

Erstens muß der Zerfall des gebrannten Stückkalkes, in dem die Teilchen entsprechend der Art des Rohgesteins dicht zusammengelagert sind, zu einem außerordentlich feinen Pulver mit nur geringen Unterschieden in der Korngröße zu einer erheblichen Volumenvermehrung führen. Auch die Kornform kann für die lockere Lagerung der Einzelteilchen mitsprechen. Es ist also das Zusammentreffen von sehr feinem und dabei einkörnigem Aufbau für das Aufblähen bei der Bildung von Trockenkalk verantwortlich zu machen. Die Unterschiede in der Ergiebigkeit können zum mindesten teilweise auf die Anwesenheit von Verklumpungen von Einzelteilchen,

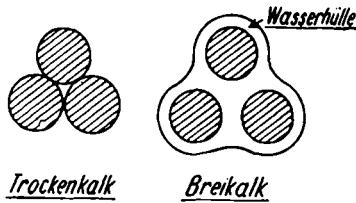


Abb. 4.

Schematische Darstellung des Aufbaus von gelöschem Kalk.

also Bildung von Sekundärteilchen, zurückgeführt werden. Zweitens tritt bei der Bildung von Breikalk noch eine Raumvergrößerung hinzu, die sich auf Umhüllung der Einzelteilchen mit einer Wasserhülle zurückführen lässt. Die anwesende Wasserhülle verringert die Reibung der Einzelteilchen gegeneinander, erklärt also die Schlüpfrigkeit des Kalkbreies, ferner den Zusammenhalt des Breies, seine Steife.

Die starke Schwindung, die der Kalkbrei aufweist, ist auf die Verdunstung der Wasserhüte zurückzuführen. Daß auch ohne Kohlensäureaufnahme bereits die reinen Schrumpfungserscheinungen beim Austrocknen eine gewisse Festigkeit ergeben, zeigen die folgenden Versuche. Aus den vier verschiedenen Kalken wurden Zugkörper mit Mauersand im Raumverhältnis 1:1 hergestellt, wobei für die Trockenkalke so viel Kalk verwendet wurde, daß Brei- und Trockenkalke gleich viel Kalk in Gewichtsprozenten enthielten. Außerdem wurden auch reine, also ungemagerte Zugkörper hergestellt. Die Körper wurden mit dem Hammerapparat eingeschlagen. Zum Austrocknen wurden die Körper in einen abgeschlossenen Raum (Exsiccator) über konzentrierte Schwefelsäure gelegt. Gleichzeitig lagerten entsprechende Körper an der Luft. Die erhaltenen Werte für die Zugfestigkeit (Tab. 3) nach 14-tägiger Lagerung, nach welcher Zeit die Körper ausgetrocknet waren, zeigen zunächst,

daß zwischen Brei- und Trockenkalk in dieser Hinsicht kein nennenswerter Unterschied besteht. Die aus reinem

Tabelle 3.
Zugfestigkeit bei Lagerung unter Kohlensäureausschluß.

	Breikalk	Trockenkalk	
	1:1	~ 1:1	rein
A kg/cm ²	2,9	2,7	5,6
B kg/cm ²	2,6	2,5	5,3
C kg/cm ²	2,6	2,5	4,9
D kg/cm ²	5,7	5,6	—

Trockenkalk hergestellten Körper zeigen naturgemäß höhere Werte. Zwischen den Kalken A bis C ist ebenfalls ein beachtlicher Unterschied nicht zu bemerken. Dagegen erkennt man an dem Kalk D deutlich die größere Eigenerhärtung infolge der anwesenden Silicate. Die an der Luft gelagerten Körper zeigten nach Ablauf von 14 Tagen durchschnittlich doppelt so hohe Festigkeiten. Auch bei ihnen war ein Unterschied zwischen Brei- und Trockenkalk nach der angegebenen Zeit nicht erkennbar. Die Versuche zeigen also, daß der Kalkmörtel auch ohne Mitwirkung von Kohlensäure eine gewisse Festigkeit erhält. Sie hat besondere Bedeutung z. B. bei Putzmörtel, weil die Erhärtung durch Kohlensäureaufnahme nur sehr langsam vor sich geht, so daß die Eigenfestigkeit und auch die Haftfestigkeit im Anfangsstadium lediglich auf der beim Austrocknen entstehenden Schrumpfungsfestigkeit beruht.

