

Ausnahme und dürfte noch auf einiges Interesse Anspruch machen. Wir haben bei der Besprechung des Verfahrens des Vereins chemischer Fabriken einen Umstand hervorzuheben unterlassen, der die Verhinderung der  $\text{SO}_2$ -Verluste erleichtert. Bei dem Verfahren wird ja, sozusagen im Gegenstrom, der Katalysator dem Röstgas entgegengeführt; nicht kontinuierlich, aber doch in bestimmten Zeitintervallen. Nun kann im Kontakt, selbst in den höheren Teilen, eine Sulfatbildung stattgefunden haben. Ist jedoch die Temperatur unten, an der Eintrittsstelle der Gase, genügend hoch, so findet eine Zersetzung des Sulfats statt, und der Kontakt kann arm an Schwefelsäure abgedreht werden. Dieser Vorgang ist von den Höchster Farbwerken<sup>16)</sup> zum Gegenstand eines besonderen Verfahrens gemacht worden. Die Sulfatbildung aus Röstgas und Abbrand ist hier ausdrücklich hervorgehoben. „Leitet man“, sagt die Patentschrift, „trockene Kiesofengase über in einer langen Röhre befindliche Kiesabbrände bei der relativ niedrigen Temperatur von 300—400°, so zeigt sich die überraschende Erscheinung, daß in den Endgasen ein sehr großer Teil  $\text{SO}_2$  verschwunden ist, ohne daß an Stelle desselben  $\text{SO}_3$  auftritt.“ „...Erhitzt man nun die Abbrände unter Darüberleiten von Röstgasen immer höher, so tritt die überraschende Erscheinung ein, daß bei etwa 500° in den Endgasen allmählich immer wachsende Mengen  $\text{SO}_3$  auftreten, daß nun aber der  $\text{SO}_2$ -Gehalt derselben stetig zunimmt“. Diese Bildung und Zersetzung des Ferrisulfats, als was wir die „überraschenden Erscheinungen“ nun ansehen können, haben die Höchster Farbwerke zur Grundlage eines Verfahrens gemacht. Durch einen langen Drehofen bewegen sich dem Gasstrom die Pyritabbrände entgegen, und auf diesem langen Wege kühlen sich die Röstgase immer mehr ab bis auf ca. 350°, und dabei verschwindet ein gut Teil des  $\text{SO}_2$  mit einer entsprechenden Menge Sauerstoff unter Sulfatbildung. Je mehr aber dieses Sulfat Temperaturen über 500° und zuletzt den ca. 700° heißen Röstgasen ausgesetzt wird, zersetzt es sich. Gleichzeitig wirken die mit Sulfat überzogenen Pyritabbrände in den heißeren Teilen auf die Schwefelsäure, die nicht mehr absorbiert werden kann, als Katalysator, so daß eine beträchtliche Menge des  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  umgesetzt wird.

So ist dieses Verfahren, das eine absichtliche Bildung von Eisensulfat und eine alsbaldige Wiedersetzung desselben durchführt, eine etwas verspätete Lösung des alten Problems einer wirtschaftlich arbeitenden Nachahmung des Nordhäuser Prozesses für künstliches Ausgangsmaterial. Das Verfahren enthält aber noch eine Beobachtung, die von der Erfinderin stark betont wird. Mit Ferrosulfat imprägnierte Abbrände sollen die für das Verfahren prinzipielle  $\text{SO}_2$ -Absorption besonders stark zeigen, und die Arbeit mit solchen imprägnierten Abbränden ist ein Teil des Verfahrens. Die besondere Wirkung dieser Imprägnierung wird auf die Anwesenheit von zweiwertigem Eisen zurückgeführt. Diese Meinung dürfte eine irrige sein, denn selbst trockenes, absolut wasserfreies Ferrosulfat oxydiert sich schon jenseits von 300° sehr rasch, und die leichte Oxydierbarkeit des wasserhaltigen Eisen-

sulfats ist zu bekannt, als daß sie hier besonders hervorgehoben werden müßte. Das Ferrisulfat wird also durch den Sauerstoff der Röstgase sehr rasch oxydiert. Aber das bei so niedriger Temperatur entstehende Eisenoxyd ist sehr reaktionsfähig und wird die beschleunigte  $\text{SO}_2$ -Aufnahme, d. h. rasche Sulfatbildung herbeiführen.

Über eine Durchführung des Verfahrens im Großen ist nichts bekannt geworden. Sie dürfte auch einigen Schwierigkeiten begegnen, von denen nur die Gefahr großer Flugstaubentwicklung in dem genannten Drehrohröfen hervorgehoben sei.

