⁾ D. R. P. 511 463.

¹⁰⁾ D. R. P. 446 337. ¹¹⁾ D. R. P. 527 959.

2. Verfahren nach Hargreaves und Robins. *Hargreaves* und *Robins* bedienen sich nach ihren grundlegenden Patenten¹²⁾ des Schwefeldioxydes in Verbindung mit Wasserdampf und oxydierenden Gasen nach folgender summarischer Gleichung:



Beim Leblancverfahren fällt konzentrierte Salzsäure an, während die Arbeitsweise nach *Hargreaves* ein mit Luft und Dampf verdünntes Salzsäure-Luft-Gemisch neben gutem, neutralem Sulfat liefert. *Deacon* hatte nun¹⁴⁾ den Vorschlag gemacht, das Kochsalz mit SO_2 bei höheren Temperaturen zu behandeln, wobei neben Sulfat ein aus SO_2 und Cl_2 bestehendes Gasgemisch entsteht. Dieser Vorschlag hat sich aber nicht durchzusetzen vermocht, da es schwer war, das Chlor vom Schwefeldioxyd zu trennen. Bemerkenswert erscheint nun die von der *Zellstoff-Fabrik* und *E. Schmidt*¹⁵⁾ gemachte Angabe, Alkalichlorid, SO_2 und Luft bei 300 bis 600° so zur Reaktion zu bringen, daß neben Sulfat nur Chlor entsteht. Das zur Umsetzung gelangende Schwefeltrioxyd muß zu diesem Zwecke von vornherein frei von Schwefeldioxyd sein. In der ausländischen Patentliteratur sind in der Berichtszeit Vorschriften zur Umsetzung von Chlor und Schwefeldioxyd unter Zusatz von Dampf gegeben worden¹⁶⁾, auf die lediglich verwiesen sei. Zur Abscheidung der zum Teil nebelförmigen Säuren aus Schwefelsäure-Salzsäure-Gemischen, wie sie nach den Verfahren der soeben genannten Patente erhalten werden, bedient man sich mit Vorteil des *Cotrellapparates*¹⁷⁾.

Als geeignete Katalysatoren für den eigentlichen *Hargreaves-Prozeß* bezeichnet die *Kali-Chemie*¹⁸⁾ oberflächenaktive Stoffe, wie Ton, Bauxit, Kieselsäure, in Mengen von 1% der Ausgangsstoffe.

3. Salzsäuresynthese aus den Elementen. Zur Verarbeitung der bei der Chloralkalielektrolyse entstehenden großen Mengen Chlor hat die Salzsäuresynthese Bedeutung erlangt. Darüber hinaus lassen sich nach dieser Methode auch andere Halogenwasserstoffsäuren, vor allem Bromwasserstoffsäure bzw. Bromide herstellen. Ein widerstandsfähiger Metallbrenner, in dem die Reaktionskomponenten bei großer Strömungsgeschwindigkeit verbrannt werden, ist *Röhm & Haas*¹⁹⁾ unter Schutz gestellt worden. Die *Consolidierten Alkaliwerke Westeregeln* benutzen in Anlehnung an Verfahren der Salpetersäureindustrie zur Verbrennung einen Tauchbrenner, wobei als Absorptionsflüssigkeit Wasser oder eine alkalische Lösung zur Erzeugung von Halogeniden zur Anwendung gelangt. Unter Zusatz von Dampf und Kohlenwasserstoffen arbeitet die *I. G. Farbenindustrie*²⁰⁾, wobei

¹²⁾ D. R. P. 1956, 17 409 u. v. a. Vgl. *Bräuer-D'Ans*, Handbuch I, 1, 167 ff.

¹³⁾ *B. Neumann* u. *H. Kunz*, Ztschr. angew. Chem. 42, 1085 [1929].

¹⁴⁾ Brit. Pat. 1908/1871.

¹⁵⁾ D. R. P. 458 995.

¹⁶⁾ Amer. Pat. 1 781 830 und Franz. Pat. 690 603.

¹⁷⁾ Russ. Pat. 18 735.

¹⁸⁾ D. R. P. 515 930.

¹⁹⁾ D. R. P. 506 634.

²⁰⁾ D. R. P. 534 190.

man die Bildung von Kohlendioxyd vermeiden und die Kohlenwasserstoffe restlos in Kohlenoxyd überführen will, z. B. nach $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 - 50 \text{ Kcal.}$ Zu einer Kohlenstoffabscheidung führen die Arbeitsweisen der *Imperial Chemical Industries*²¹⁾, nach denen Chlor-kohlenwasserstoffe mit Chlor ohne Dampfanwesenheit verbrannt werden. Eine Ergänzung zum bekannten Koks-verfahren beschreibt die *Great Western Electrochemical Co.*²²⁾.

Von anderen Salzsäuregewinnungsmethoden sind noch zu nennen die Rückgewinnung aus Ablaugen der Bleicherdefabrikation²³⁾, die Magnesiumchloridzersetzung mit Dampf im Schachtofen mit nachgeschaltetem Drehrohr²⁴⁾ des *Salzbergwerks Neustaßfurt*, die Behandlung von Alkali- und Erdalkalichloriden nach *L. Tocco* bei 700–900° mit Wasserstoff²⁵⁾, die Erhitzung von Ferri-chlorid mit zersetzbaren Eisenverbindungen auf 350 bis 450°²⁶⁾ und schließlich ein Verfahren, nach dem Metall-oxyd, welches Salzsäure bindet, mit einem Gemisch aus CO und Cl₂ behandelt wird²⁷⁾. Besonders sei aber noch verwiesen auf die Verfahren zur Gewinnung von Phos-phaten aus Chloriden, unter Bildung von Salzsäure. Zum Beispiel läßt man Ortho-, Meta- oder Pyrophosphorsäure nach einer französischen Vorschrift²⁸⁾ mit Kaliumchlorid reagieren, während die *Metallgesellschaft*²⁹⁾ Wasserdampf und Phosphorpentoxyd auf Natriumchlorid zur Einwirkung gelangen läßt.

Zur **Reinigung** gasförmiger Säure mittels aktiver Kohle sind mancherlei Vorschriften gegeben worden³⁰⁾, ebenso für eine Reinigung mittels Kieselsäuregel allein oder in Verbindung mit aktiver Kohle³¹⁾.

Ganz besonderes Interesse hat die chemische In-dustrie an säurebeständigen Legierungen. Gegen alle Säuren beständige Legierungen sind schwer oder kaum herzustellen, und es muß dem jeweiligen Zweck, der zur Anwendung gelangenden Temperatur und vielen anderen Arbeitsbedingungen in jedem einzelnen Falle Rechnung getragen werden³²⁾.

Schließlich sei noch auf die wäßrige Herstellung von Natriumsulfat aus magnesiumsulfathaltigen Ablaugen der Kalibergwerke verwiesen. Die *Kali-Forschungs-Anstalt* setzt Astrakanit mit Steinsalz um³³⁾ und benutzt die Ab-laugen zur Neubildung von Doppelsalzen. Alkalisulfat und Ammoniumsulfat bzw. Doppelsalze stellt *F. Stein*³⁴⁾ her aus Ca- und Mg-Doppelsulfaten mit Ammoniumcar-bonat, wobei den Lösungen Alkalichloride zugesetzt werden können oder aber zweckmäßig mit einem Über-schuß von Ammoniak und Kohlendioxyd zu arbeiten ist.

Die Erzeugung kristallisierter Produkte ist Gegen-stand eines Verfahrens von *W. Recha*³⁵⁾, nach dem in kontinuierlichem Betriebe das wasserfreie Salz bei 32,4° ausgedehnt wird. Zur Reinigung von wasserfreiem Sulfat wird dieses im Strome einer Natriumsulfatlösung fallender Konzentration vermahlen³⁶⁾. Für viele An-wendungsgebiete ist es zweckmäßig, ein grobkristallines

Salz zur Verfügung zu haben, welches leicht durch Vakuumkristallisation zu erhalten ist³⁷⁾. —

Die Industrie der Schwefelsäure.

Auch heute noch, nach langjähriger Durchbildung des Kontaktverfahrens, ist das Kammervverfahren, aller-dings in vielfach modifizierter, intensivierter Form, dem Kontaktverfahren konkurrenzfähig geblieben³⁸⁾.

Ausgangspunkt der Schwefelsäureproduktion sind Schwefel (in Amerika zu über 50%) oder Schwefelver-bindungen. In unserem Überblick sollen entsprechend dem technologischen Werdegang die einzelnen Stadien der Verarbeitung des Schwefels und der schwefligen Säure zur Schwefelsäure behandelt werden, wobei in übrigen auch Rücksicht auf nicht direkt zur Schwefel-säure führende Produkte zu nehmen ist.

Schwefel. Grundsätzlich neue Verfahren zur Ge-winnung von Schwefel aus Schwefelerden sind in der Berichtszeit nicht zu verzeichnen³⁹⁾. Sonderkonstruk-tion eines Schmelzapparates für Schwefel beschreiben *Zahn & Co.*⁴⁰⁾. *Werschen-Weissenfelder Braunkohlen A.-G.* bringt Schwefel aus sulfidischen Eisenerzen durch Überleiten von Dampf aus⁴¹⁾, *M. Baum*⁴²⁾ schmilzt den Schwefel mit wäßriger Zinkchloridlösung, deren Dichte größer ist als die des geschmolzenen Schwefels, aus. *R. F. Bacon* röstet Eisenpyrite mit Dampf bei Gegenwart alkalischer Mittel⁴³⁾ bzw. bei Ausschluß von Sauerstoff⁴⁴⁾, oder aber behandelt FeS mit schwefliger Säure und ge-winnt den sich dabei abscheidenden Schwefel⁴⁵⁾. Durch Erhitzen bei Gegenwart von festen Reduktionsmitteln, wie Koks, erzielen *Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén* und *N. E. Lenander*⁴⁶⁾ eine Aufarbeitung von Pyriten; *General Chemical Comp.* bringt das Gemisch aus sulfidischen Erzen und überschüssigem C-haltigem Reduk-tionsmittel im Gegenstrom mit oxydierenden Gasen in Berührung⁴⁷⁾.

Bedeutend erscheinen weiter die Vorschriften der gleichen Gesellschaft zu sein, nach denen man schwefel-dioxydhaltige Gase mit reduzierenden Stoffen bei einer über der Verflüssigungstemperatur des Schwefels liegen-ten Temperatur behandelt und die man nach dem Ab-kühlen mit einem Katalysator in Berührung bringt, der die Einwirkung von eisenoxydierendem Gas aus dem Schwefelwasserstoff fördert, und zwar bei einer Tempe-ratur unter derjenigen, bei der Schwefel einen beträcht-lichen Dampfdruck aufweist⁴⁸⁾. Nach älteren Vor-schriften⁴⁹⁾ wird die Reduktion von SO₂ mittels Kohle bei Anwesenheit von CO₂ durchgeführt. *Imperial Che-mical Industries* benutzt als geeignetes Reduktionsmittel Halbkoks⁵⁰⁾. *Sulphide Corporation* erhitzt die Rohmate-rialien im Chlorstrom, wodurch zunächst S₂Cl₂ gebildet wird⁵¹⁾. Eine Röstung der Eisenkiese im Trommelofen

³⁷⁾ D. R. P. 535 847; vgl. auch Amer. Pat. 1 751 901.

³⁸⁾ Über die Entwicklung beider Verfahren in wissen-schaftlicher und wirtschaftlicher Hinsicht sind genaue Angaben zu finden in *Bruno Waeser*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930, betrachtet vom patentrechtlichen Standpunkt in *Bräuer-D'Ans*, Fortschritte der anorganisch-chemischen Industrie, Berlin.

³⁹⁾ *K. Keune*, Kohle u. Erz 28, 547 [1931]. *G. H. Reid*, Chem. metallurg. Engin. 37, 668 [1930]. *E. F. White*, ebenda 35, 355 [1928].

⁴⁰⁾ D. R. P. 444 894.

⁴¹⁾ D. R. P. 473 770.

⁴²⁾ Amer. Pat. 689 545.

⁴³⁾ Amer. Pat. 1 731 516.

⁴⁴⁾ Amer. Pat. 1 769 819.

⁴⁵⁾ Brit. Pat. 352 477.

⁴⁶⁾ Amer. Pat. 1 595 705.

⁴⁷⁾ Amer. Pat. 1 741 551.

⁴⁸⁾ Amer. Pat. 1 695 068; vgl. auch Amer. Pat. 1 773 294.

⁴⁹⁾ Brit. Pat. 357 178.

⁵⁰⁾ Franz. Pat. 696 520.

²¹⁾ Brit. Pat. 343 477 und 346 858.

²²⁾ Amer. Pat. 1 695 552.

²³⁾ D. R. P. 449 993, 451 531 und 464 086.

²⁴⁾ D. R. P. 459 809.

²⁵⁾ Franz. Pat. 649 930.

²⁶⁾ Brit. Pat. 259 348.

²⁷⁾ Amer. Pat. 1 809 158.

²⁸⁾ Franz. Pat. 643 521.

²⁹⁾ D. R. P. 518 203.

³⁰⁾ D. R. P. 476 597, 477 100, 497 625 und 498 597.

³¹⁾ D. R. P. 499 658.