Die mitgeteilten Versuche ergeben also die Tatsache des außerordentlich feinkörnigen Aufbaues von Löschkalk, verbunden mit bemerkenswerter Einkörnigkeit. Es ist damit eine Erklärung für die wesentlichen Eigenschaften des Weißkalkes, seine Ausgiebigkeit, Klebefähigkeit, Magerungsfähigkeit und Elastizität erbracht. Die Aufteilung in außerordentlich viele feine Teilchen, die gewissermaßen durch ein Wasserpolster auseinandergehalten werden, erklärt, daß der übliche Mauermörtel aus Weißkalk bei geringem Preis den wesentlichen Anforderungen eines Mauer- und Putzmörtels gerecht wird, daß er sich aber auch weiter durch Zugabe von Hydrauliten leicht aufbessern läßt. Drittens geht daraus hervor, wieso er als Zugabe zum Beton diesem besondere Geschmeidigkeit und Elastizität verleiht.

Schließlich zeigt die Arbeit also, daß man bei der Auswahl des Rohmaterials für Weißkalk und für die Führung des Brandes sowie Löschvorganges darauf bedacht sein muß, daß ein in viele kleine Einzelteilchen ohne Verklumpung zergehender Kalk erhalten wird. [A. 48.]

ZUSCHRIFTEN

Die Druckerhitzung der Ammoniumthionate und die neueren Polythionatverfahren zur Gasreinigung.

Von Dr. C. Harnist, Saarbrücken.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen, die zum ersten der neueren „Polythionatgasreinigungsverfahren“ führten, wurden veranlaßt durch das eigentümliche Verfahren des schwedischen Ingenieurs *Strehlenert* (D. R. P. 266 096), nach dem in Sulfitablauge eine als „Sulfitkohle“ bezeichnete Fällung von organischen Stoffen dadurch hervorgerufen wird, daß man die Ablaugen auf eine höhere als die bei der Zellstoffkochung übliche Temperatur erhitzt. Es wurde hierbei festgestellt, daß die ursprünglich für nötig erachtete Sauerstoffzufuhr nicht erforderlich ist; die Schwefelsäure, welche die Fällung verursacht, bildet sich vielmehr bei der Druckerhitzung durch intramolekulare Oxydation der in der Ablauge enthaltenen schwefeligen Säure, wobei sie organisch gebundenes Schwefeldioxyd in Freiheit setzt, das sich dann ebenso oxydiert.

Diese gegenseitige Oxydation und Reduktion der Schwefeldioxydmoleküle, die nach der Gleichung $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$ verläuft, wurde schon von *Priestley* beobachtet und später von *Berthollet*, *Geitner*¹⁾ und *Berthelot*²⁾ in wässrigen Lösungen untersucht. Ihr ist das gefürchtete „Schwarzkochen“ des Sulfitellstoffes bei zu hoher Temperatur zuzuschreiben. Bei gemeinsam mit *Strehlenert* unternommenen Versuchen (1921) wurde die Reaktion bei 180 bis 200° in Sulfitablauge plötzlich ausgelöst und hörte ebenso schnell wieder auf. Insbesondere wurde festgestellt, daß bei Gegenwart von etwas Ammoniak die Umwandlung trotz der kurzen Dauer quantitativ vor sich geht und sich deshalb vorzüglich zum technischen, kontinuierlichen Betrieb eignet, während aus dem Schrifttum bekannt war, daß sie zu ihrer Vervollständigung einige Stunden, bei konzentrierter Lösung sogar 14 Tage beansprucht³⁾.

Die rasche quantitative Umsetzung, die anfangs der Wirkung der organischen Stoffe zugeschrieben wurde, zeigte sich auch in rein wässrigen Lösungen, wenn man das zugefügte

¹⁾ Ann. Pharm. 1862, 129.

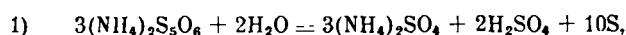
²⁾ Ann. Chim. Phys. 1889, 289.

³⁾ *Geitner*, a. a. O.

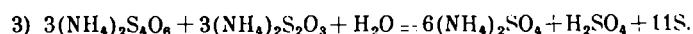
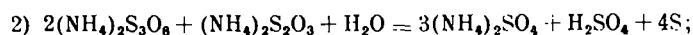
Ammoniak vermehrte, dem außer der durch seine basische Eigenschaft begründeten Wirkung noch eine spezifische Förderung der Reaktion zuzukommen scheint. Da nach Untersuchungen von *Klason* Polythionate das „Schwarzkochen“ katalytisch beschleunigen, wurden weiterhin dieselben, und zwar speziell Ammoniumpolythionate, in wässriger Lösung der Druckerhitzung unterworfen, um ihr Verhalten für sich festzustellen.

