

Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiet der anorganisch-chemischen Industrie<sup>1)</sup>.

## Die Industrie der Erdalkalien und Alkaliverbindungen.

Von Patentanwalt Dipl.-Ing., Dr. phil., Dr. techn. JOSEF REITSTÖTTER, Berlin-Steglitz<sup>2)</sup>. (Eingeg. 5. Mai 1934.)

Die Bedeutung der Industrien der Erdalkalien und Alkalien geht weit über die reine chemische Industrie hinaus, ja, es kommt diesen Industriezweigen zum Teil die Bedeutung von Schlüsselindustrien zu. Dem entsprechend ist auch die Anzahl der erteilten Patente auf diesem Gebiete eine außerordentlich große. Es wurden daher allgemein nur die rein chemischen Zwecken dienenden Verfahren genannt.

## Calciumoxyd und Calciumhydroxyd.

Mancherlei Vorschläge sind gemacht worden zum Brennen von Kalk: *Dwight & Lloyd Metallurgical Comp.* (1) stäuben die Erdalkalicarbonate auf durchlässige Träger, durch die von unten Heizgase hindurchgetrieben werden, oder aber (2) sie vermischen mit geringen Mengen fester Brennstoffe, breiten in dünner Schicht aus und lassen heiße Brenngase einwirken. In ähnlicher Weise (3) setzt *W. L. Larson* geringe Mengen Kohlen als Katalysator beim Glühen von Calciumcarbonat (Temperatur kleiner als 1550°) zu. Ebenso arbeitet die *I. G.* (4) im Drehofen bei Anwesenheit von 2—10% Kohle in Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen von 700 bis 1000°. *I. C. I.* erhitzen Calciumsulfat mit reduzierender Flamme auf etwa 1200°, wobei schweflige Säure entweicht (5). *Brewer & Co.* (6) leiten Erdalkaliverbindungen durch einen nach unten verjüngten, mit schwefelhaltigen Brennstoffen geheizten Schacht; vorgeschaltetes Erdalkalioxyd bzw. Hydroxyd nimmt die Verbrennungsprodukte des Brennstoffes auf. Calciumcarbonat enthaltende, grob zerkleinerte Erze erhitzt *M. Chalagnier* (7) auf 1100°, bei welcher Temperatur das gebildete Calciumoxyd noch nicht mit den andern Bestandteilen der Erze reagiert. Überhitzten Dampf unter Druck lassen *Dittlinger-Grow & Co.* (8) auf Calciumcarbonat unter nachfolgender Einwirkung erhitzter Luft und *A. W. Tyler* (9) auf fein verteilten Rohgips in kontinuierlicher Arbeitsweise einwirken.

Zur Erzielung gleichmäßig zusammengesetzten Calciumhydroxyds mischt *W. E. Carson* (10) feingepulvertes Calciumoxyd rasch mit Wasser, wobei die Temperatur nicht über 100—115° steigen soll. Sehr voluminöse Produkte werden nach einer Vorschrift der *Blue Diamond Co.* (11) erhalten durch Ablöschen mittels siedenden Wassers. Zur Erhöhung der Plastizität löscht die *Dittlinger Crow Process Co.* (12) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, Essigsäure, Calciumchlorat, Kaliumchlorid oder Natriumchlorid (13) ab. Klares

Kalkwasser wird dadurch erhalten, daß Kalkmilch durch Zentripetalfilter hindurchgeführt wird (14).

## Calciumcarbonat.

Calciumcarbonat wird aus Chlorid nach *L. Perin* (15) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gewonnen. *P. Baud* (16) leitet in 25%ige Chloridlösungen Kohlendioxyd und Ammoniak bei 60° ein. *Ivanapah Lime and Chemical Co.* (17) benutzt als Ausgangsmaterial Kalkmilch, in die Kohlendioxyd eingeleitet wird. Ähnlich verfährt *T. Shiraishi* (18), der nach den Angaben der Patentschrift kolloides Calciumcarbonat herstellt (Temperatur nicht über 15°). Vor dem Eindampfen der erhaltenen kolloiden Lösung wird Schutzkolloid zugesetzt (19). Bei der Kaustifizierung von Soda mit calciniertem Dolomit nach *R. Moritz* (20) wird die erhaltene, Calcium und Magnesium enthaltende Lauge auf Calciumcarbonat aufgearbeitet durch Einleiten von Kohlensäure, so daß Calciumcarbonat ausfällt und Magnesiumbicarbonat in Lösung bleibt. Zu besonders reinen Produkten aus unreinen Ausgangsmaterialien gelangt man nach *R. Daloz* (21) über Calciumsaccharat, das mit Kohlendioxyd zersetzt wird (22).

## Calciumsulfat.

Zur Erzielung eines wasserfreien, amorphen, feinverteilten Gipses behandeln *Peter Spence & Sons, Ltd.* (23) das Rohprodukt bei erhöhter Temperatur mit konzentrierter, gegebenenfalls mit rauchender Schwefelsäure. Rein weißes, wasserfreies Calciumsulfat wird nach *Swann Research, Inc.* (24) erhalten durch Erhitzen trockener Gemische von hydratisiertem Calciumsulfat mit 1—5% Monocalciumphosphat. *Rumford Chem. Works* versetzen (25) das bei der Herstellung von Phosphorsäure anfallende Calciumsulfat mit Schwefelsäure im Überschuß, erhitzen, neutralisieren mit Calciumhydroxyd und calcinieren. Zu einem körnigen, leicht filtrierbaren Produkt gelangt die *I. G.* (26) durch Umsetzung von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen mit Calciumverbindungen bei Anwesenheit von Metaphosphorsäure. Zum Halbhydrat, ausgehend von Dihydrat, gelangen *F. Krauß* u. *G. Jörns* (27) durch kurze Erhitzung über den Umwandlungspunkt, zur Aufhebung der Verzögerungserscheinungen, und weiteres Entwässern bei der Temperatur des Umwandlungspunktes. Gemische von Calciumsulfat mit Calciumcarbonat erhält *O. Gerlach* (28) durch Einwirkung von Schwefelsäure passender Stärke auf Calciumoxyd oder Calciumcarbonat oder auf deren Gemische. Zur Entfernung des Calciumsulfates aus Kieserit wird dieser durch Zusatz von Kaliumchlorid oder -sulfat in Syngenit übergeführt (29).

## Calciumchlorid.

Pulveriges Salz aus dem Rohsalz erhält *Dow Chem. Co.* (30) durch Trocknung des bewegten Gutes in einem Strom heißer Gase. Bringt man, nach einem Vorschlage der *I. G.* (31), das Salz in feinverteiltem Zustand mit auf 160—180° erwärmter Luft in Berührung, so fällt lagerbeständiges Salz an. Die Konzentrierung von Lösungen bis zur Verfestigung nimmt die *Solvay Process Co.* (32)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 46, 596 [1933].

<sup>2)</sup> Dieser Fortschrittsbericht ist von meinem früheren Mitarbeiter Dr. Heinz Siebeneicher begonnen und weitgehend fertiggestellt worden, durch die Übernahme anderer Arbeiten wurde er an der Fertigstellung verhindert; es sei ihm an dieser Stelle für seine in jeder Hinsicht wertvolle Arbeit und Mitarbeit herzlichst gedankt. — Leider hatten dagegen die auch jetzt wieder angestellten Umfragen in den beteiligten Industriekreisen praktisch keine Ergebnisse gezeitigt, so daß ich mich bei meinen Ausführungen fast ausschließlich nur auf druckschriftliche Vorveröffentlichungen stützen konnte; gedankt sei der *I. G. Farben* und den *Cons. Alkaliwerken*, Westeregeln.

unter Druck vor und kühlt das Produkt dann unter Einwirkung von Luft. Für die Herstellung von 1, 2, 4 oder 6 Mol Kristallwasser enthaltendem Calciumchlorid stellt die *Dow Chem. Co.* (33) konzentrierte, Kristallwasser enthaltende Lösungen unter Druck her und vermindert die Temperatur und den Druck der Lösung bis zum Ausscheiden des festen Salzes. Rohes Calciumchlorid wird gereinigt durch Trocknung bei 450° unter Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure (34).

