

## Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie. IV.\*)

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

Inhalt: Ammonsalze, Nitrate, Kalkstickstoff.

(Eingeg. 12. Dezember 1932.)

### Ammonsalze.

#### Ammonsulfat.

Von den verschiedenen Verfahren zur Ammonsulfatsherstellung ist zunächst die Neutralisation von Schwefelsäure mit Ammoniak zu nennen, die durchgeführt werden kann mittels zerstäubter wässriger Säure und gasförmigem Ammoniak (1) oder durch Einleiten von Ammoniakgas in die Schwefelsäure (2), bei Gegenwart geringer Mengen Metallsalze (3), wobei eine Kristallisation im Kreislauf in neutraler Flüssigkeit (4) folgen kann. Die Neutralisation der Schwefelsäure nimmt *Alpina* (5) in mehreren Stufen vor.

Des weiteren kann das Ammonsulfat aus Ammoniak, schwefliger Säure oder Schwefeltrioxyd, Wasser und gegebenenfalls Luft oder Sauerstoff hergestellt werden (6). Insbesondere ist hier das Elektrostickstoffverfahren nach *Tern* zu erwähnen (7). Während *Tern* Ammoniak aus Gaswasser mit  $\text{SO}_3$ , welches durch Abrösten von Gasreinigungsmasse und spätere Oxydation im Lichtbogen erhalten wurde, durch ein Elektrofilter strömen läßt, in dem das sich bildende Ammonsulfat niedergeschlagen wird, läßt die *Bataafsche Petroleum Maatschappij* (8)  $\text{NH}_3$  mit  $\text{SO}_2$  in Abwesenheit von Wasser reagieren und wandelt das erhaltene Reaktionsprodukt mittels feuchter oxydierender Gase oder Gasgemischen in das Sulfat um. Die *Metallgesellschaft A.-G.* (9) leitet ein Gasgemisch aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  in sehr feiner Verteilung in ein wässriges Medium ein und neutralisiert mindestens teilweise die entstandene Säure mit einem alkalisch reagierenden Stoff, z. B. Ammoniak. *S. I. Wolfkowitsch* (10) setzt den umzusetzenden Gasen außerdem Chlor zu, so daß dann im Cottrelapparat zusätzlich Ammonchlorid entsteht. Einen Apparat für die Ammonsulfatbildung aus  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  gibt *T. Nishigawa* an (11). Die *I. G.* gebraucht als schwefelhaltiges Ausgangsmaterial Schwefelwasserstoff, der zu  $\text{SO}_2$  oxydiert wird (12). Zur Oxydation werden zur Sauerstoffübertragung taugliche Stickstoffoxyde oder unter den Reaktionsbedingungen Stickoxyde der genannten Art liefernde Stoffe, wie Nitrohydroxylaminsäure, verwendet (13). *St. Robson* (14) erhält trockenes Salz durch Anwendung von fertiggebildetem  $\text{SO}_3$  in einem gasförmigen Dispersionsmedium. In dieselbe Verfahrensklasse sei auch die Oxydation von Ammonsulfit in ammoniakalischen Lösungen nach *Vorländer* und *Lainau* (15) eingereiht und die Behandlung kohlensaurer Ammoniumverbindungen mit  $\text{SO}_2$  (16).

Als weitere, vielleicht heute wichtigste Quelle für Ammonsulfat ist das bekannte *Gips-Ammonsulfat*-Verfahren der *I. G.* anzusehen (17). Ein besonderes Ausführungsverfahren dieses Prozesses in eisernen Gefäßen gibt die *Imperial Chemical Industries* (18). *Lonza* (19) arbeitet bei einem Überschuß von Ammoniak, *Kunstdünger-Patent-Verwertungs-A.-G.* (20) hat Untersuchungen

zur Erzielung eines leicht filtrierbaren  $\text{CaCO}_3$  angestellt, *Union Chimique Belge* (21) vermahlt das  $\text{CaSO}_4$  mit einer Ammoncarbonatlösung kontinuierlich in stöchiometrischen Verhältnissen. Der Vollständigkeit halber sei auf die Ausführungsform des *Chemiczny Instytut Badawczy* (22) hingewiesen. Um gute Kristalle bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren zu erhalten, soll nicht mehr als 5% freie Säure und weniger als 1% eines Metallsalzes zugegen sein (23). Nicht über Ammoncarbonat, sondern über Ammonphosphat arbeitet *E.R. Stackable* (24) und erhält neben Ammonsulfat Dicalciumphosphat. Andere hierhergehörige Umsetzungen schlagen vor *K. Berndt*, *Kali Chemie* und der *Aussiger Verein*, die Magnesiumsulfat mit Ammoniak und schwefeliger Säure (25) bzw. Magnesiumsulfat mit Ammoncarbonat (26) umsetzen.

Schließlich bleibt noch in Analogie zum bekannten *Walter-Feldschen-Polythionatverfahren* (27) das diesem ähnliche C-A-S-Verfahren (*Cyanogen-Ammonia-Sulphur*) der *Nitrogen Engineering Corporation* (28) zu erwähnen, nach welchem das Rohgas vom  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CN}$  durch Berieseln mit Laugen befreit wird, die dann, mit  $\text{SO}_2$  behandelt, Polythionat ergeben, welches, in Autoklaven erhitzt, Ammonsulfat bildet.

An apparativen Neuheiten sind nur wenig Vorschläge zu verzeichnen. Zweifellos sind bei den einzelnen neuen Verfahren der Ammonsulfatherstellung spezielle Neukonstruktionen vorgenommen worden, die, mag sein, als Besonderheiten der verschiedenen Firmen nicht unter Patentschutz gestellt wurden oder vielleicht auch sich erst im Vorprüfverfahren befinden. *F. Binswanger* (29) hat eine Vorrichtung zum Fördern und Trocknen von feinkörnigem Gut, *G. Still* (30) eine kippbare Pfanne zur Aufnahme von Ammoniaksalzbrei und die *Armaturen- und Maschinenfabrik A.-G., vorm. J. A. Hilpert* (31) eine Zerstäubertrommel mit Verteilschaufeln ausgearbeitet.