³²⁾ *B. Waeser*, Chem. Fabrik 2, 17 [1928]; D. R. P. 480 529, 483 531, 496 348/9, 512 986 und 513 513; Franz. Pat. 725 448; Brit. Pat. 374 354; Belg. Pat. 383 505 (*H. Frischer*).

³³⁾ D. R. P. 505 891 und 505 892.

³⁴⁾ D. R. P. 478 988, 497 611 und 503 898.

³⁵⁾ D. R. P. 478 987.

³⁶⁾ Amer. Pat. 1 673 471.

führt die *Metallgesellschaft* (Erfinder *H. Klencke*) aus⁶¹⁾, später werden dann die abgerösteten Kiese vollständig im Dwight-Apparat unter Durchleiten oder Saugen von Luft entschwefelt.

Die katalytische Oxydation von Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure wird vorteilhaft an großoberflächigen Körpern (wahrscheinlich ist an Kieselgel oder Bauxit zu denken) durchgeführt⁶²⁾; Gegenwart von Komplexen aus Schwermetallsalzen und cyclischen organischen Verbindungen beschleunigen die Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf H_2S und Salze des H_2S um ein Vielfaches⁶³⁾. Auch Eisen- und Manganoxyde⁶⁴⁾ und aktivierter Bauxit⁶⁵⁾ sollen sich als Katalysatoren bewährt haben.

Zur Reduktion von schwefliger Säure⁶⁶⁾ komprimiert *R. F. Bacon*⁶⁷⁾ vorher die Röstgase. Um reines Gas und damit reinen Schwefel zu erhalten, wird das Schwefeldioxyd vor dem Durchleiten durch glühende Kohle in Wasser absorbiert und mit Luft abgeblasen⁶⁸⁾.

Die Endgase der Schwefelkohlenstofffabrikation leitet *Kali-Chemie* in Mischung mit SO_2 im geeigneten Mengenverhältnis bei erhöhter Temperatur über großoberflächige Katalysatoren, wie Bauxit, aktive Kohle, Kieselgel oder dergleichen⁶⁹⁾. Als Ausgangsmaterial für die Schwefelgewinnung benutzt die *I. G. Farben*⁷⁰⁾ die Rückstände der Bariumchloridfabrikation, und zwar wird nach dieser Vorschrift durch Einleiten von Dampf bei Gegenwart von in Wasser löslichen Metallsulfiden BaS_4 gebildet, welches dann leicht mit HCl zersetzt werden kann.

Die Gewinnung von Schwefel aus den Sulfaten der Erdalkalien (Schwerspat, Cölestin, Gips) sowie Magnesiumsulfat (Kieserit) ist während des Krieges die wichtigste Schwefelquelle gewesen und hat auch jetzt noch einige Bearbeitung erfahren⁷¹⁾. Die *Salzwerk Heilbronn A.-G.* gibt der Alkalichlorid-Erdalkalisulfatschmelze vor und nach der Reduktion mit Koks Magnesiumchlorid hinzu. Das im weiteren Verlauf des Prozesses gebildete Magnesiumoxyd wird durch Absetzenlassen von der Erdalkalichloride enthaltenden Alkalichloridschmelze abgetrennt und der entstehende Schwefelwasserstoff auf Schwefel bzw. Schwefelverbindungen weiterverarbeitet⁷²⁾. Zur Beschleunigung der Spaltung der Erdalkalisulfate wird diesen vor oder nach der Abtrennung des Koks SiO_2 bzw. Al_2O_3 od. dgl. zugesetzt⁷³⁾.

Eine wichtige Rolle spielt die **Schwefelgewinnung aus Gasen**. Für die verschiedenen gasverarbeitenden Industrien ist es dringend notwendig, die Gase in reiner Form zur Anwendung gelangen zu lassen, insbesondere bei katalytischen Verfahren; weiterhin muß aber auch bei der Heiz- und Leuchtgasfabrikation eine gründliche Entschwefelung vorgenommen werden. Fast stets ist der Schwefel als Schwefelwasserstoff in den Gasen enthalten und wird in Gasreinigungsmassen oder Lösungen gebunden und gespeichert, um dann auf Schwefel oder Schwefeldioxyd aufgearbeitet zu werden. Die Entschwefelung kann auf nassem oder trockenem Wege durchgeführt werden⁷⁴⁾.

*A. F. Kunberger*⁷⁵⁾ bewirkt eine Doppelzersetzung von Schwefelwasserstoff und Zinkchlorid durch Waschung mit Zinkammoniumchloridlösung in Ammoniumchlorid. Als weitere geeignete Waschflüssigkeiten werden angegeben von *M. Crawford*⁷⁶⁾ Lösung eines Alkalicarbonates von der Zersetzung von Phenolaten, von *L. Jacobson*⁷⁷⁾ regenerierbare Waschlauge von alkalischen Eisenverbindungen, die Affinität zum Schwefel haben, ferner alkalische Suspensionen von Eisenhydroxyd von der *Imperial Chemical Industries*⁷⁸⁾ und wässrige Suspensionen von $Mn(OH)_2$ ⁷⁹⁾. *Koppers Co.* leitet Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff enthaltende Gase durch ein nicht reaktionsfähiges Material, das mit einer mit den Verunreinigungen reagierenden Lösung getränkt wird⁸⁰⁾, die durch Erhitzen und Belüften regenerierbar ist.

Neben der soeben behandelten Entschwefelung auf nassem Wege kann eine solche, wie bereits angegeben, auch auf trockenem Wege erfolgen, wobei auf die Gasführung und die Anordnung der trockenen Reinigungsmasse im Gasweg zu achten ist⁸¹⁾. Zur Steigerung der Aktivität eisenoxydhaltiger Massen erhitzt *E. J. Murphy* das zerkleinerte Absorptionsmaterial auf wenigstens 200° ⁸²⁾. Die Regenerierung der Reinigungsmassen wird meist vorgenommen durch Durchblasen von Luft oder Dampf und späteres Abrösten. Aus Hochofenschlacke bestehende Massen werden nach *F. Neuwirth*⁸³⁾ regeneriert durch Ausblasen mit Dampf unter Gewinnung des Schwefels in elementarer Form. Neben dem Verblasen mit Luft oder Dampf kann vorher⁸⁴⁾ oder nachher⁸⁵⁾ eine reduzierende Behandlung vorgenommen werden. Schwefelhaltige Schlämme werden nach *Koppers Co.*⁸⁶⁾ zunächst bei Atmosphärendruck mit heißem Wasser und Dampf behandelt und danach filtriert, der Filtrerrückstand wird auf einer geeigneten Filtrvorrichtung unter Druck erhitzt, so daß der Schwefel geschmolzen vom Filter abfließt. Gemäß einem Arbeitsverfahren der *Gewerkschaft Mathias Stinnes*⁸⁷⁾ wird die Masse unter Druck von 2 bis 3 at bei Anwesenheit geringer Lösungsmittelmengen geschmolzen, wobei sich der Schwefel in flüssiger Form vom Lösungsmittel abtrennt. Ein Aufschlußverfahren zur Gewinnung von reinem teerfreien Schwefel aus Reinigungsmassen gibt *K. Szombathy*⁸⁸⁾, wonach durch Behandlung mit gebranntem Kalk oder Ätzkalk und Zusatz von Alkalicarbonat oder -sulfat der Schwefel ausgebracht wird. Dem Aufschlußgemisch können geringe Mengen solcher Metallverbindungen zugesetzt werden, die selbst keine Sulfide zu bilden vermögen, jedoch mit den kolloiden Eisenverbindungen sich zu basischen, leicht abfiltrierbaren Salzen umsetzen können. Weiterhin kann auch die Ausbringung des Schwefels aus den Reinigungsmassen durch Herauslösen mit organischen Lösungsmitteln geschehen, wie sie z. B. die *Ruhr gas A.-G.*⁸⁹⁾ beschrieben hat. Neuartig sind die Verfahren der *I. G. Farbenindustrie*, aus solchen Schwefellösungen den Schwefel abzuschneiden durch Auftropfen auf heiße Flächen⁹⁰⁾, auf erhitzte Flüssigkeiten⁹¹⁾, die auch teerlösend sein können⁹²⁾, wobei die Temperatur unterhalb 120° gehalten wird⁹³⁾; schließlich kann nach der Extrak-

⁶¹⁾ Russ. Pat. 8323.⁶²⁾ D. R. P. 514 570.^{63a)} D. R. P. 524 099.^{63b)} Russ. Pat. 19 618.⁶⁴⁾ Amer. Pat. 1 773 292.⁶⁵⁾ *N. F. Juschkevitch* u. *W. A. Karshawin*, Journ. chem. Ind. 8, 3 [1931]. *E. Terres*, *K. Schultze* u. *H. Fortkord*, Angew. Chem. 45, 164 [1932].⁶⁶⁾ Amer. Pat. 1 731 516 und 1 734 991.⁶⁷⁾ Amer. Pat. 1 658 231.⁶⁸⁾ D. R. P. 483 286.⁶⁹⁾ D. R. P. 532 782.⁷⁰⁾ *E. Terres*, Ztschr. angew. Chem. 44, 356 [1931].⁷¹⁾ D. R. P. 478 310.⁷²⁾ D. R. P. 479 346/7, 480 214.⁷³⁾ *B. Waeser*, Chem.-Ztg. 52, 617, 638 u. 658 [1928].⁷⁴⁾ Amer. Pat. 1 795 408.⁷⁵⁾ Amer. Pat. 1 724 909.⁷⁶⁾ Amer. Pat. 1 752 382.⁷⁷⁾ Brit. Pat. 330 381.⁷⁸⁾ D. R. P. 518 431.⁷⁹⁾ Amer. Pat. 1 727 559.⁸⁰⁾ D. R. P. 453 378, 493 707, 503 051 u. 510 127.⁸¹⁾ Amer. Pat. 1 771 136.⁸²⁾ D. R. P. 465 120.⁸³⁾ D. R. P. 464 834.⁸⁴⁾ Franz. Pat. 34 142, Zus. zu 639 774.⁸⁵⁾ Amer. Pat. 1 808 938.⁸⁶⁾ Franz. Pat. 699 839.⁸⁷⁾ D. R. P. 488 417.⁸⁸⁾ Brit. Pat. 342 611.⁸⁹⁾ D. R. P. 428 859.⁹⁰⁾ D. R. P. 457 270.⁹¹⁾ D. R. P. 462 092.⁹²⁾ D. R. P. 463 138.

tion eine Behandlung mit einer wässrigen Ammoniumsulfidlösung folgen⁸³⁾. Aus den Ammoniumpolysulfidlösungen, wie sie z. B. nach dem Verfahren des letzten Patentes anfallen oder aber bei der Extraktion von Schwefelerden mit Ammoniumsulfidlösungen kann nach den Versuchen der *I. G. Farbenindustrie*⁸⁴⁾ sehr reiner Schwefel gewonnen werden.

Das Aktivkohlenverfahren der *B. A. S. F.* wird zur Reinigung von Gasen, die später bei katalytischen Umsetzungen Verwendung finden sollen, im allergrößten Maßstabe angewendet. Die Aufarbeitung der feinpulverigen mit Schwefel beladenen Kohle wird einem Vorschlage der *I. G. Farbenindustrie* gemäß⁸⁵⁾ in der Weise erzielt, daß die Kohle mit heißen Flächen in rieselnde Berührung gebracht wird. Zuweilen ist die Aufgabe zu lösen, elementaren Schwefel als solchen aus heißen Gasen zu entfernen. *Imperial Chemical Industries* kühlt zu diesem Zweck die Gase stufenweise auf 100 bis 130° ab, wobei der Schwefel sich in verhältnismäßig körniger Form abscheidet⁸⁶⁾, oder aber es wird nach den Vorschlägen derselben Gesellschaft der in den abgekühlten Gasen enthaltene Schwefel auf elektrostatischem Wege ausgefällt. Bei der Ausscheidung des Schwefels aus wässriger Lösung wird nach einem Vorschlage der *I. G. Farbenindustrie*⁸⁷⁾ eine Schwefelflotte erzeugt, so daß der Schwefel auf der Flüssigkeit schwimmt und sich dort sammelt.

Ob sich der Vorschlag von *J. Th. Baron* und *J. B. Clarke*⁸⁸⁾, Entstaubungskammern von derartigen Abmessungen zu verwenden, daß die Teilchen unter dem Einfluß der Schwerkraft sedimentieren, wobei zur Absorption der Schwefelteilchen noch Wasserdampf eingeblasen werden kann, durchsetzen wird, ist wohl fraglich.