I. Die Druckverkochung der Ammoniumthionate.

Die Ammonopolythionate zersetzen sich beim Erhitzen unter Druck nach folgender Gleichgewichtsreaktion



die erst bei 180° vollständig war, und zwar ebenfalls in wenigen Minuten, trotz der bedeutenden Menge Schwefelsäure, die das Doppelte der bei der Druckerhitzung von Bisulfiten sich bildenden beträgt. In beliebigem Verhältnis zugegebenes Thiosulfat zersetzt sich ebenfalls, wovon folgende Gleichungen einige erläuternde Beispiele für die hierbei in Frage kommenden Mengenverhältnisse geben:

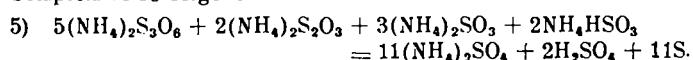


Zur quantitativen Umwandlung vertrug ein Mol Polythionate bis zu 2 Mol Thiosulfat nach der von *W. Feld* aufgefundenen Gleichung:

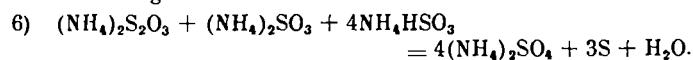


die von ihm für das Erhitzen im offenen Gefäß aufgestellt wurde. Die Nachprüfung ergab jedoch, daß im offenen Gefäß die Umsetzung keineswegs glatt verläuft; vielmehr blieb infolge Entweichens von SO_2 , H_2S (dessen Entwicklung schon von *Feld* beobachtet wurde), und sogar von NH_3 , bis zu 14% des angewandten Thiosulfats unverändert. Die Druckerhitzung lieferte hingegen in wenigen Minuten eine quantitative Ausbeute, wobei schon Temperaturen von unterhalb 140° genügten.

Mit demselben Erfolg können auch Ammonsulfite (neutrales und saures) zu den Polythionaten oder zu ihrem Gemisch mit Thiosulfat zugesetzt werden, während beim Erhitzen im offenen Gefäß nach den Untersuchungen von *Feld* in Thionatlösungen enthaltenes Ammonsulfat unverändert bleibt und sich zum Teil verflüchtigt (D. R. P. 271 105). Solche Gemische zersetzen sich beispielsweise folgendermaßen:



Auch mit Ammonthiosulfat allein geben die Ammonsulfite bei der Druckerhitzung eine vollständige Umsetzung, z. B. nach der Gleichung:



Bestimmte stöchiometrische Verhältnisse brauchen hier ebenso wenig eingehalten zu werden wie bei den vorgenannten Gemischen; Voraussetzung ist nur, daß genügend an Schwefel gebundener Sauerstoff vorhanden ist, also dem neutralen Sulfat entsprechend mindestens 1 Mol. O_2 auf ein NH_3 , andernfalls bildet sich Ammonsulfid bzw. -polysulfid nebenbei.

Die Druckerhitzung hat sich demnach als allgemein anwendbar erwiesen zur raschen und vollständigen technischen Umwandlung in Sulfat und Schwefel von Ammoniumpolythionaten allein oder in beliebiger Mischung mit Thiosulfat oder Sulfiten oder mit beiden oder auch von einem Gemisch von Thiosulfat und Sulfiten.

Solche Gemische der verschiedensten Zusammensetzung können beim Waschen von rohem Kohlendestillationsgas mit freies SO_2 enthaltenden Lösungen infolge des wechselnden Gehaltes des Gases an H_2S und NH_3 und aus anderen, weiter unten (unter 2) erläuterten Gründen entstehen.

Ihr Entstehen war gerade die Ursache der Scheiterung des Polythionateverfahrens von *W. Feld*, welches das Verhältnis $2\text{NH}_3 : 1\text{H}_2\text{S}$ erfordert und, selbst wenn dies zutrifft, was selten der Fall ist, einen konstanten Gasstrom voraussetzt¹⁾.

¹⁾ *Raschig*, Ztschr. angew. Chem. 33, 260 [1920].

Diese Übelstände werden auch in einem der neueren Polythionate-Gasreinigungsverfahren nicht behoben²⁾, da dort eine Thionatlösung von bestimmter Zusammensetzung (ein Polythionate auf zwei Thiosulfat) hergestellt werden muß, die natürlicherweise auch eine bestimmte Gaszusammensetzung erfordert.

