

AUSGEGEBEN AM
19. SEPTEMBER 1934

Lentz

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 602 923

KLASSE 12i GRUPPE 31

S 108619 IVb/12i

*Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 30. August 1934*Silesia, Verein chemischer Fabriken, Ida- und Marienhütte
in Saarau, Kr. Schweidnitz*)

Herstellung von Monocalciumphosphat

Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. März 1933 ab

— In den letzten Jahren wird Monocalciumphosphat in steigendem Maße als Mehlerbesserungsmittel und als Säureträger für Backpulver verwendet. An derartige Backmittel werden hohe Ansprüche in bezug auf Reinheit, Säurefreiheit, Mahlfeinheit des Korns und Weiße gestellt. Es ist bekannt, Monocalciumphosphat durch Umsetzung von Phosphorsäure mit Ätzkalk herzustellen. Man kocht die Reaktionsmasse entweder auf Korn oder führt sie mittels Zerstäubungstrocknung in Pulverform über. Ferner wurde vorgeschlagen, saure Monocalciumphosphate in fester Form mit solchen Stoffen zu vermischen, welche Phosphorsäure zu binden vermögen, z. B. mit Di- oder Tricalciumphosphat. Diese Verfahren weisen indes eine Reihe technischer Mängel auf, die in den Eigenschaften des Monocalciumphosphats begründet sind. Versucht man z. B. eine mit Ätzkalk neutralisierte Phosphorsäure auf Korn zu kochen, so erhält man ein zähes Produkt, das schlecht mahlfähig ist. Feinstes Korn ist aber für seine Verwendung in der Backindustrie Bedingung.

Man hat daher versucht, ausgehend von einer Phosphorsäure und Kalkmilch ganz be-

stimmter Konzentration, eine wäßrige Suspension von Monocalciumphosphat herzustellen und diese mittels Zerstäubungstrocknung auf festes Produkt zu verarbeiten. Dieses Verfahren ist kostspielig und schwierig durchzuführen, weil beispielsweise die Kalkmilch nur langsam in die Säure einlaufen darf, um Klumpenbildung und eine durch die Reaktionswärme eintretende Erhitzung, wodurch Hydrolyse eintreten kann, zu vermeiden. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Erzeugnisse sind auch nicht sofort gebrauchsfähig, sondern erst nach längerer Lagerung. Danach dieser Methode zerfließliche und zum Schmierneigende Produkte erhalten werden, so stößt man bei der gleichmäßigen Vermischung mit Phosphorsäure bindenden Stoffen, wie Di- oder Tricalciumphosphat, oder mit anderen in der Backindustrie verwendeten Mitteln, wie Natriumbicarbonat, Stärke u. a., auf Schwierigkeiten. Vorliegende Erfindung gestattet nun ein allen Anforderungen der Backindustrie gerecht werdendes Monocalciumphosphat in einer Weise herzustellen, die einen bedeutenden technischen Fortschritt gegenüber den bisherigen Methoden darstellt.

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Peter Schlösser, Dr. Georg Alaschewski und Dr. Schätzel
in Ida- und Marienhütte b. Saarau.

Man geht erfindungsgemäß von einer geeigneten sauren Monocalciumphosphatlösung aus und dampft diese zunächst sehr stark ein, beispielsweise auf 55 bis 58° Bé heiß gemessen. Jetzt setzt man zu dieser heißen Lösung eine bestimmte Menge kohlen-sauren Kalk, z. B. Marmormehl, zweckmäßig in wäßriger Aufschlammung unter Rühren hinzu; dabei bläht sich die Reaktionsmasse im Verlaufe der Kohlensäureentwicklung sehr stark auf und liefert eine voluminöse und außerordentlich lockere Masse von überraschender Weiße. Dieses Material besitzt infolge seiner großen Oberfläche eine vorzügliche Trockenfähigkeit und gestattet eine derartig gute Durch-trocknung, daß das so erhaltene Produkt eine überraschende Mahlfähigkeit auf feinstes Korn besitzt. Das so erhaltene Monocalciumphosphat zeigt nicht die geringste Neigung zum Schmieren oder Feuchtigkeit an der Luft anzuziehen.

Da für Mehlerverbesserung und Backzwecke bekanntlich säurefreies Monocalciumphosphat Bedingung ist, dosiert man zweckmäßig die Zugabe des kohlen-sauren Kalkes derart, daß das fertige Erzeugnis überschüssiges Dicalciumphosphat enthalten darf. Es ist vorteilhaft, den kohlen-sauren Kalk zu seiner besseren Verteilung mit etwa der Hälfte seines Gewichts mit Wasser anzuschlämmen.