Letztlich sei verwiesen auf Verfahren der Salzbehandlung zur Erzielung bestimmter Kristallformen (32), von farblosen (33), neutralen (34), reinen (35), eisenfreien (36) Salzen oder Doppelsalzen mit Alkalisulfat (37) oder Bisulfat (38).

#### Literatur zu Ammonsulfat.

1. Montecatini, D. R. P. 524 962, 529 603, Brit. Pat. 292 129, 313 446 und C. Otto & Co., D. R. P. 525 999; vgl. auch das Verfahren von G. Fauser, beschrieben in Chem. metallurg. Engin. 38, 456 [1931], und Amer. Fertilizer 74, 24 [1931], ferner den Sättiger von J. Becker und The Koppers Co. gemäß Amer. Pat. 1 654 159. — 2. Dr. O. Herz, D. R. P. 525 492. A. Schmalenbach, Franz. Pat. 699 553. Allgemeine Vergasungs G. m. b. H., Franz. Pat. 591 577. — 3. Gas Light & Coke Co., Brit. Pat. 330 947. Über das System Schwefelsäure-Ammoniak vgl. W. A. Roth und H. Zeumer, Ztschr. angew. Chem. 44, 559 [1931]. — 4. Dellys, Franz. Pat. 669 916. — 5. D. R. P. 529 805 und Franz. Pat. 698 485. — 6. E. Terres und E. Hahn, Gas- u. Wasserfach 70, 309 [1927]. — 7. R., Chem.-Ztg. 53, 833 [1929]. B. Waeser, Brennstoff-Chem. 12, 293 [1931]. Tern, Brit. Pat. 338 869; Österr. Pat. 123 383. — 8. D. R. P. 510 331, Brit. Pat. 346 508. — 9. Schwz. Pat. 144 293, Franz. Pat. 703 954. — 10. Russ. Pat. 18 734; vgl. auch Russ. Pat. 17 211. — 11. Franz. Pat. 630 426. — 12. D. R. P. 525 066, 529 110.

\* ) Vorhergehender Abschnitt siehe diese Ztschr. 46, 7 [1933].

Franz. Pat. 699 574; vgl. auch Franz. Pat. 38 066/678 822, betreffend die Waschung der Gase; ferner vgl. Angew. Chem. 45, 73 [1932], Anm. 124. — 13. *Bataafsche Petroleum Maatschappij*, D. R. P. 527 958, Franz. Pat. 707 992; vgl. auch *Imperial Chem. Ind.* und *D. Tyrer*, Brit. Pat. 342 524. — 14. D. R. P. 526 258, Brit. Pat. 289 950, 299 934; vgl. auch *H. Gorgeot*, Franz. Pat. 663 046. — 15. D. R. P. 519 048, Franz. Pat. 699 764, Brit. Pat. 360 489, Ztschr. angew. Chem. 43, 647 [1930]. Über eine elektrolytische Oxydation siehe *H. J. Hodsman* und *A. Taylor*, Brit. Pat. 356 283. — 16. *L'Air Liquide*, D. R. P. 533 599. — 17. Siehe auch Angew. Chem. 45, 735, linke Spalte [1932]; ferner *Bräuer-D'Ans*, Handbuch II/1, 885 ff. [1925]. — 18. *R. A. Hoffmann*, Gas Age Rec. 61, 111 [1928]. — 19. *H. W. Jackman*, ebenda 60, 107/116 [1927]. — 20. *P. Baud*, Compt. rend. Acad. Sciences 185, 1138 [1927]. *Wasilewski, Kaczorowski u. Zabicki*, Trans. State Inst. Appl. Chem., Moscow 10, 5 [1928]. Russ. Pat. 11 018 der I. G., entsprechend dem D. R. P. 336 767. — 21. D. R. P. 539 076; Brit. Pat. 310 635. — 22. Schwz. Pat. 114 699. — 23. *W. G. Adam*, Franz. Pat. 697 657; siehe auch Anm. 32. — 24. Brit. Pat. 293 942; vgl. auch *F. G. Liljenroth*, Amer. Pat. 1 761 400. — 25. *K. Berndt*, D. R. P. 463 720. — 26. *Kali-Chemie*, D. R. P. 517 496. *Aussiger Verein*, D. R. P. 538 357. — 27. Ztschr. angew. Chem. 25, 705 [1912] und 33, 260 [1921]. — 28. *A. Salmony*, Chem.-Ztg. 53, 909 [1929]. *Koppers Co.*, als ausführende Firma, Brit. Pat. 309 565, 311 735, 314 972 und Österr. Pat. 120 395. Vgl. dazu auch *C. Still*, Franz. Pat. 707 674; *C. Harnist*, Brit. Pat. 250 990; bedingt auch *H. Gorgeot*, Franz. Pat. 664 960, 678 626. — 29. D. R. P. 470 932. — 30. D. R. P. 517 476. — 31. D. R. P. 523 799. — 32. *W. Gluud, W. Klempf u. H. Ritter*, Ber. Ges. Kohletechn. 3, 371 [1931]. *W. G. Adam*, Gas Journ. 181, 33 [1928]. *W. G. Adam u. D. G. Murdoch*, Brit. Pat. 330 945 (siehe auch Anm. 23). I. G., Brit. Pat. 304 872; siehe auch Franz. Pat. 637 977. — 33. *W. Demann*, D. R. P. 455 628. *E. Schramm*, Brennstoff-Chem. 9, 46 [1928]. — 34. *Kellner u. Flothmann G. m. b. H.*, D. R. P. 504 534. *W. Demann*, Brit. Pat. 255 876. *C. Still*, D. R. P. 513 292, Brit. Pat. 310 536. Bedingt auch *Eschweiler Bergwerks-Verein*, D. R. P. 511 091. — 35. *E. Roth*, D. R. P. 495 183. — 36. *R. E. Slade u. Imperial Chem. Ind.*, Brit. Pat. 310 635. Siehe auch Franz. Pat. 637 977. — 37. *Kali-Forschungs G. m. b. H.*, D. R. P. 514 319. *F. Stein*, D. R. P. 503 898. *Gewerkschaft Viktor*, D. R. P. 517 967. Bedingt auch Ung. Pat. 101 900. Siehe auch D. R. P. 453 118, 478 988, 497 611 und 503 898. — 38. *Bertelsmann u. Becker*, D. R. P. 517 495. Vgl. auch *E. Terres u. E. Schmidt*, Gas- u. Wasserfach 70, 725 [1927].