Ein Patent von H. Hilbert und Bayerische A.-G. für chem. und landw.-chem. Fabrikate<sup>17)</sup> enthält ebenfalls die Beobachtung, daß das Eisenoxyd, das durch Zersetzung von Sulfat bei relativ niedrigeren Temperaturen gebildet wird, und das sich in feinsten Verteilung befindet, viel wirksamer sei, als das in den Abbränden enthaltene. Die Abbrände werden dem Vorschlage der Firma gemäß mit Schwefelsäure imprägniert. Es sind von diesen Erfindern auch die Umstände erkannt, deren Darlegung wir der Besprechung des Höchster Verfahrens vorausgeschickt haben. In einem weiteren Patent<sup>18)</sup> derselben Erfinder ist eine Einrichtung beschrieben, bei der der Röstofen über dem Kontakt angeordnet ist, und die ermöglicht, die Abbrände direkt in den Kontaktschacht fallen zu lassen. Die als Kontaktmasse dienenden Abbrände bewegen sich in dem Schachte in dem Maße nach abwärts, wie das Material am unteren Ende abgezogen wird; die Kontaksubstanz durchwandert also den Kontakt-raum in entgegengesetzter Richtung zu dem Röstgase. Besondere Aufmerksamkeit bezüglich der Einhaltung einer bestimmten Temperatur ist, wie hervorgehoben wird, bei Benutzung des beschriebenen Apparates nicht nötig. — Im Lichte unserer früheren Mitteilungen enthalten die beiden Patentschriften nichts wesentlich Neues.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die für die Zersetzung des Sulfats mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten natürlich auch bei der von manchen Fabriken betriebenen Gewinnung von Eisenrot (Caput mortuum, Kalkotar) aus Pyritabbränden eine Rolle spielt. (Schluß folgt.)

## Über den Estrichgips.\*)

Von J. d'Ans.

(Eingeg. d. 25./1. 1908.)

Im Heft 3 (1908) dieser Zeitschrift veröffentlicht R o h l a n d eine kurze Entgegnung zu meiner „Erwiderung“ in dieser Zeitschrift 20, 1852—1853 (1907). Ich habe in dieser ausdrücklich bemerkt, ich würde nicht weiter auf die Sache eingehen, bis nicht neues experimentelles Material vorläge. Da

<sup>17)</sup> D. R. P. 163 835.

<sup>18)</sup> D. R. P. 179 588.

\*) Nachdem nunmehr beide Parteien mehrfach zu der Frage das Wort genommen haben und die Leser sich durch Vergleich der Zitate selber ein Urteil bilden können, schließen wir hiermit die Diskussion bis zur Beibringung neuen experimentellen Materials. Die Redaktion.

<sup>16)</sup> D. R. P. 139 554 (1902).

aber Rohland durch falsche Auffassung von Tatsachen und deren falsche Wiedergabe meine Einwände zu entkräften sucht, so erscheint mir eine Rechtfertigung meinerseits dennoch geboten.

Unter 2. schreibt Rohland: „Die Beobachtung von van't Hoff, daß bei der Hydratation und Erhärtung des Gipses eine Kontraktion stattfindet, bezieht sich auf den Estrichgips, stimmt also mit meinen Angaben in meinem Buche, sowie in meiner Bearbeitung des Kapitels „Mörtel“ im Abegg'schen Handbuche vollständig überein.“

Diese Worte sind offenbar gegen Fußnote 1) meiner „Erwiderung“ gerichtet. Jeder kann sich aber überzeugen, daß sich die von mir zitierten Versuche von van't Hoff (Sitzungsber. der pr. Akad. der Wiss. 1903, 253) tatsächlich auf den Stuckgips und nicht auf Estrichgips

beziehen, ebenso wie auch Rohland in der von mir zitierten Stelle seiner Broschüre: „Der Stuck- und Estrichgips“, S. 69 und in der des Abegg'schen Handbuchs doch ausdrücklich von Hemihydratstuckgips spricht.

Dieses Entstellen von Tatsachen und Verdrehen von Angaben machen eine objektive Diskussion mit Rohland über die vorliegende Frage unmöglich, seine stets völlig unzureichende Bezeichnung der benutzten Literaturquellen erschweren sie ohnehin sehr.

Auf Punkt 1. will ich gar nicht eingehen, obwohl ich Rohland auch in diesem nicht bestimmen kann. Der Leser mag entscheiden, ob ich in meiner „Erwiderung“ gegen Rohland nur meine „falschen Behauptungen wiederholt“ habe, und überhaupt wer in dieser Frage mit „falschen Behauptungen“ seine Sache zu beweisen suchte.