Beispiel

70 l einer sauren Monocalciumphosphatlösung mit 200 g/l P_2O_5 und 25 g/l CaO werden in einem geeigneten Emailkessel auf 57° Bé heiß gemessen eingedampft. Alsdann werden 5,8 kg reines Marmormehl mit 3 l Wasser angeschlämmt. Diese Aufschlammung wird nun unter Rühren in die heiße, saure Monocalciumphosphatlösung eingetragen. Dabei erstarrt die Reaktionsmasse zu einem voluminösen, lockeren und porösen Produkt, aus dem noch weitere Mengen Kohlensäure längere Zeit entweichen. Durch diese Nachreaktion findet ein weiteres nachträgliches Treiben der Reaktionsmasse statt, wodurch diese eine krümelige Struktur erhält und die Abgabe der Feuchtigkeit beim anschließenden Trocknen in hohem Maße begünstigt wird. Diese Beschaffenheit des Materials gestattet eine vorzügliche schnelle Durch-trocknung und

begünstigt die Mahlfähigkeit in hohem Maße. Das gewonnene Erzeugnis enthält:

54,2 %	Gesamtphosphorsäure,	55
48,25 %	wasserlösliche Phosphorsäure,	
18,46 %	CaO.	

Dieses Erzeugnis ist unbegrenzt lagerfähig, nicht hygroskopisch und sehr gut mischfähig.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, festes Natriumcarbonat mit so konzentrierter Phosphorsäure umzusetzen, daß das entstehende Dinatriumphosphat beim Erkalten erstarrt. Im Gegensatz zu diesem bekannten Verfahren besteht das Ausgangsmaterial des angemeldeten Verfahrens nicht aus Phosphorsäure, sondern aus einer Monocalciumphosphatlösung, die freie Säure enthält. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß die Monocalciumphosphatlösung erfindungsgemäß nicht mit der wasserlöslichen und bekanntlich sehr reaktionsfähigen Soda, sondern mit dem wasserunlöslichen, vergleichsweise reaktions-trägen Calciumcarbonat umgesetzt wird. Der Verschiedenheit zwischen den in beiden Fällen angewandten Ausgangsstoffen und den diesen zugesetzten Reaktionskomponenten entsprechend, ist auch das Endprodukt des angemeldeten Verfahrens ein anderes als bei der bekannten Arbeitsweise, nämlich an Stelle von Dinatriumphosphat ein wasserlösliches Erdalkaliphosphat. Die Wirkung des vorliegenden Verfahrens ist auch unter Berücksichtigung des bekannten Verfahrens überraschend, da man nicht erwarten konnte, daß es gelingt, durch Umsetzung von sauren Monocalciumphosphatlösungen mit einer Aufschlammung von kohlen-saurem Kalk ein festes, lockeres Produkt zu erhalten, obwohl das Monocalciumphosphat wasserfrei bzw. mit nur 1 Mol Kristallwasser kristallisiert.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Monocalciumphosphat durch Behandlung von sauren Monocalciumphosphatlösungen mit kohlen-saurem Kalk, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösungen so weit eindampft, daß bei Zugabe des kohlen-sauren Kalks die Reaktionsmasse im Verlaufe der CO_2 -Entwicklung zu einem lockeren und porösen Produkt erstarrt.



AUSGEGEBEN AM
27. OKTOBER 1927

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT *R*

№ 451 657

KLASSE 12i GRUPPE 22

S 77983 IV/12i

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 13. Oktober 1927.

Silesia, Verein chemischer Fabriken in Ida- und Marienhütte b. Saarau*).

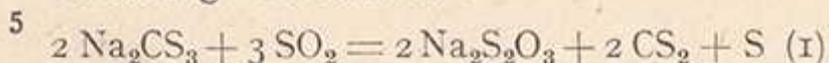
Verarbeiten von Trithiocarbonaten.

Zusatz zum Patent 449 604.

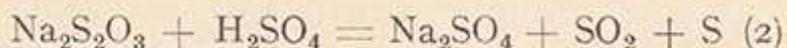
Patentiert im Deutschen Reiche vom 18. Januar 1927 ab.

Das Hauptpatent hat angefangen am 13. Oktober 1926.

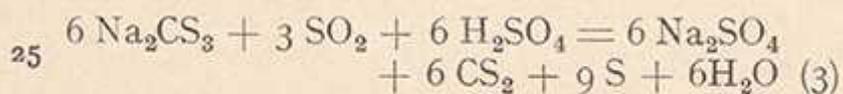
Nach dem Patent 449 604 werden Trithiocarbonatlaugen mittels Schwefeldioxyds auf Thiosulfat und Schwefel nach der folgenden Gleichung verarbeitet:



Es wurde nun gefunden, daß man dieses Verfahren zweckmäßig mit der bekannten Umsetzung von Thiosulfaten mit Mineralsäuren verbinden kann:



Die nach 1 gewonnenen zwei Moleküle Thiosulfat liefern mit Mineralsäuren zwei Moleküle SO_2 , d. h. man gewinnt $\frac{2}{3}$ des bei 1 eingesetzten Schwefeldioxyds wieder und kann dieses, ohne es überzutreiben, gleich im Reaktionsgemisch mit neuen Mengen Trithiocarbonatlösung nach 1 umsetzen, wobei abermals ein Teil in Thiosulfat übergeht, das wieder nach 2 zersetzt werden kann. Der Gesamtvorgang ist durch die Gleichung auszudrücken:



Das gebildete Natriumsulfat kann als Glaubersalz leicht isoliert werden. Die übrigen

Produkte, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, werden wie beim Verfahren des Hauptpatents gewonnen, ebenso auch Sulfocarbanilid, wenn die verarbeitete Trithiocarbonatlösung phenyl-dithiocarbamidsaures Salz enthält.

