

Elektrochemie.

Elektrolytisches Diaphragma. Die Anciennes salines domaniales de l'Est (D.R.P. No. 82352) empfiehlt hierfür die Carbonate der Erdalkalien, besonders Platten u. dgl. aus Kalksteinblöcken.

Versuche, die Diaphragmen aus einem angefeuchteten Gemisch von gepulvertem Kalkstein und gebrannter Magnesia unter Druck herzustellen, ergaben gleichfalls brauchbare Resultate und ein genügend widerstandsfähiges Diaphragma. Diaphragmen aus Kalkstein haben sich namentlich zur Elektrolyse der Chloralkalien als geeignet gezeigt. Versuche haben ergeben, dass Diaphragmen aus den Carbonaten der Erdalkalien den Zweck der Trennung der Ionen sehr gut erfüllen, dabei dem Strom einen geringen Leitungswiderstand entgegensetzen und sich gegen die Producte der Elektrolyse so gut wie indifferent verhalten, so zwar, dass diese Diaphragmen den anderen bekannten weit überlegen sind und ihre Benutzungsdauer eine praktisch unbegrenzte ist, wenigstens hat eine sechsmonatliche Benutzung in continuirlichem Betriebe und in dem Grossbetriebe entsprechenden Dimensionen keinen Grund zur Unzufriedenheit gegeben.

Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden empfiehlt P. L. Hulin (D.R.P. No. 81893). Er will die Ionen unmittelbar und genau in dem Augenblick ihres Entstehens entfernen durch Anwendung poröser einheitlicher Elektroden, welche gleichzeitig die Elektricität leiten und filtrirend wirken und nur auf einer Seite mit dem Elektrolyt in Berührung stehen. Die auf dieser Seite entstehenden Ionen treten alsdann unmittelbar durch den Elektrodenkörper selbst hindurch auf die dem Elektrolyt entgegengesetzte Seite, wo sie in einer Kammer gesammelt und einfach ablassen werden können.

Die Filterelektroden können aus verschiedenen Stoffen gebildet werden, vorausgesetzt, dass dieselben entsprechend ihrer Bestimmung zu wirken im Stande sind. Am häufigsten wird poröse Kohle angewendet, ferner schwammähnliches Metall oder auch die verschiedensten agglomerirten Massen. Diese Agglomerate und schwammigen Metalle können in einem Gitterwerk oder sonst geeigneten Träger (z. B. nach Art eines Trägers für eine negative Accumulatorelektrode) gehalten werden.

Man kann nach dem jeweiligen Erforderniss entweder zwei Filterelektroden oder eine Filterelektrode und eine gewöhnliche

Elektrode benutzen. Es können hierbei Scheidewände oder Diaphragmen oder sonstige Anordnungen zur Benutzung gelangen oder nicht. Je nach der Beschaffenheit des Elektrolyten und den physikalischen Bedingungen der Operationen können auch Einrichtungen zum Heizen oder Kühlen, Speise- und Entleerungsrohre, Glocken, Deckel oder Kammern u. dgl. zum Aufsammeln der gasförmigen Ionen oder zur Beseitigung der festen Ionen, welche beide gleichzeitig mit den flüssigen Ionen entstehen, angewendet werden.

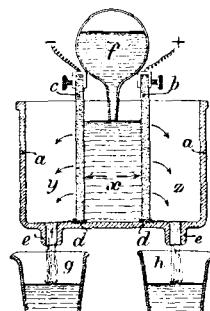


Fig. 177.

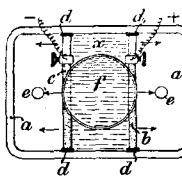


Fig. 178.

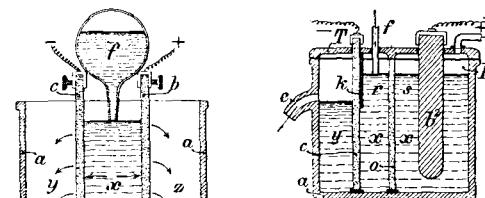


Fig. 180.

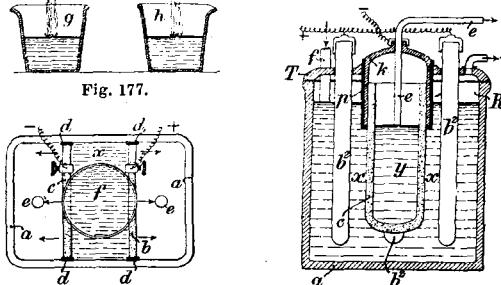


Fig. 181.

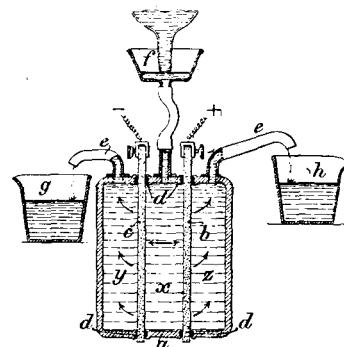


Fig. 179.

Fig. 177 und 178 zeigen im Schnitt und in oberer Ansicht ein Beispiel eines derartigen Apparates. Ein rechteckiges Gefäß *a* aus isolirender Masse ist durch zwei einander zugekehrte und parallele Platten *b* *c* aus leitender, poröser Kohle mit Hülfe von Dichtungen *d* an Seitenwänden und Boden in drei Kammern *y* *x* *z* getheilt. Die beiden äusseren (Ableitungs-) Kammern *y* *z* sind an dem Boden mit Auslässen *e* ausgestattet, welche die Ionen nach Auffangbehältern *g* *h* führen. Die mittlere (Elektrolysisungs-) Kammer *x* wird aus einem Niveaubehälter *f*

gespeist, durch welchen der Flüssigkeitsstand in dieser Kammer gleich hoch gehalten wird. Während der Elektrolyse treten an der activen Seite der Filterelektrode die Ionen auf und bilden bei der unmittelbaren Berührung eine flüssige Schicht, welche unter der Wirkung des hydrostatischen Druckes in den Elektrodenkörper eintritt. Dies geschieht ununterbrochen, wie die Elektrolyse; es bilden sich immer weiter parallel vor dringende, durch die Berührung mit der Elektrode in Ionen umgewandelte Schichten, welche Umwandlung durch das Ein- und Durchdringen in und durch die Filterelektroden infolge der dadurch bewirkten innigen Berührung der einzelnen Elektrolyttheilchen mit dem Elektrodenkörper vervollständigt wird, und es gelangen schliesslich elektrolytfreie Ionen in die auf der anderen Seite der Filterelektrode befindliche Entleerungskammer.

Fig. 179 zeigt einen Filterelektrodenapparat mit geschlossenen Kammern, bei welchem mit einem viel grösseren Druck als bei den vorher gekennzeichneten Beispielen gearbeitet werden kann. Die Elektrolysiskammer x wird durch einen an die Elektroden dicht angefügten Rahmen a^1 gebildet. Die Entleerungskammern $y z$ sind zwei Behälter, welche durch geeignete Organe und durch Dichtungen d angefügt sind; sie bilden so zwei geschlossene Kammern, welche beständig mit flüssigen Ionen angefüllt sind und eine gleichmässige Filtration sichern. Es ist selbstverständlich, dass diese Einrichtung mit einer Filterelektrode und einer gewöhnlichen Elektrode zusammenge setzt sein und in diesem Falle eine einzige Entleerungskammer besitzen kann. Auch kann die Elektrolysiskammer aus zwei Rahmen a^1 gebildet werden, zwischen welchen ein Diaphragma eingeschaltet ist. Indem man eins an das andere dieser Apparateintheile anfügt, gelangt man zur Bildung eines filterpressenartigen Gruppenapparates und zur Anordnung von Sammelkanälen für die Zuführung und Ableitung der Flüssigkeiten durch Nebeneinanderlegung der Einfassungsstücke oder Rahmen, aus welchen die Elemente des Filterelektrodenapparates bestehen.

Filterelektrodenapparate, bei welchen neben einer Filterelektrode auch eine andere Elektrode beliebigen Systems Anwendung findet, sog. „gemischte Filterelektrodenapparate“, werden in denjenigen Fällen angewendet, in welchen der Elektrolyt flüssige und nichtflüssige Ionen liefert. Die Filterelektrode c (Fig. 180), die Entleerungskammer y , der Niveaubehälter f , der Ionenaus-

lass e finden sich auch bei diesem Apparat. Die Elektrolysiskammer x ist durch ein nichtleitendes poröses Diaphragma o in den Kathodenraum r und den Anodenraum s getheilt, in welch letzterem die Anode b^2 (z. B. aus Kohle) sich befindet.

Fig. 181 zeigt einen gemischten Filterelektrodenapparat, bei welchem die Filterelektrode c röhrenförmig ist und stabförmige Elektroden b^2 beliebiger Gestalt rings um dieselbe angeordnet sind. Diese röhrenförmige, unten geschlossene Filterelektrode ist oben mit einer Kappe k verschlossen, an die sich die Stromzuleitung anschliesst und durch die ein Ionenableitungsrohr e führt. Die gewöhnlich aus Metall bestehende Kappe k wird von einer undurchdringlichen und isolirenden Hülle p umgeben. Das Rohr e kann aus dem oberen oder unteren Theil des Filterelektrodeninnenraumes führen und dadurch in diesem Innenraum einen Unterdruck erzeugen, welcher die Filtration und die Ableitung der Ionen beeinflusst. Dieser und auch die anderen Apparate können durch einen Deckel T oder eine Abschlussglocke, welche über dem Elektrolyten eine Kammer R bildet, vervollständigt werden. In dieser Kammer sammeln sich die an den Elektroden b^2 etwa auftretenden Ionen an. Dieselbe Filterelektrode kann auch sehr gut im umgekehrten Sinne wirken und am unteren Theil den Ionenauslass tragen, indem entweder die Elektrode oder das Rohr e mit dichtem Abschluss durch den Boden des Behälters a geführt wird.