Zum Schluß sind noch die Verfahren zu erwähnen, die zu handelsfähigen Produkten, wie etwa Schwefelblumen oder Stangenschwefel, führen, und der Schwefelreinigung. Stangenschwefel wurde bisher durch Eingießen der Schmelze in befeuchtete, auseinanderklappbare Holzformen gewonnen, demgegenüber schlägt *Rhenania-Kunheim* Formen aus Aluminium oder dessen Legierungen vor⁸⁹⁾. Zur Erzeugung von Schwefel in dissoziiertem Zustand in S₈- oder S₂-Molekeln, der für die Herstellung von Schwefelkohlenstoff besonders geeignet sein soll, verwendet die *I. G. Farbenindustrie*⁹⁰⁾ Gefäße aus Siliciumcarbid. Reine Schwefelblumen sind erhältlich nach *R. Tern*⁹¹⁾ durch Destillation von Schwefel in Reaktionsräumen, in denen sie der Wirkung eines hochgespannten Gleichstromes unterworfen werden. Zur Entfernung flüchtige Chloride bildender Verunreinigungen, wie etwa Arsen, behandelt man nach *St. I. Lewis*⁹²⁾ den Schwefel mit Chlor oder Chlorschwefel. Man kann diese Verunreinigungen aber auch durch Umsetzung mit Stoffen entfernen, die, wie etwa Alkalihydroxyd oder -carbonat oder -sulfid, mit den Verunreinigungen unter Salzbildung reagieren⁹³⁾. Oft ist auch eine Behandlung mit oxydierenden Mitteln, wie Salpetersäure, Persulfat oder Perchlorat⁹⁴⁾ oder sauren Lösungen von Chlorat und Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd erfolgreich⁹⁵⁾. Ein Verfahren zur Reinigung von rohem

Schwefel im Kreislauf, durch Auflösung des rohen Schwefels in einer Alkalisulphydratlösung, Ausfällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Verwendung der Mutterlaugen zum Lösen neuer Mengen rohen Schwefels unter Rückführung des Schwefelwasserstoffs in den Prozeß beschreiben *Bentley* und *Riley & Sons*⁹⁶⁾. Mit Metallverbindungen, organischen Verbindungen usw. stark verunreinigter Schwefel, wie z. B. Gasschwefel od. dgl., wird durch Behandlung mit Sulfidlösung in Thiosulfat und Schwefel übergeführt und aus den erhaltenen Thiosulfatlösungen durch Zersetzung derselben als weitgehend gereinigter Schwefel gewonnen⁹⁷⁾. Von Schwefeteilchen kann flüssiger Schwefel durch geeignete Filtration nach Vorschlägen der *Humboldt Sulphur Co.*⁹⁸⁾ befreit werden, wobei zuweilen Zusätze von geringen Mengen Holzkohle und gepulvertem FeS zweckdienlich sind. Über eine Schwefeldestillationsanlage berichtet *R. Kipdorp*⁹⁹⁾.

Für viele Verwendungszwecke hat sich kolloider Schwefel eingeführt, so insbesondere für therapeutische Zwecke, als Schädlingsbekämpfungsmittel usw.¹⁰⁰⁾. Ein Verfahren zur Herstellung einer kolloiden Schwefel enthaltenden Seife gibt *L. Konstandt*¹⁰¹⁾. Die gewöhnliche Gewinnungsmethode für kolloiden Schwefel mit Hilfe von Schutzkolloiden erfährt eine Bereicherung durch den Vorschlag, den Ammoniumpolysulfidlösungen vor dem Eindampfen Pech zuzusetzen¹⁰²⁾. Schwefelemulsionen in einem Seife enthaltenden Emulgierungsmittel können durch Emulgieren einer Lösung von Schwefel in Naphthalin hergestellt werden¹⁰³⁾. Als Insektizid zu verwendende Emulsionen werden mit Fischöl als Emulgiermittel erzeugt¹⁰⁴⁾. Aber auch die bekannte Oxydation von Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure wird viel angewendet, z. B. läßt *Grasselli Chemical Co.* Schwefeldioxyd auf Calciumsulfid in wässriger Lösung im Überschuß einwirken¹⁰⁵⁾.

Schweflige Säure. Die erste Oxydationsstufe des Schwefels auf dem Wege der Schwefelsäurefabrikation ist das Schwefeldioxyd. Es kann erzeugt werden durch Verbrennung von Schwefel, Abrösten von schwefelhaltigen Materialien¹⁰⁶⁾, Verbrennung von Schwefelwasserstoff, aus Sulfaten oder schließlich durch Zersetzung von Sulfiten oder Bisulfiten.

E. Babrowski gibt Vorschriften¹⁰⁷⁾ für einen Rundofen zur Verbrennung von Schwefel, dem der Brennstoff und die Verbrennungsluft konzentrisch und gleichgerichtet zugeführt werden, und in dem die Gasabführung konzentrisch und im Gegenstrom erfolgt. Ein aus einer Schwefeldestillations- und einer Verbrennungskammer bestehendes Aggregat beschreibt *General Chemical Comp.*¹⁰⁸⁾. Um reines SO₂-freies Gas (1/1000 % SO₃) zu erzeugen, schlägt die *A.E.G.*¹⁰⁹⁾ eine Apparatur und ein Verfahren vor, gemäß denen Luft oder Sauerstoff in erhitztem Zustand, in Form feiner Bläschen, durch flüssigen Schwefel hindurchgeleitet wird. Auf demselben Prinzip beruhen die Angaben der *British Thomson*

⁸³⁾ D. R. P. 526 475.

⁸⁴⁾ D. R. P. 428 087, 457 221, 466 037, 495 182, 495 955 und 506 042.

⁸⁵⁾ D. R. P. 440 388.

⁸⁶⁾ Brit. Pat. 355 832.

⁸⁷⁾ D. R. P. 506 043.

⁸⁸⁾ Brit. Pat. 337 436.

⁸⁹⁾ D. R. P. 451 796.

⁹⁰⁾ D. R. P. 468 506.

⁹¹⁾ D. R. P. 493 452.

⁹²⁾ D. R. P. 537 844.

⁹³⁾ Brit. Pat. 350 573.

⁹⁴⁾ D. R. P. 539 703 der *I. G. Farbenindustrie*.

⁹⁵⁾ Brit. Pat. 314 697 der *Manchester Oxide Co.*

⁹⁶⁾ D. R. P. 445 389.

⁹⁷⁾ D. R. P. 438 880, *Gesellschaft für Kohletechnik*.

⁹⁸⁾ Amer. Pat. 1 731 562.

⁹⁹⁾ Belg. Pat. 351 542.

¹⁰⁰⁾ *G. Stampa* u. *E. Gasser*, Internat. Landw. Rundschau 1930, 290. Dieselben, Kunstdünger u. Leim 28, 375 [1931].

¹⁰¹⁾ D. R. P. 511 240.

¹⁰²⁾ D. R. P. 457 221.

¹⁰³⁾ Amer. Pat. 1 705 862.

¹⁰⁴⁾ Amer. Pat. 1 772 511.

¹⁰⁵⁾ Amer. Pat. 1 765 307.

¹⁰⁶⁾ *P. de Bellefroid* u. *Th. Boving*, Chim et Ind. 25, 511 [1931]. *H. Freemann*, Chem. metallurg. Engin. 38, 334 [1931].

¹⁰⁷⁾ D. R. P. 487 727.

¹⁰⁸⁾ Amer. Pat. 1 720 742.

¹⁰⁹⁾ D. R. P. 539 640.

Houston Co.¹¹⁰). W. Appel nimmt erst eine Überführung des Schwefels in Dampfform — ohne Verbrennung — und dann anschließende Verbrennung vor¹¹¹). Eine gleichzeitige Wasserstoffherstellung kann nach *Armour Fertilizer Works*¹¹²) durch Erhitzen eines Gemenges von Wasserdampf und Schwefel in Gegenwart von Eisenoxyd als Kontaktstoff erzielt werden. Das erhaltene Wasserstoff-Schwefeldioxyd-Gemisch wird gekühlt und das Schwefeldioxyd in flüssiger Form abgeschieden.

Vorrichtungen zum Verbrennen von Schwefel für Desinfektionszwecke beschreiben P. M. Micheilow¹¹³) und W. N. Morosow¹¹⁴).

Der Kuriosität halber sei auf einen Versuch der *Grasselli Chemical Comp.*¹¹⁵), Schwefel als Brennstoff in Verbrennungskraftmaschinen zu verwenden, verwiesen.

Neue Ofenkonstruktionen für Kiesröstern usw. sind in der Berichtszeit nicht unter Schutz gestellt worden. Die bekannten Konstruktionen der *Lurgi Gesellschaft*, der *Maschinenbauanstalt Humboldt*, der *Erzröstgesellschaft* und vieler anderer scheinen in ihrer heutigen Durchbildung den geforderten Ansprüchen ausgezeichnet zu genügen.

Um ein Gas mit hohem SO₂-Gehalt durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelverbindungen in einer Atmosphäre von SO₂ und O₂ zu erzeugen, werden nach K. Kudoh¹¹⁶) in die Ofenbeschickung Kiesabbrände im Gewichtsverhältnis von 10 bis 30% eingeführt. In zwei Stufen röstet *Sulphide Research Corp.*¹¹⁷) feinverteiltes Metallsulfid ab, und zwar so, daß in der ersten Stufe mit einer zur vollständigen Oxydation ungenügenden Menge an Luft gearbeitet und erst in der zweiten Stufe die zur vollständigen Oxydation notwendige Luftmenge im Gegenstrom zugeführt wird. Die *Metallgesellschaft*¹¹⁸) bedient sich der Abgase der Schwefelsäurekontaktanlagen als Verbrennungsluft für die Röstern. Um die Bildung von Schwefeltrioxyd, die häufig bedingt wird durch das Auftreten von Staub im Verbrennungssofen, zu verhindern, werden von der *Cellulosetechnischen Gesellschaft* Vorschläge gemacht¹¹⁹). Eine Kompression der Verbrennungsluft vor dem Röstern und Absorption der aus dem Ofen komprimiert austretenden Gase in Wasser — zur späteren Herstellung flüssigen Schwefeldioxyds — schlägt A. S. Malmindus¹²⁰) vor. Hierdurch soll eine Anlage geschaffen werden, die billiger ist als mit einem Kompressor, der bisher hinter dem Ofen angeordnet wurde und daher starken Korrosionen durch das Schwefeldioxyd ausgesetzt war. Einen ähnlichen Vorschlag machen *General Chemical Co.*¹²¹).

Der aus der Bariumsulfidfabrikation oder aus anderen Fabrikationszweigen der chemischen Industrie anfallende Schwefelwasserstoff wird nach der Oxydation zu schwefeliger Säure gern zu Schwefelsäure verarbeitet, da sich auf diesem Wege eine sehr reine Säure (Akkumulatorensäure) erzielen läßt. Dr. Otto & Co. wurde ein Ofen zur Verbrennung von Schwefelwasserstoff unter Schutz gestellt¹²²), gekennzeichnet durch zwei Teilrohre, deren eines mit einer Außenheizung versehen ist, durch die es auf eine Temperatur von etwa 700° erhitzt werden kann, während das andere in eine die Wärme schlecht leitende Masse eingebettet ist. Die gleiche Firma verbrennt Schwefelwasserstoff und Kohlen-

säure enthaltende Abgase von Ammoniumsulfatsättigeranlagen in indirekt beheizten Öfen¹²³). I. G. Farbenindustrie¹²⁴) leitet Schwefelwasserstoff und Ammoniak enthaltende Gase, wie etwa Kokereigas, Generatorgas usw., über Katalysatoren aus zwei Metallen, deren eines den Schwefel bindet (Fe, Ni, Cu), während das andere als Sauerstoffüberträger in Aktion tritt (W, Mo, Cr); als Endprodukt entstehen Ammonsalze. Ein Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien zu den bekannten Kontakten für die Oxydation von Schwefelwasserstoff soll nach Angaben der I. G. Farbenindustrie¹²⁵) die Temperaturbasis verbreitern und die Reaktionstemperatur herabsetzen.

Die Erzeugung schwefliger Säure aus Sulfaten¹²⁶), die in der Kriegszeit eine Rolle gespielt hat, ist nur im *Bayer-Cementprozeß* lebensfähig geblieben. Einen neuen Vorschlag auf diesem Gebiet macht *Rhenania-Kunheim*¹²⁷), nach dem man Magnesiumsulfat im Gemisch mit Kieselsäure oder kieselsäurereichen Stoffen in Gegenwart von Wasserdampf einem Glühprozeß unterwirft. E. Urbain reduziert Calciumsulfat bei hoher Temperatur in Gegenwart von Kieselsäure und Tonerde¹²⁸). I. G. Farbenindustrie feuchtet¹²⁹) die für die Umsetzung erforderliche Kohle vor dem Mischen mit dem Calciumsulfat, Anhydrid oder Ton an, bis eine pastenartige Masse entsteht, und preßt diese zu Blöcken. Einen Zusatz von Metallcarbonaten wie Kalkstein u. ä. empfiehlt H. Meuris¹³⁰). G. J. Harris und *Imperial Chemical Industries* führen¹³¹) pulverige Gemische von Sand, Ton und Calciumsulfat, ebenso wie die Kohle durch Düsen in den Ofen.

Zur Erzeugung reiner schwefliger Säure wird zuweilen die Zersetzung von Sulfiten oder Bisulfiten vorgenommen¹³²).

Sowohl für die Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren als auch für die Herstellung flüssigen Schwefeldioxyds ist eine Gasreinigung und Trocknung unerlässlich. Die Reinigung der Röstgase durch Cottrellapparate hat sich ganz allgemein mit Erfolg durchgesetzt, wenn auch nicht alle Fragen restlos geklärt zu sein scheinen. Die elektrische Entstaubung kann allein oder in Verbindung mit einer vorangehenden Rieselwäsche mit Schwefelsäure¹³³) oder einer Zwischenwäsche zwischen zwei oder mehreren elektrischen Behandlungen¹³⁴) vorgenommen werden. Ein anderer Vorschlag der *Metallgesellschaft*¹³⁵) geht dahin, die Gase durch direkte Berieselung mit Schwefelsäure zunehmender Grädigkeit zu behandeln, so daß die Schwefelsäure im ersten Stadium als Absorptionsflüssigkeit und dann als Trocknungsmittel wirkt. Für die Reinigung der Destillationsprodukte aus Zellstoffkocherabgasen gibt die *Metallgesellschaft* Vorschriften¹³⁶), nach denen die einzelnen Verunreinigungen durch aufeinanderfolgende stufenweise Kühlung entfernt werden. Zur Beseitigung von Arsenwasserstoff wird das Gas durch Röstern geführt und dann die Abscheidung des Arsenoxys in üblicher Weise vorgenommen über eine Schwefelsäurewäsche¹³⁷) oder im Kreisprozeß¹³⁸). Um ein trockenes Gas zu erhalten, leitet die

¹²³) Franz. Pat. 700 268.