Ein Vorteil des vorliegenden Verfahrens ist, daß mit der gleichen Menge SO_2 dreimal soviel Trithiocarbonatlauge aufgearbeitet werden kann als nach dem Verfahren des Hauptpatents, was bei dem hohen Preis für komprimiertes Schwefeldioxyd wesentlich ist.

Es ist möglich, das Verfahren statt mit gasförmigem SO_2 mit Sulfiten, Thiosulfaten, Hydrosulfiten usw. einzuleiten, aus denen man durch Zugabe von Mineralsäuren das zur Umsetzung mit Trithiocarbonatlauge erforderliche Schwefeldioxyd entwickelt und im Reaktionsgemisch zur Anwendung bringt.

Ausführungsbeispiel.

In einem 3-Liter-Kolben, dessen Stopfen mit zwei Tropftrichtern, einem Gaseinleitungsrohr und einem zum Kühler führenden Knierohr ausgerüstet ist, werden 200 ccm einer konzentrierten Natriumsulfatlösung, enthaltend 100 g Glaubersalz, vorgelegt. Diese Lösung wird der Ausbeute der vorigen Operation entnommen. In die Lösung wird SO_2 bis zur Sät-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Hans Klein in Breslau und Dr. Walter Flemming in Mannheim.

5 tigung eingeleitet und dann weiter SO₂ zu-
 sammen mit technischer Trithiocarbonatlauge
 aus der Sulfocarbanilidfabrikation von der
 Dichte 1,26 zugeführt. Auf 500 ccm dieser
 10 Lauge werden 95 g SO₂ verbraucht. Das Ver-
 hältnis der Zugabe wird zweckmäßig so ge-
 regelt, daß niemals ein Überschuß an Trithio-
 carbonatlauge, der sich durch gelbrote Fär-
 15 bung des Reaktionsgemisches und Schwefel-
 wasserstoffentwicklung bemerkbar macht, vor-
 handen ist. Die Reaktionswärme sorgt dafür,
 daß der entstandene Schwefelkohlenstoff ab-
 destilliert. Dauer etwa 1 Stunde. Nach Zu-
 gabe der obengenannten 500 ccm Trithiocar-
 20 bonatlauge und 95 g SO₂ wird der Schwefel-
 dioxydstrom abgestellt. Nun läßt man durch
 einen Tropftrichter weitere 900 ccm Trithio-
 carbonatlauge und durch den andern 450 g
 66,6 prozentige Schwefelsäure langsam zu-
 25 fließen. Die Regelung erfolgt auch jetzt vor-
 teilhaft so, daß ein Überschuß an Trithio-
 carbonat stets vermieden wird. Die Tempe-
 ratur steigt dabei auf 80 bis 85°. In der Vor-
 lage befinden sich 184 g Schwefelkohlenstoff.

Der Kolbeninhalt wird auf 33° abkühlen 25
 gelassen und dann filtriert. Auf dem Filter
 bleibt ein Gemisch von 38 g Sulfocarbanilid
 und 110 g Schwefel, das leicht getrennt wer-
 den kann.

Das Filtrat wird über Nacht gekühlt und 30
 das ausgeschiedene Glaubersalz abgesaugt.
 Ausbeute 1046 g Na₂SO₄ · 10 H₂O. Davon ab
 die eingesetzten 100 g gibt Reinausbeute
 946 g.

Die Mutterlauge enthält den Rest des Glau- 35
 bersalzes und noch 58 g Natriumthiosulfat.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Verarbeitung von Trithio- 40
 carbonaten gemäß Hauptpatent 449 604
 durch Einwirkung von schwefliger Säure
 auf das Trithiocarbonat, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß man das entstandene Thio-
 sulfat mit Säuren zersetzt und das sich 45
 dabei bildende Schwefeldioxyd in der Re-
 aktionsmischung mit weiteren Mengen Tri-
 thiocarbonat umsetzt.