### Ammonchlorid.

Ammonchlorid kann hergestellt werden durch Vereinigung von Ammoniak und Salzsäure, und zwar in wäßriger Lösung (39), wobei HCl und wäßriges Ammoniak in eine gesättigte Ammonchloridlösung eingebracht werden können (die Reaktionswärme verdampft das zugefügte Wasser) (40), oder in der Gasphase bei Temperaturen über 120° (41), gegebenenfalls bei Anwesenheit von Wasserstoff (42). I. E. Adadurow (43) vereinigt Chlor, Dampf und Ammoniak bei 125 bis 175°. Neuerdings sind verschiedentlich Versuche ausgeführt worden, beim Ammoniak-Soda-Prozeß, festes Ammonchlorid auszufällen (44), auf die weiter unten bei der Behandlung der Alkalien eingegangen werden soll. Von Konversionsverfahren ist zu erwähnen die Umsetzung von Ammonsulfat mit NaCl unter Zusatz von Na-Bisulfat (45), die Umsetzung von Sylvinitlösungen mit Phosphorsäure und Ammoniak (46) und die Umsetzung von neutralem Ammoncarbonat mit Calciumchlorid (47).

Zur Verarbeitung der aggressiven Chlorammonlaugen eignen sich nach Untersuchungen der I. G. (48) Gefäße aus Kupfer oder Kupferlegierungen.

Das Ammonchlorid hat die Neigung, aus seinen Lösungen in Form von federartigen Kristallen auszufallen, die aber vom Handel weniger gefordert werden als

große Kristalle, sogenannte Hundezähne. Um letztere zu erhalten, setzt man den zu kristallisierenden Lösungen Metallsalze zu, die aber leicht zu einer Verunreinigung des Kristallproduktes führen können. Fast bleifreie Kristalle erhält man durch Zusatz von nicht mehr als 0,3% Blei und geringer Mengen Ammoniak (49). Kugelige Kristalle erhält die *Imperial Chem. Ind.* (50) durch Zusatz geringer Mengen Manganchlorür. Die *Chemische Fabrik Groß-Weissandt* setzt zur Erzielung großer Kristalle Holzextrakte (51), Pflanzenextrakte (52), wasserfreie Pflanzenextrakte (53) oder Pektinstoffe (54) zu und dehnt weiterhin ihren Schutzzanspruch ganz allgemein auf die Erzielung großer Kristalle beliebiger Stoffe aus (55). J. Thibaut (56) preßt pulverförmigen oder schneeartigen Salmiak zu großen Stücken (56a).

### Literatur zu Ammonchlorid.

39. *W. Adolphi*, Chem.-Ztg. 51, 489 [1927]. — 40. *H. Howard u. Grasselli Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 654 125. — 41. *J. I. Brönn u. Concordia Bergbau*, D. R. P. 531 500, Brit. Pat. 333 098. *Imperial Chemical Industries*, D. R. P. 485 953, Amer. Pat. 1 776 698, Franz. Pat. 635 627. — 42. *Imperial Chemical Industries*, D. R. P. 489 570. Siehe auch *J. W. Moore, W. G. Polack u. Castener-Kellner Alkali Co.*, Brit. Pat. 272 970, 273 093, 290 045. — 43. Russ. Pat. 15 042. — 44. *A. Mentzel*, D. R. P. 510 093. *Gesellschaft für Kohletechnik*, D. R. P. 530 028, 534 211, 534 212. *Union Chimique Belge*, Franz. Pat. 682 548. — 45. *Chemische Fabrik Alt-Herzberg*, D. R. P. 482 916. *E. Hochberger*, Chem.-Ztg. 52, 22 [1928]. *K. Kieper*, ebenda 54, 62 [1930]. — 46. *E. Voituron*, D. R. P. 534 027, 535 356. *Soc. d'Etudes Scientifiques et d'Entreprises Industrielles*, Franz. Pat. 691 285. — 47. *P. Baud*, Franz. Pat. 673 321. — 48. D. R. P. 485 183. — 49. I. G., D. R. P. 489 126. Vgl. auch *Grasselli Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 823 097, zur Reinigung technischer Salmiaklösungen. — 50. D. R. P. 526 530, Franz. Pat. 689 040, Brit. Pat. 326 642. — 51. D. R. P. 463 184, Brit. Pat. 275 991. — 52. D. R. P. 467 184. — 53. D. R. P. 467 788. — 54. D. R. P. 481 696. — 55. D. R. P. 519 517. — 56. Franz. Pat. 688 676. — 56 a. Über einen zusammenfassenden Bericht betreffs Ammonchlorid siehe *Freitag*, Chem. Trade Journ. 87, 477 [1930], und Rev. Produits chim. 33, 685 [1930].

### Ammoncarbonat.

Kokereigase werden durch Überleiten über Magnesit an CO<sub>2</sub> angereichert und dann mit Ammoniak zu Bicarbonat umgesetzt (57). Das so erhaltene Rohbicarbonat zersetzt die *Gesellschaft für Kohletechnik* und vereinigt die Komponenten in Absorptionsflüssigkeiten (58). *Kali-Chemie* vereinigt die gasförmigen Komponenten in Gefäßen, deren Wandungen mit geringen Mengen von Wasser berieselten werden (59), wobei zweckmäßig darauf zu achten ist, daß die Temperatur unterhalb 60° bleibt bei gewöhnlichem Druck (60), während, wenn unter Druck gearbeitet wird (61), die Temperatur zwischen 60 und 80° liegen kann. Ein Überschuß an CO<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub>, bei der Vereinigung der gasförmigen Komponenten haben L. F. Fokin und E. E. Lieder (62) zweckmäßig gefunden. Durch wechselseitige Einwirkung von Magnesiten und Ammonsulfat erzielt R. D. Curlewis (63) Ammoncarbonat. J. Raitzyne leitet über auf 500 bis 900° erhitze Metallcarbonate Ammoniak, so daß ein Teil als Cyanamid gebunden wird, während ein anderer Teil mit dem freigewordenen CO<sub>2</sub> sich vereinigt (64).