Durch die Druckzersetzung von Thionatlösungen, gegebenenfalls im Gemisch mit Sulfiten, ohne Rücksichtnahme auf den Gehalt an den einzelnen Salzen, ist man hingegen von der Zusammensetzung des Gases unabhängig und nicht auf das praktisch schon an sich schwierige, dort vollends technisch ebensowenig wie das Verfahren von *Feld* ohne Zukauf von NH_3 oder Schwefel³⁾ zu verwirklichende Einstellen der Lösung auf einen bestimmten Gehalt angewiesen.

Da man nach obigen Gleichungen freie Schwefelsäure bei der Druckerhitzung herstellen kann und hierdurch eine bisulfathaltige Lösung erhält, wie sie ähnlich im Sättiger der bestehenden direkten und halbdirekten Sulfatgewinnungsverfahren zur Gaswäsche unter gleichzeitigem Eindampfen der Sättigerflüssigkeit durch das vorerhitzte Gas gebraucht wird, so läßt man die Entfernung des Restammoniaks im Gas anstatt mit einer Thionatlösung, wie in dem genannten neuen Verfahren, die ebenfalls (auf Tensionslosigkeit für NH_3 sowie SO_2) eingestellt werden müßte, mit Hilfe dieser hergestellten Bisulfatlösung im bestehenden Sättiger erfolgen, zu der zwecks größeren Spielraumes die Abfallsäure von der Benzolreinigung gegeben werden kann. Auf diese Weise gewinnt man auch die Unabhängigkeit von einem nicht konstanten Gasstrom, wenigstens für die vollständige Ammoniakgewinnung, die hierdurch auch für den Fall eines Stillstandes der Thionatwäsche des Gases gesichert ist, indem die Möglichkeit der zeitweisen Rückkehr zum alten Verfahren (Zufügen von Schwefelsäure zum Sättiger) offen gelassen wird. Durch das Beibehalten des Eindampfens der Sättigerflüssigkeit vermeidet man überdies eine Verdampfungsanlage.

Die Druckerhitzung wurde zum ersten Male vom Verfasser auf die Thionate angewandt und in technischen, von vier Kokereidirektoren des Saargebiets kontrollierten und beglaubigten Versuchen 1924 auf der Burbacher Hütte in kontinuierlichem Gange vorgeführt. Sie ist dann die Grundlage aller neueren Polythionateverfahren geworden, und zwar im Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G.⁴⁾, ebenfalls in rationnellem kontinuierlichen Betriebe, während im sog. C. A. S.-Verfahren der Firma H. Koppers⁵⁾ diskontinuierlich gearbeitet wird. Im Gegensatz zu den dortigen Angaben, daß die Druckverkochung der Thionate keine Gefahren biete, verläuft sie, wie in der britischen Patentschrift Nr. 250 990 ausdrücklich hervorgehoben wird, „in manchen Fällen“ mit explosionsartiger Hefligkeit wie mit Bisulfit. Solche Fälle können beim Verarbeiten von größeren Mengen auf einmal (im diskontinuierlichen Gange) z. B. auftreten:

1. Wenn man Polythionate allein erhitzt, da sie zu ihrer vollständigen Umwandlung wie die Bisulfite höher erhitzt werden müssen als Gemische mit Thiosulfat oder neutralem Sulfit, die nur wenig freie Schwefelsäure ergeben dürfen, und da die Bildungswärme des größeren von den Polythionaten als von den Bisulfiten gelieferten Quantum an Schwefelsäure (s. oben) die Wärmemenge, welche die Bisulfite bei ihrer Überführung in Polythionate verlieren würden, weit aufwiegelt, so daß die Zersetzungswärme der Polythionate größer ist als die der Bisulfite.

2. Wenn infolge von starker Zersetzung der Polythionate-Lösung beim Waschen von heißem Gas (im Falle der heißen Gasentleerung) oder beim Waschen von kaltem, aber wenig Schwefelwasserstoff enthaltendem Gas mit der schwefeligen Säure-Lösung oder beim Behandeln von konzentriertem Ammoniakwasser mit Schwefelkohlenstoff die gewonnene Lösung hauptsächlich Ammoniumbisulfat enthält.

3. Wenn selbst beim Erhitzen von nur wenig freier Schwefelsäure ergebenden Thionatgemischen zwecks Hydrolyse des Rhodanammoniums eine Temperatur von 160—180°⁶⁾ angewandt

²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 1048 ff. [1930].

³⁾ *Raschig*, a. a. O.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 1048 ff. [1930].

⁵⁾ Vgl. Angew. Chem. 45, 648, Z. 32 ff., rechts [1932].

⁶⁾ Vgl. ebenda 45, 583, Z. 1 [1932].

wird, da alsdann die fühlbare Wärme, wie bei den Bisulfiten, sich zur Reaktionswärme addiert. In diesem Falle wird der Druck im Autoklav noch durch die entstehende Kohlensäure vergrößert.