AUSGEGEBEN AM
19. SEPTEMBER 1934

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 602 923

KLASSE 12i GRUPPE 31

S 108619 IVb/12i

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 30. August 1934

Silesia, Verein chemischer Fabriken, Ida- und Marienhütte
in Saarau, Kr. Schweidnitz*)

Herstellung von Monocalciumphosphat

Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. März 1933 ab

— In den letzten Jahren wird Monocalciumphosphat in steigendem Maße als Mehlerbesserungsmittel und als Säureträger für Backpulver verwendet. An derartige Backmittel werden hohe Ansprüche in bezug auf Reinheit, Säurefreiheit, Mahlfeinheit des Korns und Weiße gestellt. Es ist bekannt, Monocalciumphosphat durch Umsetzung von Phosphorsäure mit Ätzkalk herzustellen. Man kocht die Reaktionsmasse entweder auf Korn oder führt sie mittels Zerstäubungstrocknung in Pulverform über. Ferner wurde vorgeschlagen, saure Monocalciumphosphate in fester Form mit solchen Stoffen zu vermischen, welche Phosphorsäure zu binden vermögen, z. B. mit Di- oder Tricalciumphosphat. Diese Verfahren weisen indes eine Reihe technischer Mängel auf, die in den Eigenschaften des Monocalciumphosphats begründet sind. Versucht man z. B. eine mit Ätzkalk neutralisierte Phosphorsäure auf Korn zu kochen, so erhält man ein zähes Produkt, das schlecht mahlfähig ist. Feinstes Korn ist aber für seine Verwendung in der Backindustrie Bedingung.

Man hat daher versucht, ausgehend von einer Phosphorsäure und Kalkmilch ganz be-

stimmter Konzentration, eine wäßrige Suspension von Monocalciumphosphat herzustellen und diese mittels Zerstäubungstrocknung auf festes Produkt zu verarbeiten. Dieses Verfahren ist kostspielig und schwierig durchzuführen, weil beispielsweise die Kalkmilch nur langsam in die Säure einlaufen darf, um Klumpenbildung und eine durch die Reaktionswärme eintretende Erhitzung, wodurch Hydrolyse eintreten kann, zu vermeiden. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Erzeugnisse sind auch nicht sofort gebrauchsfähig, sondern erst nach längerer Lagerung. Danach dieser Methode zerfließliche und zum Schmierneigende Produkte erhalten werden, so stößt man bei der gleichmäßigen Vermischung mit Phosphorsäure bindenden Stoffen, wie Di- oder Tricalciumphosphat, oder mit anderen in der Backindustrie verwendeten Mitteln, wie Natriumbicarbonat, Stärke u. a., auf Schwierigkeiten. Vorliegende Erfindung gestattet nun ein allen Anforderungen der Backindustrie gerecht werdendes Monocalciumphosphat in einer Weise herzustellen, die einen bedeutenden technischen Fortschritt gegenüber den bisherigen Methoden darstellt.

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Peter Schlösser, Dr. Georg Alaschewski und Dr. Schätzel
in Ida- und Marienhütte b. Saarau.

Man geht erfindungsgemäß von einer geeigneten sauren Monocalciumphosphatlösung aus und dampft diese zunächst sehr stark ein, beispielsweise auf 55 bis 58° Bé heiß gemessen. Jetzt setzt man zu dieser heißen Lösung eine bestimmte Menge kohlen-sauren Kalk, z. B. Marmormehl, zweckmäßig in wäßriger Aufschlammung unter Rühren hinzu; dabei bläht sich die Reaktionsmasse im Verlaufe der Kohlensäureentwicklung sehr stark auf und liefert eine voluminöse und außerordentlich lockere Masse von überraschender Weiße. Dieses Material besitzt infolge seiner großen Oberfläche eine vorzügliche Trockenfähigkeit und gestattet eine derartig gute Durchrocknung, daß das so erhaltene Produkt eine überraschende Mahlfähigkeit auf feinstes Korn besitzt. Das so erhaltene Monocalciumphosphat zeigt nicht die geringste Neigung zum Schmieren oder Feuchtigkeit an der Luft anzuziehen.

Da für Mehlerverbesserung und Backzwecke bekanntlich säurefreies Monocalciumphosphat Bedingung ist, dosiert man zweckmäßig die Zugabe des kohlen-sauren Kalkes derart, daß das fertige Erzeugnis überschüssiges Dicalciumphosphat enthalten darf. Es ist vorteilhaft, den kohlen-sauren Kalk zu seiner besseren Verteilung mit etwa der Hälfte seines Gewichts mit Wasser anzuschlämmen.