Lagerbeständiges Bicarbonat erzielt die I. G. durch Kristallisation unter Zusatz von öligen Flüssigkeiten, Zuckern oder Sulfosäuren (65). A. Mentzel körnt Bicarbonat zum Zwecke der Haltbarmachung und behandelt es mit Lösungen solcher Stoffe, die, wie NaCl, die Oberflächenschicht in ein haltbares Produkt umwandeln (66).

### Literatur zu Ammoncarbonat.

57. *H. Ritter (W. Gluud u. W. Klempf)*, D. R. P. 528 240. Vgl. auch *W. Wilson*, Brit. Pat. 319 441. — 58. D. R. P. 474 082,

502 675. — 59. D. R. P. 488 757; ebenso *Rhenania-Kunheim*, Brit. Pat. 262 408. — 60. D. R. P. 517 758, Franz. Pat. 623 908, Brit. Pat. 275 459. — 61. D. R. P. 521 543. — 62. Russ. Pat. 7901. — 63. Austral. Pat. 12 403/1928. — 64. Franz. Pat. 628 303. — 65. D. R. P. 485 054. — 66. Franz. Pat. 692 266; vgl. auch ein entsprechendes Verfahren für Ammonnitrat von *Dellys*, Franz. Pat. 675 850.

#### Ammonnitrat.

Die bei der Neutralisation von wässriger Salpetersäure mit gasförmigem Ammoniak frei werdende Reaktionswärme wird zur Einengung der erhaltenen Salpeterslösung verwendet (67). *Trojan Powder Co.* vereinigt die Komponenten in einer Ammonsalpeterlösung (68). *Lonza* erhält nitritfreies Salz durch Einleiten von Stickoxyden und Sauerstoff in Ammonnitratlösungen, denen kontinuierlich oder intermittierend  $\text{NH}_3$  zugefügt wird und die Mangansalze enthalten (69), die später durch Belüftung entfernt werden (70). In Turmsystemen im Gegenstrom arbeiten *Appareils et Evaporateurs Kestner* (71). *L. F. Fokin* und *E. E. Lieder* vermischen gasförmiges  $\text{NH}_3$  mit nitrosen Gasen bei Temperaturen über dem Kondensationspunkt der Mischung und scheiden dann das Salz in einer elektrischen Entstaubungseinrichtung ab (72). Zur Enddampfung von Ammonsalpeterlösungen werden Mehrkörperverdampfer verwendet, deren einzelne Verdampfer unter verschiedenen Drucken stehen (73). Die Lagerbeständigkeit des Salzes hängt stark von seinem Wassergehalt ab, der nach einem Vorschlag der *Soc. an. d'Explosifs et de Produits Chimiques* (74) unter 0,1% gebracht werden kann. Ist das Produkt wasserhaltiger, so kann es durch Zumischung nicht hygroskopischer Stoffe, wie Calciumcarbonat, haltbar und lagerbeständig gemacht werden (75).

#### Literatur zu Ammonnitrat.

67. *Th. Hobler*, D. R. P. 539 642. *C. Toniolo*, Brit. Pat. 247 227. Über die Reaktion selbst siehe auch *I. G.*, Franz. Pat. 705 853. — 68. Amer. Pat. 1 811 712; vgl. auch Anm. 40. — 69. Schwz. Pat. 118 962. — 70. Franz. Pat. 623 265. — 71. Franz. Pat. 661 890. — 72. Russ. Pat. 14 547. — 73. *Chemische Werke „Lothringen“*, D. R. P. 496 556. — 74. Franz. Pat. 707 517. — 75. *E. Collett*, Franz. Pat. 697 279. Bedingt auch *E. Collett*, Franz. Pat. 702 692; *Imp. Chem. Ind.*, Brit. Pat. 348 184, 348 640, 349 007, 349 566; *Appareils et Evaporateurs Kestner*, Franz. Pat. 702 820; *I. G.*, Schwz. Pat. 142 758; *Dellys*, Franz. Pat. 675 850.

#### Alkalinitrate.

Die Verarbeitung des Natursalpeters, bereits seit langem geübt, ist, unter dem Druck der künstlichen Salpeterherstellung und -verarbeitung, Gegenstand mancherlei neuerer Untersuchungen gewesen (76). *G. Weisheit* (77) gibt Anweisungen für die Gegeustromauslaugung unter Verwendung der Auslaugeflüssigkeit als Fördermittel für das Gut. Über Laugungsresultate nach dem neueren *Poupin*-Prozeß im Vergleich zum alten *Shank*-Verfahren berichten *Delcourt*, *B. Pinilla*, *I. Latorre* und *I. Bancelin* (78), während *C. M. Auty*, *E. B. Donald*, *W. H. Clayton* und *L. L. Malm* einen kritischen Bericht über die Methoden der Aufarbeitung von Caliche geben (79). Die *I. G.* benutzt Naßdampf als Laugungsmedium (80), wobei die erforderliche Dampfmenge durch Aufspritzen von Wasser auf die dauernd über 100°, zweckmäßig 120°, erhitze Salpetererde erzeugt wird (81). Zur Abscheidung des Salpeters aus Lösungen wird durch geeignete Zusätze für Doppelsalzbildung gesorgt, nach Abscheidung des schwerlöslichen Doppelsalzes durch Filtration wird wieder auf Salpeter aufgearbeitet (82). Um Kalisalpeter zu erhalten, werden von der *Soc Chim. de la Grande Paroisse* (83) die Mutterlaugen von der Kristallisation des Rohsalpeters mit  $\text{NaCl}$  versetzt und alsdann K-haltige Mineralien zu-

gegeben. *A. W. Allen* (84) fördert die Bildung von kleinen  $\text{NaCl}$ -Kristallen, die als Filter zur Zurückhaltung von Schleim dienen.