Die Trennung von Calcium und Magnesium haben zum Gegenstand ein Verfahren der *Dolomite Inc.* (35), die die calcinierten Ausgangsprodukte mit 10%iger Ammonchloridlösung behandelt und dann das gebildete Calciumchlorid abtrennt, und ein Verfahren der *Dow Chem. Co.* (36), die das Magnesium als Tachydrit auskristallisiert.

Zur Verringerung der Hygroskopizität von Calciumchlorid wird mit Walrat oder Anitol zusammen geschmolzen (37), oder das gekörnte Produkt erhält einen Überzug von Paraffin, Wachs oder dergleichen (38).

In der Medizin zu verwendende, Jod und Calcium enthaltende Verbindungen bilden sich nach *W. L. Chandler* (39) beim Zufließen gesättigter Calciumhydroxydlösung zu sublimiertem Jod (40).

### Calciumfluorid.

Zur Reinigung rohen Flußspates wird mit reduzierenden Stoffen, wie Holzkohle, bei Luftabschluß geglüht; die reduzierten Metallsalze werden in Mineralsäure gelöst und die gebildeten Salze ausgewaschen; die überschüssige Kohle wird verbrannt (41). Zur Entfernung der Kieselsäure aus Flußspat erhitzen *Comp. de Prod. Chimiques et Electrometallurgiques Alais Froges et Camargue* (42) unter Druck mit Ätzkalilösung. Eine Aufbereitung von Flußspat mittels Flotation unter Zusätzen von Öl- und Kresylsäure schlägt die *Aluminium, Ltd.*, (43) vor.

### Verschiedene Calciumsalze.

Zur Herstellung von Calciumarsenit und -arsenat, die in der Schädlingsbekämpfung verwendet werden, wurden mancherlei Vorschläge gemacht: *Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc* (44) leitet zur Herstellung des Arsenits trockenen Dampf über Gemische aus Calciumoxyd und Arsenitrioxyd. Ein Präparat aus Calciumarsenit und Calciumhydroxyd stellen *J. F. Blyth* und *C. Ellis* (45) her durch Einwirkung von gebranntem Kalk auf fein verteiltes Arsenitrioxyd unter Anwesenheit von geringen Mengen Wasser, so daß die Reaktion gerade stattfinden kann.

*W. C. Piver* vermennt zur Herstellung des Arsenates teilweise hydratisiertes Calciumoxyd mit Orthoarsensäurelösungen (46), wobei nach einer weiteren Ausbildung Calciumoxyd immer im Überschuß vorhanden sein soll (47). Derselbe Forscher vereinigt Calciumhydroxyd und Arsenitrioxyd in Calciumnitrat als Oxydationsmittel enthaltenden Lösungen (48). Dieselbe Reaktion zwischen Calciumhydroxyd und Arsenitrioxyd benutzen *Graselli Chem. Co.* (49) unter Einwirkung von Luft als Oxydationsmittel und *Brown Co.* (50), die bei Anwesenheit von Alkali und einer Bleichflüssigkeit arbeiten.

Calciumborat erhält *H. Blumenberg jr.* (51) aus boraxhaltigen Mineralien durch Auslaugung mit Wasser und Fällung mit Calciumchlorid oder Calciumnitrat. Zu Erdalkali thiocyanaten gelangt *Koppers Co.* (51 a) ausgehend von Gaswaschwässern, die Natriumthiocyanat, Natriumthiosulfat, Natriumcarbonat und Natriumferrocyanid enthalten, durch Erhitzen mit Calciumchlorid. Bei der Druckerhitzung von gelöschtem dolomitischem Kalk

nach *West Virginia Pulp and Paper Co.* (52) mit Schwefel in Suspension erhält man Calciumpentasulfid. *Westinghouse Lamp Co.* fällt (53) kristallisiertes Calciumwolframat aus alkalischen Lösungen von Alkaliwolframat nach der Neutralisation mit Salzsäure durch Zusatz eines löslichen Calciumsalzes. Calciummolybdat wird gebildet, ausgehend von schwefelfreiem Molybdänglanz, durch Erhitzung mit Calciumoxyd auf etwa 750° (54) oder durch Erhitzen mit Oxyd oder oxydliefernden Verbindungen auf mittlere bis starke Rotglut (55) oder in Lösungen von Erdalkalihydroxyden beim Kochpunkt (56).

Die Vereinigung von Calciumoxyd mit konzentrierten Lösungen kieselaurer Stoffe liefert zur Herstellung von Kattleimen geeignete Calciumsilicate (57). Wird erhitzter Ton mit Salzsäure behandelt, dann das Produkt in Wasser gelöst, so kann das entstandene Aluminiumoxyd vorteilhaft zu Calciumaluminiumsilicat umgesetzt werden. Ähnliche Produkte erhält derselbe Forscher aus 2 Mol Calcium und 1 Mol Silicium in Gegenwart von Feuchtigkeit, gegebenenfalls unter Anwesenheit geringer Mengen Ton (58). *Rhenania* erhitzt Calciumsulfat und Schiefer-ton in Gegenwart von Dampf unter oxydierenden Bedingungen bei etwa 1100° (59); es bilden sich Mono- und Dicalciumsilicat.

Metallisches Calcium entsteht bei der Schmelzflußelektrolyse von Calciumsalzen unter Verwendung von Anoden aus Legierungen des Calciums mit Schwermetallen, vorzugsweise Blei (60). Zur Reinigung metallischen Calciums benutzt die *British Thomson-Houston Co., Ltd.*, (61) mit dem Calcium nicht reagierende geschmolzene Salze, in deren Schmelze die Verunreinigungen zu Boden sinken.

### Literatur zu Calciumverbindungen.

(1) Brit. Pat. 275 463 u. Amer. Pat. 1 688 422; vgl. dazu auch die allgemeine Literatur, u. a. *H. T. Briscoe* u. *F. C. Mathers*, Plastizität gelöschter Kalke, *Ind. Engin. Chem.* **19**, 88 [1927]. *A. Grounds*, Die Herstellung von Kalk für die chemische Industrie, *Ind. Chemist chem. Manufacturer* **3**, 349 [1927]. *Manger*, Der Caustizierprozeß und die Filtration des Caustizierkalkes, *Chem.-Ztg.* **55**, 361 [1931]. *J. Kirchner*, Der Kalkofenbetrieb in der Ammoniaksofabrikation, ebenda **50**, 957 [1926]. — (2) Amer. Pat. 1 684 958. — (3) Franz. Pat. 661 404; vgl. auch Amer. Pat. 1 729 428. — (4) Brit. Pat. 357 795 u. Franz. Pat. 702 398. — (5) Brit. Pat. 328 128. — (6) Amer. Pat. 1 709 226. — (7) Franz. Pat. 667 732. — (8) Amer. Pat. 1 710 967. — (9) Amer. Pat. 1 798 857. — (10) Amer. Pat. 1 613 341. — (11) Amer. Pat. 1 720 026. — (12) Amer. Pat. 1 640 602. — (13) Vgl. auch Amer. Pat. 1 664 598. — (14) *G. Schlick*, D. R. P. 500 292. Von Patentschriften allgemeinen Inhalts seien beispielsweise noch u. a. erwähnt: Brit. Pat. 257 793, 314 561, Franz. Pat. 671 598 u. Austral. Pat. 14 409/29. — (15) Franz. Pat. 694 507. — (16) Franz. Pat. 673 321. — (17) Amer. Pat. 1 641 563. — (18) Amer. Pat. 1 654 099. — (19) Vgl. dazu *J. Reitstötter*, Herstellung kolloider Lösungen, *Dresden* 1926, S. 25. — (20) Franz. Pat. 681 130; vgl. auch Franz. Pat. 591 864. — (21) Franz. Pat. 641 013. — (22) Vgl. auch *J. Hume* u. *B. Topley*, Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Calciumcarbonat-hexahydrats, *Journ. physical Chem.* **31**, 246 [1927]. — (23) Brit. Pat. 319 228, Franz. Pat. 676 640, Brit. Pat. 355 694. — (24) Amer. Pat. 1 783 417. — (25) Amer. Pat. 1 756 637. — (26) Brit. Pat. 301 210. — (27) D. R. P. 528 864. — (28) Amer. Pat. 1 634 459. — (29) *Kali-Werke Aschersleben* u. *A. Witte*, D. R. P. 493 932. An wissenschaftlicher Literatur vgl. *Anonym*, Trocknen von Gips, *Ind. Chemist chem. Manufacturer* **2**, 343 [1926]. *D. Baralew*, Über das Gleichgewicht zwischen den Hydraten des Calciumsulfats, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **163**, 137 [1927]. *D. Baralew*, Über die Entwässerung des Gipses, ebenda **156**, 258 [1926]. *W. A. Feising* u. *A. D. Potter*, Gips und Gipsprodukte, *Journ. chem. Education* **7**, 2788 [1930]. *G. Gallo*, Beitrag zur chemischen Verwendung des Gipses, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 405 [1927].