Elektrolytischer Apparat. Um nach H. Thofehrn (D.R.P. No. 81792) in elektrolytischen Zersetzungssapparaten, bei denen durch Anordnung der einen Elektrode (z. B. Kathode) im unteren Theile und der anderen Elektrode (z. B. Anode) im oberen Theile des Apparates ein Emporsteigen der an der unteren Elektrode (z. B. Kathode) sich entwickelnden Gase und ein Vermischen bez. Verbinden der letzteren mit den an der oberen Elektrode (z. B. Anode) sich entwickelnden Gasen stattfindet, dieses Vermischen bez. Verbinden in einem vorher bestimmten Mischungs- oder Zusammensetzungsverhältniss sich vollziehen zu lassen, wird in den Apparat ein Schirm eingesetzt, der einen Theil der an der unteren Elektrode entwickelten Gase zur directen Ableitung der letzteren nach aussen abfängt. Der Zersetzungssapparat besteht aus dem durch Deckel 2 (Fig. 182 u. 183) abgeschlossenen Gefässe 1, auf dessen Boden die aus Ringen gebildete Kathode 3 liegt. Durch Öffnungen 5 im Deckel 2 gehen die Anoden 4 hin-

durch. Durch Rohr 6 wird die zu zersetzende Lösung in das Gefäß eingebracht, während die entwickelten Gase bez. deren Gemisch oder Verbindung durch Stutzen 7 abgeleitet werden, welche Ableitung durch den Druck der im Gefäss stehenden Flüssigkeitssäule oder durch eine besondere Absaugevorrichtung bewirkt werden kann. Ein Schirm 8 fängt einen der Breite desselben entsprechenden Theil der an der Kathode 3 entwickelten Gase ab und leitet sie durch Rohr 9 ab. Die vom Schirme 8 nicht abgefangenen Gase strömen an den Anoden 4 vorbei, in deren Nähe die Vermischung bez. Verbindung mit den oben entwickelten Gasen beginnt und sich bis zum oberen Theil 10 des Apparates fortsetzt. 11 ist ein Rohranschluss zur Entleerung des Apparates.

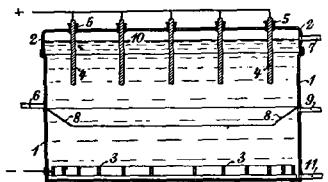


Fig. 182.

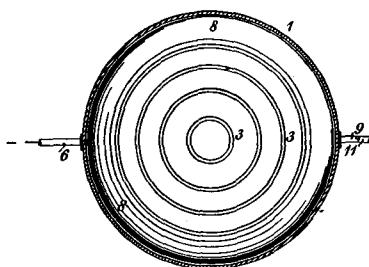


Fig. 183.

Mit dem Apparat wird z. B. aus angeseuertem Wasser ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, aus Seesalzlösung ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff gewonnen. In letzterem Falle schlägt sich durch den elektrischen Strom an der Kathode 3 das Natrium nieder, welches als Natriumhydroxyd in Lösung geht; hierbei wird eine äquivalente Menge Wasserstoff frei und vereinigt sich bei seinem Aufsteigen mit dem an der Anode 4 entwickelten Chlor. Dieses Gemisch von Chlor und Wasserstoff kann dann durch Rohr 7 abgesaugt werden.

Kessel zur Herstellung eines Alkali- oder Erdalkalimetallaltes von Cl. Th. J. Vautin (D.R.P. No. 81710). Im unteren Theile des Kessels *B* (Fig. 184) befindet sich ein Bad von Blei oder Zinn als Kathode und über diesem das geschmolzene Salz (am zweckmässigsten ein Chlorid) eines Alkalimetallaltes oder eines Metalles der alka-

lischen Erden als Elektrolyt. Der als Anode dienende Kohlenstab *H* ist umgeben von einem feuerfesten Rohr *K*, das die gasförmigen Zersetzungspoducte der Elektrolyse abführt. Das in den Boden des Kessels *B* eingeführte, oben syphonartig umgebogene Ablassrohr *L* ist außerhalb des Kessels von spiralförmigen Windungen eines Rohres *M* umgeben, welches von einer Kühlflüssigkeit durchströmt wird, deren Zufluss durch einen Hahn *N* geregelt werden kann.

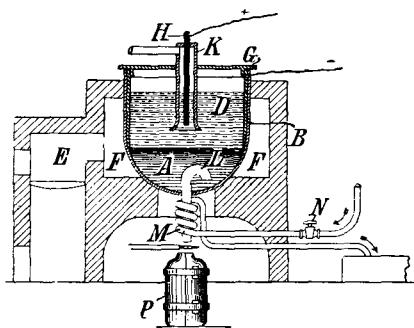


Fig. 184.

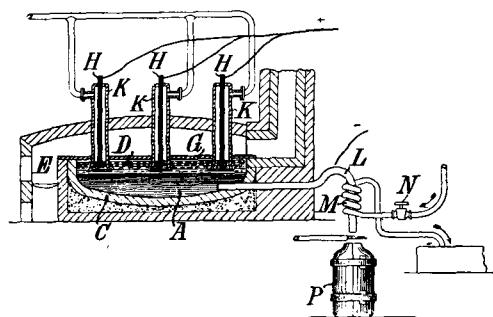


Fig. 185.

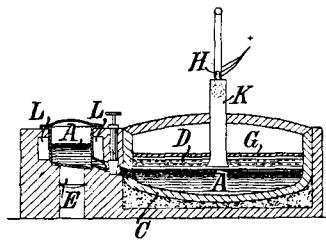


Fig. 186.

Ist der Stromkreis geschlossen, so scheidet sich aus dem Elektrolyten das Metall aus und legirt sich mit dem als Kathode dienenden Blei oder Zinn. Ist nun durch Schliessung des Hahnes *N* der Eintritt der Kühlflüssigkeit in das Schlangenrohr *M* abgesperrt, so wird die Legirung aus dem Kessel *B* ungehindert abfließen, bis auf den Rest, der sich unterhalb der Mündung des Ablassrohres befindet. Wird jedoch der Hahn mehr und mehr geöffnet, so lässt die Abkühlung, die dadurch das Rohr *L* erleidet, die Metallflüssigkeit in ihm mehr und mehr

erstarren, so dass der Abfluss aus dem Kessel *B* sich verzögert und schliesslich ganz aufhört, sobald die Metallflüssigkeit im äusseren Theile des Rohres *L* vollständig erstarrt ist.

Die aus dem Kessel *B* ausfliessende Legirung kann von einer Form *P* aufgefangen werden. Als Mittel gegen Oxydation kann der Strahl eines neutralen oder reducirenden Gases dienen, der zwischen der unteren Öffnung des Ablassrohres *L* und der Mündung der Flasche *P* hindurchgeleitet wird.

Fig. 185 und 186 zeigen den bei grösseren Anlagen an die Stelle des Kessels *B* tretenden Flammofenherd *C*, ausgerüstet mit einer grösseren Anzahl Anoden und in Verbindung mit einem Kessel *H* mit Rost *E*, um das als Kathode zur Verwendung kommende Blei oder Zinn zu schmelzen. Eine den Herd *C* bedeckende Platte *G* dient zum Schutz des Elektrolyten gegen Verflüchtigung.

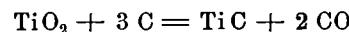
Herstellung von geschmolzenem Titan. Wird nach H. Moissan (D.R.P. No. 82282) Rutil und Kohle im Verhältniss von $TiO_2 + 2C$ mit einem Lichtbogen von 400 Ampère und 80 Volt geschmolzen, so erhält man eine sehr harte geschmolzene braunrothe Masse mit gelbem Bruch, welche den Rubin leicht ritzt und eine Stickstoffverbindung des Titans ist, welche 79 bis 80 Proc. Titan enthält und ein spec. Gewicht von 5,02 besitzt. Diese Verbindung ist analog der bekannten Stickstoffverbindung TiN_2 von Friedel und Guérin. Diese Stickstoffverbindung ist mit Kohle und mit kleinen Mengen Silicium und Eisen verunreinigt, wenn man von Rutil oder natürlichem Titanoxyd ausgeht.

Mit einer Maschine von 45 Pf. konnte Moissan also nur eine geschmolzene Titanstickstoffverbindung erhalten. Dieses Ergebniss zeigt von neuem die grosse Affinität des Stickstoffs zum Titan. Das neue Verfahren besteht darin, die Kohle auf das Oxyd des Titans bei einer solchen Temperatur einwirken zu lassen, dass das Titan geschmolzen und nicht als Pulver erhalten werden kann, wodurch es leichter der Einwirkung des Stickstoffes entzogen wird und dass diese Temperatur höher ist als die Temperatur für die Zersetzung von Titanstickstoff.