Beispiel

70 l einer sauren Monocalciumphosphatlösung mit 200 g/l P_2O_5 und 25 g/l CaO werden in einem geeigneten Emailkessel auf 57° Bé heiß gemessen eingedampft. Alsdann werden 5,8 kg reines Marmormehl mit 3 l Wasser angeschlämmt. Diese Aufschlammung wird nun unter Rühren in die heiße, saure Monocalciumphosphatlösung eingetragen. Dabei erstarrt die Reaktionsmasse zu einem voluminösen, lockeren und porösen Produkt, aus dem noch weitere Mengen Kohlensäure längere Zeit entweichen. Durch diese Nachreaktion findet ein weiteres nachträgliches Treiben der Reaktionsmasse statt, wodurch diese eine krümelige Struktur erhält und die Abgabe der Feuchtigkeit beim anschließenden Trocknen in hohem Maße begünstigt wird. Diese Beschaffenheit des Materials gestattet eine vorzügliche schnelle Durchrocknung und

begünstigt die Mahlfähigkeit in hohem Maße. Das gewonnene Erzeugnis enthält:

54,2 %	Gesamtphosphorsäure,	55
48,25 %	wasserlösliche Phosphorsäure,	
18,46 %	CaO.	

Dieses Erzeugnis ist unbegrenzt lagerfähig, nicht hygroskopisch und sehr gut mischfähig.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, festes Natriumcarbonat mit so konzentrierter Phosphorsäure umzusetzen, daß das entstehende Dinatriumphosphat beim Erkalten erstarrt. Im Gegensatz zu diesem bekannten Verfahren besteht das Ausgangsmaterial des angemeldeten Verfahrens nicht aus Phosphorsäure, sondern aus einer Monocalciumphosphatlösung, die freie Säure enthält. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß die Monocalciumphosphatlösung erfindungsgemäß nicht mit der wasserlöslichen und bekanntlich sehr reaktionsfähigen Soda, sondern mit dem wasserunlöslichen, vergleichsweise reaktions-trägen Calciumcarbonat umgesetzt wird. Der Verschiedenheit zwischen den in beiden Fällen angewandten Ausgangsstoffen und den diesen zugesetzten Reaktionskomponenten entsprechend, ist auch das Endprodukt des angemeldeten Verfahrens ein anderes als bei der bekannten Arbeitsweise, nämlich an Stelle von Dinatriumphosphat ein wasserlösliches Erdalkaliphosphat. Die Wirkung des vorliegenden Verfahrens ist auch unter Berücksichtigung des bekannten Verfahrens überraschend, da man nicht erwarten konnte, daß es gelingt, durch Umsetzung von sauren Monocalciumphosphatlösungen mit einer Aufschlammung von kohlen-saurem Kalk ein festes, lockeres Produkt zu erhalten, obwohl das Monocalciumphosphat wasserfrei bzw. mit nur 1 Mol Kristallwasser kristallisiert.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Monocalciumphosphat durch Behandlung von sauren Monocalciumphosphatlösungen mit kohlen-saurem Kalk, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösungen so weit eindampft, daß bei Zugabe des kohlen-sauren Kalks die Reaktionsmasse im Verlauf der CO_2 -Entwicklung zu einem lockeren und porösen Produkt erstarrt.

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
16. JULI 1927

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 447 139

KLASSE 12i GRUPPE 38

S 74114 IV/12i

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 30. Juni 1927.

Silesia Verein chemischer Fabriken in Ida- und Marienhütte b. Saarau
und Dr. Peter Schlösser in Berlin-Steglitz.

Reinigung von Kieselsäurehydrat.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. April 1926 ab.

Die bei der Zersetzung des Siliciumfluorids mit Wasser bzw. Wasserdampf in Superphosphatfabriken entstehende Kieselsäure ist von hervorragender Feinheit. Einer
5 allgemeinen Verwendung, insbesondere für kosmetische Zwecke, steht jedoch ihr intensiver ekelerregender, den Rohphosphaten eigentümlicher Geruch entgegen. Auch ist die Kieselsäure meistens etwas dunkel gefärbt. Es wurde gefunden, daß man eine
10 schneeweiße, vollkommen geruchlose Kieselsäure erhält, wenn man die in der erwähnten Weise entstandene rohe Kieselsäure in der Hitze mit Kaliumpermanganat bis zur
bleibenden Rötlichfärbung und darauf mit schwefliger Säure behandelt. Die so gereinigte Kieselsäure wird abfiltriert, ge-
20 waschen und getrocknet. Man braucht auf 100 kg Kieselsäure bis zu 4 kg Kaliumpermanganat. Bei Verwendung von Abfallsäuren aus organischen Nitrierungen, Raffinationen von Ölen o. dgl. zum Aufschließen der Rohphosphate hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die dabei erhaltene Kieselsäure mit
25 strömendem Dampf zu behandeln, wobei die von der Kieselsäure absorbierten organischen Produkte wiedergewonnen werden können.

Es war bekannt, organische Verunreini-

gungen aus Kieselsäurehydrat dadurch zu entfernen, daß man es in Schwefelsäure aufschlemmte, mit Kaliumpermanganat und unter Zusatz von Salzsäure erhitzte und schließlich mit Schwefelsäure und Wasser reinigte. Im Gegensatz zu diesem bekannten
35 Verfahren handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um das Geruchlösmachen und Entfärben von Kieselsäurehydrat, das man bei der Herstellung von Superphosphat als Nebenprodukt erhält und zu diesem Zweck
40 lediglich mit übermangansauren Salzen und schwefliger Säure behandelt wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Reinigen von bei
45 der Superphosphatfabrikation anfallendem Kieselsäurehydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kieselsäuregel in wässriger Suspension in der Hitze mit übermangansauren Salzen und zweckmäßig
50 nachfolgend mit schwefliger Säure behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kieselsäure vor der Permanganatbehandlung mit
55 strömendem Dampf behandelt.