¹²⁴) D. R. P. 510 488.

¹²⁵) D. R. P. 526 894.

¹²⁶) J. Zawadzki u. I. Kowalczewski, *Roczniki Chemji* 10, 501, 715 [1930].

¹²⁷) D. R. P. 445 305.

¹²⁸) Franz. Pat. 673 402.

¹²⁹) Belg. Pat. 353 425.

¹³⁰) Brit. Pat. 324 199.

¹³¹) Brit. Pat. 309 661.

¹³²) D. R. P. 518 762 der I. G. Farbenindustrie.

¹³³) D. R. P. 489 071 der Metallgesellschaft.

¹³⁴) D. R. P. 523 030, Ung. Pat. 90 195, Franz. Pat. 707 815 der Metallgesellschaft und Brit. Pat. der National Processes Ltd.

¹³⁵) D. R. P. 466 578.

¹³⁶) D. R. P. 437 531 und 512 957.

¹³⁷) D. R. P. 514 318.

¹³⁸) D. R. P. 535 645.

¹¹⁰) Brit. Pat. 350 739 und Franz. Pat. 699 538.

¹¹¹) Holl. Pat. 19 395.

¹¹²) Amer. Pat. 1 693 244.

¹¹³) Russ. Pat. 15 631.

¹¹⁴) Russ. Pat. 17 616.

¹¹⁵) Amer. Pat. 1 713 416.

¹¹⁶) D. R. P. 458 757.

¹¹⁷) Amer. Pat. 1 812 397.

¹¹⁸) Brit. Pat. 351 825 und Franz. Pat. 701 964.

¹¹⁹) D. R. P. 532 533.

¹²⁰) D. R. P. 469 781.

¹²¹) Amer. Pat. 1 728 213.

¹²²) D. R. P. 520 150.

*Metallgesellschaft*¹³⁹⁾ in die im Wege des Gases letzte Stufe der elektrischen Behandlung Schwefeltrioxyd ein und scheidet dann die gebildete Schwefelsäure ab. Interessant ist in diesem Zusammenhange ein Arbeitsverfahren der *General Electric Co.*¹⁴⁰⁾ zum Entfernen von SO₂ aus schwefliger Säure durch Einwirkung von aktivem Schwefel.

Große Mengen schwefliger Säure werden für die Sulfitzellstoffproduktion benötigt¹⁴¹⁾, und zwar als Calcium(bi)sulfitlauge und als Gas. Ein weiterer Großverbraucher ist die Industrie der flüssigen schwefligen Säure (Kältemaschinen)¹⁴²⁾. Insbesondere für das letztgenannte Anwendungsgebiet muß das Gas sehr rein und trocken sein. Meist werden die Röstgase in Wasser absorbiert¹⁴³⁾, durch Kochen wieder ausgetrieben und nach der Trocknung verflüssigt. In Amerika hat sich daneben das Silicageladsorptionsverfahren im größten Maßstabe eingebürgert (*Silica Gel Corporation* in Baltimore). Die Abtreibung der schwefligen Säure aus wässriger Lösung wird, um von Sauerstoff freies Gas zu erhalten, zweckmäßig durch Einleiten eines sauerstofffreien Gases vorgenommen¹⁴⁴⁾. Für die Schwefelsäureproduktion schadet ja eine Sauerstoffbeimengung nichts, so daß die Entgasung der Lösungen durch Luft¹⁴⁵⁾ zweckmäßig im Vakuum¹⁴⁶⁾ geschehen kann.

Nicht völlig neu sind die Versuche, an Stelle von Wasser als Absorptionsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe zu verwenden¹⁴⁷⁾. Um das Schwefeldioxyd aus Gasgemischen zu entfernen, werden diese nach *American Smelling and Refining Co.*¹⁴⁸⁾ zunächst auf 0° gekühlt, wobei sich bereits ein beträchtlicher Teil der Feuchtigkeit abscheidet; die restliche Feuchtigkeit wird durch Trockenmittel entfernt. Das Schwefeldioxyd wird alsdann durch Kühlung des Gasgemisches auf -70° verflüssigt. Die bei der Verdampfung des flüssigen Schwefeldioxyds entstehende Kälte wird zur Vorkühlung des Gasgemisches verwertet. Zur Vorschrift des letzten Patentes ist zu bemerken, daß das Ausfrieren des Wassers mancherlei Unannehmlichkeiten mit sich führt, weswegen man bei Gastrocknungsvorgängen heute fast stets den anderen Weg der schnelleren und intensiveren Trocknung durch Kieselgel bevorzugt.

SCHWEFELSAURE. Zur Herstellung der Schwefelsäure¹⁴⁹⁾ dienen: 1. das Kammervverfahren¹⁵⁰⁾ und 2. das Kontaktverfahren¹⁵¹⁾, wobei es in der letzten Zeit den Anschein hat — durch die Entwicklung des Vanadinkontaktverfahrens — als ob das Kontaktverfahren gegenüber den Kammervverfahren im Vorteil wäre, obwohl auch die letzteren durch Intensivierung¹⁵²⁾ in ihrer Leistungs-

fähigkeit außerordentlich verbessert werden konnten, erinnert sei nur an die Ausführungen der *Fison-Packard*, *Hugo Petersen*¹⁵³⁾, *Schmiedel-Klencke*¹⁵⁴⁾, *J. Lütjens* und anderer.

1. Das Kammervverfahren. *Fison-Packard* geben¹⁵⁵⁾ eine Ausführungsform ihrer bekannten stumpfkegeligen, mit Wasser berieselten Kammer, die durch eine gelenkige Verbindung zwischen Rahmenwerk und Kammerwand gekennzeichnet ist. Zur Vergrößerung der Kühlfläche unterteilt dieselbe Gesellschaft¹⁵⁶⁾ die Kammer in zwei Teile bzw. setzt zwei Kammern, deren Querschnitt die Form eines Segmentes aufweisen, nebeneinander, wobei die Sehnen der Segmente in einem gewissen Abstände so einander gegenüberstehen, daß zwischen den einander gegenüberstehenden Flächen der beiden Kammer Teile ein Spalt verbleibt, sowie daß ein Traggerüst in diesem Spalt untergebracht und eine Einrichtung vorgesehen ist, um sowohl die gegenüberliegenden Flächen als auch die gebogenen Außenflächen mit Wasser zu kühlen.

H. Petersens Versuche zur Verarbeitung schwacher metallurgischer Abgase von niedriger Temperatur (Anlage: *Schlesische A.-G. für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb*) und sehr schwankender Menge (Anlage: *Mansfeld A.-G.*) waren von Erfolg begleitet und haben ihren Niederschlag in zahlreichen Patenten gefunden. Die Oxydation der schwefligen Säure wird zweckmäßig in mit Füllkörpern versehenen Kasten oder Türmen vorgenommen, die mit einer 54- bis 58grädigen Nitrose beriesel werden¹⁵⁷⁾. Durch Exhaustoren wird für gründliche Durchwirbelung der Säuren gesorgt. Die Füllung der Reaktionstürme wird mit Material vorgenommen, dessen Feinheit unterhalb der hierfür bisher verwendeten Korngröße liegt¹⁵⁸⁾. Um den Gaswiderstand solcher Türme nicht zu sehr anwachsen zu lassen, müssen diese eine gedrungene, niedrige aber breite Form aufweisen. Die Erhöhung des Stickoxydumlaufes hat sich als eine der wesentlichsten Bedingungen der Intensivierung des Kammerbetriebes erwiesen^{159, 160)}. Die Schwefelsäurebildung wird durch eine Nitroseberieselung solch hohen Stickoxydgehaltes oder mit solchen Mengen durchgeführt, daß die abfließende Nitrose noch stark stickoxydhaltig ist. Die gesamte Anlage besteht aus einem Denitrier-turm, einem Produktionsturm und der Gay-Lussac-Apparatur, wobei der Turmquerschnitt, wie bereits erwähnt, ein das übliche Maß weit übersteigender ist — bis zu 150 m²! —.

Zur Ausnützung der Abwärme der heißen Röstgase und zur Konzentrierung der denitrierten Säure wird zwischen Ofen und eigentlicher Säureproduktion ein Konzentrator eingeschaltet. Die Konzentration der Säure kann bis auf über 60° Bé durchgeführt werden¹⁶¹⁾. Die Erkenntnis *Opls*, daß es sich empfiehlt, die Stickoxydentbindung in den vorderen Teil des Systems zu verlegen, wird von *Petersen*¹⁶²⁾ weiter fortgeführt, und die Stickoxydentbildung im allervordersten Teil des Systems vorgenommen. Zur Verarbeitung feuchter schwefeldioxyd-

¹³⁹⁾ D. R. P. 486 829.¹⁴⁰⁾ Amer. Pat. 1 823 698.¹⁴¹⁾ *W. Schmidt*, Papierfabrikant 28, 573 [1931].¹⁴²⁾ *A. Goldberg*, Angew. Chem. 45, 193 [1932]. *L. B. Hitchcock* u. *A. K. Scribner*, Ind. Engin. Chem. 23, 743 [1931].¹⁴³⁾ Absorptionseinrichtungen siehe: Amer. Pat. 1 724 421, 1 821 064, Franz. Pat. 669 057 und Öst. Pat. 111 848.¹⁴⁴⁾ D. R. P. 525 480 der *I. G. Farbenindustrie*.¹⁴⁵⁾ Amer. Pat. 1 823 372.¹⁴⁶⁾ D. R. P. 532 777 und Franz. Pat. 695 583.¹⁴⁷⁾ *G. Weißenberger* u. *L. Piatli*, Chem.-Ztg. 53, 245 [1929]. D. R. P. 454 320, *P. Jodeck* u. *J. Dannies*. Brit. Pat. 339 926, *Gesellschaft für Chemische Industrie*. ¹⁴⁸⁾ Amer. Pat. 1 810 312.¹⁴⁹⁾ *B. Waeser*, Chem.-Ztg. 56, 253 [1932].¹⁵⁰⁾ *E. Berl* u. *H. H. Saenger*, Ztschr. angew. Chem. 44, 291 [1931]. *M. Matsui* u. *T. Noda*, Journ. Soc. chem. Ind. 33, 518 [1930]. *W. J. Müller*, Ztschr. angew. Chem. 44, 821 [1931].¹⁵¹⁾ *Anonym*, Chem.-Ztg. 53, 507 [1929]. *B. Neumann*, Ztschr. Elektrochem. 35, 42 [1929].¹⁵²⁾ *Anonym*, Chem.-Ztg. 53, 324 [1929]. *Erzröstgesellschaft*, Chem.-Ztg. 55, 261 [1931]. *R. Moritz* u. *J. Moritz*, Chim. et Ind. 25, 226 [1931]. *E. Owsiany*, Chem.-Ztg. 55, 76 [1931]. *H. Schüll* u. *F. Schuch*, Chem.-Ztg. 55, 213 [1931].¹⁵³⁾ *H. Schüll*, Engin. Mining World 2, 660 [1931].¹⁵⁴⁾ *H. J. Bush* u. *A. Grounds*, Trans. Inst. chem. Engin. 5, 34 [1929].¹⁵⁵⁾ D. R. P. 440 339.¹⁵⁶⁾ D. R. P. 538 546.¹⁵⁷⁾ D. R. P. 457 366.¹⁵⁸⁾ D. R. P. 482 783.¹⁵⁹⁾ D. R. P. 453 426 und 459 978.¹⁶⁰⁾ Die Patente 457 365, 482 783 und 459 978 sind zusammengefaßt in dem Russ. Pat. 6713 und dem Amer. Pat. 1 810 253; dem Patent 459 978 entsprechen das Jap. Pat. 77 423 und das Amer. Pat. 1 781 954.¹⁶¹⁾ D. R. P. 477 266.¹⁶²⁾ D. R. P. 460 865 und Jap. Pat. 81 832.

haltiger Gase wird¹⁶³) nur ein Teil der Gase mit der denitrierenden Säure zusammengeführt, während der restliche Teil in den Produktionsturm gelangt, in dem der Feuchtigkeitsgehalt nicht stört. Die Anordnung von Zwischentürmen beim Kammervorverfahren hat sich, wie insbesondere *Lütjens* nachgewiesen hat, als wichtiger Faktor für die Erhöhung der Produktionsausbeute erwiesen. *Petersen* berieselt diese Zwischentürme mit nitroser Säure derart, daß die ablaufende Nitrose noch einen Gehalt von mindestens 0,5%, auf 36 Bé Salpetersäure bezogen, hat.