Moissan verwendet einen Lichtbogen von 1000 bis 2000 Ampère und von 60 bis 70 Volt. Unter diesen Bedingungen wird eine Mischung von 330 Th. Rutil und 96 Th. Kohle in einem Kohlentiegel erhitzt und gibt nach 2 Minuten eine Masse, deren oberer Theil nur geschmolzen ist. Die Masse

ist mit einer gelblichen Hülle von Oxyd bedeckt; sie ist im Bruche weiss, glänzend von metallischem Aussehen. Sie lässt sich pulvern und wird von darauf gegossener Salzsäure angegriffen, während die Kohlenstoffverbindung TiC und die Stickstoffverbindung TiN_2 nicht angegriffen werden. Dieses durch directe Reduction einer Titansauerstoffverbindung mit Kohle erhaltene Titan schliesst Kohle ein, deren Menge zwischen 2 und 6 Proc. wechseln kann, entsprechend der bei der Darstellung aufgewandten Sorgfalt. Das Product, welches 2 Proc. Kohle einschliesst, genügt bei weitem den Anforderungen der Industrie. Wenn man Titan mit einem Lichtbogen derselben Stärke reiner haben will, so braucht man nur dieses Titan zerkleinert in Gegenwart von Titansäure umzuschmelzen.

Wenn man die der Titansauerstoffverbindung hinzugefügte Menge Kohle vermehrt, so erhält man nach der Formel



eine Kohlenstoffverbindung, deren Analyse der Formel TiC entspricht. Diese Verbindung ist krystallisierbar und besitzt eine Farbe wie Bleiglanz.

Man kann bei diesen Reactionen Titansäure, irgendein Oxyd des Titans, ein Salz oder überhaupt eine beliebige Verbindung des Titans, sowie ein natürliches titanhaltiges Product verwenden.

Dieses Titan kann im elektrischen Ofen oder anderswo in Gegenwart von Eisen oder jedem sonstigen Metall geschmolzen werden und gibt Legirungen von neuen Eigenschaften. Eine Legirung von Titan und Eisen oder von Titan und Nickel ist in geschmolzenem Eisen, Gusseisen oder Stahl löslich. Auf diese Weise können Titeisenverbindungen leicht erhalten werden. Diese können auch dadurch dargestellt werden, dass in dem Tiegel des elektrischen Ofens die ganze mit Titan zu verbindende Metallmenge oder ein Theil derselben zum ruhigen Schmelzen gebracht wird. Dann werden vorsichtig Stücke von Titanoxyd oder Rutil und Kohle (oder einem sonstigen geeigneten Reductionsmittel) in den Verhältnissen zugegeben, wie sie durch die Legirung, die man erhalten will, bestimmt sind. Diese Stücke werden aus Titanoxyd, Rutil oder einem sonstigen titanhaltigen Mineral und Kohle in kleinen Mengen in verschiedenen Formen hergestellt und sorgfältig getrocknet.

Brennstoffe, Feuerungen.

Koksofen. E. Peitz (D.R.P. No. 81 660) beschreibt einen Koksofen mit wagerechten Feuerzügen in den Pfeilerwänden, wie solche im Pat. 41 566 angeordnet sind, jedoch mit dem wesentlichen Unterschiede, dass die Durchgangsquerschnitte, welche die wagerechten Feuerkanäle mit einander verbinden, abwechselnd in der einen und in der entgegengesetzten Richtung zunehmen.

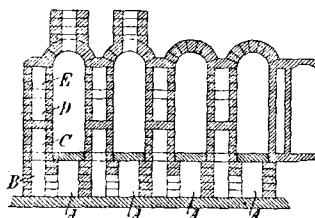


Fig. 187.

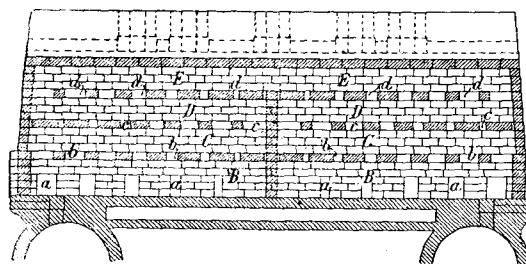


Fig. 188.

Der neue Ofen enthält einen Soolkanal *A* (Fig. 187 u. 188) und mehrere (vier) über einander liegende horizontale Kanäle *B C D E*, von denen der eine am Soolkanal *A* und die übrigen in den Pfeilerwänden sich befinden, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Sämtliche wagerechte Feuerzüge stehen durch Öffnungen mit einander in Verbindung. Die Verbindungsöffnungen zwischen dem Soolkanal *A* und dem nebenliegenden Kanal *B* unter der Pfeilerwand befinden sich in der Zwischenmauer bei *a*.

Die Verbindung der unter einander liegenden Feuerzüge wird durch Öffnungen *b c d* hergestellt. Sowohl in der lotrechten Zwischenwand, als auch in den wagerechten Scheidewänden zwischen den Feuerzügen haben die Verbindungsöffnungen verschiedene Durchgangsquerschnitte, welche abwechselnd in der einen und entgegengesetzten Richtung zunehmen. Es wird durch die gesammte Anordnung ein Hin- und Herleiten der Gase bewirkt und dadurch eine gleichmässige Erhitzung der Ofenwände hervorgerufen.

Verkohlungsöfen. W. Gütter (D.R.P. No. 81 584) beschreibt eine Änderung des Pat. 42 470, so dass die Erwärmung des

Verkohlungscylinders im Innern der Muffel ausschliesslich durch die Wärme des zur Verkohlung benutzten indifferenten Gases derart bewirkt wird, dass eine Erwärmung der Muffel von aussen überhaupt nicht stattfindet.

Luftvertheilungseinrichtung für Bienenkorb-Koksöfen beschreibt A. D. Shrewsbury (D.R.P. No. 81 916).

Zur Erhöhung der Leuchtkraft des Erdöles empfiehlt C. Wenigmann (D.R.P. No. 82 568) Salze, Campher u. dgl. in petroleumdichte Patronen einzulegen. Die Füllstoffe werden scharf getrocknet, dann sofort in Patronen oder Hülsen von beliebiger Form und Material eingefüllt, welche durch Druck oder sonstwie petroleumdicht verschlossen werden. Erst bei Verwendung, d. h. beim Einwerfen in das Petroleum, werden diese Patronen in passender Weise durchlocht oder die vorher schon durchlochten Stellen werden mit löslichen Stoffen verschlossen. (?)

Zündhölzer aus Papier. Nach A. Seurot muss das zur Verwendung gelangende Papier ziemlich stark und porös sein, um das Einsaugen von Wachs, Stearin, Paraffin oder anderen Stoffen, die zugleich gut brennen und leicht kleben, zu erleichtern. Die Stiele werden aus Rollen Papier in der Weise hergestellt, dass Streifen von etwa 1 cm Breite geschnitten und gründlich in eine leicht brennbare Masse, wie Paraffin, Wachs oder Stearin, getaucht werden. Dies in Streifen geschnittene und aufgerollte Papier wird gedreht und dann durch eine genügend erhitzte Röhre gezogen, damit es zusammenklebt; gleich darauf lässt man es durch eine zweite Röhre gehen, wodurch es polirt wird. Die derart hergestellten Stiele werden auf bestimmte Länge geschnitten und nach bekannter Art mit Zündköpfen versehen.

Russfrei brennendes Zündband erhält man nach H. Freise (D.R.P. No. 80 414) dadurch, dass ein lockeres Gewebe abwechselnd mit Streifen aus einer Zündmasse, aus Schwefel und aus Lycopodium versehen wird, wobei die Rückseite des Bandes mit Lycopodium überzogen sein und das Ganze einen elastischen und leicht brennbaren Überzug erhalten kann.

Hüttenwesen.

Zur Darstellung von Legirungen empfiehlt H. Moissan (D.R.P. No. 82 624)

Molybdän, Wolfram, Uran, Zirkon, Vanadium, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Titan, Silicium und Bor in Form von Legirungen mit Aluminium oder Magnesium in Eisen, Guss-eisen, Stahl, Bronzen u. s. w. einzuführen. Diese Legirungen von Aluminium oder Magnesium, in ein Eisenbad oder ein Bad eines anderen Metalles oder einer Legirung eingeführt, lassen in dem Bade in flüssiger Form die schwer schmelzbaren Elemente Molybdän, Wolfram, Chrom, Titan u. dgl. Es ist leicht, hierauf das Aluminium wegzuschaffen.

Um z. B. Chromkupfer zu erhalten, fügt man zu geschmolzenem Kupfer eine bestimmte Menge Chromaluminium hinzu, je nach dem Gehalt an Chrom, den man zu haben wünscht. Das Bad wird gut durchgerührt, und wenn die Aluminiummenge zu gross ist und weggeschafft werden soll, so wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Kupferoxyd das überflüssige Aluminium verbrannt und das Aluminium tritt in die Schlacke.

Wenn eine Titaneisen-Legirung erhalten werden soll, wird einem Bade geschmolzenen Eisens eine bestimmte Menge Titan-Aluminium hinzugefügt. Das überschüssige Aluminium wird oxydiert entweder durch den in der Lösung befindlichen gasförmigen Sauerstoff oder das Oxyd oder durch einen Luftstrom oder durch Zugeben einer bestimmten Menge Eisenoxyd. Im Allgemeinen kann das Aluminium durch das Oxyd des Metalles, mit welchem man arbeitet, weggeschafft werden.

Ebenso wird eine Legirung von Eisen mit Wolfram, Molybdän, Chrom im Martin-Siemens - Ofen oder im Bessemer - Ofen erhalten.