Recht vielseitig sind die Untersuchungen über die Umsetzung von Alkalichloriden bzw. -sulfaten mit  $\text{HNO}_3$  (85). *J. I. Brönn*, *Concordia Bergbau* und *G. Fischer* (86) halten die Anwesenheit einer beträchtlichen Dampfmenge für wesentlich. Um bei der Umsetzung ein leicht zu trocknendes Gasgemisch zu erhalten ( $\text{NOCl} + \text{Cl}_2$ ), muß die Salpetersäure genügend konzentriert sein (87), zweckmäßig kann sogar wenig feuchtes Stickoxyd verwendet werden (88). Eine Anwesenheit von Ca- oder Mg-Salzen ist zweckmäßig (89), insbesondere wenn in konzentrierten Lösungen oder Schmelzen gearbeitet wird (90). Die entweichenden Gase werden mit Vorteil mit Schwefelsäure gewaschen (91) oder aber zu  $\text{NO}$  reduziert (92). *Etablissements Kuhlmann* sättigen die Mutterlaugen mit Ammoniak (93). Um die Verunreinigungen auszufällen, ist die Anwesenheit von Oxydationsmitteln angezeigt (94). An Stelle von Salpetersäure kann auch Bleinitrat verwendet werden (95). Einen Kreislaufprozeß hat die *Kali-Forschungs-Anstalt* ausgearbeitet (96). *J. C. Constantin* (97) geht von feuchter Luft aus, bei Anwesenheit von schwammigem Eisen.

*I. G.* setzt Alkalimetallsulfate mit Salpetersäure um, so daß 2 Mole  $\text{HNO}_3$  auf 1 Mol Sulfat kommen (98). In die Rückstandslösungen aus Salpetersäure und Natriumbisulfat leitet *F. Jost* Ammoniak zur Bildung von Doppel-salz ein (99).

Eine weitere Gewinnungsmethode für Alkalinitrate ist die Konversion von Ammonnitrat (100). Die *Kali-Forschungs-Anstalt* (101) arbeitet, ausgehend von  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , im Kreisprozeß. Nicht in Lösung, sondern durch Umsetzung der festen schwach feuchten Komponenten, Ammonnitrat und Alkalicarbonat, bei Temperaturen zwischen 100 bis 130°, wobei  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  entweicht, arbeitet die *Gesellschaft für Kohletechnik* (102). Eine Kombination zwischen der Konversion von Ammonnitrat und Alkalibicarbonat in wässriger Lösung und dem Solvay-Soda-Prozeß schlagen *A. E. Moser* und *J. M. Libinson* (103) vor. *I. G.* trennt die Alkalinitrate vom Ammonchlorid durch Schlämmen (104) und dehnt diese Arbeitsweise ganz allgemein auf die Produkte der Umsetzungen von Ammonsalzen aus (105). Die geschlämmten Salze werden zweckmäßig mit erwärmter Mutterlauge gedeckt (106).

Die *Hampsche Konversion von Alkalisulfaten mit Erdalkalinitraten*, technisch fortgebildet von *Wolff & Co.* und *F. Frowein* (107), hat auch in der letzten Zeit zu neueren Untersuchungen angeregt, in der Richtung, daß Bariumcarbonat und Salpetersäure (108) oder Dolomit und Salpetersäure (109) oder aber Kalk mit Salpetersäure (110), im letzteren Falle bei Anwesenheit eines Überschusses von Calciumnitrat, mit Alkalisulfat konvertiert werden. Die *I. G.* verbessert durch Zusatz von Metaphosphorsäure die Abscheidung des Gipses (111). Einen recht interessanten Kreisprozeß führt die *Chemieverfahren G. m. b. H.* aus (112). Eine Ammonsulfat und Ammonchlorid enthaltende Ausgangslösung wird mit  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_3$  versetzt, so daß  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ausfällt, welches, mit  $\text{HNO}_3$  und Kalk behandelt, Kalisalpeter und Gips ergibt. Die bei der  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Fällung zurückbleibenden Laugen, die  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthalten, werden mit  $\text{CO}_2$  behandelt und die daraus sich ergebende Lösung von Ammoncarbonat mit dem Calciumsulfat zu Calciumcarbonat und Ammonsulfat, das als Ausgangsmaterial in den Prozeß zurückgeführt werden kann, auch wenn es calciumcarbonathaltig ist, ungesetzt.

Außerdem ist hinzuweisen auf verschiedene Konversionsverfahren. *Kali-Forschungs-Anstalt* setzt Aluminiumnitrat, oder allgemeiner leicht hydrolysierbare Nitrate, mit KCl um (113). *Preussag* nimmt zur Konversion von Natriumnitrat Kalirohsalze zu Hilfe (114). Aus einem Gemisch von K- und Na-Nitrat entfernen *Wolff & Co.* und *F. Frowein* (115) das K-Nitrat durch Auslaugung mit Ca-Nitratlaugen. Eine fraktionierte Kristallisation aus verschiedenen sauren Lösungen dient nach einem Vorschlage der *I. G.* zur Trennung von Alkalinitraten und Phosphaten (116). *Chemieverfahren G. m. b. H.* behandelt Floridaphosphate mit Salpetersäure bei Anwesenheit von K-Sulfat (117). *F. Jost* (118) setzt Alkalichloride mit Phosphorsäure um und konvertiert dann mit Ca-Nitrat. Auf ähnliche Grundgedanken ist ein Verfahren der *Norsk Hydro* zurückzuführen, nach dem KCl mit Phosphorsäure umgesetzt und darauf das Phosphat mit Salpetersäure in  $\text{KNO}_3$  und Phosphorsäure umgewandelt wird (119).

Eine Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen über Nitrate können lediglich erwähnt werden (120).