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 591 280

KLASSE 22f GRUPPE 7

S 96279 IVb/22f

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 28. Dezember 1933

Silesia, Verein chemischer Fabriken in Saarau i. S.*)

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydfarben unter gleichzeitiger Gewinnung
von Zinksulfatlösungen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Januar 1931 ab

In der Fachliteratur sind zahlreiche Verfahren beschrieben, welche zum Ziel haben, zinkhaltige Kiesabbrände in der Weise zu verarbeiten, daß sowohl das Zink in Form von Zinksulfat als auch das Eisen als Eisenoxyd für Verwendung als Körperfarbe nutzbar gemacht werden kann.

Nach diesen bekannten Verfahren wird in der Regel so vorgegangen, daß man derartige Kiesabbrände mit Schwefelsäure von etwa 5° Bé behandelt, die zur Trockne gebrachte Masse alsdann so stark glüht, daß gebildetes Eisensulfat wieder zersetzt wird, während das entstandene Zinksulfat unzersetzt bleibt, so daß letzteres gelaugt werden kann, während ein verhältnismäßig reines Eisenoxyd zurückbleibt. Da aber ein nach diesem Verfahren gewonnenes Eisenoxyd noch die gesamten unlöslichen, ursprünglich im Schwefelkies vorhandenen Verunreinigungen sogar in angereicherter Form enthält, so ist dieses Produkt von minderer Qualität. Daher wird nach einem anderen Verfahren das Zink und Eisen zuerst in die Sulfate übergeführt, eine Filtrieroperation eingeschoben, um Verunreinigungen abzuscheiden, und erst dann durch Glühen die thermische Trennung von Zinksulfat und Eisenoxyd vorgenommen.

Auch nach vorliegender Erfindung werden zinkhaltige Abbrände nach vorangegangener

Mahlung mit Schwefelsäure von 50 bis 60° Bé behandelt, worauf die entstandene feste Salzmasse in einem Muffel- oder Flammofen in oxydierender Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungspunkte von Zinksulfat und Eisensulfat, z. B. unterhalb 450° C, erhitzt wird. Dabei bilden sich Zinksulfat und Eisensulfat. Die Reaktionsmasse wird nun ausgelaugt und der Rückstand abfiltriert. Die Zinksulfat und Eisensulfat enthaltende Lösung wird nun in bekannter Weise durch Zinkoxyd oder Zinkcarbonat gefällt. Man erhält einen Niederschlag von Eisenhydroxyd und eine eisenfreie Lösung von Zinksulfat. Letztere wird anderen Verwendungszwecken, z. B. der Herstellung von Lithopone, zugeführt.

Verhältnismäßig geringe Temperaturen genügen bereits, um das so gewonnene Eisenhydroxyd in sehr feuriges Eisenoxydrot von ausgezeichneten Eigenschaften zu verwandeln. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren erhält man bereits bei Anwendung von Temperaturen von 400 bis 500° C völlig säurefreie Eisenoxydrote, welche in ihren maltechnischen und sonstigen Eigenschaften wertvoller und von höherem Handelswert sind. Die nach den bisher gebräuchlichen Verfahren hergestellten Eisenoxydrote enthalten in der Regel noch geringe Säurereste, welche beispielsweise ihre Verwendung als Rost-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Peter Schlösser und Paul Hegenberg in Ida- und Marienhütte, Kr. Schweidnitz.

schutzfarben in Frage stellen, so daß besondere Maßnahmen notwendig sind, die Säurereste zu beseitigen. Je nach Glühgrad und Glühdauer kann man nach dem vorliegenden Verfahren Eisenoxydrote in verschiedenen Schattierungen erhalten, welche zwischen sattem Gelbrot und leuchtendem Blaurot variieren.

Das Wesen vorliegender Erfindung besteht in der Kombination der beschriebenen Maßnahmen, durch welche einerseits in wirtschaftlicher Weise zinkhaltige Abbrände auf Zinksulfat und Eisenoxydrot verarbeitet, andererseits Eisenoxydrote von großer Weichheit des Kornes, enormer Deckkraft und von verschiedenen feurigen Nuancen gewonnen werden können, die ohne weiteres säurefrei anfallen. Ein großer Vorteil gegenüber den bekannten Verfahren, nach welchen die sulfatisierten Abbrände so stark geglüht werden, daß die an Eisen gebundene Schwefelsäure als Schwefeltrioxyd oder Schwefeldioxyd entweichen muß, liegt besonders darin, daß verhältnismäßig gelinde Temperaturen genügen, um die schönen und feurigen Eisenrotfarben zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß es nach vorliegender Erfindung nicht nötig ist, die erwähnten Gase in einer besonderen Apparatur wieder aufzufangen und zu verarbeiten, sondern daß die gesamte am Anfang des Prozesses vorhandene Schwefelsäure als Zinksulfat erhalten wird und beispielsweise in der Lithoponeherstellung restlos verwertet werden kann.