Zum Einbinden von Kiesabbränden und sonstigen mulmigen Erzen empfiehlt F. Wüst (D.R.P. No. 82 120) 7 Proc. Wasserglas zuzusetzen und dann zu pressen. Nachdem die Erzbriketts die Presse verlassen haben, werden dieselben der Einwirkung von Kohlensäure bei mässiger Temperatur ausgesetzt. Die Kohlensäure hat die Aufgabe, das Wasserglas in Kiesel-säure und in kohlensaures Natron zu zerlegen. Die Kiesel-säure wird durch die Trocknung in die wasserunlösliche Form übergeführt, sodass das Erz nunmehr durch ein kieseliges Bindemittel, ähnlich wie Sandstein mit kieseligem Bindemittel, brikettirt ist. Das Natron wirkt insofern günstig, als dadurch nicht nur die Leichtschmelzbarkeit der Schlacke erhöht wird, sondern dasselbe ähnlich wie das Calcium mit dem Schwefel der Beschickung Schwefelnatrium bildet und so verhindert,

dass derselbe in's Eisen geht. Da die Kiesabbrände immer noch einige Procente Schwefel enthalten, so werden dieselben durch diese Beimengung auch weiterhin verhüttungsfähiger, indem durch das Verfahren die Erze nicht nur in Stückform übergeführt werden, sondern auch gleichzeitig schädliche Bestandtheile vom Metalle ferngehalten werden.

Verarbeitung von Blende. Nach M. A. J. Roux (D.R.P. No. 82 099) wird die Blende gepulvert und mit Bleiglätte gemischt. Diese Mischung wird in eine Retorte gegeben und in derselben unter Ausschluss der Luft geschmolzen. Hierbei findet eine Zersetzung statt, infolge deren das silberhaltige Blei sich abscheidet und auf den Boden des Schmelztiegels sinkt, wo es von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Dem in dem Schmelztiegel zurückbleibenden Rückstande wird ein Flussmittel, beispielsweise Hochofenschlacke, zugefügt. Ist der Rückstand dadurch flüssig geworden, so werden erhitzte Luft, Dampf oder andere gasförmige Oxydationsmittel durchgeblasen, was eine Abscheidung von Zinkoxyd zur Folge hat. Dasselbe schwimmt oben und kann von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Schmelztiegels entfernt werden.

Das Mischungsverhältniss der Beschickung des Schmelztiegels ändert sich entsprechend der Art des zu behandelnden Erzes. Es muss genügend Bleiglätte zugefügt werden, damit einerseits der grössere Theil des Erzes oxydiert werden kann und andererseits noch genug Bleiglätte übrig bleibt, um eine flüssige Masse zu erhalten, in welcher sich das silberhaltige Blei von dem Zinkoxyd trennt, welches letztere über der Bleiglätte schwimmt. Dem nach dem Abstechen des Bleies und Entfernen des Zinkes in dem Schmelztiegel verbleibenden Rückstande, welcher zum grössten Theil aus Bleioxyd besteht, wird alsdann wieder frisches Erz zugesetzt. Nach mehreren Operationen wird ein Theil des Bleioxyds durch Zufügung von kohlehaltigen Materialien reducirt und das dabei erhaltene Blei abgestochen. Nach einiger Zeit besteht der Rückstand in der Retorte aus einem Gemisch von Bleioxyd mit so viel Zinkoxyd, dass er für die Behandlung von Erz nach dem vorgeschriebenen Verfahren untauglich ist. Alsdann wird das Bleioxyd möglichst vollständig durch Zufügung von kohlehaltigem Material reducirt, das Blei scheidet sich ab und das zurückbleibende Zinkoxyd wird entfernt, worauf die Arbeit von Neuem beginnt.

Ein eiserner Schmelztiegel C (Fig. 189) über einem Ofen F ist mit einem Abstich T

versehen und besitzt einen Deckel *A*, der mit seinem Rand behufs luftdichten Abschlusses in einen mit Sand gefüllten Kanal *J* einpasst. Der Deckel *A* ist hohl; der innere hohle Raum *M* wird mittels eines Rohres *B* mit erbitzter Luft, Dampf oder sauerstoffhaltigem Gas gespeist. Von dem hohlen Raum *M* erstrecken sich Blasrohre *t* nach abwärts, jedoch nicht ganz bis auf den Boden des Schmelztiegels. Die durch die Reaction erzeugten Dämpfe, welche in der Regel aus schwefliger Säure und Bleisulfat bestehen, werden durch ein Rohr *K* abgeführt und in bekannter Weise behandelt, um das Sulfat niederzuschlagen und Schwefelsäure zu gewinnen. Wenn die Abzugsröhren *K* beseitigt werden, werden an Stelle derselben

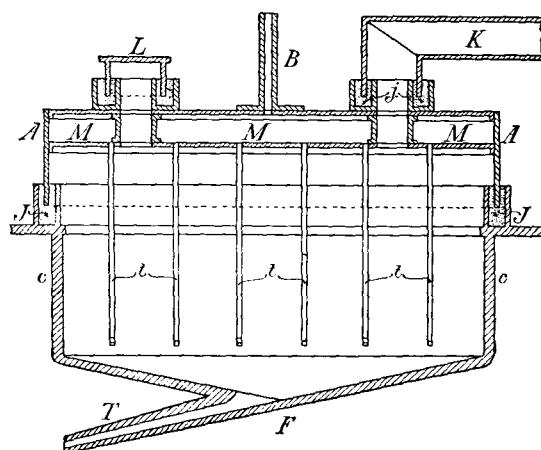


Fig. 189.

Hauben *L* aufgesetzt, welche den luftdichten Abschluss der Deckelloffnung bewirken. Die Röhre *K* und die Hauben *L* ruhen mit ihrem unteren Rande ebenfalls in mit Sand gefüllten Kanälen oder Rinnen *j*.

Unorganische Stoffe.

Zur Gewinnung von Chlor aus Gasgemischen, wie sie z. B. durch das Deacon'sche Verfahren gewonnen werden, empfiehlt H. Loesner (D.R.P. No. 82 437) besonders o-Nitrotoluol. Dasselbe absorbiert schon bei gewöhnlichem Druck Chlor bis zu 11 Proc. und mehr und gibt es bei höherer Temperatur oder Druckverminderung wieder ab. Die Absorptionsfähigkeit kann durch Erhöhung des Druckes sowohl, als durch Erniedrigung der Temperatur bedeutend erhöht werden. Es ist gleichgültig, ob man chemisch reines Nitrotoluol oder ein Gemenge mit seinen Isomeren anwendet.

Ebenso wie Nitrotoluol verhalten sich Nitrobenzol, die Nitroxyole, die Nitrocumole,

Chlorbenzol, Brombenzol, die Chlortoluole, Bromtoluole, ferner Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Monochloressigsäureäthylester, flüssige Paraffine, kurz, fast alle flüssigen organischen Körper, welche bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur, sowie bei schwachem Erwärmern von Chlor nicht angegriffen werden. Feste Körper, wie p-Nitrotoluol, Dichlor-, Dibrom-, Trichlor-, Tribrom-Benzole bez. Toluole und andere feste Körper nehmen bei gewöhnlicher Temperatur kein Chlor auf.

Um Chlor aus seinen Gemengen mit Gasen zu isoliren, wird das Gasgemenge durch irgend eins der erwähnten Absorptionsmittel zweckmäßig unter Kühlung geleitet. Aus den so hergestellten Chlorlösungen gewinnt man durch Erwärmen oder durch Druckverminderung reines Chlorgas, welches comprimirt oder zu sonstigen Zwecken verwendet werden kann.

Verwerthung der Abfallsäuren. Nach Oscar Guttmann¹⁾ bleibt von der Nitrierung der verschiedenen Explosivstoffe ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure zurück, welches nur einen ungenügenden Grad von Stabilität besitzt und deshalb sobald als möglich aufgearbeitet wird; es enthält aber auch genügend werthvolle Producte, um ihre Verwerthung geboten erscheinen zu lassen. Die Zusammensetzung dieser Abfallsäuren ist etwa folgende:

	von der Nitro-glycerin-fabrikation	von der Schiessbaumwollfabrikation	von Nitrobenzol, Nitronaphthalin, Pikrinsäure u. dgl.
Salpetersäure-monohydrat.	10 Proc.	10 Proc.	1 Proc.
Schwefelsäure-monohydrat.	70 "	80 "	65 "
Wasser	20 "	10 "	34 "

Die von der Nitrobenzol-, Nitronaphthalin- u. s. w. Erzeugung herrührende Abfallsäure enthält zu wenig Salpetersäure, um eine Scheidung der beiden Säuren praktisch zu ermöglichen. Sie wird deshalb entweder direct zur Salpetersäurerzeugung verwendet oder ohne Weiteres wieder concentrirt.

Die von der Schiessbaumwollerzeugung kommende Abfallsäure enthält nur geringe Mengen von Schiessbaumwolle, welche, wenn die Abfallsäure zur Salpetersäurebereitung benutzt wird, sich allmählich zersetzt und zu Gefahr für die Retorten keine Veranlassung bietet. Ausserdem ist die Denitrirung der Schiesswollabfallsäure mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, und da sie verhältnissmäßig nur wenig Wasser enthält, so bleibt

¹⁾ Aus Oscar Guttmann: Industrie der Explosivstoffe (vgl. n. Heft); mit besonderer Zustimmung des Verfassers und der Verlagshandlung.

es immer vortheilhafter, sie direct zur Salpetersäureerzeugung zu verwenden, statt sie durch Denitrirung zu verdünnen. Man muss aber wegen der Zersetzung der Schiessbaumwolle und der in Folge dessen in reichlicherem Maasse auftretenden Entwicklung von salpetriger Säure vollkommen arbeitende Apparate für die Condensation besitzen, sonst enthält die entstehende Salpetersäure zu viel Untersalpetersäure.

die Salpetersäure aus derselben verjagen. Wegen der hohen Temperatur, welche dazu erforderlich ist, verwandelt sich dabei die Salpetersäure in salpetrige Säure. Man kann die Erhitzung entweder durch künstlich zugeführte Wärme herbeiführen, oder indem man eine Zersetzung der Abfallsäure durch Wasserdampf einleitet, welche durch die in der Abfallsäure stets enthaltenen organischen Körper lebhaft befördert wird.