W. A. Gordon, Gipsbergbau in Ontario, Explosives Engineer 7, 227 [1929]. Hennicke, Über Anhydrit, Mitt. Kali-Forschungs-Anst. 1921, 49. B. Laschtschenko u. D. Komanski, Gegenseitige Beziehungen verschiedener Formen von Calciumsulfat im Gebiet hoher Temperaturen, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60, 579 [1928]; Chem. Ztrbl. 1928, II, 1704. A. L. Parsons, Die Entwässerung des Gipses, Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. 24, 24 [1927]. R. Stumper, Über die Entwässerung des Gipses, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 162, 127 [1927]. R. Stumper, Die thermische Analyse der Entwässerung des Gipses, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 970 [1927]. A. Sworykin, Zur Frage über die Löslichkeit des natürlichen Halbhydrates von Gips nach dessen Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 178 [1927]. — (30) Amer. Pat. 1 768 282. — (31) Franz. Pat. 702 688. — (32) Can. Pat. 286 144. — (33) Amer. Pat. 1 660 053. — (34) Soc. de Prod. Chim. des Terres Rares, Franz. Pat. 683 170. — (35) Amer. Pat. 1 816 996. — (36) Amer. Pat. 1 780 098. — (37) B. Linke, D. R. P. 490 357. — (38) B. P. Richardson, Amer. Pat. 1 692 996. — (39) Amer. Pat. 1 689 775. — (40) Vgl. dazu auch: Charrin, Der Flußspat in Frankreich, Moniteur Produits chim. 13, Nr. 144, 7 [1931]. J. A. Panter, Calciumchlorid, Chem. Markets 24, 605 [1929]. F. Richard, Über die Gegenwart von Bariumchlorid im offizinellen Calciumchlorid, Vorschriften zur Bestimmung dieser Verunreinigung, Journ. Pharm. et Chim. (8) 4, 49 [1926]. M. Schuerin, Ein ungewöhnliches Flußspatvorkommen, Engin. Mining Journ. 126, 335 [1928]. D. G. Stockbarger, Künstlicher Flußspat, Amer. Mineralogist 12, 26 [1927]. J. G. Schtscherbakow, E. I. Krylow, A. A. Morosow u. A. K. Kutarkina, Chlorieren von Kalkmilch hoher Konzentration zwecks Darstellung von Chloraten, Journ. chem. Ind. [russ.] 7, 2039 [1930]; Chem. Ztrbl. 1931, II, 1042. — (41) D. R. P. 484 992, A. Scholz. — (42) Franz. Pat. 612 142. — (43) Brit. Pat. 319 685. — (44) D. R. P. 449 607, Can. Pat. 277 392 u. Amer. Pat. 1 700 756. — (45) Amer. Pat. 1 649 562. — (46) Amer. Pat. 1 667 490. — (47) Amer. Pat. 1 667 491. — (48) Amer. Pat. 1 727 306. — (49) Amer. Pat. 1 612 233. — (50) Amer. Pat. 1 619 267. — (51) Franz. Pat. 38 609, 695 274; Brit. Pat. 352 137 u. 352 138. — (51a) Amer. Pat. 1 751 274. — (52) Amer. Pat. 1 628 311. — (53) Amer. Pat. 1 796 026. — (54) A. Kissock, Brit. Pat. 280 240. — (55) I. G., D. R. P. 473 991. — (56) I. G., Brit. Pat. 331 472; Franz. Pat. 685 410. — (57) F. Pistor, D. R. P. 514 742. — (58) P. Bertoye, Franz. Pat. (Zusatz) 30 558/555 875. — (59) Brit. Pat. 244 078. — (60) W. Kroll, D. R. P. 458 493. — (61) Brit. Pat. 288 333.

#### Bariumoxyd.

Zum Brennen von Bariumcarbonat wurde von P. Askenasy und R. Rose (62) ein röhrenförmiger Ofen mit zweckmäßiger Luftführung vorgeschlagen; von G. T. Shine (63) wird eine Vertikalretorte mit einem Kamin zum Abzug der schädlichen Gase benutzt oder aber es wird nach C. H. Thompson, H. E. Alcock und G. T. Shine (64) in Schmelztiegeln im Tunnelofen gearbeitet. Rhenania (65) erhitzt Bariumcarbonat-Kohle-Gemische in Tiegeln aus pflanzlichem Material. In gleicher Weise wie beim Calciumoxyd beschrieben, setzt W. L. Lawson dem Bariumcarbonat einen kohlenstoffhaltigen Katalysator zu (66). Fügt man nach P. Askenasy und R. Rose einen großen Überschuß von Kohle zu, so muß zur Vermeidung der Rückbildung von Carbonat die überschüssige Kohle verbrannt werden, was mit Dampf erfolgen kann (67). Ein sehr poröses Produkt erhält die Chemische Fabrik Siesel (68) aus Carbonat und Kohle durch Einwirkung von auf elektrischem Wege erzeugter strahlender Hitze.

#### Bariumsuperoxyd.

J. P. Poet (69) arbeitet in Ofentypen mit zwei Galeerien, in denen die Heizung durch eine intensive Zirkulation entzündeter Verbrennungsgase erfolgt. Eine Herstellung aus Sulfid- oder Hydroxydlaugen bei Temperaturen von 0–12° nimmt E. Lutter (70) auf elektrochemischem Wege vor.

#### Bariumhydroxyd.

Die Kali-Chemie hat Verfahren zur Hydrolyse von Bariumsilicaten ausgearbeitet. Die Hydrolyse kann durch Naßvermahlung mit Wasser, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, erfolgen (71), wobei auch Druck-erhöhung von Vorteil ist (72). Von Calcinationsprodukten des Schwerspates mit Kieselsäure, die bei 1500° erhalten wurden, geht die Soc. Française de Sucrateries aus (73). Diese Produkte, die denen der Kali-Chemie bzw. der Rhenania ähneln, werden ebenfalls durch Hydrolyse aufgespalten. G. W. Morey stellt aus Bariumcarbonat oder Bariumsulfat und Aluminiumoxyd als Ausgangsmaterial für die Hydrolyse Tribariumaluminat her (74).

Bariumhydroxyd neben Bariumpolysulfiden erhält die I. G. durch partielle Oxydation von Bariumsulfid (75). Rhenania setzt Erdalkalisulfide mit Ammoniak bei Anwesenheit von Alkalihydroxyd um (76). Ebenfalls von Sulfidlösungen geht H. Schraube (77) aus, der Aluminiumhydroxyd als „Verseifungsmittel“ verwendet unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf oder eines inerten Gases in die Lösung. Eine Vorbehandlung des trockenen Bariumsulfides mit feinverteiltem trockenem Schwefel soll nach P. Kirchseisen (78) die spätere Hydrolyse erleichtern. B. P. Hill und Blayden Manure & Alkali Co. zerstäuben feines Bariumcarbonat mittels sehr heißer Gase und ziehen die anfallende Schmelzmasse mit Wasser aus (79). Bariumcarbid, das mit Dampf behandelt wird, benutzt die International Industrial & Chemical Co. (80).

#### Bariumcarbonat.

Die Umsetzung von Bariumsulfidlösungen mit Kohlendioxyd zu Bariumcarbonat soll bei Anwesenheit von bei erhöhter Temperatur sich zersetzenden und verflüchtigenden, reduzierenden Stoffen, wie Oxal- oder Ameisensäure, glatt verlaufen (81). Bei der Einwirkung reiner Kohlensäure auf Bariumsulfidlösungen bilden sich Bariumcarbonat und Bariumsulfhydrat, die leicht voneinander getrennt werden können (82). Zu einem schwefelfreien Produkt gelangen B. Laporte, Ltd., J. E. Weber und V. W. Slater (83), wenn Bariumsulfid oder Bariumsulfhydrat in solchen Mengen zu einer Bariumbicarbonat enthaltenden Lösung gegeben wird, daß letzteres immer im Überschuß ist. Die Kali-Chemie nimmt eine Entschwefelung von technischem Bariumcarbonat vor durch Druckerhitzung mit Alkalicarbonatlösungen (84).