*Appareils et Évaporateurs Kestner* stellen Ca-Nitrat durch Berieselung von Kalkstein mit Salpetersäure in Türmen her (121) und geben weiterhin eine Trocken-trommel für das gebildete Ca-Nitrat an (122). Calciumnitrat wird nach *N. Caro* und *A. R. Frank* (122a) mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak behandelt, wodurch nichthygrokopische Produkte erhalten werden. Durch Vermischen basischen Calciumnitrats mit Ammoniumnitrat (122b) entstehen leicht streubare Doppelsalze. Cyanabkömmlinge können nach *Menzel* (123) durch oxydierende Behandlung in Nitrate übergeführt werden. Die beim Lösen von Ca-Nitrat auftretende Temperaturerniedrigung wird nach *Odda Smeltewerk* (124) zur Abkühlung der Lösungen benutzt. Einen Apparat zur Herstellung von Ca- und  $\text{NH}_4$ -Nitrat auf kontinuierlichem Wege beschreiben *A. E. Mitchell* und *Imp. Chem. Ind.* (125). Die Oxydation von Nitriten ist Gegenstand von Untersuchungen der *I. G.* (126, 127).

#### Literatur zu Alkalinitrat.

76. *H. Edelbüttel*, Ztschr. angew. Chem. 41, 309 [1928].  
 77. *W. Wetzel*, ebenda 41, 303 [1928]; *E. Wilke-Dörfler*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 203 [1928].  
 78. *J. Hampl*, Chemický Obzor 4, Nr. 2 [1929], und Chemické Listy 25, 177 [1931].  
 79. *R. Mazetti*, Quimica e Industria 8, 11 [1931], und *Anonymous*, Ind. Engin. Chem. 23, 456 [1931].  
 80. *D. R. P.* 517 920. — 81. *D. R. P.* 537 607.  
 82. *I. G.*, *D. R. P.* 467 684 und Amer. Pat. 1 696 197.  
 83. *Franz. Pat.* 700 021. — 84. *Amer. Pat.* 1 731 450.  
 85. *A. L. Mehrling*, *W. H. Ross* u. *A. R. Merz*, Ind. Engin. Chem. 21, 379 [1929].  
 86. *I. A. Mirkin*, Journ. Chem. Ind. 8, 351 [1931].  
 87. *Brit. Pat.* 327 047, 325 364, 332 359, 323 080.  
 88. *D. R. P.* 531 405, *Brit. Pat.* 308 028, *Holl. Pat.* 24 023.  
 89. *D. R. P.* 483 875. — 90. *D. R. P.* 531 702, *Franz. Pat.* 638 551, *Brit. Pat.* 310 687, 310 230.  
 91. *I. G.*, *D. R. P.* 393 535.  
 92. *I. G.*, *D. R. P.* 538 198.  
 93. *I. G.*, *D. R. P.* 390 791, 480 906.  
 94. *Nitro-Sel*, *Brit. Pat.* 343 287, *Schwz. Pat.* 146 537, *Franz. Pat.* 683 005.  
 95. *Franz. Pat.* 691 005, *Soc. d'Etudes pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais Chimiques*. — 96. *Franz. Pat.* 708 006.  
 97. *Franz. Pat.* 594 544. — 98. *Brit. Pat.* 310 687 und *Franz. Pat.* 669 337.  
 99. *Franz. Pat.* 698 404. — 100. *E. Jänecke*, Ztschr. angew. Chem. 42, 1169 [1929]. — 101. *D. R. P.* 505 209, 536 077, *Franz. Pat.* 706 300. Zur Konversion von Ammoniumnitrat mit Alkalichlorid siehe auch *Brit. Pat.* 699 400 und *Franz. Pat.* 703 319.  
 102. *D. R. P.* 536 992. — 103. *D. R. P.* 476 145 und *Russ. Pat.* 9327. — 104. *D. R. P.* 476 254, 493 000. — 105. *D. R. P.*

- 505 777. — 106. *I. G.*, *D. R. P.* 493 565. — 107. Siehe Bräuer-D'Ans, Handbuch II/1, 830; III, 500, 563 ff. *F. Frowein* u. *E. v. Mühlendahl*, Ztschr. angew. Chem. 39, 1488 ff. [1926]. — 108. *D. R. P.* 456 852/53. — 109. *D. R. P.* 486 346. — 110. *D. R. P.* 536 076. — 111. *D. R. P.* 514 651. — 112. *Franz. Pat.* 697 069, 699 886, 702 966 und *Brit. Pat.* 350 343. — 113. *D. R. P.* 510 092, 528 677, *Brit. Pat.* 332 359, 329 200, 327 909 und *Franz. Pat.* 693 181. Vgl. auch *H. Tanaka*, Journ. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) 33, 488 B [1930]. — 114. *D. R. P.* 491 567. — 115. *D. R. P.* 535 548. — 116. *D. R. P.* 459 187 und 463 124. — 117. *D. R. P.* 539 252, *Franz. Pat.* 37 452/682 081. — 118. *Brit. Pat.* 306 046. — 119. *Niederländ. Pat.* 45 861. — 120. *R. Luca*, Ztschr. angew. Chem. 41, 1367 [1928].  
 121. *K. Lescheuski* u. *K. A. Hofmann*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2509 [1929].  
 122. *W. Moldenhauer* u. *H. Möllig*, ebenda 62, 1954 [1929].  
 123. *E. Guérin*, Moniteur Produits chim. 12, 3 [1930].  
 124. *Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt* u. *Becker*, Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt 8, 102/08 [1930].  
 125. *C. Matignon*, Chim. et Ind. 25, 799 [1931].  
 126. *D. R. P.* 514 589 und *Franz. Pat.* 636 402, 658 522, 38 967. Vgl. auch *Franz. Pat.* 703 833 von *K. Wolinski*. — 127. *Brit. Pat.* 292 532, *Franz. Pat.* 701 509. — 128. *Franz. Pat.* 708 560. — 129. *I. G.*, *Brit. Pat.* 349 301. — 130. *D. R. P.* 531 274. — 131. *Franz. Pat.* 704 667. — 132. *Brit. Pat.* 310 594, 345 658; siehe auch *Appareils et Évaporateurs Kestner*, *Franz. Pat.* 701 508. — 133. *Brit. Pat.* 306 998 und 355 092, *Amer. Pat.* 1 798 533. — 134. Herrn Dr. D'Ans sind wir zu Dank verpflichtet für die sorgfältige Zusammenstellung der Übersicht dieses Kapitels.