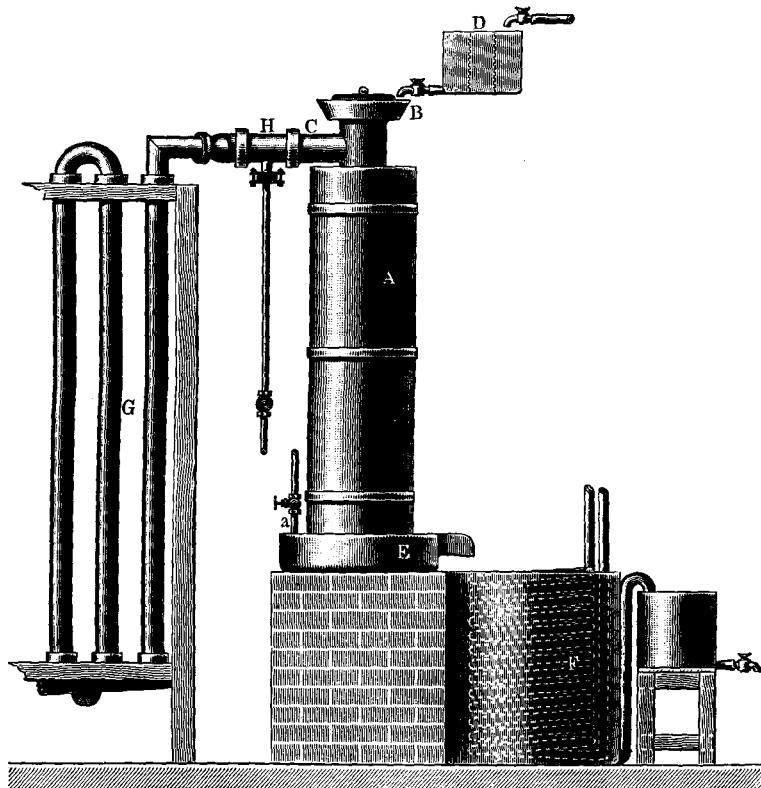


Fig. 190.

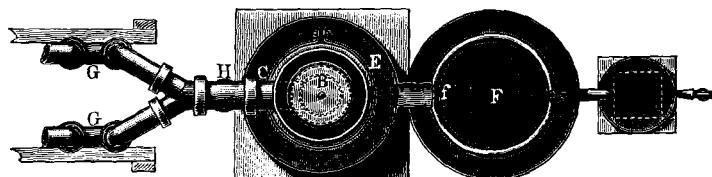


Fig. 191.

Die Abfallsäure der Nitroglycerinfabrikation wird stets denitrit. Bei aller Vorsicht enthält dieselbe Tröpfchen von Nitroglycerin, welche auf der Abfallsäure schwimmen und, wenn mit dem Salpeter in den Retorten gemischt, an den Wänden der Retorte zu Explosionen Veranlassung geben können; es ist deshalb nicht gerathen, mit ihr direct Salpetersäure herzustellen.

a) Denitrirung. Wird die Abfallsäure, welche als eine viel Salpetersäure enthaltende Nitrose aufzufassen ist, erhitzt, so kann man

Früher hat man zur Denitrirung gusseiserne, retortenartige Gefäße verwendet, welche in einer entsprechenden Weise eingemauert und durch eine Feuerung erhitzt wurden. Die abziehende salpetrige Säure wurde in Steinzeug-Tourilles condensirt. Auch hat man liegende gusseiserne Kochtrommeln benutzt, in welche außer direkter Feuerung noch Wasserdampf und Pressluft eingetrieben wurden, um alle Spuren von Salpetersäure zu entfernen.

Der gegenwärtig allgemeiner übliche Vorgang ist die Denitrirung in Denitrificatoren.

Dieselben sind entweder aus Blei hergestellte hohe Cylinder, welche mit einer in Theermörtel gelegten Mauerung aus Steinen ausgekleidet sind, oder besser ein aus einem Stücke säurefesten Steines hergestellter Cylinder, wie er in Fig. 190 und 191 abgebildet ist.

Diese Cylinder *A* sind mit Quarzstücken, Thonscherben u. dergl. eine grosse Oberfläche darbietenden Körpern nahezu vollständig gefüllt. Von unten reicht in den Cylinder ein Dampfrohr *a*, oben besitzt er eine Einfüllvorrichtung *B* mit Wasserverschluss und ein Abzugsrohr *C* für die Salpetrigäsuredämpfe. Man lässt die Abfallsäure vorerst in ein kleines Scheidegefäß *D* eintreten, in welchem etwa noch mitgeführte Spuren von Nitroglycerin sich ansammeln können, und gibt sie in dünnem Strahle in die Einfüllvorrichtung auf. Die langsam nach abwärts rinnende Säure begegnet allmählich einem Strome von Wasserdampf, welcher mit Hülfe der in der Säure enthaltenen organischen Verbindungen alsbald eine Zersetzung einleitet, die sodann, einmal begonnen, unaufhörlich weiterschreitet und nur einer geringen Spur von Wasserdampf bedarf, um unterhalten zu werden.

Die von der Salpetersäure befreite Schwefelsäure rinnt unten entweder durch ein Abflussrohr oder durch eine Überlaufvorrichtung *E* in ein Kühlgefäß *F*, in welchem sie durch eine von kaltem Wasser durchströmte Bleischlange *f* auf normale Temperatur gebracht wird. Die übergehenden Dämpfe von salpetriger Säure werden unter Zuführung von atmosphärischer oder gepresster Luft und unter Mitwirkung des mitgeführten Wasserdampfes in Salpetersäure verwandelt. Hierzu eignet sich am besten die Guttmann-Rohrmann'sche Batterie *G* mit dem Lunge-Rohrmann'schen Injector *H* und dem Lunge'schen Thurme.

Bei diesem Processe hängt die vollkommene Arbeit hauptsächlich von genügendem Raume und Zeit ab, damit die Verwandlung der salpetrigen Säure in Salpetersäure entsprechend erfolgen könne.

Die eingeklauten Luft kann nicht augenblicklich auf die gesammte salpetrige Säure einwirken. Da sie auch eine gewisse Geschwindigkeit besitzt, so würde sie bei ungenügenden Condensationsvorrichtungen einen Theil der Salpetersäure mit sich fortreißen, andererseits ist eine fortwährende Umkehr der Bewegung nothwendig, um ein tüchtiges Durchmischen von salpetriger Säure, Wasserdampf und Luft zu bewerkstelligen. Das wird nun in vortheilhafter Weise durch die erwähnten Apparate erreicht, bei welchen

die salpetrige Säure durch den Injector angesaugt wird, sich sofort mit Luft vermengt und in dem zu vollführenden Zickzackwege gehörig durchgemischt wird.

Immerhin ist für einen Denitrationsstein, welcher in 24 Stunden etwa 2000 bis 2500 k Abfallsäure behandelt, eine doppelte Batterie von 40 Röhren nothwendig. Damit wird aber noch keineswegs die gesammte salpetrige Säure zu Salpetersäure verwandelt, sondern etwa die Hälfte derselben geht nach dem Lunge'schen Thurme, hier langt sie jedoch schon in einem von Wasser ziemlich befreiten Zustande an. Wenn man nun auf den Lunge'schen Thurme Wasser in sehr dünnem Strahle oder nur Tropfen für Tropfen auffallen lässt, so verdünnt man die entstehende Salpetersäure nicht übermäßig, und der ganze Process kann so regulirt werden, dass sowohl in der Batterie, wie im Thurme Säure von etwa 38 bis 40° B. (spec. Gew. 1,357 bis 1,383) erhalten werden kann. Trotz aller Vorsicht enthält die so gewonnene Salpetersäure noch etwa 0,5 Proc. Untersalpetersäure und sie ist deshalb mehr oder weniger grün gefärbt.

Die aus dem Denitrirapparate kommende Schwefelsäure hat gewöhnlich ein specifisches Gewicht von 56° B. (spec. Gew. 1,635), sie ist mehr oder weniger dunkel gefärbt, was von dem Gehalte an organischen Stoffen in der Abfallsäure herrührt. Bei sorgfältig vorgenommener Nachscheidung und längerem Lagern der Abfallsäure befinden sich nur wenig organische Stoffe in derselben und die wiedergewonnene Schwefelsäure wird eine schwach bräunliche Farbe haben; dagegen bei einem hohen Gehalte an organischen Stoffen wird sie unter Umständen tintenschwarz. Die Anwesenheit solcher organischen Stoffe zeigt sich auch bei der Denitrirarbeit durch einen intensiven Geruch nach Caramel.

b) Concentration der Schwefelsäure. Die wiedergewonnene Schwefelsäure bedarf einer sorgfältigen Behandlung bei der Concentration. Sie enthält je nach ihrer Färbung einen verschiedenen Gehalt von verkohlten organischen Substanzen und sonstigen Verunreinigungen, welche bei der Concentrirung sich abscheiden und in den Concentrationsapparaten eine Kruste oder Bodensatz bilden. Im Allgemeinen kann bezüglich der Concentration auf das Handbuch der Soda-Industrie von Prof. Lunge hingewiesen werden.