Neben dem besonders weit von *Petersen* durchgebildeten Turmverfahren haben die Walzenkästen von *Schmiedel-Klencke* mit ihrem relativ geringen Platzbedarf, in der Ausführung der *Metallgesellschaft*, schnell in die Industrie Eingang gefunden. Als Vorläufer dieses Verfahrens sind die Mischapparaturen der *G. Schuy A.-G.* zu betrachten, von denen eine neuere Ausführung¹⁶⁴) bekannt geworden ist, gemäß der durch einen im wesentlichen im Gasraum liegenden Ventilator einerseits Gas angesaugt, andererseits Flüssigkeit in den angesaugten Gasstrom gespritzt, und mit dem Gas zugleich gegen eine mitkreisende, in die Flüssigkeitsoberfläche etwas eintauchende kegelige Prallplatte geschleudert wird, unter deren Rand hinweg die hier gebildeten Gasblasen nach außen strömen. Im Gegensatz zu dieser nicht mehr kastenförmigen Ausführung läßt *W. Bodamer*¹⁶⁵) die Flüssigkeit durch an einer Hohlwelle angebrachte Düsen in einer kastenförmigen Anordnung in Nebelform austreten. Die letzten Betriebserfahrungen der *Metallgesellschaft* in der Durchbildung des *Schmiedel-Klenckeschen* Verfahrens können kurz folgendermaßen gekennzeichnet werden: Durchfluß des ersten Mischraumes durch den ersten und zweiten Säurering¹⁶⁶), Verwendung von die Gloverwirkung ausübenden mechanischen Mischvorrichtungen in Verbindung mit einer Gloverturnanlage¹⁶⁷), Anordnung der mechanischen Mischvorrichtung an der Decke der Kammer in der Weise, daß gründliche Durchmischung der Komponenten vor Erreichung der Turmfüllung erzielt wird¹⁶⁸) und Erzielung beschleunigter Reaktion zwischen schwefliger Säure und Stickoxyden, durch starke Durchwirbelung, so daß eine Abscheidung von Flüssigkeitsnebel aus dem Gasstrom möglichst vermieden wird^{169, 170}).

Eine Kombination zwischen dem alten Kammervorverfahren und dem neuen Kastenverfahren ist in dem Vorschlag *S. Barths*¹⁷¹) zu erblicken, nach dem neben dem Gloverturn ein kleiner Teil der Kammern bestehen bleibt, der übrige Kammerraum aber durch Absorptionskästen ersetzt wird. Um die Kammerngase zu verdichten, verwendet derselbe Erfinder einen Apparat, in dem die Kammerngase zwischen einer Reihe von Scheiben hindurchtreten, die rasch rotieren und als Säurerzstäuber ausgebildet sind¹⁷²). Gloverapparaturen zur ausschließlichen Erzeugung von Schwefelsäure geben *W. Bodamer*¹⁷³) und *E. Rothammel*¹⁷⁴) an, ohne daß über deren besondere Vorteile etwas bekanntgeworden wäre.

Neue wichtige Erkenntnisse verdanken wir *J. Lütjens*¹⁷⁵), der an Stelle der kostspieligen Bleikammern,

flache Bleitröge mit trapezförmigem Querschnitt zwischen den Glover und Gay-Lussac schaltet und die Verbindungsrohre der einzelnen Tröge mit Säureabscheidern versieht. Die durch vorstehend beschriebene Maßnahme sich ergebende Intensivierung des Betriebes soll nach vielen Urteilen außerordentlich gut sein. Ähnliche Gedanken wie *Lütjens* äußern *R. Moritz* und *A. Sonneck*¹⁷⁶). Kammern mit am oberen Ende angebrachten trapezoiden Vertiefungen, die durch mit Kühlrippen versehenen Querverbindungen versehen sind, erweisen nach *Colombo y Manni*¹⁷⁷) mancherlei Vorteile.

Wie aus den bisher gemachten Angaben über die Durchmischung von schwefliger Säure und Nitrose deutlich ersichtlich ist, kommt den Zerstäubern verschiedenster Konstruktion große Bedeutung zu. Als besonders geeignet haben sich die Zentrifugalzerstäuber erwiesen. Unter den zahlreichen Konstruktionen sei hingewiesen auf eine Sonderkonstruktion von *J. Lütjens* mit feststehender¹⁷⁸) und mit rotierender Glocke¹⁷⁹), den sogenannten Zentrifugalatomiseur von *F. Martin*¹⁸⁰), bei dem der Zerstäubungsbehälter von mehreren konzentrischen, sich rasch drehenden Glocken umgeben ist, gegen die die vom Behälter austretenden Flüssigkeitsstrahlen anprallen und nacheinander zur Zerstäubung gelangen. Wichtig zu nennen ist noch der von der *Erzröstgesellschaft* benutzte Sprühkreisel¹⁸¹), bei dem die Flüssigkeit durch eine in schnelle Umdrehung versetzte, kegelförmig ausgebildete, durchlöchernte Hohlwelle angesaugt und durch die Löcher im Kegelmantel fein verteilt wird. Neben diesen Zentrifugalzerstäubern hat sich insbesondere auch eine rein aus keramischem Material gefertigte Zerstäuberdüse der *Steatit-Magnesia* gut bewährt.

Zu der hierhergehörigen Apparatur- und Verfahrensgruppe kann man auch zählen die Mischvorrichtung für schweflige Säure, Schwefelsäure und Stickoxyde von *H. Frischer*¹⁸²), die die Reaktionskomponenten durch gemeinsames Saugen oder Drücken durch Siebböden oder ähnlich wirkende vermischt.

Besondere Aufmerksamkeit muß beim Kammerprozeß der restlosen Verarbeitung der in die Fabrikation eingebrachten Stickoxydmengen gewidmet werden bzw. müssen, wenn nicht sämtliche Stickoxyde verbraucht wurden, die Abgase gründlich denitriert werden. *J. V. Skoglund*¹⁸³) zersetzt die Untersalpetersäure durch Wasser oder schwache Säure zu Salpetersäure und nitroser Säure, welche letztere mehr oder weniger vollständig in Salpetersäure und Stickoxyd überzuführen ist. *M. Corbille*¹⁸⁴) läßt die Stickoxyde in einem Behälter, in dem Schwefelsäure vernebelt wird, tangential zum Boden eintreten, aus diesem Behälter in einen Mantel gelangen und dann tangential zum Boden austreten.

Zur Frage des Baumaterials von Schwefelsäureapparaturen sei auf die wichtige Erkenntnis der *Mansfeld A.-G.*¹⁸⁵) hingewiesen, die Kammern, Türme oder andere Reaktionsgefäße aus Eisen herstellt. *New-*

¹⁷⁶) Franz. Pat. 701 632.

¹⁷⁷) D. R. P. 462 470, Brit. Pat. 270 661, Franz. Pat. 623 860 und Franz. Zus.-Pat. 34 290.

¹⁷⁸) D. R. P. 507 886.

¹⁷⁹) D. R. P. 508 794.

¹⁸⁰) D. R. P. 455 075 und Brit. Pat. 271 035.

¹⁸¹) D. R. P. 466 435, Franz. Pat. 570 416, Brit. Pat. 216 192 und 226 263.

¹⁸²) D. R. P. 508 063.

¹⁸³) D. R. P. 446 491 und Franz. Pat. 605 273.

¹⁸⁴) D. R. P. 538 800 und Franz. Pat. 694 080.

¹⁸⁵) D. R. P. 490 078, Franz. Pat. 653 371, Belg. Pat. 350 934 und Brit. Pat. 304 688.

¹⁶³) D. R. P. 512 318 und Jap. Pat. 81 831.

¹⁶⁴) D. R. P. 505 793.

¹⁶⁵) D. R. P. 509 367.

¹⁶⁶) D. R. P. 469 011.

¹⁶⁷) D. R. P. 472 420.

¹⁶⁸) D. R. P. 505 776.

¹⁶⁹) D. R. P. 487 942.

¹⁷⁰) In Rußland ist das Schmiedel-Klencke-Verfahren geschützt durch die Russ. Pat. 8355, 8370, 8373—75.

¹⁷¹) D. R. P. 446 398.

¹⁷²) D. R. P. 450 071.

¹⁷³) D. R. P. 453 508, Franz. Pat. 641 711.

¹⁷⁴) D. R. P. 467 587.

¹⁷⁵) D. R. P. 518 635.

port Co.¹⁸⁶) verhütet die Auflösung von Eisen und Stahl in Schwefelsäure durch Zusatz von Thiocarbamid oder Derivaten. Für die Verbindung säurefester Steine erwies sich nach L. Solt¹⁸⁷) ein Kitt vorteilhaft, der im wesentlichen aus Schwefel besteht und bis 40% Zusatz an anorganischen Verbindungen, wie gemahlenen Quarz, Schwerspat, Gips, Schamottmehl oder dgl., erhält.

2. Kontaktschwefelsäure. Neben der bereits im Kapitel schweflige Säure als wichtig abgehandelten Frage der Gasreinigung ist die Frage der Katalysatormassen¹⁸⁸) das Kernproblem der Darstellung von Kontaktschwefelsäure¹⁸⁹). Die zunächst in überragendem Maße verwendeten Platinkatalysatoren haben nach und nach eine gewisse Verdrängung vor allem durch die Vanadinkontakte erfahren.

Bei den Platinkatalysatoren ist in der Berichtszeit nur wenig Neues zu verzeichnen. T. v. Hartner¹⁹⁰) trinkt poröse Massen (MgSO₄, keramische Massen usw.) als Träger mit leichtflüchtigen Flüssigkeiten, wie Alkohol, sowie mit einer Lösung von Platin und trocknet. Durch die Arbeiten der Silica Gel Corporation, Baltimore¹⁹¹), der Erzröstgesellschaft, Köln, H. N. Holmes, J. Ramsay und A. L. Elder¹⁹²) und anderer ist die besonders gute Wirksamkeit des Kieselgels als Kontaktträger geoffenbart worden¹⁹³). Die I. G. Farbenindustrie fand¹⁹⁴), daß die Wirksamkeit von oberflächenaktiven Katalysatorpräparaten, wie Kieselgel, Aluminiumoxyd u. a., erhöht werden kann, wenn die Massen im Gasstrom so angeordnet werden, daß die zuerst mit dem Gasgemisch in Berührung kommenden Massen das größte Porenvolumen besitzen, welches dann langsam abnimmt. Friedrich Siemens A.-G. leitet schwefelwasserstoffhaltige Gase bei etwa 200° über einen Mischkatalysator, bestehend aus mindestens einem sauerstoffübertragenden Metall (W, V, Cr) und mindestens einem schwefelbindenden Metall (Fe, Ni, Cu)¹⁹⁵). National Processes Ltd. hat ein durch zahlreiche Patente geschütztes Verfahren zur Schwefelsäureherstellung mit Hilfe von gegen Katalysatorgifte unempfindlichen Chromhydroxydgelmassen ausgearbeitet¹⁹⁶).

Der heute im größten Maßstabe verwendete Katalysator ist das Vanadin¹⁹⁷). Über die Priorität der Anwendung dieses Kontaktes ist es zu scharfen Auseinandersetzungen zwischen verschiedenen großen Firmen gekommen (I. G. Farbenindustrie, Seldon Comp., Graesser-Monsanto Chemical Works), ausgehend von einem Artikel von B. Waeser in der Metallbörse 1929, S. 1349, 1406. Es ist hier nicht der Ort, über diese Kontroversen zu berichten, und es muß lediglich auf die Literatur verwiesen werden¹⁹⁸).

¹⁸⁶) D. R. P. 449 605.

¹⁸⁷) D. R. P. 456 995.

¹⁸⁸) B. Neumann, H. Panzer u. E. Goebel, Ztschr. angew. Chem. 34, 696 [1928].

¹⁸⁹) Siehe insbesondere O. Kausch, Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure, Halle 1931.

¹⁹⁰) D. R. P. 440 338, Brit. Pat. 265 938, Schweiz. Pat. 127 244 und Tschechoslow. Pat. 846.

¹⁹¹) Amer. Pat. 1 297 724, 1 683 694, Brit. Pat. 208 656, 280 934 u. v. a. ¹⁹²) Ind. Engin. Chem. 1929, 850—53.

¹⁹³) Anonym, Chem.-Ztg. 53, 840 [1929].

¹⁹⁴) D. R. P. 509 582.

¹⁹⁵) D. R. P. 451 530.

¹⁹⁶) D. R. P. 516 764, Brit. Pat. 301 853, 303 459, 320 930, 321 390, 334 862, Franz. Pat. 659 644, 660 104.

¹⁹⁷) Anonym, Chemicals 34, Nr. 21 [1930]; Chem.-Ztg. 54, 756 [1930]. E. Alhopuro, Suomen Kemistilehti 3, 112 [1930]. W. Scott u. E. B. Layfield, Ind. Eng. Chem. 23, 617 [1931].

¹⁹⁸) Graesser-Monsanto Chemical Works, Chem.-Ztg. 53, 694 [1929]. I. G. Farben, Chem.-Ztg. 53, 604 [1929]. The Seldon Company, Chem.-Ztg. 53, 842 [1929].

An Vanadinkatalysatoren während der Berichtszeit sind bekanntgeworden neue Variationen der von der Seldon Company herausgebrachten Zeolith-Vanadin-Katalysatoren und Massen der National Processes Ltd.¹⁹⁹). An Mischkatalysatoren sind zu nennen ein Zinn-Wismut-Vanadat-Kontakt von B. Maxter²⁰⁰) und ein Vanadin-Rubidium-Kontakt der Calco-Chemical Comp.²⁰¹). Schließlich sei noch erwähnt ein interessanter — ob auch brauchbarer Vorschlag, sei dahingestellt — von E. Baerwald und H. Goldmann²⁰²), durch hochgespannte Ströme erzeugte Stickoxyde als gasförmige Katalysatoren zu verwenden.