Beispiel

100 kg eines Kiesabbrandes, welcher 45% Fe und 10% Zn enthält, werden nach vorangegangener Feinmahlung mit 175 kg Schwefelsäure von 60° B \acute{e} angemaischt. Nachdem die Masse erstarrt ist, wird sie in einem Muffel-

oder Flammofen bei oxydierender Atmosphäre 2 bis 3 Stunden nur so hoch erhitzt, daß keine Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Es genügen Temperaturen von 200 bis 300° C. Die calcinierte Masse enthält nun 4,8% Zn und 21% Fe. Davon sind 4,5% Zn und 19,1% Fe wasserlöslich. Die Reaktionsmasse wird nun mit Wasser ausgerührt und filtriert. Die Lösung wird alsdann mit einer Aufschlammung von Zinkoxyd, welche man zweckmäßig über ein Naßsieb führt, behandelt, bis alles Eisen aus der Lösung ausgefällt ist. Das Eisenhydroxyd wird nun abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Als dann wird dasselbe bei etwa 500° C 2 Stunden lang in einem Muffel- oder Flammofen bei oxydierender Atmosphäre geglüht. Man erhält nach dem Abkühlen ein leuchtendes sattes Eisenoxydrot von guter Weichheit, hervorragender Deckkraft und feurigem Farbton.

Die von der Ausfällung des Eisenhydroxyds zurückgebliebene Zinksulfatlösung wird auf Lithopone weiterverarbeitet.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydfarben unter gleichzeitiger Gewinnung von Zinksulfatlösungen, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Maßnahmen:

1. die mit Schwefelsäure versetzten zinkhaltigen Kiesabbrände werden bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungspunkte von Zinksulfat und Eisensulfat calciniert;
2. die löslichen Sulfate werden mit Wasser ausgelaugt und alsdann das Eisen aus der Lösung durch Zusatz von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat ausgefällt;
3. der erhaltene Niederschlag wird bei Temperaturen von 400 bis 500° C geglüht.



AUSGEGEBEN AM
19. JANUAR 1934

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 591 280

KLASSE 22f GRUPPE 7

S 96279 IVb/22f

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 28. Dezember 1933

Silesia, Verein chemischer Fabriken in Saarau i. S.*)

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydfarben unter gleichzeitiger Gewinnung
von Zinksulfatlösungen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Januar 1931 ab

In der Fachliteratur sind zahlreiche Verfahren beschrieben, welche zum Ziel haben, zinkhaltige Kiesabbrände in der Weise zu verarbeiten, daß sowohl das Zink in Form
5 von Zinksulfat als auch das Eisen als Eisen-
oxyd für Verwendung als Körperfarbe nutz-
bar gemacht werden kann.

Nach diesen bekannten Verfahren wird in der Regel so vorgegangen, daß man derartige
10 Kiesabbrände mit Schwefelsäure von etwa
5° Bé behandelt, die zur Trockne gebrachte
Masse alsdann so stark glüht, daß gebildetes
Eisensulfat wieder zersetzt wird, während das
15 entstandene Zinksulfat unzersetzt bleibt, so
daß letzteres gelaugt werden kann, während
ein verhältnismäßig reines Eisenoxyd zurück-
bleibt. Da aber ein nach diesem Verfahren
gewonnenes Eisenoxyd noch die gesamten
20 unlöslichen, ursprünglich im Schwefelkies vor-
handenen Verunreinigungen sogar in angerei-
cheter Form enthält, so ist dieses Produkt
von minderer Qualität. Daher wird nach
einem anderen Verfahren das Zink und Eisen
25 zuerst in die Sulfate übergeführt, eine Fil-
trieroperation eingeschoben, um Verunreini-
gungen abzuscheiden, und erst dann durch
Glühen die thermische Trennung von Zink-
sulfat und Eisenoxyd vorgenommen.

Auch nach vorliegender Erfindung werden
30 zinkhaltige Abbrände nach vorangegangener

Mahlung mit Schwefelsäure von 50 bis 60° Bé
behandelt, worauf die entstandene feste Salz-
masse in einem Muffel- oder Flammofen in
oxydierender Atmosphäre bei Temperaturen
unterhalb der Zersetzungspunkte von Zink- 35
sulfat und Eisensulfat, z. B. unterhalb 450° C,
erhitzt wird. Dabei bilden sich Zinksulfat
und Eisensulfat. Die Reaktionsmasse wird
nun ausgelaugt und der Rückstand abfiltriert.
Die Zinksulfat und Eisensulfat enthaltende 40
Lösung wird nun in bekannter Weise durch
Zinkoxyd oder Zinkcarbonat gefällt. Man er-
hält einen Niederschlag von Eisenhydroxyd
und eine eisenfreie Lösung von Zinksulfat.
Letztere wird anderen Verwendungszwecken, 45
z. B. der Herstellung von Lithopone, zugeführt.