Wegen möglicher Spuren von Salpetersäure in der wiedergewonnenen Schwefelsäure ist es nicht ratsam, dieselbe über Platinapparate laufen zu lassen. Es war

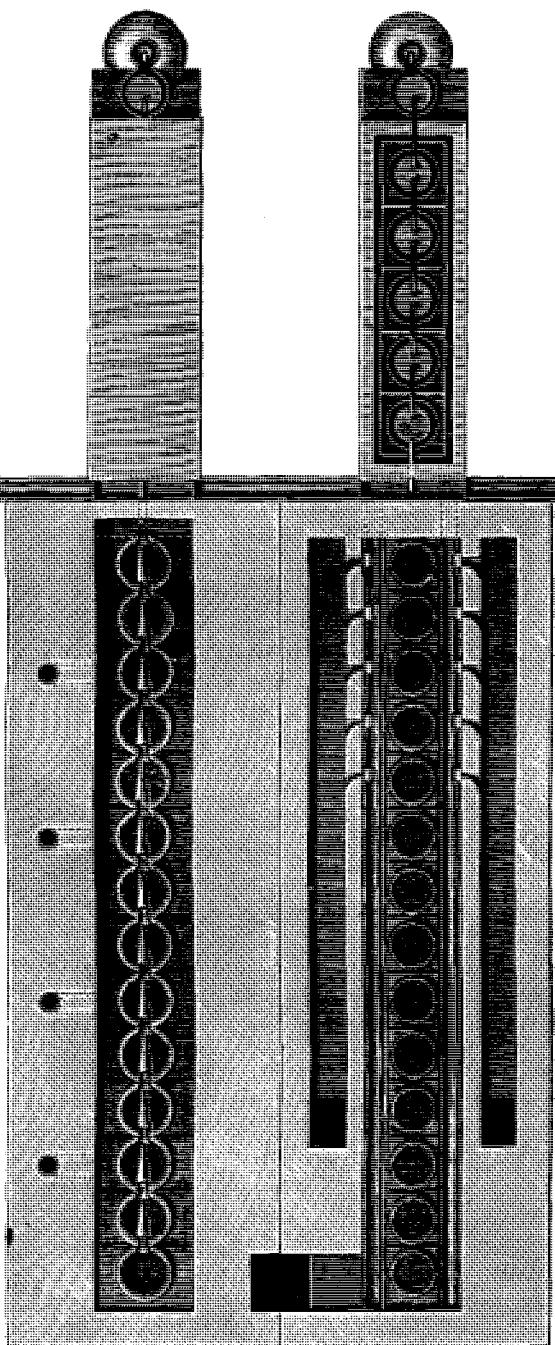


Fig. 192.

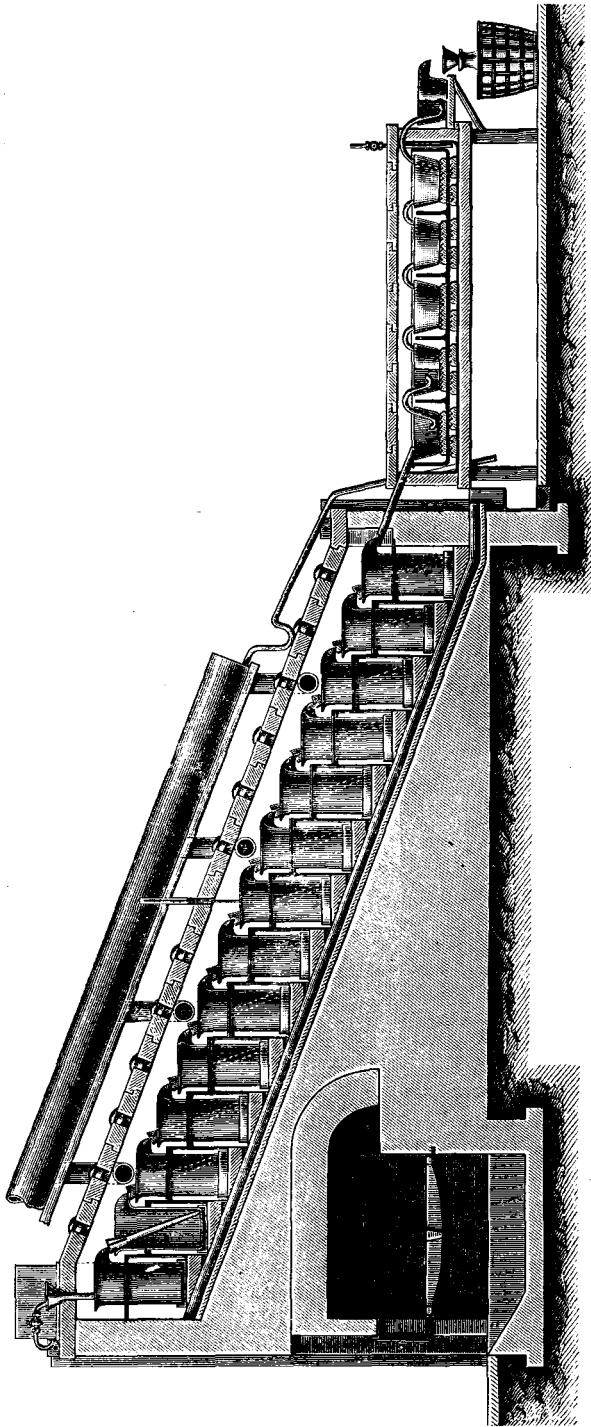


Fig. 193.

deshalb längere Zeit üblich, sie in Blei-pfannen einer vorläufigen Concentration zu unterziehen und sie sodann entweder in offene, mit Dunstabzug versehene gusseiserne Pfannen oder in nach Art der Delplace-schen Platinkessel hergestellte, über einander liegende gusseiserne Pfannen fliessen zu lassen, wo sie bis auf etwa 96 Proc. Monohydrat concentrirt wurden. Solche

gusseiserne Apparate waren nur von ver-hältnissmässig kurzer Dauer, weil einerseits die Deckel durch die Säuredämpfe bald zer-stört wurden, andererseits die Pfannen selbst durch die angebackene Kruste nach verhält-nissmässig kurzer Zeit Sprünge bekamen und unbrauchbar wurden.

In neuerer Zeit hat man sich bemüht, vortheilhaftere Apparate zu finden — es sei

nur auf den Kessler'schen Apparat, den von Negrier und andere ähnliche hingewiesen —, jedoch war bei allen solchen Apparaten eine Concentration über 95 Proc. Monohydrat entweder gar nicht oder nur unter Gefährdung der Concentrationsgefässe zu bewerkstelligen.

In der vortheilhaftesten Weise wird die Concentration durch einen Apparat von T. G. Webb (Fig. 192 im Grundrisse, Fig. 193 im Längsschnitte und Fig. 194 im Querschnitte) bewerkstelligt²⁾. Derselbe beruht auf dem schon durch Negrier u. A. bekannten Principe, eine Anzahl von Gefässen oder Schalen terrassenförmig anzurichten und die Säure von einem in das andere dem

lässt. In jedem Gefäss befindet sich eine trichterförmige Röhre aus Porzellan (Fig. 193), welche sowohl oben wie unten gespalten ist, um Ausdehnung durch Zerspringen vorzuzeigen und die Säure auf den Boden des Gefäßes fließen zu lassen. Diese Röhren befinden sich den Schnäbeln der Gefässen gegenüber; es muss also die Säure auf den Boden des Gefäßes gelangen, den ganzen Säureinhalt desselben durchströmen und kann dann erst in das nächste Gefäß übertreten.

Die Feuerung ist so angeordnet, dass das auf dem Roste verbrennende Material seine Gase durch zwei Züge (Fig. 192 unten und Fig. 194 rechts) bis an das tiefste Ende des Apparates bringt. Daselbst befinden sich

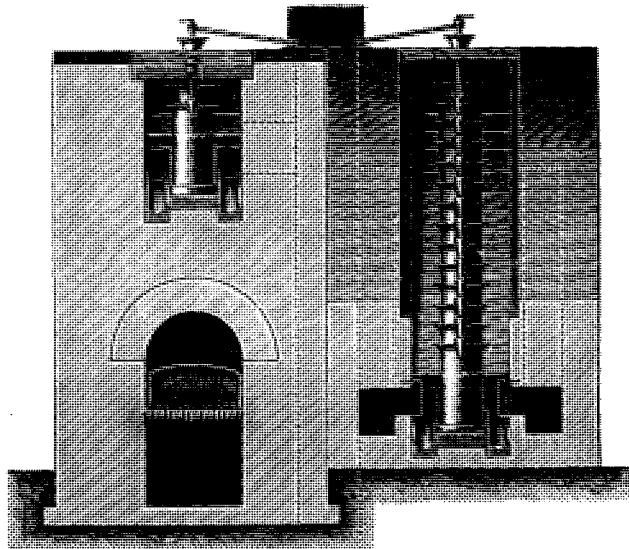


Fig. 194.