Direkt zu reinem Carbonat gelangt die Rhenania durch Umsetzung von technischem Bariumhydroxyd mit Alkalicarbonaten (85). In analoger Herstellungsweise wie beim Ätzbaryt (vgl. Schwz. Pat. 122 352) gelangt C. Deguide zum Carbonat durch Behandlung von feingemahlenem Bariumsilicat mit Kohlendioxyd (86).

#### Bariumsulfat.

Schwerspat läßt sich nach Untersuchungen der New Jersey Zinc Co. (87) mit Erfolg durch Flotation aufarbeiten<sup>3)</sup>. Calciumcarbonatreiche Schwerspate werden vom Carbonat getrennt durch Brennen, Ablöschen und Auslaugen des gebildeten Calciumhydroxyds (88). Ein feinverteiltes, rein weißes Barium- oder Calciumsulfat erhalten T. Lichtenberger und L. Kaiser (89) durch Auflösen der Rohmaterialien in geschmolzenen Alkalichloriden, Absitzenlassen der Verunreinigungen, Zusatz von Säure oder Base und Oxydation durch Hindurchblasen von Dampf oder Luft durch die Schmelze, in die gegebenenfalls noch oxydierende Substanzen eingetragen

<sup>3)</sup> Über Flotation im allgemeinen soll hier nicht berichtet werden, vgl. dazu u. a. E. Mayer u. H. Schranz, Flotation (Leipzig 1931).

werden können. *W. J. O'Brien* schmilzt Baryterze mit Natriumbisulfat und Natriumchlorid und oxydierend wirkendem Alkalisalz in oxydierender Atmosphäre (90); die reinen Baryt enthaltende Schmelze wird in Wasser eingegossen. Eine Reihe weiterer Patentschriften befaßt sich mit der Erzielung reiner Produkte durch Erhitzen der Rohprodukte und nachfolgende Behandlung mit Lösungen von Säuren: *Sachtleben A.-G.* erhitzt auf 1300 bis 1500°, behandelt mit Wasser und anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure (91), *K. Ebers* erhitzt wenig über den Sinterungspunkt des Rohproduktes, schreckt ab und laugt mit Salzsäure aus (92), die *Metallgesellschaft* (92 a) erhitzt oxydierend auf 1000—1200°, kühlt ab und behandelt mit Salzsäure. Bei niederen Temperaturen arbeiten die nachfolgend beschriebenen Verfahren: *P. Goubin* (93) erhitzt mit 2—3%iger Salzsäure auf 80°, *V. Pivert* (94) läßt auf gekörnten Baryt Säuren unter gelindem Erwärmen einwirken, *A. L. A. Teillard* (95) befeuchtet mit Kochsalzlösung und schließt eine nachfolgende Behandlung mit Schwefelsäure an. Ein Gemisch von Salzsäure und Kochsalz verwendet *W. S. Sirokowski* (96); nach dem Auswaschen erfolgt eine zweite Behandlung mit Orthophosphorsäure. *W. O'Brien* (97) läßt rauchende Schwefelsäure einwirken. Das in Lösung gegangene Bariumsulfat wird nach Entfernung des  $\text{SO}_2$ -Überschusses wiedergewonnen. Schweflige Säure soll nach *C. P. de Lorre* (98) beim Einleiten in eine Suspension von Schwerspat in Schwefelsäure die Verunreinigungen in lösliche Verbindungen überführen. *Mallinckrodt Chemical Works* erhitzen mit einem zur Komplexbildung fähigen Salz, beispielsweise Calciumchlorid (99).

Gefälltes Bariumsulfat in bestimmter Kristallgröße erhält die *Sachtleben A.-G.* (100) durch Calcinieren in Gegenwart geringer Mengen Flußmittel bei 300—1000°. Die Umsetzungen von Kaliumsulfat mit Ätzbaryt nach *S. Wittouck* (101) und von Bariumsulfhydrat mit Natriumsulfat nach *J. B. Pierce jr.* (102) bieten an sich wenig Neues.

#### Bariumsilicat.

Bariumsilicat als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Ätzbaryt wurde bereits oben behandelt. Nachstehend sollen nur die Verfahren zur Herstellung dieses Produktes beschrieben werden. Als Ausgangsmaterial kann das Sulfat in Mischung mit Kieselsäure dienen (103), die in oxydierender Atmosphäre in Gegenwart von Dampf auf 1100° und darüber erhitzt wird, oder aber das Bariumcarbonat in Mischung mit Kieselsäure oder Bariummetasilicat, welche ebenfalls in Gegenwart von Dampf erhitzt werden (104). Wegen der Ähnlichkeit in der Herstellung sei das Bariumaluminat hier angeführt, wie es die *Rhenania* (105) durch Erhitzen von Bariumsulfat und aluminiumhaltigen Stoffen in Gegenwart von Dampf auf 1100° erhält. Die *International Industrial & Chemical Co.* (106) empfiehlt bei der Herstellung des Bariumsilicates aus Bariumsulfat und Kieselsäure durch Erhitzen auf etwa 1500° die Anwesenheit eines Verdünnungsmittels, als welches das später zu erzielende Endprodukt empfohlen wird. Di- oder Tribariumsilicat stellt *S. Wittouck* (107) durch Calcination des Monobariumsilicates mit Bariumsulfat bei 1500° her, gegebenenfalls bei Anwesenheit von Kohle oder Kohlenoxyd und Verdünnungsmitteln.

#### Bariumsulfid.

Bariumsulfid wird erhalten durch Reduktion von Bariumsulfat mit Kohle im Drehofen (108). *Eagle Picher Lead Co.* (109) schlagen dem Gemisch aus Kohle und Baryt noch Kalkstein zu. Briquets aus Kieselsäure enthaltendem Bariumsulfat, Kohle und einem Bindemittel

verwendet die *E. I. du Pont de Nemours & Co.* (110). Eine Vorbehandlung von Bariumsulfat vor der Reduktion mit Kohle schlägt die *Kali-Chemie* vor (111): sie calciniert den rohen Spat in Gegenwart geringer Mengen von Säuren oder sauren oder neutralen Salzen. Die bei der Laugung von rohem Bariumsulfid anfallenden Lösungen enthalten Bariumoxyd und Bariumhydroxyd, die die *Grasselli Chemical Co.* (112) durch Zusatz von Bariumsulfhydrat in Bariumsulfid überführt.

#### Verschiedene Bariumsalze.

Aus den bariumsulfidfreien Laugungsrückständen der Bariumsulfidfabrikation entstehen Bariumsalze beim Behandeln mit wässrigen Lösungen von Mg-, Ca- oder Fe-Salzen unter Druck und bei erhöhter Temperatur (113). Lösliche Bariumsalze werden erhalten (114) aus Bariumsulfid und Ammonsalzen durch Reaktion in trockenem, kristallwasserhaltigem Zustand ohne Erwärmen. In gleicher Weise arbeitet die *I. G.* (115), die lediglich geringe Mengen Wasser noch zusetzt und gelinde erwärmt.

Bariumnitrat aus Bariumchlorid als Bodenkörper enthaltenden Lösungen und Salpetersäure stellt die *I. G.* her (116).

Zur Herstellung von Erdalkalichloriden aus Erdalkalioxyden oder Sulfiden schlägt die *Salzwerk Heilbronn A.-G.* vor, eine Schmelze von dem später zu erzeugenden Salz zu bereiten, in diese die Oxyde oder Sulfide einzutragen und dann Chlorwasserstoffsäure oder Chlor und Dampf in die Schmelze einzublasen (117). *A. A. Jakowkin* und *F. N. Stokow* (118) empfehlen, Bariumchlorid aus Bariumsulfid und Schwefelchloriden zu bilden. Die Herstellung der Chloride aus den Sulfaten nimmt die *I. G.* (119) mittels Kohlenoxyd unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Chlor und die *Soc. Minière „La Barytine“* (120) durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die mit Natriumchlorid gemischten Sulfate vor.

Um Bariumchlorid aus Lösungen abzuscheiden, leitet die *Rhenania* (121) chlorwasserstoffhaltige Gase ein.