Es gelang jedoch, für alle Fälle durch geeignete Vorrichtungen und Maßnahmen, über die später berichtet werden wird, jegliche Gefahr zu beseitigen und auch, wenigstens für den kontinuierlichen Betrieb, die Materialfrage zu lösen.

II. Die Gewinnung und Hydrolyse von Rhodanammonium.

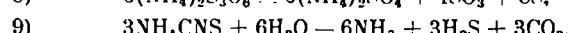
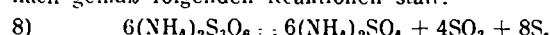
Da auch die auf die schwefligräue Wäsche des Gases folgende Wäsche mit ammoniakalisch gehaltener Thionatlösung zuerst vom Verfasser in der Mehrstufenwäsche¹⁰⁾ (über die Endwäsche mit durch Druckerhitzung gewonnener bisulfathaltiger Lösung siehe auch oben) angewandt wurde, so fand auch die Bildung von Rhodanammonium dort nach bekannten Verfahren statt. Seine Menge ist jedoch bei dem cyanarmen Kokereigas gering, so daß sie hier zu den Verunreinigungen zu rechnen ist.

Bei der Herstellung der genannten bisulfathaltigen Lösung im Druckgefäß wurde dann naturgemäß auch die Hydrolyse des Rhodanammoniums beobachtet. Sie wird jedoch, ebenso wie die Zersetzung des hierbei gebildeten Schwefelwasserstoffs sowie die Überführung des ebenfalls entstandenen Ammoniaks in Ammonsulfat durch die freie Schwefelsäure, diesseits der Wirkung letzterer nach bekannten Reaktionen zugeschrieben, da ja die Hydrolyse mit der optimalen Bildungstemperatur der unvergleichlich stärker hydrolysierenden Schwefelsäure zusammenfällt. Die leichte Zersetzung des Schwefelwasserstoffs oder Schwefelammons durch Schwefelsäure zu Schwefel und Wasser verläuft bekanntlich nach der Gleichung:

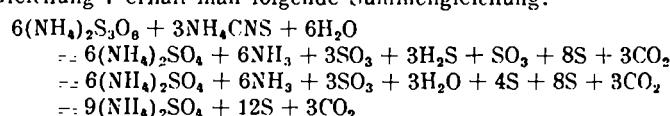


Wenn jedoch der durch die Hydrolyse entstandene Schwefelwasserstoff oder das Schwefelammon mit SO_2 reagieren sollte, so würde dies auch nach den bekannten, bei der Thionatlösche und Druckverkochung der Thionatlösungen sich abspielenden Reaktionen erfolgen.

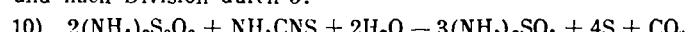
Die Hydrolyse des Rhodanammoniums und seine Überführung in Ammonsulfat, Schwefel und Kohlensäure findet demnach gemäß folgenden Reaktionen statt:



Durch Addition von Gleichung 8 und 9 und Einsetzen von Gleichung 7 erhält man folgende Summengleichung:



und nach Division durch 3:



Auf dieselbe Weise findet man die Zersetzungsgleichungen des Rhodanammoniums in Gegenwart von Bisulfit oder von freier Schwefelsäure ergebenden Gemischen, von denen Beispiele in obigen Gleichungen 2, 3 und 5 gegeben sind.

In der Praxis arbeitet man am sichersten mit einem Überschuß an Schwefelsäure. Das Einstellen der Lösungen auf einen bestimmten Gehalt ist dann niemals nötig, und die Beaufsichtigung ist weiterhin durch den kontinuierlichen Gang der Druckerhitzung und die beschriebene Restentfernung des Ammoniaks im Sättiger unter Vermeidung eines Verdampfers auf ein Minimum beschränkt, da man, wie Raschig¹¹⁾ bemerkt, Kokereien und Gasanstalten nicht in chemische Fabriken umwandeln kann.