Wärmestrome entgegenfließen zu lassen. Beim Webb'schen Apparate ist jedoch jedes Detail so vollständig ausgebildet, dass derselbe in äusserst günstiger Weise arbeitet. Er besteht sonach aus einer Anzahl von tiefen Bechergefäßen mit Schnabel aus Porzellan, welche auf Steinplatten und in guss-eisernen Schalen in Sand aufruhren und in einem Kanale (Fig. 194) terrassenförmig angeordnet sind. Durch eingesetzte verticale Gussplatten und horizontale, mit Ausschnitten versehene oder aus mehreren Theilen zusammengesetzte Gussplatten (Fig. 193) steht jeder Topf in einer Abtheilung für sich in der Weise, dass der untere Theil der Einwirkung der Feuergase ausgesetzt ist, der obere aber die entweichenden Wasserdämpfe und Säuredämpfe in den Kanal ausströmen

beiderseits fünf Öffnungen, von denen jede entfernter kleiner ist als die vorhergehende. Gegenüber diesen Öffnungen befinden sich Schutzplatten, um das directe Auftreffen der Feuergase auf die Porzellangefäße zu verhindern. Die durch diese Öffnungen einströmenden Feuergase ziehen sodann in dem unteren Theile der Gefäße den Kanal entlang nach aufwärts und entweichen von da durch den Fuchs (Fig. 192 untere Hälfte) nach dem Schornsteine. Die entweichenden Wasserdämpfe gehen durch seitlich angebrachte Thon- oder Bleirohre (Fig. 192 oben, und Fig. 193) in eine gemeinsame Gasleitung und, sofern sie sich in derselben nicht condensirt haben, nach einer Waschvorrichtung (Koksturm, Kokskasten oder dergleichen), während die condensirten Producte durch ein heberartig gebogenes Rohr in einen vorgehaltenen Ballon ablaufen. Die Säure wird in ein Vorrathsgefäß auf der Höhe des Apparates (Fig. 193 und 194) aufgegeben

²⁾ Es wurde leider unterlassen, die Buchstaben zur Erklärung in die Illustrationen einzufügen, doch werden diese jedem Sachverständigen an der Hand der Beschreibung klar sein. (Vgl. d. Z. 1892, 278.)

und darin theilweise vorgewärmt; sie fliesst von hier durch einen Ablasshahn und einen Trichter in das erste Gefäss. Die ablaufende concentrirte Säure rinnt durch ein Rohr in eine beliebige Kühlvorrichtung, hier in eine Anzahl von Steinzeuggefassen (Fig. 192 und 193), welche durch Heber mit einander verbunden sind und in einem Bleigefasse, das in einem Holzkasten steht, sich befinden. Das Kühlwasser strömt zuerst in das Holzgefäß und von hier in das Bleigefäss. Falls ein Kühlgefäß zerspringt, so tritt die Säure in das innere Gefäss, das äussere wird sonach nicht angegriffen. Der Abzugskanal für die Gase ist durch Steinfalzplatten (Fig. 193) abgedeckt, welche je einen Stöpsel besitzen, um ein Thermometer einzustecken zu können oder beim Abheben der Deckel als Angriffspunkt zu dienen. Zu beiden Seiten des Bodens des Rauchkanals läuft eine aus Steinzeugplatten hergestellte Rinne (Fig. 192), welche nach aussen in eine gemeinsame Rinne (Fig. 194) mündet. Sie hat den Zweck, im Falle des Springens eines Gefässes die Säure sofort nach aussen zu führen.

Dieser Apparat gestattet, selbst ganz schwarze Abfallsäure der Nitroglycerin- oder Nitronaphthalinfabrikation zu concentriren und als vollkommen klare Säure wieder zu gewinnen. Es hat sich gezeigt, dass bis zu einer dem Grade der Verunreinigung entsprechenden Temperatur die Säure sich nicht entfärbt, sobald sie jedoch über diesen Temperaturgrad gelangt ist, wird sie plötzlich klar, und die Verunreinigungen setzen sich in Form eines Schlammes am Boden des Gefässes ab. Dasselbe muss deshalb von Zeit zu Zeit gereinigt werden, was entweder durch Abheben der Steindeckel und Auslöffen des Schlammes, oder aber durch Abstellen des ganzen Apparates etwa alle 6 Wochen geschehen kann. Falls man Kammersäure oder Glovesäure zu concentriren hat, so ist eine so hochgradige Verunreinigung nicht zu befürchten, und der Apparat läuft viel länger ohne Störung. Es hat keine Schwierigkeit, mit dem Webb'schen Apparate Schwefelsäure von über 97 Proc. Monohydrat aus Abfallsäure zu erhalten. Webb und mit ihm Levinstein haben früher in einem ähnlichen Apparate Glasgefässe statt solcher aus Porzellan verwendet, doch waren dieselben äusserst schwierig zu behandeln und manchmal sprangen sie dutzendweise, während bei den Porzellangefässe nach den bisherigen Erfahrungen des Verfassers der Bruch nur ganz minimal ist.

Das Ergebniss an Säure hängt von dem Concentrationsgrade derselben ab; falls man

sich mit Säure von nicht über 95,5 Proc. Monohydrat begnügt, so kann man durch einen Doppelapparat, wie den hier abgebildeten, in 24 Stunden mehr als 2000 k erhalten; bei 97,5 Proc. Monohydrat jedoch steigt der Verlust auf über 25 Proc. und 1500 k pro Tag sind als Maximum erreichbar, wobei natürlich der Verlust als schwache Säure in der Condensationsvorrichtung wieder gewonnen wird.

Der Verbrauch an Koks beträgt für 97,5 proc. Säure etwa 25 Proc. der gewonnenen concentrirten Säure, für 95,5 proc. Säure fällt er auf 12 Proc. und darunter.

Apparat zum Entwässern von Dämpfen und Gasen von A. Weickmann (D.R.P. No. 81773). Im Sammelbehälter A (Fig. 195) sind oben die Vertheilungsflächen l und m eingebaut, unten ein Rührwerk C.

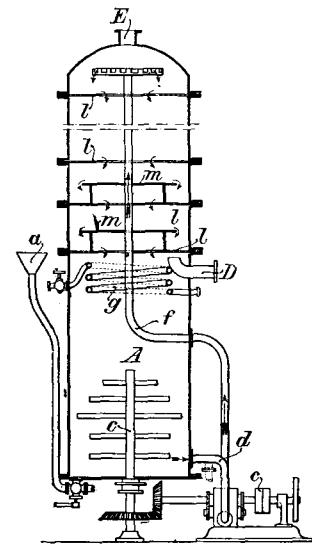


Fig. 195.

Die Gase werden durch Röhren D in den Behälter A eingeleitet und steigen durch die Vertheilungscolonne nach oben, während die alkalisch wirkende Flüssigkeit über die letzteren abtropft. Eine Pumpe c zieht die sich unten im Behälter sammelnde Flüssigkeit durch Saugrohr d ununterbrochen ab und führt sie durch Druckrohr f zur weiteren Benutzung oben in den Apparat wieder ein. E ist die Abzugsöffnung für die entwässerten Gase oder Dämpfe, a der Einfülltrichter der alkalisch wirkenden Flüssigkeit in den Behälter. Durch die Abkühlung an den Wandungen des Gefässes condensieren sich die zu neutralisirenden Dämpfe oder Gase. Das Condensat sammelt sich unten im Behälter und mischt sich mit der alkalisch wirkenden Flüssigkeit, so dass bei ununterbrochenem Betriebe die letztere bald bis in

die Vertheilungscolonne steigen würde. Um dies zu verhindern, ist zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Reactions-colonne eine kleine Heizschlange *g* vorgesehen, welche, wenn die Flüssigkeit zu hoch, d. h. bis zu ihr steigt, verdampfend auf dieselbe wirkt; auf diese Weise soll ein Steigen der Flüssigkeit bis zur Reactions-colonne vermieden werden.

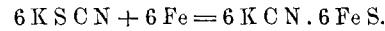
Zur Herstellung von Alkaliphosphaten erhitzt R. Holverscheit (D.R.P. No. 82460) Tricalciumphosphat mit Lösungen von Schwefelalkalien, wobei sich das Kalkphosphat mit dem Alkalisulfid so umsetzt, dass phosphorsaures Alkali in Lösung geht. Zum Gelingen des Verfahrens ist es nothwendig, dass der phosphorsaure Kalk als Tricalciumphosphat, nicht etwa, wie in der Thomasschlacke, als vierbasisch phosphorsaurer Kalk zur Anwendung kommt; sodann muss die benutzte Lösung mehr Schwefelalkali enthalten, als zur Zersetzung des phosphorsauren Kalkes erforderlich ist. Die Ausbeute erhöht sich überdies beträchtlich, wenn man die Erhitzung unter Druck bei etwa 150° vornimmt.

Man kann das Verfahren auch dahin abändern, dass man das Kalkphosphat mit Kohle und einem Überschuss von Alkalisulfat zusammenschmilzt, um die Schmelze dann entweder in der Siedehitze oder unter Druck bei 150° zu behandeln. Hierzu muss man die Menge des zur Verwendung gelangenden Alkalisulfates grösser bemessen, als es die Überführung des gesamten Calciumphosphats und des möglicherweise auch vorhandenen Calciumcarbonats in Calciumsulfid erfordert würde. Es bilden sich dann hauptsächlich Schwefelalkalien nebst wenig Alkaliphosphat und -carbonat, aber beim Behandeln der Schmelze mit kaltem Wasser tritt alsbald eine ergiebige Umsetzung zu Alkaliphosphat ein, welche beim Erhitzen auf 100 bis 150° fast vollständig wird.