#### Bariummetall.

Eine auch nur annähernd erschöpfende Darstellung der neueren Methoden und Verfahren zur Gewinnung von metallischem Barium ist nicht beabsichtigt, hier sei nur erwähnt, daß zur Reinigung von Bariummetall dieses in einem luftdichten Kessel geschmolzen und nach der Schmelzung der Kessel gedreht wird, so daß das Oxyd an den Wänden haften bleibt und das reine Metall abgelassen werden kann (122).

#### Literatur zu Bariumverbindungen.

(62) D. R. P. 505 111. — (63) Brit. Pat. 331 878. — (64) Brit. Pat. 360 503. — (65) D. R. P. 440 382. — (66) Amer. Pat. 1 729 428; vgl. auch Franz. Pat. 661 404. — (67) D. R. P. 443 237 u. 444 122. — (68) D. R. P. 431 617 u. 478 166; vgl. auch *L. M. Lindemann*, Norw. Pat. 43 727 u. 45 101. — (69) Franz. Pat. 615 381. — (70) D. R. P. 482 344. — (71) D. R. P. 503 496, Amer. Pat. 1 799 989 u. Franz. Pat. 653 346; vgl. auch *C. Deguide*, Schwz. Pat. 122 352. — (72) D. R. P. 506 275 u. Franz. Pat. 641 551. — (73) Franz. Pat. 633 368. — (74) Amer. Pat. 1 688 054. — (75) D. R. P. 519 891, 526 796 u. Franz. Pat. 704 151. — (76) Amer. Pat. 1 812 250. — (77) D. R. P. 527 033. — (78) D. R. P. 509 261. — (79) Brit. Pat. 259 395. — (80) Brit. Pat. 338 003 u. Franz. Pat. 682 479. — (81) *F. Falco*, D. R. P. 442 135. — (82) *J. B. Pierce*, Amer. Pat. 1 634 338; vgl. auch *Rhenania*, D. R. P. 446 863. — (83) Brit. Pat. 334 709. — (84) D. R. P. 427 223, 493 267 u. Amer. Pat. 1 673 985. — (85) D. R. P. 441 736. — (86) Amer. Pat. 1 697 722 u. Holl. Pat. 19 812. — (87) Amer. Pat. 1 662 633. — (88) *Baryt G. m. b. H.*, D. R. P. 512 546. — (89) D. R. P. 485 007, 491 350, Brit. Pat. 268 779, Franz. Pat. 34 636/623 753 u. Schwz.

Pat. 133 795. — (90) Amer. Pat. 1 758 009. — (91) Franz. Pat. 672 833. — (92) Brit. Pat. 288 498, Amer. Pat. 1 834 772. — (92 a) Brit. Pat. 345 186. — (93) Franz. Pat. 660 966. — (94) Franz. Pat. 649 732. — (95) Franz. Pat. (Zusatz) 29 154/572 937. — (96) Russ. Pat. 11 232. — (97) Amer. Pat. 1 633 347. — (98) Amer. Pat. 1 783 778. — (99) Amer. Pat. 1 752 244. — (100) Franz. Pat. 715 740. — (101) Franz. Pat. 652 675. — (102) Amer. Pat. 1 765 737. — (103) *Rhenania*, D. R. P. 443 320, 444 861, Schwz. Pat. 120 254. — (104) *Rhenania*, D. R. P. 449 737, Amer. Pat. 1 824 298, Russ. Pat. 14 907; vgl. auch Franz. Pat. 636 045. — (105) D. R. P. 514 891, Amer. Pat. 1 831 824, Franz. Pat. 642 291. — (106) Franz. Pat. 670 267. — (107) Brit. Pat. 312 975. — (108) *P. Kircheisen*, D. R. P. 453 752. — (109) Amer. Pat. 1 723 138. — (110) Amer. Pat. 1 685 772. — (111) Brit. Pat. 316 966, Amer. Pat. 1 829 188, Franz. Pat. 678 746. — (112) Amer. Pat. 1 776 029. — (113) *Kali-Chemie*, D. R. P. 483 514. — (114) *Sachtleben A.-G.*, D. R. P. 513 462. — (115) Amer. Pat. 1 751 932, Franz. Pat. 636 331, Brit. Pat. 289 196. — (116) D. R. P. 498 976. — (117) D. R. P. 486 765, Amer. Pat. 1 798 091. — (118) Russ. Pat. 9932. — (119) D. R. P. 460 572. — (120) Franz. Pat. 649 928. — (121) D. R. P. 448 199. — (122) *Kemelt Laboratories Co., Inc.*, Amer. Pat. 1 834 049.

### Soda.

In der Soda erzeugenden Industrie ist, wie überhaupt auf dem Gebiete der Alkalien (und auch Erdalkalien) wenig grundsätzlich Neues zu verzeichnen<sup>4)</sup>. Die *Gesellschaft für Kohletechnik* hat ein Sodaverfahren ausgearbeitet unter Verwendung von leichtlöslichen Zwischensalzen — wie Nitraten, Nitriten, Formiaten, Rhodaniden, Thiosulfaten und dgl. — in den Kreisauflösungen der Ammoniaksofabrikation, wodurch direkt auf festes Ammonchlorid gearbeitet werden kann (123). Dieses Verfahren scheint geeignet für kleinere Produktionseinheiten. Ebenfalls

<sup>4)</sup> Vgl.: *Anonym*, Größerer Verbrauch an Ätznatron, Chem. metallurg. Engin. 35, 60 [1928]. *W. Gluud* u. *B. Löpmann*, Bindung des Kokereiammoniaks mit Hilfe des Sodaverfahrens, Ber. Ges. Kohletechnik [Dortmund-Ewing] 3, 101 [1931]. *W. S. Jallow*, Zur Frage der Gewinnung von Soda und eines Kalistickstoffdüngers aus Sylviniten, Journ. chem. Ind. [russ.] 7, 752 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 2933. *G. Jakowkin*, Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Ammoniaklösungen, U. d. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. 214, Nr. 8, 5 [1927]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 1594. *G. A. Jakowkin*, Über die Löslichkeit von Natriumcarbonat in wässrigen Ammoniaklösungen, U. d. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 333, 3 [1930]; Chem. Ztrbl. 1931, I, 2654. *N. F. Juschkeewitsch* u. *A. W. Awdejewa*, Untersuchung der Einzelstadien des  $\text{NH}_3$ -Sodaprozesses im Laboratorium, Journ. chem. Ind. [russ.] 6, 1483 [1929]; Chem. Ztrbl. 1930, I, 3819. *N. F. Juschkeewitsch*, *I. N. Schokin*, *W. S. Olenjew* u. *D. J. Itkina*, Untersuchungen der Einzelstadien des  $\text{NH}_3$ -Sodaprozesses im Laboratorium, ebenda 6, 1570 [1929]; Chem. Ztrbl. 1930, I, 3819. *N. Kiritschenko*, Untersuchung des Carbonisationsprozesses einer Ammoniaksofalösung und die Möglichkeit der Intensivierung, Journ. chim. Ukraine, Techn. Teil [russ.] 3, 141 [1929]; Chem. Ztrbl. 1929, II, 83. *S. Z. Makarow*, Über die Gewinnung von Soda, die nicht durch Glaubersalz mechanisch verunreinigt ist, aus Salzlösungen vom Typ des Tanatarsees, Journ. angew. Chem. [russ.] 3, 1031 [1930]; Chem. Ztrbl. 1931, I, 2099. *H. Miura* u. *R. Hara*, Darstellung von Natriumcarbonat aus Natriumsulfat mit Ammoniak als Nebenprodukt, Technol. Reports Tôhoku Imp. Univ. 9, 57 [1929]. *B. Neumann*, *R. Domke* u. *E. Altmann*, Über die Dampfdrucke einiger für den Ammoniaksofalösungs wichtiger Salzlösungen, diese Ztschr. 42, 279 [1929]. *B. Neumann* u. *R. Domke*, Die Gleichgewichtsverhältnisse beim Ammoniaksofalösungs unter Druck, Ztschr. Elektrochem. 34, 136 [1928]. *E. Orlow*, Der Ammoniaksofalösungs und insbesondere die Wirkung der Carbonisationskolonne vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, Journ. chim. Ukraine, Techn. Teil [russ.] 3, 1 [1928]; Chem. Ztrbl. 1929, I, 1038. *E. Orlow*, Zur Carbaminat-Carbonat-Theorie des

eine Gewinnung von festem Ammonchlorid aus den Mutterlaugen der Ammoniaksofabrikation strebt die *Union Chimique Belge S. A.* (124) durch Einleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak an. Eine Vorbehandlung der Laugen für den Ammoniaksofalösungs zur Ausfällung von Ca-, Mg-, Fe- und Al-salzen schlägt *N. F. Juschkeewitsch* (125) vor.