Über die Gasführung beim Kontaktprozeß liegen auch einige Vorschläge vor. C. Pfaul²⁰³) arbeitet unter Rückführung der Endgase in den Röstofen, K. Kudoh²⁰⁴) katalysiert das Schwefligsäure-Luft-Gemisch, absorbiert das gebildete SO₃ in Schwefelsäure und leitet die Restgase, nach Ersatz des entfernten Schwefeldioxyds und des Sauerstoffs, im Kreislauf in den Kontaktofen zurück.

Auf regelmäßige Erwärmung des Katalysators während des Betriebes ist zu achten, örtliche Überhitzungen sind tunlichst zu vermeiden. Zu dem Zwecke einer störungslosen Betriebsführung durch gleichförmige Erwärmung sind verschiedene Vorschläge vor allem für Wärmeaustauscher gemacht worden. I. G. Farbenindustrie stellt eine Wärmeaustauschvorrichtung unter Schutz²⁰⁵), bestehend aus einem Mantel mit senkrechten Rohrbündeln in Rohrböden und dazwischenliegenden Blechen mit weiten Bohrungen und einem zentralen, bis zum Boden reichenden Einführungsrohr. Der Aussiger Verein²⁰⁶) arbeitet in mehreren Stufen unter Abscheidung von SO₃ nach jeder Stufe und unter Ausnutzung der Reaktionswärme der einen Stufe für die Beheizung der nächstfolgenden. Ebenfalls in mehreren Stufen arbeitet General Chemical Company²⁰⁷) unter Absorption des jeweils gebildeten Schwefeltrioxyds und unter Nutzbarmachung der Abwärme. Um eine störungslose Verarbeitung von Schwefligsäuregasen wechselnder Zusammensetzung bei gleichbleibender Temperatur zu erzielen, baut die Metallgesellschaft²⁰⁸) in die Apparatur automatische SO₂-Analysatoren, die so geschaltet sind, daß sie die Vorwärmer selbsttätig einstellen.

Das gebildete Schwefeltrioxyd wird für gewöhnlich in Schwefelsäure absorbiert, doch hat es nicht an Versuchen gefehlt, eine direkte Vereinigung des Schwefeltrioxyds mit Wasser herbeizuführen. H. Brintzinger und R. Zünckel bringen das SO₃ und Wasserdampf bei Temperaturen von 200—350° zusammen²⁰⁹) und erhalten eine glatte Umsetzung, wobei die Konzentration der zu gewinnenden Säure mit dem Molverhältnis der reagierenden Komponenten variiert. Ähnliche Wege beschreitet W. S. Allen (General Chemical Company)²¹⁰).

3. Verschiedene Herstellungsverfahren, Konzentration, Reinigung usw.

Neben den beiden soeben beschriebenen Verfahren kommt eine andere Darstellungsmethode für freie Schwefelsäure wirtschaftlich nicht in Betracht. Die Ver-

¹⁹⁹) Brit. Pat. 334 862, Franz. Pat. 696 476.

²⁰⁰) Brit. Pat. 341 725.

²⁰¹) Franz. Pat. 695 504/05.

²⁰²) D. R. P. 537 763 und 539 571.

²⁰³) D. R. P. 466 812.

²⁰⁴) Brit. Pat. 258 974, Franz. Pat. 604 636, D. R. P. 440 621.

²⁰⁵) D. R. P. 491 873.

²⁰⁶) D. R. P. 479 680, Brit. Pat. 289 879, Franz. Pat. 652 440 und Öst. Pat. 116 365.

²⁰⁷) D. R. P. 442 036, Brit. Pat. 226 518, Franz. Pat. 590 792 und 606 725.

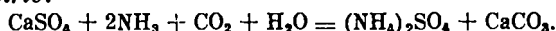
²⁰⁸) D. R. P. 446 490.

²⁰⁹) D. R. P. 496 832.

²¹⁰) Amer. Pat. 1 715 205 und 1 777 025.

suche, Natriumsulfat durch Elektrolyse zu zerlegen, sind nicht in der Praxis durchgeführt worden, da sie aus verschiedenen Gründen scheitern mußten; einmal ist die mögliche Endkonzentration an Schwefelsäure durch die beschränkte Löslichkeit des Natriumsulfates recht niedrig (etwa 18° Bé), so daß unverhältnismäßig hohe Verdampfungskosten zu tragen wären; weiterhin ist die Diaphragmenfrage noch nicht gelöst, es gibt keine Stoffe, die auf die Dauer der Schwefelsäure und dem Alkali widerstehen. Der Vorschlag²¹¹⁾ des *Württembergischen Statistischen Landesamtes* dürfte daher auch nur theoretisches Interesse haben. Auch andere Verfahren, die nicht vom Natriumsulfat, sondern von anderen Sulfaten ausgehen, sind wohl kaum über das Versuchsstadium hinausgekommen. *T. de Palacio*²¹²⁾ gewinnt gleichzeitig Metall aus Metallsulfaten, wie Zinksulfat, Kupfersulfat usw., durch Elektrolyse in Behältern, die durch eine poröse, von Schwefelsäure unangreifbare Scheidewand getrennt sind, unter Einleiten von Schwefeldioxyd in den Anodenraum. *E. Martin*²¹³⁾ elektrolysiert „Lösungen“ von Sulfaten oder Bisulfaten. Die Ausgangssuspension von Calciumsulfat wird in die Kathodenzelle eingeführt, die im Anodenraum entstehende Säure wird ständig entfernt. Auch hier wird zweckmäßig Schwefeldioxyd in den Anodenraum als Depolarisationsmittel eingeblasen.

Ganz anders als bei den elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung freier Schwefelsäure aus den Sulfaten liegen die Verhältnisse bei der Überführung der Schwefelsäure aus einer wertloseren Verbindung in eine wertvollere Verbindung durch doppelte Umsetzung wie etwa beim Gips-Ammonsulfat-Verfahren der *I. G. Farbenindustrie*:



Von dieser Reaktion wird heute mit großem Erfolg weitestgehend Gebrauch gemacht, nachdem die zunächst bestehenden großen Schwierigkeiten²¹⁴⁾ beseitigt worden sind. *S. A. de Matériel de Construction*²¹⁵⁾ führt die Umsetzung von Gips, Ammoniak und Kohlensäure in Gegenwart von Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd durch und erhält durch Brennen des Rückstandes bei 1550 bis 1600° einen brauchbaren Zement.

Außerordentlich wichtig ist für viele Industriezweige die Regenerierung der verwendeten Säure. *W. Büsching* denitriert²¹⁶⁾ Abfallsäure durch Benutzung der bei der Schwefelsäurehochkonzentration anfallenden Schwefelsäuredämpfe und läßt eine Hochkonzentration der beim Denitrieren entweichenden salpetersäurehaltigen Gase und Dämpfe durch Dephlegmation und Rektifikation in Verbindung mit Waschen von Schwefelsäure folgen.

Bei der Öl- und Benzolreinigung werden zum Waschen große Mengen Schwefelsäure verbraucht, die nach der Waschung Säureteer, Pech u. a. enthalten, und für deren Aufarbeitung verschiedene Vorschläge in der Berichtszeit gemacht wurden. *Dr. A. Wacker-Gesellschaft*²¹⁷⁾ leitet die durch Vereinigung von Schwefeldioxyd und nitrosen Gasen (2 : 1) in einem erhitzten Rohr (160°) gebildeten Verbindungen in die Säure, wodurch eine Oxydation der organischen Bestandteile zu Kohlendioxyd erfolgt. *H. Frischer* erhitzt²¹⁸⁾ die mindestens 60%ige Schwefelsäure, verdünnt und filtriert vom abgeschiedenen Rückstand. Die *Chemische Fabrik Bork* be-

schreibt²¹⁹⁾ ein Verfahren, gemäß dem die Rückstandsäure, die bei der Waschung von Ölen anfällt, ohne vorherige Verdünnung im Gegenstrom mit dampfförmigen Teerölen behandelt wird, wodurch sich die Harze in flüssiger, leicht abfiltrierbarer Form abscheiden. *F. E. Kimball* entfernt die organischen Substanzen²²⁰⁾ durch Oxydation mittels Luft bei erhöhter Temperatur bei Anwesenheit von Antimonsulfat als Kontakt. Ohne besondere Erhitzung läßt *C. Still*²²¹⁾ wässrige konzentrierte Ammonsulfatlösung unter Rühren in die Abfallsäure von der Benzolreinigung einlaufen, läßt stehen, bis sich die Säureharze an der Oberfläche abgeschieden haben, und trennt von diesen. Die Aufarbeitung der Abfallsäure unter gleichzeitiger Gewinnung der darin enthaltenen Produkte wie Pech, Benzol, Naphthalin in brauchbarer handelsüblicher Beschaffenheit wird nach *H. Menzen*²²²⁾ in ein und demselben Behälter vorgenommen.

Reine Säure. Für die verschiedensten Zwecke wird reine und reinste Säure benötigt. Zu deren Herstellung wird die Destillation angewendet. In diesem Zusammenhang sei auf einen Schwefelsäurekühler der *Egestorffs Salzwerke*²²³⁾ hingewiesen. Meist, wenn nicht die Produktion reiner Säure angestrebt wird, wird die Entfernung des Arsens, um die es sich in der vorwiegenden Mehrzahl der Fälle handelt, durch Fällung als Sulfid vorgenommen. Die *Metallgesellschaft* leitet²²⁴⁾ Schwefelwasserstoff in die nicht verdünnte Säure (60° Bé), vermeidet aber jeglichen Überschuß dieses Gases, um keine Schwefelfällung zu erhalten. Als zweckmäßig hat dieselbe Gesellschaft²²⁵⁾ einen Zusatz von feinem Quarzsand oder Aluminiumoxyd gefunden, um die Absetzgeschwindigkeit der Sulfide zu erhöhen. *J. Riley & Sons* entfernen die Sulfide durch Verwendung aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe²²⁶⁾. Einen anderen Weg zur Fällung des Arsens beschreibt die *Metallgesellschaft*²²⁷⁾ durch Zugabe von Sauerstoffsäuren des Schwefels, die mindestens 2 Schwefelatome in direkter Bindung enthalten, wie Thioschwefelsäure oder sonstige Thion- oder Polythionsäuren oder deren Salze. Die Fällungsmittel werden vor der Abtrennung des Sulfidniederschlages durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffperoxyd und ähnliche, zerstört.

Konzentration. Während beim Kontaktverfahren die SO₃-Gase von einer konzentrierten Schwefelsäure absorbiert werden (Absorptionsmaximum bei 98,3% Schwefelsäure), so daß immer sofort konzentrierte Säure anfällt, muß beim Kammerverfahren eine Nachkonzentration vorgenommen werden, da die Grädigkeit der abfließenden Kammersäure von rund 55° Bé für viele Zwecke nicht ausreicht²²⁸⁾. Bei der Konzentration muß die Art der Beheizung, ob direkt oder indirekt, nach dem späteren Verwendungszweck der Säure bestimmt werden. Durch die direkte Beheizung wird dunkle mit Flugasche verunreinigte Säure gewonnen, während die indirekte Beheizung reine Säure liefert. Für erstere Verdampfungsart liegt ein Vorschlag von *R. Zeh*²²⁹⁾ vor, der erlaubt, kontinuierlich hochkonzentrierte Säure in einem Stufenbehälter mit gegenseitig versetzten Stufen, der direkt mit Gas beheizt wird, zu erzeugen, unter Ausnützung der Abgase zur Verdampfung und Abführung derselben mit

²¹⁹⁾ Brit. Pat. 340 816 und Franz. Pat. 688 387.

²²⁰⁾ Amer. Pat. 1 805 247.

²²¹⁾ D. R. P. 477 267, 488 668, Brit. Pat. 277 619 und 281 547.

²²²⁾ D. R. P. 324 731 und 485 196. ²²³⁾ D. R. P. 516 366.

²²⁴⁾ Franz. Pat. 692 595.

²²⁵⁾ Brit. Pat. 349 715, Franz. Pat. 699 515. ²²⁶⁾ Brit. Pat. 324 844.

²²⁷⁾ Öst. Pat. 122 469 und Franz. Pat. 692 595.

²²⁸⁾ *Th. Frantz*, Chem.-Ztg. 55, 808 [1931].

²²⁹⁾ D. R. P. 509 703, Franz. Pat. 697 884.

²¹¹⁾ D. R. P. 444 796; siehe auch *P. H. Prausnitz* u. *J. Reitstötter*, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse 1931, 199, und Österr. Chemiker-Ztg. 25, 123 [1922].

²¹²⁾ D. R. P. 524 100.

²¹³⁾ Franz. Pat. 710 068.

²¹⁴⁾ Vgl. *C. Bosch*, Ztschr. Elektrochem. 34, 361—69 [1918].

²¹⁵⁾ Franz. Pat. 627 737.