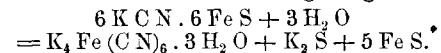
Aus den erhaltenen Laugen kann man das Natriumphosphat durch Eindampfen und Auskristallisiren fast rein erhalten; das rückständige Schwefelnatrium wird wieder eingedickt und von neuem benutzt oder durch Einblasen von Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeführt. Das Kaliumphosphat, welches nicht krystallisirbar ist, wird von dem beigemengten Schwefelkalium befreit, indem man den letzteren entweder durch Phosphorsäurelösung zersetzt oder in Sulfat bez. Carbonat übersetzt und diese Salze dann auskristallisiren lässt. Der beim Auslaugen der Schmelze verbleibende Rückstand besteht wesentlich aus Kohle, Schwefel-

calcium sowie aus geringen Mengen unzersetzen phosphorsauren Kalkes. Um letzteren nutzbar zu machen, führt man das Calciumsulfid durch Oxydation an der Luft in Calciumhyposulfit über, laugt dasselbe mit Wasser aus und setzt es dann mit Natriumsulfat um. Das nach dem Auslaugen zurückbleibende Gemenge von Calciumphosphat, Kohle und Gyps dient entweder als Düngemittel oder zur Darstellung von Phosphorsäure.

Darstellung von Ferrocyanalkalien. Nach Goerlich & Wichtmann (D.R.P. No. 82081) zersetzen sich die Rhodanalkalien beim Schmelzen mit Eisen unter Bildung von Cyanalkali und Schwefeleisen, welche eine Doppelverbindung einzugehen scheinen, z. B.

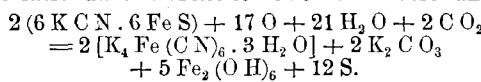


Diese Schmelzen wurden bisher immer so behandelt, dass sie nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und ausgelautet wurden.

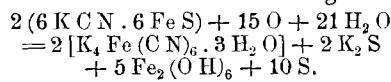


Wird das so erhaltene Schwefeleisen der Luft ausgesetzt, so erhitzt es sich sehr bedeutend unter Bildung von schwer löslichem basischen Eisenoxydsulfat. Freier Schwefel entsteht nur spurenweise (ungefähr 0,3 Proc. vom Gewicht der oxydierten Masse). Der Rückstand ist daher werthlos und häuft sich in unliebsamer Weise an.

Das neue Verfahren besteht darin, dass fast die Gesammtmenge des Schwefels in freiem Zustande erhalten wird, wenn man die Schmelze, anstatt sie gleich mit Wasser zu behandeln, durch atmosphärische Luft oxydiert, welcher außer der nöthigen Feuchtigkeit auch die zur Umsetzung des Schwefelalkali in Alkalicarbonat erforderliche Menge Kohlensäure zugeführt wird. Die Schmelze zerfällt dann wesentlich nach der Gleichung:



Die Gewinnung von Alkalicarbonat anstatt des Schwefelalkali ist als ein weiterer Vortheil anzusehen. Bei Abwesenheit der Kohlensäure vollzieht sich die Umsetzung der Schmelze wesentlich wie folgt:



Aus der oxydierten Masse werden die Salze und der Schwefel nach bekannten Methoden ausgezogen. Der Rückstand kann zur Darstellung von metallischem Eisen dienen.

Zur Verwerthung von Natriumbisulfat wird nach R. E. Chatfield (D.R.P. No. 82443) die wässrige Lösung mit ammoniakhaltigen Stoffen, z. B. aus Gaswasser oder anderen Ursprungs, behandelt und schwefelsaures Natron-Ammoniak erzeugt, welches durch fractionirte Krystallisation in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Ammoniak zerlegt wird. Ammoniakhaltige Dämpfe können direct in die Lösung des sauren schwefelsauren Natrons geleitet werden, aus welcher sich, wenn sie sehr stark ist, Krystalle abscheiden, und zwar ein Theil aus der heissen Flüssigkeit und der andere Theil aus derselben in kaltem Zustande.

Das saure Sulfat, beispielweise normales Natriumbisulfat, wird mit den genannten Stoffen behandelt und unter Zugabe genügender Wassermenge das Ganze in Lösung erhalten. Das in Lösung befindliche Salz enthält 1 Äq. schwefelsaures Natron auf 1 Äq. schwefelsaures Ammoniak (= etwa 48 Proc. Ammoniumsulfat). Dies bildet das Zusammensetzungverhältniss des als Ammonium-Natriumsulfat bekannten Doppelsalzes, welches, obgleich unter gewissen Umständen unbeständig, sich unter anderen Bedingungen ständig bildet, und es liegt hauptsächlich an diesen Umständen, dass die Trennung dieser beiden Sulfate in der Praxis bisher für unmöglich gehalten wurde. Die Lösung der gemischten Sulfate bez. des Doppelsalzes kann, wenn sie neutral sein soll, mit etwas von Schwefelverbindungen freiem Ammoniak vervollständigt und die unlöslichen Stoffe, wie Eisen etc., durch Filtration oder in sonst geeigneter Weise entfernt werden.

Beispiel A.: Die Lösung des 48 Proc. Ammoniumsulfat enthaltenden Salzes, welche in diesem Falle zweckmässig sehr stark ist, wird eingedampft, bis eine Probe bei etwas unter dem Siedepunkt liegender Temperatur das spec. Gewicht von etwa 1,38 zeigt. Das sich absetzende Natriumsulfat kann von Zeit zu Zeit herausgeschöpft und von der Mutterlauge befreit werden. Diese Mutterlauge wird dann ungefähr 65 Proc. Ammoniumsulfat und 35 Proc. Natriumsulfat enthalten oder zwei Theile des ersten auf einen Theil des letzteren.

Wenn die Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,38 weiter verdampft wird, so reisst das Natriumsulfat grosse Mengen Ammoniumsulfat je nach dem Steigen des specificischen Gewichts mit sich, so dass eine weitere Trennung praktisch nicht ausführbar ist.

Das herausgeschöpfte Natriumsulfat kann in Wasser gelöst und auskrystallisiert werden.

Beispiel B.: Die Lösung des 48 Proc. Ammoniumsulfat enthaltenden Salzes wird bei 32° bis zum spec. Gewicht 1,275 bis 1,300 bez. bei

anderer, durch chemische Reaction erzeugter Temperatur bis zu entsprechendem specificischen Gewicht verdünnt, wobei Vorkehrung für das Entweichen des Dampfes bei höherer Temperatur getroffen ist. Beim Kühlen krystallisiert das wasserhaltige Natriumsulfat (Glaubersalz) aus, welches, von der Mutterlauge befreit, mit Wasser überschichtet wird, worauf man die Krystallmasse sich gut durchtränken lässt, um alsdann die Flüssigkeit abzulassen. Die Waschwasser können zum Durchtränken von neuen Mengen Natriumsulfat so lange benutzt werden, bis sie genügend angereichert sind.

Die gewaschenen Krystalle können so mit weniger als 0,1 Proc. Ammoniumsulfatgehalt erhalten werden.

Die Salze der Mutterlauge mögen, wenn gut gekühlt, etwa 77 Proc. Ammoniumsulfat enthalten; je niedriger die Temperatur ist, um so reicher werden die Salze an Ammoniumsulfat sein. Wenn die Lösung der Doppelsulfate, ehe man sie behufs Krystallisation der Ruhe überlässt, zu stark ist, werden zunächst die Doppelsulfate krystallisieren, bis die Lösung genügend verdünnt wird, damit das Natriumsulfat sein Krystallisationswasser vorfindet und krystallisiert kann.

Jede Flüssigkeit mit gelöstem Salz von 65 Proc. und mehr Ammoniumsulfatgehalt wird eingedampft, und sowohl die herausgeschöpften gemischten Sulfate als auch alle ammoniumsulfatreichen, etwa bei dem Verfahren erhaltenen Krystalle werden in beliebiger Weise in innige Berührung mit kalter Mutterlauge oder mit den Natriumsulfatwaschwässern oder Wasser gebracht, bis das specifiche Gewicht der Flüssigkeit aufhört zu steigen, selbst wenn noch feste Salze hinzugefügt werden. Dieses specifiche Gewicht wird entsprechend der Lufttemperatur und dem Reinheitsgrade der Materialien veränderlich sein, im Allgemeinen jedoch ungefähr 1,285 betragen.

Die gemischten Sulfate geben weiterhin Ammoniumsulfat an schwache Lösungen oder Wasser ab und der hauptsächlich aus Natriumsulfat bestehende Rückstand kann in schwachen Lösungen oder Wasser gelöst und behufs Trennung, wie vorbeschrieben, behandelt werden.

Die Salze, welche in der Flüssigkeit von 1,285 spec. Gewicht gelöst sind, enthalten etwa 88 Proc. Ammoniumsulfat und 12 Proc. Natriumsulfat oder 8 Th. des ersten auf 1 Th. des letzteren Sulfates. Das Ammoniumsulfat fällt beim Abdampfen der Flüssigkeit zu Boden und kann daraus entfernt werden.

Wenn diese Flüssigkeit reich an Natriumsulfat wird, was beim specificischen Gewicht 1,380 der Fall ist, so wird dieselbe so gut als möglich vor dem Beschicken mit frischen Mengen 88 proc. Lösung abgelassen. Die abgelassene Flüssigkeit kann wieder in den Process eingeführt oder besonders behandelt werden. Wird sie der Kälte überlassen, so krystallisieren die gemischten Sulfate aus, während eine an Ammoniumsulfat sehr reiche Flüssigkeit zurückbleibt.