III. Technische Ausführung.

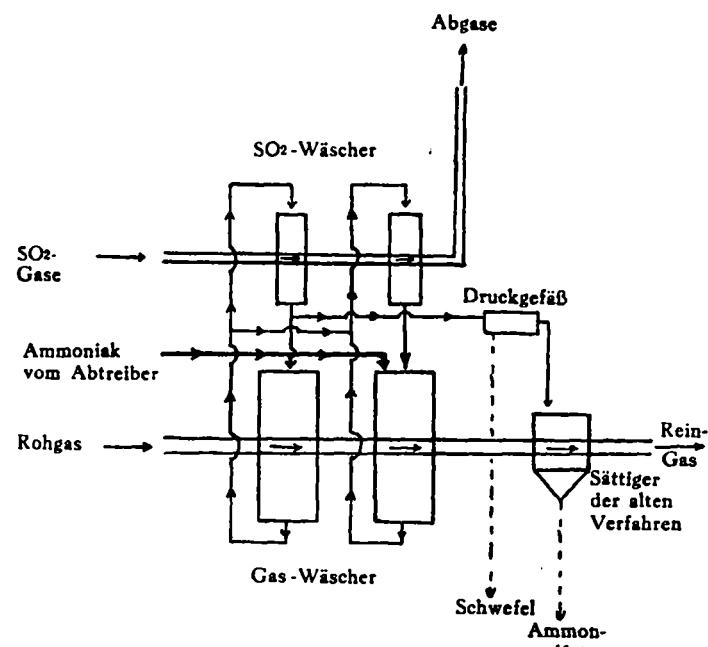
Von diesen Gesichtspunkten und fernerhin von dem Bestreben geleitet, das Verfahren den bestehenden Anlagen unter Vermeidung großer Baukosten anzupassen, gestaltet sich die Einrichtung sehr einfach:

Für das halbdirekte und direkte Sulfatgewinnungsverfahren genügt es, den Gasstrom vor seinem Eintritt in den bestehenden

¹⁰⁾ Brit. Pat. Nr. 250 990, III, 1926.

¹¹⁾ Raschig, a. a. O.

Sättiger durch einen oder zwei eingeschaltete Waschtürme zu leiten (s. Abb.). Ihre Waschflüssigkeit wird zu neuem Gebrauch immer wieder in zwei oder drei kleinen Wäschern mit schwefeldioxydhalogenen Gasen angesäuert und nach genügendem Anreichern an Ammonsalzen kontinuierlich zum Auto-



klaven und von dort als Sulfatlösung in den Sättiger geleitet, aus dem das feste Sulfat wie gewöhnlich gewonnen wird. Die den Wäschern entzogene Lösung wird durch konzentriertes Ammoniakwasser ersetzt.

Zur vollständigen Entfernung des Schwefelwasserstoffs wurde schon bei den ersten Versuchen (Burbacher Hütte 1924) die Wäsche in zwei Stufen für zweckmäßig erachtet, nämlich mit einer schwefligräuen und hierauf mit einer ammoniakalischen Lauge, was in späteren Versuchen sich bewährte und auch im Verfahren der I. G. Farbenindustrie (a. a. O.) als der richtige Weg erkannt wurde. In der ersten Stufe (im ersten Waschturm) wird das Gas mit einem Überschuß an SO_2 , das an Sulfit oder Thiosulfat gebunden sein oder aus Polythionaten frei werden kann, in Berührung gebracht. Zu dieser Behandlung wird die klassische Methode des Gegenstroms für zweckmäßig gehalten, wobei das Gas zunächst (z. B. im unteren Teil eines Waschturms) durch die entgegenströmende, noch saure Waschlösung, unter teilweiser Neutralisierung derselben, vom Ammoniak, jedoch noch nicht hinreichend vom Schwefelwasserstoff befreit wird, was nun weiterhin (z. B. im oberen Teil desselben Waschturms) erfolgt, indem es mit der immer stärker sauren Lösung zusammentrifft. Dies wird hier in einem einzigen Waschturm vollführt, der den Zweck von zwei oder mehreren Wäschern erfüllt, in denen das Gas im Gegenstrom zuerst mit einer schwach sauren und in den folgenden Waschtürmen mit einer immer stärker sauren Lösung gewaschen würde.

Für den zweiten Waschturm wird schon etwas neutralisierte Lösung vom ersten genommen, und Ammoniak (als konzentriertes Ammoniakwasser) vor oder während des Waschens zugeführt. Die Wäsche erfolgt im Gegenstrom oder auch im Gleichstrom, namentlich wenn das Ammoniak zum Warmhalten des nicht tief gekühlten Gases (wie im direkten Sulfatverfahren) in Form von Dämpfen des „Abtreibers“ dem Waschturm von oben zugeführt werden soll.

Zwischen dem ersten und zweiten Waschturm kann, zwecks Ersparnis an dem zur Vervollständigung der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 nötigen Raum, das Gas durch ein elektrisches Feld von hoher Spannung (wie bei der elektrischen Entstaubung) geleitet werden, wodurch die Reaktion beschleunigt wird infolge des gewaltsamen Näherbringens der gleichartig geladenen und daher sich abstoßenden Ionen HS und HSO_3^- . Hierbei wirken die durch die Abkühlung des Gases kondensierten Wassertröpfchen fördernd, indem sie die beiden Gase H_2S und SO_2 aufnehmen, das störende CO_2 , hingegen durch seine schwere Löslichkeit ausschalten.