²¹⁶⁾ D. R. P. 502 174. ²¹⁷⁾ D. R. P. 508 321. ²¹⁸⁾ Franz. Pat. 703 306.

dem verdampften Wasser. *Silesia, Verein Chemischer Fabriken*, beschreibt²³⁰⁾ einen Drehrohrföfen üblicher Konstruktion mit direkter Beheizung. *Chemical Construction Corp.* leitet unter die Oberfläche der Säure²³¹⁾ heißes Gas unter Druck. Das aus dem ersten Behälter entweichende Gas wird unter die Oberfläche der im zweiten Behälter befindlichen Säure geleitet, und so fort. Nach dem Entweichen des Gases aus dem letzten Behälter wird es über die Oberflächen zurückgeführt.

Eine Vakuumpkonzentration unter indirekter Beheizung durch ein fließendes, flüssiges Heizmittel ist Gegenstand eines Verfahrens von *W. H. Simonson* und *O. Mantius*²³²⁾.

H. Frischer^{232a)} schlägt vor, Pfannen mit bombierten Böden zu verwenden, um ein Anbrennen der festen Ausscheidungen zu vermeiden.

J. D'Ans und die *Auer-Gesellschaft* haben sich mit der Lösung des Problems der Eindampfung stark eisensulfat- bzw. chromsulfathaltiger Schwefelsäure befaßt. Die Konzentration wird zunächst in Bleigefäßen bis auf 60% getrieben, dann die Lösung bis über 70% durch Vermischen mit konzentrierter Säure angereichert und die so gewonnene, von Eisensulfat befreite Säure gegebenenfalls in besonderen Apparaten weiter konzentriert²³³⁾. In zwei Stufen arbeitet ein weiteres Verfahren²³⁴⁾. In der ersten Stufe wird die Säure in rotierenden Öfen auf etwa 46% eingedampft, durch Abkühlen dann vom größten Teil des Eisensulfates befreit und in einem zweiten Gang auf beliebige Grädigkeit gebracht. Beim Aufschluß von Titanerzen, die Chromverbindungen enthalten, sammeln sich diese in der Schwefelsäure an und sind, wenn sie sich anreichern, die Ursache von unerwünschten Färbungen der weißen Titansäure. Sie müssen daher rechtzeitig entfernt werden, und zwar zweckmäßig durch Konzentration der Säure auf mindestens 92% und längere Erhitzung auf 300° und darüber²³⁵⁾. —

Salpetersäure.

Bevor die katalytische Synthese des Ammoniaks und weiterhin die katalytische Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure gefunden und dann in der chemischen Großindustrie voll ausgebildet war, bestand zwischen der Industrie der Salpetersäure und der der Schwefelsäure engster Zusammenhang. Nach der erfolgreichen Durchbildung der katalytischen „Stickstoff“-Verfahren nimmt die Industrie der Salpetersäure eine vollständig selbständige Stellung ein.

Obwohl zurzeit praktisch fast ausschließlich die katalytische Verbrennung des Ammoniaks zur Salpetersäureerzeugung in Frage kommt, lassen die Versuche zur direkten Herstellung aus den Elementen nicht nach, und auch während der Berichtszeit sind diesbezügliche neue Bemühungen zu verzeichnen gewesen. Neben der reinen Synthese aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen²³⁶⁾, über deren Einzelheiten nichts Besonderes zu sagen ist, wird zu den synthetischen Verfahren auch das Tauchbrennverfahren gezählt, welches ebenfalls bisher noch keinen Eingang in die Großindustrie gefunden hat. Bei diesem Verfahren werden feste staub- oder gasförmige oder flüssige Brennstoffe unter Druck in einem flüssigen Medium, welches zur Kühlung und Absorption der Reaktionsprodukte dient,

verbrannt, wobei Katalysatoren anwesend sein können oder nicht. *W. und E. Schwarzenauer* schalten²³⁷⁾ bei der Druckinnenfeuerung die die nitrosen und Verbrennungsgase verarbeitenden Einrichtungen (zur Oxydation, Absorption oder dgl.) parallel zu den Einrichtungen, in denen die aus der diese Gase kühlenden Flüssigkeiten entstehenden Dämpfe (z. B. zu Energieerzeugung) verarbeitet werden. Als geeigneter gasförmiger Brennstoff werden von *E. Schwarzenauer*²³⁸⁾ die heizkräftigen, unter Druck gewonnenen Restgase aus Gasgemischen, wie Kokereigas, Wassergas oder dgl. bezeichnet. *W. R. Ormandy*²³⁹⁾ benutzt Öl als Brennstoff und führt die Verbrennung bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Vanadin-pentoxyd, in Mengen von z. B. 0,04% des Ölgewichtes durch. Die Absorptionsflüssigkeit enthält ein Stickoxyd bindendes Medium, wie etwa Kalkmilch.

Die zuerst von *Bunsen* vorgeschlagene Knallgasexplosion zur Gewinnung von Stickoxyden wird von *G. Lutz*²⁴⁰⁾ wieder aufgenommen. Nach dieser Vorschrift werden Stickoxyde aus den Elementen unter Vermittlung eines Katalysators (Titanitrid) durch kontinuierliche Verbrennung von Luft oder eines sonstigen Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches mit Hilfe gasförmiger oder flüssiger Brennstoffe in der Weise hergestellt, daß das Gasgemisch durch die Abhitze des Reaktionsraumes auf hohe Temperaturen vorgewärmt und die Verbrennung unter einem Druck von 50 bis 100 at in einem zweckmäßig gestalteten Raum vorgenommen wird. *Autogen Gasaccumulator Brückl und Hansmann G. m. b. H.*²⁴¹⁾ verbrennt Naturgas unter gleichzeitiger Heliumgewinnung.

Ammoniakoxydation. Hier ist wiederum eine große Reihe von Vorschlägen zu verzeichnen, wobei sich allerdings die Bezeichnung neu nicht auf grundsätzlich Neues bezieht. Als Katalysator hat sich am brauchbarsten immer noch das Platin gezeigt, wenn auch die Eisenoxydkontakte, die in letzter Zeit Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen sind, zur Zeit stetig an Bedeutung zunehmen²⁴²⁾. *F. Jost* unterwirft das als Kontakt zu verwendende Platinnetz²⁴²⁾ vor der Benutzung einer mechanischen Behandlung durch Pressen, Hämmern, Walzen u. dgl. Über die Anordnung der Platinnetze im Gasstrom, über Anordnungen zum Halten und Spannen derselben, über Maschenanordnungen, Drahtstärke, Vermeidung der Ausdehnung usw. sind Einzelheiten zu finden in den folgenden Vorschriften: *Du Pont*, Angaben über die Stärke von Drähten zur Netzherstellung²⁴³⁾; *Bamag*, Verminderung der Ausdehnung von Metallnetzen²⁴⁴⁾; *Imp. Chem. Ind.*, Vermeidung des Senkens und Verziegens von Platingaze²⁴⁵⁾; *Du Pont*, Anordnung zum Halten und Spannen des Netzes²⁴⁶⁾.

Neben reinem Platin als Katalysatorwerkstoff für die Ammoniakoxydation haben sich Platin-Rhodium-Legierungen bewährt²⁴⁷⁾, wobei der Rhodiumgehalt nach Angaben der *Bamag*²⁴⁸⁾ in der Strömungsrichtung der Gase zu- oder abnimmt. Die *I. G. Farbenindustrie* versieht den reinen Platindraht mit einem Rhodiumüberzug²⁴⁹⁾.

²³⁷⁾ D. R. P. 461 636. ²³⁸⁾ D. R. P. 514 393. ²³⁹⁾ D. R. P. 525 558.

²⁴⁰⁾ D. R. P. 475 882. ²⁴¹⁾ D. R. P. 483 330.

^{241a)} Siehe Brit. Pat. 323 080 (*J. Y. Johnson*), gemäß dem Eisenoxydkatalysatoren zur Anwendung gelangen, die 10% Wismutoxyd enthalten; vgl. auch Amer. Pat. 1 558 598 (*Ellis Foster Co.*), Brit. Pat. 369 154, Franz. Pat. 725 535 (*A. Marnier*).

²⁴²⁾ Franz. Pat. 699 716.

²⁴³⁾ Franz. Pat. 692 824. ²⁴⁴⁾ Franz. Pat. 707 008.

²⁴⁵⁾ Brit. Pat. 346 800. ²⁴⁶⁾ Amer. Pat. 1 814 597.

²⁴⁷⁾ Franz. Pat. 703 807, *K. Schaefer*; Amer. Pat. 1 706 055. *Du Pont*.

²⁴⁸⁾ Franz. Pat. 706 725.

²⁴⁹⁾ D. R. P. 526 765.

²³⁰⁾ D. R. P. 517 965.

²³¹⁾ Amer. Pat. 1 790 507.

²³²⁾ Amer. Pat. 1 726 321.

^{232a)} Brit. Pat. 373 143, Franz. Pat. 712 458.

²³³⁾ D. R. P. 502 674. ²³⁴⁾ D. R. P. 525 307. ²³⁵⁾ D. R. P. 504 500.

²³⁶⁾ Vgl. D. R. P. 452 439, 510 419, 518 201, 521 360, Franz. Pat. 688 602, 695 016 und Schweiz. Pat. 141 011.

Die durch *Jaeger* und die *Seldon Co.* bekanntgewordenen Zeolithkatalysatoren für die Schwefelsäureindustrie solien in besonderen Modifikationen²⁵⁰⁾ auch Anwendung für die Ammoniakoxydation finden.

An neueren Ofenkonstruktionen sind zu nennen: ein Ringrohrföfen mit sich drehendem Innenrohr und tangentialer Gaszuföhrung von *F. Uhde*²⁵¹⁾, eine ventilatorartige Apparatur von *H. Harter* und *K. Baetz*²⁵²⁾, ein Ofen von *H. Pauling*²⁵³⁾ mit einem dem Katalysatorraum vorgeschalteten System von Diffusorräumen von geringer Höhe und geringem Querschnitt, und zwar so, daß die weiteren Enden der Diffusorräume dem Kontaktkörper zugekehrt sind, und eine mit Wärmeaustauschvorrichtung versehene Vorrichtung der *S. A. d'Ougrée-Marihaye*²⁵⁴⁾. Wie aus den Vorschriften über die Ofenkonstruktionen sämtlich, bis auf die letzte, ersichtlich ist, ist Ziel und Zweck, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der gasförmigen Reaktionskomponenten über den gesamten Katalysatorquerschnitt zu erzielen, um örtliche Überhitzungen und dergl. zu vermeiden. Aber neben der gleichmäßigen Verteilung der Gase über den Katalysatorquerschnitt ist weiterhin Bedingung für ein störungsfreies Arbeiten eine gleichmäßige Zusammensetzung des Ammoniak-Luft-Gemisches, wie sie etwa *Pauli*²⁵⁵⁾ erhält, und die auch — um die Apparatur klein zu gestalten — hohe Verdichtung besitzen kann²⁵⁶⁾. *F. G. Liljenroth*²⁵⁷⁾ oxydiert das Ammoniak direkt mit Sauerstoff und verwendet einen Teil der gebildeten Stickoxyde als Verdünnungsmittel. Die katalytische Oxydation von Ammonsalzen der schwefligen Säure föhrt *L. Berl*²⁵⁸⁾ durch mittels Stickoxyd oder aus diesem frei gewordenen Sauerstoff.

Frank und *Caro* bewirken eine Abföhrung der Reaktionswärme durch Anordnung einer Flüssigkeitsschicht vor dem Kontaktkörper²⁵⁹⁾, wodurch das Gasgemisch später nach Aufnahme von Wasserdampf eine höhere Wärmekapazität besitzt. Außerdem setzen dieselben Erfinder dem Umsetzungsgemisch noch Wasserstoff zwecks Zurückdrängung der Ammoniakdissoziation²⁶⁰⁾ hinzu. *I. W. Cederberg* ordnet die Kühlflüssigkeit nicht wie *Frank* und *Caro* vor dem Katalysator, sondern²⁶¹⁾ nach demselben an.

Wohl bisher nur wissenschaftliche Bedeutung hat ein Verfahren von *K. A. Hofmann* zur Oxydation von Ammoniak mittels Luft oder Sauerstoff bei erhöhter Temperatur unter Verwendung von Gemischen von Kontaktstoffen (NiCO_3 , CuSO_4) und starken Basen (CaO), nach dem salpetersaure Salze, wie Kalksalpeter, gewonnen werden²⁶²⁾. Eine Vereinigung zu Nitriten oder Nitraten föhren *P. E. Bunel*, *Ch. A. Marie* und *Ch. B. Haeny*²⁶³⁾ durch in einem Tiegel, der geschmolzenes NaOH enthält, und in den durch röhrenförmige Elektroden der Sauerstoff und das Ammoniak zugeföhrt werden. Die elektromotorische Kraft, die zwischen der Sauerstoff- und der Ammoniakelektrode auftritt, soll etwa 0,5 V betragen.

Wie eingangs bereits erwähnt, kommt der Herstellung von Salpetersäure aus Chilesalpeter in Deutsch-

land keine Bedeutung mehr zu. Dennoch sind zwei Patente der *I. G. Farbenindustrie*²⁶⁴⁾ zu verzeichnen, gemäß denen die Salpetererden in einem Gasstrom erhitzt und die frei werdenden Stickoxyde mit dem Gasstrom abgeföhrt werden. Die Zersetzung kann auch in zwei Stufen erfolgen, wobei in der ersten Stufe bei niedriger Temperatur das Jod frei gemacht wird, und dann erst die Nitratzersetzung vorzunehmen ist.