#### Kalkstickstoff.

Von den verschiedenen synthetischen Stickstoffbindungsverfahren konnte sich neben der Drucksynthese lediglich die Azotierung des Carbids behaupten. Es wurden zwar in den letzten Jahren keine neuen Fabrikationen erstellt, aber die bestehenden Anlagen haben sich jetzt, nach Überschreiten eines Produktionsmaximums — welches bereits im Kriege lag —, auf konstanter Produktionshöhe von ungefähr 1 000 000 t eingestellt. Nach *F. E. Allison* (128) werden 75% des Cyanamids direkt für Düngzwecke, 9% als Bestandteil von anderen Düngern, 11% für die Ammonphosphat- und -sulfaterzeugung und 5% für die Herstellung von Ammoniak und für verschiedene Zwecke verwendet.

Neben einer Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen (129 und 130) sind insbesondere in Deutschland eine große Reihe von Patentschriften erschienen, ohne daß sich jetzt bereits sagen läßt, welche von irgendwie größerer technischer Bedeutung wäre. Die neuen Vorschläge beziehen sich auf verschiedene Ofentypen (131) mit elektrischer Innenkernheizung (132) und eine Schaltungsanordnung für elektrische Öfen (133), für Kammeröfen (134), Schachtöfen (135) und die bekannten Einsatzöfen in neuen Ausführungsformen (136), insbesondere nach einem Vorschlage *Hilgers* mit durchbrochenen Wandungen (137), weiterhin liegen Vorschläge für die Heizung und den Wärmeaustausch (138) und die Gasführung (139) vor. Neben diesen apparativen Weiterbildungen beanspruchen die neuen Ausführungsformen der bekannten Verfahren größeres Interesse, obwohl auch bei ihnen nichts prinzipiell Neues zu finden ist. Die Einwirkung von Ammoniak, Kohlenoxyd und Cyanwasserstoff auf Carbonate oder Oxyde der Erdalkalien haben *Frank* und *Caro* und Mitarbeiter untersucht (140). *J. Raitzyne* hat bei derselben Reaktion einen Zusatz von Eisen als zweckmäßig gefunden (141). *Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie* azotiert Calciumsalze im Gemisch mit Rohphosphat bei 500 bis 1000° unter Anwesenheit von Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffen, und erhält auf diese Weise Mischdünger (142). Eine neue Ausführungsform zur Polzeniusreaktion gibt *H. Wittek* (143). Hinzuweisen ist auf ein Verfahren zur Azotierung von mit Eisencarbonyl behandeltem Calciumcarbid (144), auf die Umsetzung von Torfbriketts mit Alkali und Katalysatoren unter Über-

leiten von Stickstoff (145) auf die Azotierung von rohem Calciumcarbid unter einer Schicht von gepulvertem Kieselgur (146) und auf ein Verfahren zur gleichzeitigen Reduktion von Metalloidverbindungen, deren reduzierter Anteil zweckmäßig flüchtig ist, nach einem Vorschlage Witteks (147). Der I. G. wurden Verfahren zur Herstellung von Carbamaten und deren Umwandlung in Cyanamide geschützt (148).

Die recht unangenehme Eigenschaft des Kalkstickstoffs, zu stäuben, versucht man auf verschiedene Weisen zu beseitigen. *Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.* behandeln den Kalkstickstoff mit Alkalinitraten (149) oder mit Calciumnitrat (150), während die I. G. eine Behandlung mit fester Phosphorsäure und Ammoniumnitrat in Abwesenheit von Wasser bei 150° durchführt (151). Zwischen Walzen gekörntes Cyanamid stellt *L'Azote Francais* her (152).

Des weiteren interessiert die Herstellung von Cyanamidlösungen. *H. C. Hethrington, L. A. Pinck* und *A. B. Lamb* (153) erhalten Cyanamid, welches frei von Dicyandiamid ist, durch Mischen des Calciumcyanamids mit der gleichen Menge Wasser, Filtrieren, Auswaschen des Filterkuchens mit warmem Wasser und Behandeln des Filtrates mit verdünnter Säure. *A. N. Erickson* und *Union Carbide* (154) behandeln das Calciumcyanamid mit Wasser von 10 bis 20°, wobei die Bildung von Dicyandiamid vermieden wird unter Ausfällung der carbonisierten Kalkstickstoffverbindungen. *G. Barsky* und *P. W. Griffith* lösen das Cyanamid in Wasser und stellen durch saure Zusätze auf eine Wasserstoffionenkonzentration von  $10^{-2}$  bis  $10^{-7}$  ein (155). *Comp. de L'Azote* (156) stellt Lösungen durch portionsweises Eintragen in mit  $\text{CO}_2$  gesättigtes Wasser her. Zur Gewinnung des im Cyanamidabschlammes enthaltenen Kohlenstoffs (graphitisch) benutzt die *Amer. Cyanamid Co.* ein Flotationsverfahren (157).

128. Chem. Age 21, 401 [1929]. — 129. *H. Franck, W. Makkus u. F. Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Stuttgart 1931. Siehe insbesondere auch das Sonderheft „Kalkstickstoff“ der Ztschr. angew. Chem. vom 23. Mai 1931, weiterhin auch *H. H. Franck, F. Hochwald u. G. Hoffmann*, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband 1931, 895; *M. C. Sewell*, Amer. Fertilizer 74, 13 [1931], und *J. Z. Zaleski*, Przemysl Chemiczny 15, 271 [1931]. — 130. *G. Bassereau*, Journ. four. électr. 38, 153 [1929]. — 131. Siehe *R. Groß*, Calciumcarbidanlagen, in *M. Pirani*, Elektrothermie, S. 125, Berlin 1930, auch *Bräuer-Reitsöller-Alterthum*, Elektrische Öfen (Leipzig 1933), im Druck, ebenfalls *H. Danneel*, Ztschr. Elektrochem. 36, 474 [1930]. — 132. D. R. P. 484 572/73, 491 874, *Hilger*. — 133. D. R. P. 519 251, *Hilger*. — 134. D. R. P.