Wird auf die vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffes kein Wert gelegt, so genügt auch ein einziger Wascher mit mäßig saurer Lösung, wobei man durch entsprechende Regelung des Zuflusses der Waschlösung Ammoniak im Gas beläßt, um den Übertritt von SO_2 in letzteres mit Sicherheit zu vermeiden.

Bei Anlagen mit indirekter Sulfatgewinnung (Gasanstalten) tritt die Thionatwäsche an die Stelle der Wasserwäsche und erspart die Verarbeitung des bei letzterer sich ergebenden Ammoniakwassers (ungefähr der gleichen Menge wie das durch Kühlung anfallende Gaswasser). Da das Gas hier nicht den zur Überwindung der Sättigerflüssigkeit nötigen Druck besitzt, kann die Nachwäsche selbstverständlich ebenfalls in einem Waschturm mit Thionat- oder Bisulfatkösung erfolgen, gegebenenfalls im oberen oder unteren Teil des zweiten Waschturms.

Bei Benutzung der Anlagen mit direkter Sulfatgewinnung tritt infolge der hohen Gastemperatur starke Zersetzung der Polythionate ein, wie schon in der Sterkrader Anlage des Verfahrens von W. Feld festgestellt wurde. Durch die Druckverkochung werden die infolgedessen sich bildenden, viel Sulfite und Sulfat enthaltenden Lösungen ebenso glatt zersetzt wie reine Thionatlaugen. Die vorzeitige, mit entsprechender Abscheidung unreinen Schwefels verbundene Zersetzung der Waschlösungen lässt sich jedoch durch geeignete Maßnahmen vermeiden.

Da der Bisulfatgehalt der Lösung im beibehaltenen Sättiger von der direkten oder halbdirekten Sulfatgewinnung, entsprechend dem Ammoniakgehalt des Gases (der hier, bei der Restabsorption des Ammoniaks im Gas, relativ noch größeren Schwankungen als bei den alten Verfahren unterliegt), in weiten Grenzen sich bewegen kann, braucht die den Wäschern zur Druckverkochung entzogene Lösung nicht auf einen bestimmten Gehalt an freiem oder in Polythionaten latent gebundenem SO_2 eingestellt zu werden. Wenn die dem ersten SO_2 -Wässcher entnommene Flüssigkeit zuviel Bisulfat im Autoklav ergeben würde, so wird sie mit einer ungefähr bemessenen Menge Lauge von den Waschtürmen versetzt. Die Betriebskontrolle wird wie im alter Verfahren durch zeitweises Titrieren der freien Schwefelsäure im Sättiger ausgeübt, und bei raschem Bedarf an solcher wird Abfallschwefelsäure von der Benzolfabrik zugesetzt.

Die bei den schon veröffentlichten Thionatverfahren angegebene Wirtschaftlichkeit wird hier durch die geringeren Kosten der Einrichtung in die bestehenden Anlagen, durch die einfachere Bedienung und durch die Verwendung der Abfallschwefelsäure erhöht.

Für Kokereien, die sich an Hochöfen angliedern, ergibt sich außerdem ein bedeutender Mehrgewinn durch den Verkauf des bei der Druckerhitzung gewonnenen reinen Schwefels und seinen Ersatz für die Schwefeldioxydherstellung durch Pyrite, deren Abbrände bei ihren relativ geringen Mengen ohne Bedenken in den Hochöfen verwendet werden können. Über ein hierbei sich mit besonders großem wirtschaftlichen Erfolg einreichendes Verfahren wird später berichtet werden.

Berichtigung.

Bericht Hauptversammlung Würzburg.

Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie, Seite 430.

Das folgende Referat ist versehentlich weggefallen. Die auf Seite 430, rechte Spalte unten, an den Vortrag Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Lockemann: „Über die Bestimmung kleiner Mengen Jod und Brom neben Chlor, besonders in Mineralwässern“ anschließende abgedruckte Aussprache gehört nicht zu diesem Vortrag, sondern zu dem nachfolgenden Referat.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Lockemann, Berlin: „Nachweis und Bestimmung kleiner Arsenmengen nach dem Gutzeit-schen Verfahren.“ (Nach Versuchen gemeinsam mit B. Fr. v. Bülow.)