Von Mischungen aus Kochsalz und Ammonbicarbonat zur Erzeugung von Soda geht *A. Jacob* (126) aus, der diese Mischungen im Druckgefäß mit flüssigem Ammoniak behandelt. Das entstehende Natriumbicarbonat ist im Gegensatz zum Ammonchlorid unlöslich und fällt aus. *International Industrial & Chemical Co.* (127) setzt Natriumsulfat und Bariumsulfat (siehe auch den entsprechenden Abschnitt über Bariumsulfat) zu Natronlauge, Bariumsulfat und Natriumsulfat um und gewinnt durch Einleiten von Kohlensäure Soda. Der Rückstand wird zur Regenerierung von Bariumsulfat calciniert. Eine Behandlung von geschmolzenem Natriumsulfat mit Kohlensäure und Dampf, gegebenenfalls unter Hinzufügung von Soda zur Ausgangsschmelze, schlägt die *Salzwerk Heilbronn A.-G.* (128) vor. Geringe Mengen von Ammonsalz oder Ätzkali vermögen nach *W. H. Friedrich* (129) die Umsetzung zwischen Alkalisulfat und Erdalkalibicarbonat zu begünstigen.

Besonders in Amerika hat man sich mit der Verarbeitung von natürlichen Salzseelaugen befaßt, die Soda, Glaubersalz, Kochsalz und zum Teil Borax enthalten. Es möge ein Hinweis auf diese Arbeiten genügen (130).

Zu eisenfreier Soda aus dieses enthaltenden Laugen durch Eindampfen in eisernen Gefäßen gelangt die *Kali-Chemie* (131) durch Zusatz von Magnesiumoxyd oder -carbonat.

In diesem Kapitel sei auch noch kurz hingewiesen auf die Verfahren der *Ring Gesellschaft*, *M. Buchner*, *F. Meyerhofer*, die bei der Soda- und Ätznatronherstellung Alkali- oder Erdalkalifluoride oder komplexe Fluoride als Zwischenprodukte herstellen (132), auf die Verfahren von *Menzel*, der über Natriumcyanid arbeitet (133), und schließlich auf die Verfahren der *Chemieverfahren G. m. b. H.*, auf die bereits früher hingewiesen wurde (134, 135), nach denen auf die verschiedensten Endprodukte, wie Pottasche, Alkalisulfat, Alkalinitrat usw., hingearbeitet wird.

Ammoniaksofalösungs, ebenda 3, 139 [1928]; Chem. Ztrbl. 1929, II, 83. *J. Pospisil*, Chemisch-technische Kontrolle der Kristallsodaerzeugung, Chem.-Ztg. 55, 902 [1931]. *P. Riou* u. *P. Cartier*, Über den Einfluß einiger organischer Körper auf die Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd durch Lösungen neutralen Natriumcarbonats, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 325 [1927]. *K. N. Schabalin* u. *W. S. Udinzowa*, Dampfspannung von Kohlensäure und Ammoniak im Ammoniaksofalösungs, Journ. angew. Chem. [russ.] 3, 165 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 1419. *W. Siegel*, Ein neues Ätznatron- und Sodaverfahren, Chem.-Ztg. 53, 145 [1929]. *E. Toporescu*, Die Fabrikation der Ammoniaksofa (Die Kristallisationsbedingungen des Natriumbicarbonats), Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 10, 109 [1926]. *P. Tschekin*, Intensifizierung der Arbeit von Sodafabriken, Journ. chem. Ind. [russ.] 3, 1139, 1206 [1926]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 2466. *N. N. Woronin* u. *G. S. Plachotnjuk*, Reinigung der Salzlösungen für den Ammoniak-Sodaprozess, ebenda 7, 319 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 2933. *N. N. Woronin* u. *A. M. Kolesnikow* u. *E. E. Rosenberg*, Reinigung der Sole von den Schwefelsäureanionen durch Behandlung mit Bariumcarbonat, Journ. chem. Ind. [russ.] 7, 1522 [1930]; Chem. Ztrbl. 1931, I, 1143. *N. N. Woronin* u. *G. S. Plachotnjuk*, Entfernung der Calcium- und Magnesiumsalze aus den Salzlösungen der Sodafabrikation bei deren Reinigung mit Bariumcarbonat zwecks Entfernung der Sulfate, Journ. chem. Ind. [russ.] 7, 1148 [1930]; Chem. Ztrbl. 1931, I, 2099.



**Ätznatron<sup>5)</sup>.**

Vorweg sei bemerkt, daß die rein elektrochemischen Verfahren nicht aufgenommen sind. Abgesehen davon, daß kaum Neues zu verzeichnen ist — es sei lediglich darauf hingewiesen, daß sich vor allem die *Siemens & Halske A.-G.* wieder mit der Kochsalzelektrolyse in Quecksilberzellen befaßt hat —, beziehen sich die Patente fast ausschließlich auf apparative Dinge.

Die *I. G.* (136) setzt Glaubersalz mit überschüssigem Strontiumoxyd um und regeneriert das gebildete Strontiumsulfat über das Carbonat wieder zum Oxyd. In eine Bleioxyd-(PbO<sub>2</sub>)-Suspension rührt *L. P. Curtin* (137) Alkalisulfid ein. *Bozel-Maletra* (138) erhitzt Chromtrioxyd mit Alkalicarbonat in nicht oxydierender Atmosphäre und laugt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Die bekannte Verseifung von Calciumcarbid mit Wasser bildet ein Verfahren der *A.-G. für Stickstoffdünger* (139), die das Verfahren vollständiger gestaltet durch Zugabe von Soda.

Die Kaustifizierung von Soda mit Calciumhydroxyd führen *Bradley-McKee Corp.* (140) und *J. S. Bates* (141) in zwei Stufen durch.

Bestimmt geformtes Ätznatron wird erhalten in körniger Form durch Zentrifugierung von Schmelzen (141a), Ätzalkalistanzen durch Eingießen in bestimmte Formen (142) und Plättchen durch Erstarrenlassen der Schmelze auf gekühlten Körpern (wie Trommeln, Bändern und dergl.) (143).

Zur Konzentrierung von Ätznatronlauge benutzt *W. Schwarzenauer* (144) Druckinnenfeuerungen. *C. F. Hammond* und *W. Shakleton* (145) lassen die Laugen über stark erhitzte Oberflächen von Flüssigkeiten oder geschmolzenen Körpern zirkulieren. Durch indirekte, strahlende Heizung beim Fließen in dünnen Schichten