458 028, 484 924, 484 964, 484 966, 497 885 und 484 965, *Hilger*. — 135. D. R. P. 458 029, *Wittek*. — 136. D. R. P. 489 452, 491 875, *Wittek*. — 137. D. R. P. 482 917, 487 869, 503 916, 484 571, 516 445 und 517 537, *Hilger*. — 138. D. R. P. 486 764, *Hilger*; D. R. P. 485 056, 487 378, 540 676, *Wittek*. — 139. D. R. P. 485 055, 495 330, 525 813, *Hilger*; D. R. P. 477 225, *Wittek*; D. R. P. 493 794, *Elektrochemische Gesellschaft*. — 140. D. R. P. 467 479, 512 640, Brit. Pat. 279 419/20/21, 279 811/12, 281 610/11, ebenso D. R. P. 481 790, *Stickstoffwerke G. m. b. H.*; Schwz. Pat. 139 323, *Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie*, und Franz. Pat. 689 823, *I. G.*; vgl. auch Brit. Pat. 326 117 der *Union Chimiques Belge*. — 141. Franz. Pat. 32 584; vgl. auch *Int. Agricultural Corp.*, Franz. Pat. 701 424, und *G. Barsky u. Amer. Cyanamid Co.*, Amer. Pat. 1 651 363. — 142. Schwz. Pat. 140 729. — 143. D. R. P. 489 453, 489 549. — 144. *Wittek*, D. R. P. 509 934; vgl. auch Franz. Pat. 32 584 unter Anmerkung 141. — 145. *R. B. Goldschmidt u. S. Coulier*, Brit. Pat. 277 714. — 146. Amer. Pat. 1 674 466, *G. E. Cox u. Amer. Cyanamide Co.* — 147. D. R. P. 488 445. — 148. Brit. Pat. 328 005, 328 743 und 329 737. — 149. Schwz. Pat. 137 402. — 150. Schwz. Pat. 133 209. — 151. Brit. Pat. 333 353. — 152. Franz. Pat. 681 117. — 153. Amer. Pat. 1 673 820. — 154. Amer. Pat. 1 671 183. — 155. Amer. Pat. 1 741 674. — 156. D. R. P. 476 516. — 157. Amer. Pat. 1 806 888. [A. 118.]

### Nachtrag

zu Abschnitt II, *Industrie der Schwefelsäure\**.

Bei der Besprechung der Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure setzten wir das Kammerverfahren — worunter ganz allgemein die Stickoxydverfahren verstanden werden sollten — prinzipiell den Kontaktverfahren gegenüber. Unsere weiteren damaligen Ausführungen, insbesondere die Abgrenzung des *Opl*-Verfahrens<sup>1)</sup> gegenüber dem *Petersenschen Verfahren*<sup>2)</sup> beruhen auf dieser Einteilung. Es sei hier nachgetragen, daß man nach neueren Untersuchungen *Petersens* bei den Stickoxydverfahren die Turmverfahren von den anderen gesondert betrachten kann, da bei ersten in der Flüssigkeit gearbeitet wird, während bei letzteren die Umsetzung zum größten Teile in der Gasphase vor sich geht, so daß *Opl* die größte Stickoxydmenge in der Mitte des Systems entbindet, während *Petersen* dies im vorderen Teil vornimmt.

Auch sei noch erwähnt, daß *Petersen* schon jahrzehntelang vor *J. Lütjens* als erster Zwischenfurnier mit hochgrädiger Nitrose berieselte<sup>3)</sup>, und daß die mit den Bleitrögen von *Lütjens* angeblich erzielten Erfolge vielfach stark bezweifelt werden.

\* ) Diese Ztschr. 45, 732 [1932].

<sup>1)</sup> Erste österreichische Sodafabrik und *Carl Opl*, D. R. P. 217 036, Brit. Pat. 20 171 (1908), Franz. Pat. 394 739, *Bräuer-D'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie I/1, 879 [1921].

<sup>2)</sup> *Petersen*, D. R. P. 460 865, vgl. Fußnote 162, Angew. Chem. 45, 732 [1931].

<sup>3)</sup> *Bräuer-D'Ans*, Handbuch I/1, 904 [1921]; D. R. P. 208 028 vom Jahre 1905.

## Über eine neue Form von elektrolytisch abgeschiedenem Chrom.

Von Prof. Dr. B. RASSOW und Dr. L. WOLF,

Abteilung für chem. Technologie des Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig.

(Eingeg. 30. Januar 1933.)

Wir geben in Form dieser vorläufigen Mitteilung das Ergebnis einiger Versuchsreihen bekannt, die das Verhalten galvanischer Chromniederschläge betreffen, und zwar solcher, die auf Kupfer und auf Messing in hochglänzender Form aus fremdsäurehaltigen Chromsäure-Elektrolyten niedergeschlagen sind.

Die Diffusionsvorgänge, die die Phasengrenzflächen metallischer Phasen, wie sie beim Aufbringen galvanischer Schichten auf metallische Oberflächen erhalten werden, durchbrechen, sind für die galvanotechnische Oberflächenveredlung von Bedeutung. Insbesondere werden die Haftfestigkeit und die Korrosionssicherheit galvanischer Fällungen von den Diffusionskoeffizienten der beteiligten Komponenten maßgeblich beeinflußt.

Andere Faktoren, z. B. die Niederschlagsform, können ihrerseits Stärke und Richtung der Diffusion entscheidend beeinflussen. Es sei hier nur an die eingehenden Untersuchungen von *G. Grube* und Mitarbeitern erinnert, die sehr unterschiedliche Verhältnisse im Gebiete der Diffusion der Metalle im festen Zustand aufgezeigt haben. Die Korrosionsfestigkeit kann durch Diffusionsvorgänge bekanntlich ebensowohl erhöht wie vermindert werden; Bildung von Mischkristallen, Eutektika und chemischen Verbindungen sowie andere aus der Legierungstechnik her bekannte Erscheinungen verdienen hier Beachtung. Wir haben die Diffusion zwischen Chrom und Kupfer und zwischen Chrom und Kupfer plus Zink (Messing) bei 330° und  $10^{-6}$  mm