Das Gutzeit-sche Verfahren zum Nachweis kleinsten Arsenmengen wurde in seiner ursprünglichen Form, d. h. unter Verwendung von Silbernitratlösung, auf seine Leistungsfähigkeit bezüglich der Nachweigrenze und der quantitativen Arsen-

bestimmung geprüft. Die Verwendung von Silbernitrat, und zwar in stärkerer Lösung als bisher, hat gegenüber der von Quecksilbersalzen verschiedene Vorteile, besonders auch den der größeren Empfindlichkeit, die bis zu Bruchteilen von 1 mg Arsen geht. Etwaige Fehlerquellen, besonders eine Verwechslung von Arsen mit Schwefel, wurden vermieden ohne Verwendung vorgeschalteter Bleisalzfilter. Nachweis und Bestimmung von Arsen geschehen durch Feststellung der Gelbfärbung eines mit starker Silbernitratlösung getränkten Stückchens Fließpapier bestimmter Größe und durch Vergleich des Farbtönes mit frisch hergestellten Normalflecken. Die Versuchsanordnung ist außerordentlich einfach, sie erfordert eine Versuchszeit von etwa 45 min und gestattet im Notfall die Ausführung der Prüfung auch im Freien an Ort und Stelle. Das Verfahren eignet sich besonders für größere Reihenversuche, bei denen eine längere Aufbewahrung der Versuchsergebnisse im unveränderten Zustand (Arsenspiegel) nicht erforderlich ist. —

RUNDSCHEU

Stockholm. Die Akademie der Wissenschaften in Stockholm hat beschlossen, ein Nobel-Institut für Physik aus Mitteln der Nobelpflicht zu errichten. Zum Vorsteher wurde Prof. C. W. Oseen in Upsala ernannt. Die Errichtung eines Instituts für Chemie wurde vorläufig aufgeschoben. Das neue Institut soll in den Gebäuden des Nobel-Instituts für physikalische Chemie eingerichtet werden, dem seinerzeit Prof. Svante Arrhenius vorstand. (15)

Ausschuß gegen Irreführung in Volkernährung und Volksgesundheit. In den letzten Jahren hat sich eine Bewegung bemerkbar gemacht, die gegen die jetzige Art der Gewinnung von Lebensmitteln auftritt. Die Vertreter dieser Bewegung bezeichnen z. B. Feldfrüchte, die auf mit Kunstdünger (Kali, Kalk, Phosphorsäure, Stickstoff) gedüngten Böden gewachsen sind, als schädlich. Sie behaupten, daß die Verwendung von Farbstoffen und Konservierungsmitteln im Lebensmittelgewerbe überhandgenommen habe und die Zunahme von gewissen Krankheiten, z. B. des Krebses, mitverursache. Überhaupt habe die in den letzten Jahrzehnten aufgetretene Industrialisierung des Lebensmittelgewerbes zu einer vollständig falschen Ernährungsweise geführt. Von verschiedenen Seiten ist nun neuerdings eine Abwehr der Verunglimpfung des Lebensmittelgewerbes in die Wege geleitet worden. Um Zersplitterung der Kräfte zu vermeiden, haben sich soeben maßgebende Vertretungen der Landwirtschaft, des Lebensmittelgewerbes und der Fachwissenschaft zu eingangs genanntem Ausschuß zusammengeschlossen. Seine Hauptaufgabe betrachtet er darin, in regelmäßigen Gedanken- und Nachrichtenaustausch alles Material der Verunglimpfung ständig zu sammeln, damit Schlag auf Schlag gegen diese vorgegangen werden kann. Nach Möglichkeit ist sofort Abwehr und Richtigstellung vorzunehmen. Es sollen die Behörden informiert und zur Stellungnahme veranlaßt sowie eine umfassende Aufklärung der Bevölkerung in Wort und Schrift eingeleitet werden. Die Geschäftsführung hat das Vorstandsmitglied des Bundes Deutscher Nahrungsmittel-fabrikanten und -händler, Dr. Hugo Böttger, Berlin W 9, Köthener Str. 38, übernommen. Merres. (13)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Prof. Woltersdorff, Leiter der Zentralstelle des ober-schlesischen Grubenrettungswesens in Beuthen, beginn gleichzeitig mit der Feier des 25jährigen Bestehens des Institutes sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Ernannt: Dr. Dr.-Ing. e. h. O. von Miller, Gründer und früherer Leiter des Deutschen Museums in München, von dem Niederländischen Königlichen Institut der Ingenieure zum Ehrenmitglied.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck wurde vom Senat der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften zum Präsidenten der Gesellschaft wiedergewählt.