<sup>5)</sup> Vgl.: *A. Anable u. C. L. Knowles*, Kontinuierliche Ätznatronregenerierung für Sulfatzellstoffabriken, *Paper Trade Journ.* 85, Nr. 1, 55 [1927]. *G. Angel*, Bestimmung des Wärmeverbrauchs für kaustische Entwässerung, *Chem. metallurg. Engin.* 34, 693 [1927]. *L. C. Cooley*, Ein Apparat zum Lösen von Ätzalkalien, ebenda 34, 697 [1927]. *B. S. Havens*, Schmelzen kaustischer Soda mittels elektrischer Beheizung, *Journ. Oil Fat Ind.* 4, 347 [1927]. *Hischberg*, Das Blattnersche Verfahren zur Herstellung von Ätznatron aus Soda, *Chem.-Ztg.* 51, 765 [1927]. *G. A. Jakowkin*, Darstellung von Pottasche aus Kaliumchlorid und Kohlensäure nach *Engel-Precht*, *Chem. Journ., Ser. B, Journ. angew. Chem. [russ.]* 1, (4) 1 [1931]; *Chem. Ztrbl.* 1931, II, 1042. *W. S. Jallow*, Kaustifizierung von Soda nach *Loewig* unter Anwendung verschiedener Eisenerze, *Journ. chem. Ind. [russ.]* 6, 1020 [1929]; *Chem. Ztrbl.* 1930, I, 1022. *W. Kolb*, Ätznatron, *Metallbörse* 18, 2581, 2638, 2693, 2750, 2806, 2861 [1928]. *A. Krause u. W. Kluka*, Reinigung von kaustischer Soda nach der Kalkmethode, *Przemysl Chemiczny* 15, 6 [1931]; *Chem. Ztrbl.* 1931, I, 2372. *L. E. Lovett*, Regeneration von Natronlauge durch Osmose, *Rayon synthet. Yarn Journ.* 12, Nr. 8, 23 [1931]. *M. Matsui*, Kaustifizierung der Soda mit Eisenoxyd, *Journ. Soc. Chem. Ind. Japan* 30, 331 [1927]. *M. Matsui u. H. Mitsui*, Kaustifizierung von Natriumcarbonat durch Ferrioxyd, *Chem. News* 134, 37 [1927]. *W. E. Phillips*, Die Verwendung von Alkali in der Textilindustrie, *Amer. Dyestuff Reporter* 16, 155 [1927]. *M. A. Rakusin*, Über die Calcinierungsmethoden der Soda in Theorie und Praxis, *Metallbörse* 20, 341, 453 [1930]. *A. Rjansow*, Neue Methoden zum Auflösen von Ätznatron, *Journ. chem. Ind. [russ.]* 6, 39 [1929]; *Chem. Ztrbl.* 1929, II, 1058. *A. Sander*, Die Reinigung der Abfallnatronlauge des Viscoseprozesses, *Kunstseide* 9, 12 [1927]. *W. I. Ssokolow*, Zur Theorie des *Löwig-Prozesses*, *Journ. chem. Ind. [russ.]* 8, 248 [1931]; *Chem. Ztrbl.* 1931, II, 101. *G. I. Tschufarow u. W. S. Knutarew*, Herstellung von Pottasche nach dem Magnesiaverfahren, *Journ. chem. Ind. [russ.]* 8, 232 [1931]; *Chem. Ztrbl.* 1931, II, 291. *B. Waeser*, Vergessene Methoden zur Pottaschefabrikation und ihre Anwendung in der Stickstoff- oder Zinkindustrie, *Metallbörse* 20, 2611 [1930].

über geneigte Oberflächen konzentriert die *I. C. I.* (146). Unter Verwendung der aus Filterpressen vom Erdalkalicarbonat abfließenden Kaustizierlaugen zum Ansetzen neuer Chargen gelangt die *I. G.* (147) zu konzentrierten Laugen.

Zur völligen Entwässerung von Ätznatron bedient sich die *I. G.* eines von außen geheizten, schwach geneigten, innen mit Silber ausgekleideten Drehrohres (148). *National Aniline & Chemical Co., Inc.*, arbeitet in Vakuumkesseln unter geringem Vakuum bei 200–300° (149) oder entwässert durch unmittelbare Einwirkung von elektrischem Strom (150).

Die von der Kochsalzelektrolyse herrührenden Laugen enthalten Kochsalz und müssen von diesem befreit werden. Zur Reinigung setzt die *I. G.* den konzentrierten Laugen Glaubersalz und gegebenenfalls gleichzeitig Oxyde, Hydroxyde oder Sulfate des Magnesiums oder Calciums zu (151). Durch heftiges Rühren der abgekühlten Laugen setzen sich nach Beobachtungen der *Solvay Process Co.* (152) beim späteren Stehen die ungelösten Beimengungen gut ab. 40–60%ige Lauge, die in bezug auf Kochsalz für die Temperatur von 30° gesättigt ist, verdünnt die *Hooker Electrochemical Co.* und scheidet durch nachfolgende Kühlung NaOH.3½H<sub>2</sub>O ab. In ähnlicher Arbeitsweise scheiden „*Azol*“ *Sp. Akc.* (153) durch Abkühlen 55° Bé konzentrierter, heißer Laugen NaOH. H<sub>2</sub>O ab.

Zur Entfärbung von kaustischen Laugen werden diese durch Filter aus  $\alpha$ -Cellulose filtriert (154). *L. Cerini* beschreibt die osmotische Reinigung von Alkalilaugen (155).

Einen breiten Raum in der Patentliteratur nehmen die Verfahren ein, die sich mit der Aufarbeitung von Abfalllaugen der Kunstseidenindustrie und der Industrie der Natronzellstofffabrikation und ähnlichem befassen. Eine Druckbehandlung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen über 100° empfiehlt die *I. G.* (156). Weitere Verfahren dieser Gesellschaft arbeiten unter Kühlung mit Chlor als Oxydationsmittel (157) oder mit mangan- oder übermangansäuren Salzen (158). *A. R. de Vains* (159) behandelt die Abfalllaugen der Natronzellstoffherstellung mit Erdalkalibisulfid, *Hoesch & Co.* (160) vergüten die für den Viscoseprozeß benutzte, im elektrolytischen Quecksilberverfahren erzeugte Natronlauge durch Zusatz geringer Mengen von K-, Na-, Fe- oder Mn-Verbindungen. Die organischen Verunreinigungen können durch Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol entfernt werden, darauf folgt eine Entfärbung durch Zusatz von Bleiacetat (161). Hemicellulose wird durch eine Behandlung mit Kohlendioxyd ausgefällt (162). Um die Wirksamkeit von festem, für die Reinigung von Petroleumdämpfen dienendem Ätznatron zu erhalten, sorgen *R. C. Wheeler* und *P. W. Prutzman* (163) für die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser. Durch den beigemengten Wasserdampf werden die entstandenen salbenartigen Reaktionsprodukte dauernd von der Oberfläche des Ätznatrons entfernt.

**Ätzkali.**

Von sulfatischen Kalirohsalzen geht *M. Allinger* (164) aus. Aus den Lösungen scheidet er das saure Oxalat ab und zerlegt dieses mit Kalk. Aus Ätzkalilösungen wird reines kristallisiertes, zwei Mol Kristallwasser enthaltendes Salz nach *Bozel-Maletra* (165) durch Kühlung abgeschieden.

**Pottasche.**

Als wichtigste Herstellungsweise ist hier die Zerlegung von *Engelschem* Salz zu nennen. Das *Engelsche* Salz stellt die *Kali-Chemie* (166) aus Ammoncarbonat-Magnesiumcarbonat-Doppelsalz und Kalisalzen durch Be-

handeln mit überschüssiger Kohlensäure bei Anwesenheit von Magnesiumcarbonat trihydrat her. Dieselbe Firma hat weiter vorgeschlagen, von Magnesiumoxyd, Kalisalzen in konzentrierter (167) oder verdünnter (168) Form oder von Magnesiumcarbonat trihydrat und verdünnten Lösungen von Kaliumchlorid (169) auszugehen und Kohlensäure einwirken zu lassen. Der Kohlensäuredruck soll größer als 3 at sein (170), die Temperatur zwischen 25 und 50° liegen.

Die Zerlegung des Doppelsalzes erfolgt mit Wasser unter Rückführung von Magnesiumcarbonat trihydrat in den Kreislauf (171) durch Erhitzen (172) oder durch Einführung von Magnesiumoxyd oder -hydroxyd in die Kaliumbicarbonatlösung, nach der mit Wasser bei relativ niedriger Temperatur erfolgten nur teilweisen Spaltung des Doppelsalzes in Magnesiumcarbonat trihydrat und Pottasche (173), wobei nach beendeter Reaktion in die mit dem ausgeschiedenen Magnesiumcarbonat trihydrat in Berührung befindliche Pottaschelösung Kohlensäure eingeleitet wird (174).

In einem weiteren Verfahren bringt die *Kali-Chemie* Kaliumsalze mit Ammoniumcarbamat in flüssigem Ammoniak in Reaktion (175); durch Erhitzen mit wenig Wasser wird Ammoniak, Kohlensäure und Kaliumcarbonat oder -bicarbonat erhalten. Der *Aussiger Verein* carbonisiert Ätzkalilaugen (176). Zur Aufarbeitung Kalium- und Natriumcarbonat enthaltender Solen führt *R. D. Pike* (177) zur Entfernung des Natriumcarbonates (gegebenenfalls auch anderer Natriumverbindungen) eine Behandlung mit Basenaustauschern durch. *R. Friedrich* und *R. Taussig* fällen aus derartigen Laugen das Natrium durch Einleiten von Kohlensäure als Bicarbonat aus. Zur Entfernung von Alkalichloriden aus rohen Pottaschelösungen leitet die *I. G.* (179) in die unterkühlten Lösungen Kohlensäure; es bilden sich dann zwei Schichten, von denen die untere aus praktisch reiner Pottaschelösung besteht.