Verhältnismäßig geringe Temperaturen ge-
nügen bereits, um das so gewonnene Eisen-
hydroxyd in sehr feuriges Eisenoxydrot von
ausgezeichneten Eigenschaften zu verwandeln. 50
Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren
erhält man bereits bei Anwendung von Tem-
peraturen von 400 bis 500° C völlig säure-
freie Eisenoxydrote, welche in ihren maltech-
nischen und sonstigen Eigenschaften wert- 55
voller und von höherem Handelswert sind.
Die nach den bisher gebräuchlichen Verfah-
ren hergestellten Eisenoxydrote enthalten in
der Regel noch geringe Säurereste, welche
beispielsweise ihre Verwendung als Rost- 60

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Peter Schlösser und Paul Hegenberg in Ida- und Marienhütte, Kr. Schweidnitz.

schutzfarben in Frage stellen, so daß besondere Maßnahmen notwendig sind, die Säurereste zu beseitigen. Je nach Glühgrad und Glühdauer kann man nach dem vorliegenden Verfahren Eisenoxydrote in verschiedenen Schattierungen erhalten, welche zwischen sattem Gelbrot und leuchtendem Blaurot variieren.

Das Wesen vorliegender Erfindung besteht in der Kombination der beschriebenen Maßnahmen, durch welche einerseits in wirtschaftlicher Weise zinkhaltige Abbrände auf Zinksulfat und Eisenoxydrot verarbeitet, andererseits Eisenoxydrote von großer Weichheit des Kornes, enormer Deckkraft und von verschiedenen feurigen Nuancen gewonnen werden können, die ohne weiteres säurefrei anfallen. Ein großer Vorteil gegenüber den bekannten Verfahren, nach welchen die sulfatisierten Abbrände so stark geglüht werden, daß die an Eisen gebundene Schwefelsäure als Schwefeltrioxyd oder Schwefeldioxyd entweichen muß, liegt besonders darin, daß verhältnismäßig gelinde Temperaturen genügen, um die schönen und feurigen Eisenrotfarben zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß es nach vorliegender Erfindung nicht nötig ist, die erwähnten Gase in einer besonderen Apparatur wieder aufzufangen und zu verarbeiten, sondern daß die gesamte am Anfang des Prozesses vorhandene Schwefelsäure als Zinksulfat erhalten wird und beispielsweise in der Lithoponeherstellung restlos verwertet werden kann.

Beispiel

100 kg eines Kiesabbrandes, welcher 45% Fe und 10% Zn enthält, werden nach vorangegangener Feinmahlung mit 175 kg Schwefelsäure von 60° Bé angemaischt. Nachdem die Masse erstarrt ist, wird sie in einem Muffel-

oder Flammofen bei oxydierender Atmosphäre 2 bis 3 Stunden nur so hoch erhitzt, daß keine Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Es genügen Temperaturen von 200 bis 300° C. Die calcinierte Masse enthält nun 4,8% Zn und 21% Fe. Davon sind 4,5% Zn und 19,1% Fe wasserlöslich. Die Reaktionsmasse wird nun mit Wasser ausgerührt und filtriert. Die Lösung wird alsdann mit einer Aufschlammung von Zinkoxyd, welche man zweckmäßig über ein Naßsieb führt, behandelt, bis alles Eisen aus der Lösung ausgefällt ist. Das Eisenhydroxyd wird nun abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Alsdann wird dasselbe bei etwa 500° C 2 Stunden lang in einem Muffel- oder Flammofen bei oxydierender Atmosphäre geglüht. Man erhält nach dem Abkühlen ein leuchtendes sattes Eisenoxydrot von guter Weichheit, hervorragender Deckkraft und feurigem Farbton.

Die von der Ausfällung des Eisenhydroxyds zurückgebliebene Zinksulfatlösung wird auf Lithopone weiterverarbeitet.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydfarben unter gleichzeitiger Gewinnung von Zinksulfatlösungen, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Maßnahmen:

1. die mit Schwefelsäure versetzten zinkhaltigen Kiesabbrände werden bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungspunkte von Zinksulfat und Eisensulfat calciniert;
2. die löslichen Sulfate werden mit Wasser ausgelaugt und alsdann das Eisen aus der Lösung durch Zusatz von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat ausgefällt;
3. der erhaltene Niederschlag wird bei Temperaturen von 400 bis 500° C geglüht.