Darmstadt, d. 24. 1. 1908.

## Referate.

### I. 8. Elektrochemie.

**Richard Lorenz und Hans Hauser.** Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. (Z. anorg. Chem. 51, 81—95. 18./10. Zürich.)

Um festzustellen, warum Knallgasketten verschiedene elektromotorische Kräfte geben können, untersuchten Verf. die Potentiale verschiedener Metalle und Kohlenstoff verschiedener Form als Sauerstoffelektroden gemessen gegen Wasserstoff in sauren, alkalischen und neutralen Elektrolyten. Aus den Versuchen schließen Verf., daß höchstwahrscheinlich die Ausbildung der E. M. K. an einer O-Elektrode durch die Bildung eines Oxyds, dessen Potential auf die E. M. K. der Elektrode bestimmend wirkt, bedingt ist. *M. Sack.*

**Wichmann.** Das „Delef“-Element. (Elektrochem. Z. 14, 69—74. Juli 1907. Charlottenburg.)

Das „Delef“-Element ist ein in bequemer Form ausgeführtes Kupferoxyd-Alkali-Zink-Element von Edison-Lalande. Sein chemischer Vorgang besteht in der Reduktion des Kupferoxyds zu Kupfer und Oxydation des Zinks unter gleichzeitiger Auflösung des Zinkhydroxyds in Natronlauge. Es wird in zwei Typen ausgeführt, die kleinere Type mit 60, die größere mit 1000 Amp.-Stunden Kapazität, und kostet 5 bzw. 56 M. Der Glas- oder Eisenbehälter ist hermetisch verschlossen, so daß die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft durch die Natronlauge ausgeschlossen ist. Die nach patentfähigem Geheimverfahren hergestellten Kupferoxydelektroden sind fest und glas hart, aber feinporös und erleiden durch die Reduktion während der Stromabgabe an Form und Festigkeit keine Änderung; nach Verbrauch werden sie mit Leichtigkeit an der Luft zu Kupferoxyd regeneriert. Die Wasserstoffansammlung ist vollständig vermieden. Da das Element sehr billig (der praktische Verbrauch an Zink und Ätznatron ist dem theoretischen fast gleich), einfach, konstant, von anderen Elektrizitätsquellen, weil primär, unabhängig ist und große Ampère- und Dauerleistun-

gen ermöglicht, empfiehlt ihn Verf. für verschiedene Zwecke, insbesondere für Schiffs- und Waggonbeleuchtung, Elektrolyse und Galvanoplastik.

*M. Sack.*

**L. H. Backeland.** Über die elektrolytische Zelle von Townsend. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 746 bis 749. 15./7. [24./5.] 1907. Neu-York.)

Das von Townsend im Jahre 1902 (Elektrochem. Ind. 1, 23) angegebene und vom Verf. ausgearbeitete Verfahren zur Chlornatriumelektrolyse beruht auf dem Prinzip, daß die im Kathodenraum entstehende Ätzlauge sofort unter Kerosolöl sinkt und abgeleitet wird, so daß jegliche Diffusion vermieden ist. Die Anoden bestehen aus Achesongraphit, die Kathoden aus durchlochtem Eisenplatten; das unmittelbar an die Kathoden anliegende Diaphragma aus Asbesttuch, das mit einer besonderen Mischung von Eisenoxyd, kolloidalem Eisenoxyd und Asbestfasern angestrichen ist. Durch Änderung des Niveaus im Anodenraume, die durch eine einfache Vorrichtung leicht zu bewerkstelligen ist, kann man die Konzentration der entstehenden Ätzlauge beliebig regeln. Die Vorrichtung zur kontinuierlichen Laugenerneuerung wird durch den Wortlaut des amerikanischen Patentes des Verf. erläutert. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die 8 Fuß langen, 3 Fuß hohen und 12 Zoll breiten Zellen arbeiten mit einer Stromdichte von 1 Amp./Quadratzoll, einer Badspannung von ca. 3,5 Volt und einer Stromausbeute von 96%. Sie sind billig im Bau und Betrieb. Eine Anlage an Niagarafällen, in der im Laufe von 16 Monaten täglich 5 t Ätznatron und 11 t Chlorkalk hergestellt worden sind, soll um das Vierfache vergrößert werden. *M. Sack.*

**G. O. Seward und F. v. Kuegelen.** Isolierendes Diaphragma für Zellen mit geschmolzenen Elektrolyten. (U. S. Patent Nr. 842 256 vom 29./1. 1907.)

Um ein nichtleitendes Diaphragma innerhalb eines geschmolzenen Elektrolyten zu bilden, ist früher vorgeschlagen worden, einfach eine wassergekühlte