Lagerbeständiges, calciniertes Kaliumcarbonat wird erhalten, wenn bei der Calcinierung geringe Mengen Kaliumbicarbonat anwesend sind (180).

Literatur zu Soda, Pottasche und Ätzalkalien.

(123) D. R. P. 530 028, 594 211/12, Brit. Pat. 229 640, 243 677, Amer. Pat. 1 710 636, Öst. Pat. 103 231 u. Schwed. Pat. 64 830. Vgl. dazu Ber. Ges. Kohlentech. [Dortmund-Ewing] 1, 9, 16, 77; 3, 100ff. [1931]. — (124) Brit. Pat. 354 313, Franz. Pat. 682 548; zu den beiden vorstehend genannten Verfahren vgl. auch diese Ztschr. 46, 138 [1933]. — (125) Russ. Pat. 21 130. — (126) Franz. Pat. 711 366. — (127) Brit. Pat. 333 834, Franz. Pat. 678 977. — (128) D. R. P. 492 884. — (129) D. R. P. 431 509, 453 217. — (130) *W. A. Kuhnert*, Amer. Pat. 1 674 474, 1 693 237, 1 618 834/5. *R. D. Pike*, Amer. Pat. 1 751 132. *J. G. Miller* u. *A. C. Houghton*, Amer. Pat. 1 759 361. *H. W. Morse*, Amer. Pat. 1 824 360, 1 791 281, *American Potash & Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 836 426/27. *Burnham Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 689 526. — (131) D. R. P. 521 869. — (132) D. R. P. 521 430, Schwz. Pat. 119 223, 122 902, Amer. Pat. 1 675 786; D. R. P. 531 205, Brit.

Pat. 245 719, Schwed. Pat. 69 350; Franz. Pat. 632 789, Schwz. Pat. 134 358, Brit. Pat. 271 440; Franz. Pat. 618 435, Schwz. Pat. 131 957, 132 794. — (133) D. R. P. 510 093, Franz. Pat. 690 680, Brit. Pat. 347 426; D. R. P. 530 648, Franz. Pat. 716 603; Franz. Pat. 706 183, Brit. Pat. 359 272; Franz. Pat. 700 426, Brit. Pat. 348 482. — (134) Diese Ztschr. 46, 139 [1933]. — (135) Brit. Pat. 347 935, 354 451, Franz. Pat. 697 069; D. R. P. 540 070, Franz. Pat. 696 386, Brit. Pat. 356 821; D. R. P. 522 784, Brit. Pat. 343 691, Franz. Pat. 687 905; Brit. Pat. 311 226, 316 548; Franz. Pat. 699 927. — (136) Franz. Pat. 688 451. — (137) Amer. Pat. 1 678 767, Franz. Pat. 651 128. — (138) Franz. Pat. 683 603. — (139) D. R. P. 427 086. — (140) Amer. Pat. 1 754 208. — (141) Amer. Pat. 1 815 646. — (141a) *R. E. Wiley*, Brit. Pat. 275 044. — (142) *The Fales Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 816 043. — (143) Jugoslaw. Pat. 5622. — (144) D. R. P. 476 074. — (145) Amer. Pat. 1 668 504, Franz. Pat. 625 018; vgl. auch Can. Pat. 280 599. — (146) Brit. Pat. 339 657. — (147) Brit. Pat. 344 545, Franz. Pat. 686 652. — (148) D. R. P. 531 799, Amer. Pat. 1 786 516, Franz. Pat. 670 335, Schwz. Pat. 143 695. — (149) Amer. Pat. 1 734 699. — (150) Amer. Pat. 1 749 455. — (151) D. R. P. 522 676, 536 888; vgl. dazu auch *A. Pritchard*, Brit. Pat. 299 995. — (152) Amer. Pat. 1 806 096. — (153) Poln. Pat. 11 907. — (154) *Brown Co.*, Amer. Pat. 1 742 220. — (155) Franz. Pat. 616 821, Amer. Pat. 1 719 754; vgl. auch *K. Kabushiki Kaisha*, Franz. Pat. 702 249. — (156) D. R. P. 513 755, Brit. Pat. 309 237, Franz. Pat. 646 942, Schwz. Pat. 133 468. — (157) Franz. Pat. 669 304. — (158) Brit. Pat. 314 812, Öst. Pat. 118 229. — (159) Franz. Pat. 614 249. — (160) D. R. P. 505 372, Franz. Pat. 696 153. — (161) *R. Winternitz*, Brit. Pat. 303 482, Franz. Pat. 666 636. — (162) D. R. P. 441 424, *Deutsche Zellstoff-Textilwerke G. m. b. H. u. Appareils et Evaporateurs Kestner*, Brit. Pat. 267 536, Franz. Pat. 625 318. — (163) Amer. Pat. 1 728 156. — (164) D. R. P. 487 058. — (165) Franz. Pat. 714 276. — (166) D. R. P. 524 984; vgl. auch Franz. Pat. 666 708 des *Salzwerkes Neu-Staßfurt* und Franz. Pat. 688 493 der *S. A. Alcalina*. — (167) D. R. P. 504 435. — (168) D. R. P. 523 435. — (169) D. R. P. 523 188; vgl. auch *Aussiger Verein*, D. R. P. 538 357. — (170) D. R. P. 501 178, 504 344. — (171) *Kali-Chemie*, Brit. Pat. 390 704. *Aussiger Verein*, Franz. Pat. 715 007. — (172) *Kali-Chemie*, D. R. P. 505 316. — (173) *Aussiger Verein*, D. R. P. 505 304, 506 635. — (174) D. R. P. 443 456. — (175) Brit. Pat. 300 629, 348 825, Franz. Pat. 38 198/661 537 u. Amer. Pat. 1 794 260. — (176) D. R. P. 482 253, 485 137. — (177) Amer. Pat. 1 716 663. — (178) D. R. P. 509 260. — (179) Franz. Pat. 681 374, Brit. Pat. 327 938. — (180) *I. G.*, Franz. Pat. 699 708. [A. 61.]

#### Nachtrag

zu Abschnitt II, Industrie der Schwefelsäure<sup>a)</sup>.

Die Firma *Lütjens & Ludewig*, Hannover, weist in einer Zuschrift darauf hin, daß die von *Petersen*<sup>7)</sup> uns gemachten Angaben den Tatsachen nicht entsprechen, und daß die Behauptungen *Petersens* über die Leistung der Bleitroge schon wiederholt zurückgewiesen worden seien<sup>a, 8)</sup>.

<sup>a)</sup> Diese Ztschr. 45, 732 [1932]. <sup>7)</sup> Ebenda 46, 141 [1933].

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 56, Nr. 88 [1932] und 57, Nr. 4 [1933].

<sup>9)</sup> Mit dem Abdruck dieser Zuschrift erscheint die Polemik *Petersen-Lütjens*, nachdem jeder der Beteiligten zu Worte gekommen ist, für uns im Rahmen der Fortschrittsberichte als abgeschlossen.

## Zur Frage der Schädigung von Gemälden durch Röntgenstrahlen.

Von Dr. S. GÖTZKY und Prof. Dr. PAUL GÜNTHER.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 24. April 1934.)

Zur Zeit besteht ein Verbot der Generaldirektion der Staatl. Museen (Berlin), im Staatsbesitz befindliche Gemälde mit Röntgenstrahlen zu durchleuchten, weil die Schädigungsfrage als nicht genügend geklärt gilt. Zur Klärung werden exakte Dosismessungen erforderlich sein. Daß extrem große Röntgendosen Veränderungen der Bildschicht herbeiführen können, ist experimentell<sup>1)</sup> bewiesen und nach den heutigen Kenntnissen der che-

mischen Wirksamkeit von Röntgenstrahlen selbstverständlich. Bezüglich der kleinen Dosen kann folgende Überlegung von Interesse sein.

Ein gegen Röntgenstrahlen besonders empfindliches System ist das Chlorknallgas, bei dem infolge der langen

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *K. Wehlte*, Technische Mitteilungen für Malerei 48, 73 [1932]. Fernerhin *E. Petertil*, Mauseion, Organe de l'office international des Musees 21—22, 27 [1933].