Die Weiterverarbeitung nitroser Gase zu Salpetersäure oder zu Nitraten bietet mancherlei Schwierigkeiten, und es werden die verschiedensten Vorschläge zur Lösung der einzelnen Probleme gemacht. Zur Erzeugung von Kalksalpeter kann eine Kalklösung als Absorptionsflüssigkeit nach *Th. Schloesing*²⁶⁵⁾ Verwendung finden oder eine Calciumcarbonat in Suspension enthaltende Flüssigkeit²⁶⁶⁾ wässriger Natur oder nach *E. Briner*, *J. Ph. Lugin* und *R. Mounier*²⁶⁷⁾ in Abwesenheit von Wasser. Auch ein Absorptionsverfahren für nitrose Gase im geschlossenen Kreislauf durch gebrannten Kalk in Anwesenheit von Sauerstoff und Stickstoff hat sich nach Versuchen der *L'Azote Français*²⁶⁸⁾ als zweckdienlich erwiesen. *L. Bergfeld*²⁶⁹⁾ hat Lösungen saurer Phosphate oder Arsenate, insbesondere monobasisches Kaliumpyrophosphorarseniat als geeignetes Absorptionsmittel für nitrose Gase gefunden. Die *Metallgesellschaft*²⁷⁰⁾ scheidet die Salpetersäure bei Anwesenheit von Ozon und Wasserdampf oder Wasser in feinverteilter Form im elektrischen Felde ab. Eine Absorption der Stickoxyde mit Salpetersäure steigender Konzentration bei Temperaturen unter 0° zu stickoxydreicher Salpetersäure, die gegebenenfalls auf hochkonzentrierte Säure oder Stickstofftetroxyd verarbeitet werden, nehmen die *Lonza Elektrizitätswerke*²⁷¹⁾ vor. Die Restgase nach der Salpetersäureabsorption gemäß vorstehendem Verfahren²⁷²⁾ werden im Kreislauf in die Verbrennungselemente nach Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs wieder zurückgeföhrt. Eine Oxydation niedriger Stickoxyde nimmt *H. Frischer*²⁷³⁾ teils in Berieselungstürmen mit loser Füllung, teils durch Saugen oder Drücken der Gase in Bläschenform durch die Absorptionsflüssigkeit vor. Schon lange als geeignete Absorptionsflüssigkeit bekannt und auch im Gebrauch ist Schwefelsäure. Einen neuen diesbezüglichen Vorschlag verdanken wir *H. Frischer*²⁷⁴⁾. Die *Du Pont*²⁷⁵⁾ verwendet zur Druckabsorption der nitrosen Gase in Wasser oder verdünnter Salpetersäure Kolonnenapparate bekannter Konstruktion. Zur Trocknung von nitrosen Gasen²⁷⁶⁾ föhrt man diese bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls unter Druck mit Schwefelsäure solcher Konzentration und in solcher Menge zusammen, daß diese durch die Feuchtigkeit der Gase stark verdünnt wird und nur noch geringe Mengen Stickoxyde löst. Zur Erzielung flüssiger nitroser Gase durch Kühlung setzt man den Dampfdruck der Gase durch Hinzufügung von 10% nicht übersteigenden Mengen Salpetersäure herab²⁷⁷⁾. Leicht kondensierbare Stickoxyde hohen Oxydationsgrades aus solchen niedriger Oxydationsstufe erzielt *I. G. Farbenindustrie* durch Behandlung mit Salpetersäure niedriger oder mittlerer Konzentration in der Wärme, räumlich getrennt von dieser Salpetersäurebehandlung wird die

²⁵⁰⁾ Brit. Pat. 342 202 und Amer. Pat. 1 765 352; vgl. auch Brit. Pat. 309 582 und 313 153.

²⁵¹⁾ D. R. P. 531 946.

²⁵²⁾ D. R. P. 489 115.

²⁵³⁾ D. R. P. 482 502, Brit. Pat. 279 511.

²⁵⁴⁾ D. R. P. 516 444. ²⁵⁵⁾ D. R. P. 491 961. ²⁵⁶⁾ D. R. P. 498 975.

²⁵⁷⁾ D. R. P. 514 392. ²⁵⁸⁾ D. R. P. 476 855 und 527 369.

²⁵⁹⁾ D. R. P. 461 369.

²⁶⁰⁾ D. R. P. 482 345.

²⁶¹⁾ D. R. P. 531 945 (vgl. auch Franz. Pat. 693 559).

²⁶²⁾ D. R. P. 469 432.

²⁶³⁾ Franz. Pat. 710 027.

²⁶⁴⁾ D. R. P. 483 391 und 489 990. ²⁶⁵⁾ Franz. Pat. 659 489.

²⁶⁶⁾ *Th. Schloesing*, Franz. Pat. 663 457.

²⁶⁷⁾ Schweiz. Pat. 134 082.

²⁶⁸⁾ Franz. Pat. 667 115.

²⁶⁹⁾ D. R. P. 449 287.

²⁷⁰⁾ D. R. P. 440 657, 457 367 und Brit. Pat. 345 591.

²⁷¹⁾ D. R. P. 473 601. ²⁷²⁾ D. R. P. 519 122. ²⁷³⁾ D. R. P. 479 826.

²⁷⁴⁾ D. R. P. 530 369. ²⁷⁵⁾ D. R. P. 522 167. ²⁷⁶⁾ D. R. P. 460 522.

²⁷⁷⁾ *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 518 386.

Entfernung des Wassers in an sich bekannter Weise vorgenommen²⁷⁸⁾.

Konzentrierte Salpetersäure kann durch Destillation allein nicht erzeugt werden, da beim Siedepunktmaximum bei 121° unter Atmosphärendruck die Zusammensetzung der Säure bei 68% HNO₃ und 32% Wasser liegt. Es kann daher die Destillation nur zur Vorkonzentration Verwendung finden, die weitere Hochkonzentration aber muß durch wasserentziehende Mittel vorgenommen werden oder durch Behandeln mit Stickoxyden und Luft. *Stockholms Superfosfat*²⁷⁹⁾ bringt Phosphor-pentoxyd in Brikettform als Entwässerungsmittel zur Anwendung. Mit der Anwendung von Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel befassen sich *Frank und Caro*²⁸⁰⁾, die die Schwefelsäure in Dampfform zur Einwirkung gelangen lassen, *Montecatini*, die die Entwässerung in zwei Stufen durchführen, und zwar so, daß der in der ersten Stufe frei werdende Wasserdampf zur Denitrifizierung der Schwefelsäure in der zweiten Stufe Verwendung findet²⁸¹⁾, und *Chemical Construction Co.*²⁸²⁾, die die Konzentration in mehreren waagrecht liegenden und hintereinander geschalteten Rohrelementen mit Heizmänneln, deren innere Rohre von dem zu verdampfenden Flüssigkeitsgemisch von oben nach unten durchflossen werden, vor sich gehen läßt. Eine Salpetersäure hoher Konzentration oder hochkonzentrierte Stickoxyde können²⁸³⁾ über die Verbindung K₂HSO₄NO₃ leicht erhalten werden. Zu Säuren mittlerer Konzentration gelangt *Norsk Hydro* durch Dephlegmation und Verkochung unter vermindertem Druck in mehreren Stufen²⁸⁴⁾. *H. Frischer*²⁸⁵⁾ hat gefunden, daß die Behandlung der Salpetersäure mit Wasser entziehenden Mitteln zweck-

mäßig in Kolonnen zur Durchführung gelangt, deren Teile von außen einzeln oder gruppenweise mit nach unten in der Spannung und Temperatur zunehmendem Dampf oder heißen Flüssigkeiten beheizt werden. *I. G. Farbenindustrie* hat²⁸⁶⁾ vorgeschlagen, die Oxydation der überschüssigen Stickoxyde und die Salpetersäurebildung oder gegebenenfalls das Austreiben von in Salpetersäure absorbiertem Stickstofftetroxyd oder auch beides zusammen gleichzeitig mit der fraktionierten Destillation in einem Arbeitsgange vorzunehmen.

Um geringe Mengen Schwefelsäure, wie sie bei der Konzentration der Salpetersäure mittels Schwefelsäure immer in jener enthalten sind, zu entfernen, versetzt die *I. G. Farbenindustrie*²⁸⁷⁾ die Salpetersäure mit Oxyden, Hydroxyden oder Nitraten dreiwertiger Metalle (z. B. Aluminium) oder den entsprechenden Verbindungen des Magnesiums oder zweiwertiger Schwermetalle mit Ausnahme des Bleies. —

Schließlich sei noch auf einige nicht zu den vorherigen Gruppen gehörige Verfahren verwiesen. *Boehringer & Söhne*²⁸⁸⁾ führen die Rückgewinnung von Salpetersäure aus Abwässern mittels organischer Flüssigkeiten durch Extraktion durch. Zur Trennung wässriger Gemische aus Schwefelsäure und Salpetersäure läßt *I. G. Farbenindustrie*²⁸⁹⁾ Alkalisulfat einwirken und scheidet so die Schwefelsäure als Alkalibisulfat ab. Von der Passivierung des Aluminiums durch Salpetersäure machen *Frank und Caro* und *H. Frischer*²⁹⁰⁾ Gebrauch durch Verwendung als Auskleidung bzw. Baumaterial für Apparaturen, die in der Salpetersäureindustrie benutzt werden²⁹¹⁾. [A. 80.]

- ²⁷⁸⁾ D. R. P. 526 764. ²⁷⁹⁾ D. R. P. 470 430. ²⁸⁰⁾ D. R. P. 477 898.
²⁸¹⁾ D. R. P. 521 985. ²⁸²⁾ D. R. P. 525 559.
²⁸³⁾ *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 512 639. ²⁸⁴⁾ D. R. P. 535 629.

- ²⁸⁵⁾ D. R. P. 479 668. ²⁸⁶⁾ D. R. P. 483 146.
²⁸⁷⁾ D. R. P. 495 627 und 499 820. ²⁸⁸⁾ D. R. P. 503 201.
²⁸⁹⁾ D. R. P. 507 317. ²⁹⁰⁾ D. R. P. 532 209 und 540 587.
²⁹¹⁾ Die salpetersauren Salze sollen im Kapitel „Düngemittel“ behandelt werden.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Fachauschuß für Anstrichtechnik

beim Verein Deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker.

Sprechabend am Mittwoch, dem 23. November 1932, 20.15 Uhr, in Mainz, Stadthalle, Blauer Saal.

Oberbaurat König, Limburg: „Krankheiten der Anstriche und deren Heilung, insbesondere im Fahrzeugbau.“ — Dr.-Ing. Adrian, Berlin: „Ingenieur und Anstrichtechnik“ (mit Film-vorführung und Lichtbildern). — Aussprache.

Sprechabend gemeinsam mit dem Bezirksverein Rheinland am Donnerstag, dem 24. November 1932, 20 Uhr, in Köln a. Rh., Aula der Vereinigten Technischen Staatslehranstalten.

Dr. Haufe, Köln: „Aufbau und Verarbeitung moderner Beizen und Polituren.“ — Fabrikant Fritz Hecker, Köln: „Kritische Betrachtungen zur Frage des Aufbaus alter und neuerzeitlicher Fahrzeuganstriche.“ — Film: „Neuzeitliche Anstrichverfahren.“ — Aussprache.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Dr.-Ing. e. h. H. Koppers, Essen, feierte am 19. November seinen 60. Geburtstag¹⁾.

Gestorben sind: Oberingenieur C. Bungart, Bergfelde bei Berlin, früherer langjähriger Geschäftsführer des Zentralstellennachweises für naturwissenschaftlich-technische Akademiker, am 13. November im Alter von 46 Jahren. — Reg.-Rat a. D. Dr. H. Hecht, Priv.-Doz. an der Technischen Hochschule Berlin, Seniorchef der Firma „Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung“, Schrift-

leiter der „Keramischen Rundschau“, Verfasser mehrerer fachwissenschaftlicher Werke, am 14. November im Alter von 72 Jahren. — Dipl.-Ing. M. Schiechel, Direktor der Aufbereitungsabteilung der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt/M., am 3. November im Alter von 60 Jahren. — Dr. J. Simon, Chefchemiker a. D., Mülheim-Speldorf (Ruhr), vor kurzem.

Ausland. Berufen: Prof. Dr. phil. Dr. phil. h. c. Dr.-Ing. e. h. H. Weyl, Ordinarius der Mathematik an der Universität Göttingen, an das Institute for Advanced Study, Princeton.

Verliehen: Der Nobelpreis für Chemie: Dr. I. Langmuir, Leiter des Forschungslaboratoriums der General Electric Co. in Schenectady, U. S. A., für seine Untersuchungen über die Natur des „Langmuirschen Plasmas“.

Am 13. d. M. verschied in Birkenwerder unser lang-jähriger ehemaliger Geschäftsführer

Herr Carl Bungart

Seine großen Verdienste um die Errichtung und den Ausbau des Zentralstellennachweises für naturwissenschaftlich-technische Akademiker werden ihm bei den Trägern unserer Stelle wie bei der großen Zahl betreuer Stellungsuchender stets ein ehrendes Andenken sichern.

Kuratorium und Geschäftsführung vom
Zentralstellennachweis
für naturwissenschaftlich-technische Akademiker
Karl Goldschmidt-Stelle

¹⁾ Vgl. Chem. Fabrik 5, 437 [1932].