

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 70000/1/1/1

Einger.

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1342

Krefeld-Uerdingen, den 11. Mai 1943

BAG

Target

3414

30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin.

Bei der Herstellung von Hydroxylamin durch Umsetzung von Alkalinitrit mit Alkalibisulfit entsteht zunächst hydroxylamindisulfosaures Alkali, aus dem bei der Verseifung das Hydroxylamin unter gleichzeitiger Bildung von Alkalisulfat anfällt. Aus der wässrigen Lösung kann das in der Technik lediglich in kristallwasserfreier Form verwendbare Alkalisulfat nur unter Aufwendung hoher Reinigungs- und Eindampfkosten gewonnen werden.

Es wurde nun gefunden, dass man das bei der Verseifung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali in wässriger Lösung anfallende Alkalisulfat ohne jegliche Vorbehandlung der rohen Lösung, wie z.B. Reinigung oder Eindampfen, in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit Calciumsulfit und Schwefeldioxyd in Alkalibisulfit und Gips überführen und die so erhaltene Bisulfitlauge ohne weiteres für die Herstellung von Hydroxylamin aus Alkalinitrit und Alkalibisulfit verwenden kann. Auf diese Weise gelingt es also, das gesamte Alkali der Hydroxylaminherstellung wieder zuzuführen.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ist es nicht erforderlich, der Sulfatlauge fertiges Calciumbisulfit zuzusetzen; es genügt vielmehr, in die Lauge Calciumhydroxyd einzutragen; bei der Begasung mit Schwefeldioxyd bildet sich dann das Calciumsulfit bzw. Bisulfit. Das bei Beendigung der Umsetzung entweichende überschüssige Schwefeldioxyd wird zweckmässig einem zweiten noch nicht begasten Ansatz zugeleitet; dort tritt quantitative Absorption ein, sodass Schwefeldioxydverluste nicht auftreten.

Nach Filtration von dem ausgefallenen Gips erhält man eine farblose Alkalibisulfitlösung, aus der durch kurzes Aufkochen geringe Reste von Gips und Calciumsulfit bzw. -bisulfit ausgefällt und durch nochmalige Filtration entfernt werden.

Der Gips fällt in bemerkenswert leicht filtrierbarer Form an und ist, wie weiterhin gefunden wurde, in hervorragender Weise dazu geeignet, mit Ammoniumbisulfit zu Ammoniumsulfat und Calciumsulfit umgesetzt zu wer-

den. Auf diese Weise lässt sich der Schwefelsäuregehalt des bei der Verseifung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium anfallenden Alkalisulfats zur Herstellung des z.B. als Düngemittel wertvollen Ammoniumsulfats verwerten, während das bei dieser Umsetzung anfallende Calciumsulfit für die Umwandlung des bei der Verseifung des hydroxylamindisulfosauren Alkalis anfallenden Alkalisulfats eingesetzt werden kann.

Die Gewinnung von Ammoniumsulfat aus dem Gips kann schliesslich auch durch Umsetzung mit Kohlendioxyd und Ammoniak bewirkt werden. Das dabei neben dem Ammoniumsulfat anfallende Calciumcarbonat kann bei der Umsetzung von Alkalisulfat zu Alkalibisulfit und Gips bei dem vorliegenden Verfahren anstelle von Calciumhydroxyd wieder eingesetzt werden.

Beispiel: In bekannter Weise wird eine Lösung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine Mischung von 15 Raumteilen einer Natriumnitritlösung mit 3,5g/Mol Nitrit im Liter und 15 Raumteilen einer Natriumbisulfitlösung mit 3,5 g/Mol Sulfit im Liter hergestellt. Nach Verseifung des Hydroxylamindisulfosauren Natriums und Neutralisation des sauren Natriumsulfats mit Natronlauge in üblicher Weise erhält man nach Abtrennung des so gebildeten Hydroxylamins eine etwa 31%ige Lösung von Natriumsulfat.

In 129 Raumteile dieser Lösung trägt man unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefeldioxyd 212 Gewichtsteile gelöschten Kalk nach und nach unter gutem Rühren so ein, dass die Temperatur nicht wesentlich über 50° steigt und gegen Ende der Umsetzung langsam auf etwa 30° fällt. Das dabei nicht vollkommen aufgenommene Schwefeldioxyd wird einem zweiten Ansatz zugeleitet.

Das bei der Umsetzung in gut kristalliner, leicht auswaschbarer Form anfallende Calciumsulfat wird abfiltriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Als klares Filtrat erhält man eine Natriumbisulfitlauge, die noch geringe Mengen Calciumbisulfit enthält, zu deren Entfernung man kurz aufkocht und filtriert. Man erhält so insgesamt 140 Raumteile Filtrat mit einem Gehalt von 55,6 Gewichtsteilen Natriumbisulfit entsprechend einer Ausbeute von 95%, berechnet auf die eingesetzte Menge Natriumsulfat. Die Lösung enthält 3,9 g/Mol Bisulfit im Liter. Sie kann durch Verdünnung mit Wasser auf die zur Herstellung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium gebräuchliche Konzentration von 3,5 g/Mol Natriumbisulfit im Liter eingestellt werden.

Die frisch gefällte Gipspaste wird mit einer konzentrierten wässerigen

Lösung von Ammonsulfit, die durch Sättigung einer Ammoniaklösung mit Schwefeldioxyd erhalten wurde, zwei Stunden auf 100° erhitzt. Dann wird von dem abgeschiedenen Calciumsulfit abfiltriert. Das Sulfit wird für den nächsten Ansatz zur Umsetzung von Natriumsulfat mit Calciumsulfit und schwefeliger Säure verwendet, während die in einer 96%igen Ausbeute anfallende Ammonsulfatlösung bis zum Beginn der Kristallisation eingeengt und die von dem Ammonsulfat befreite Mutterlauge als Vorlage für die Umsetzung von Calciumsulfat mit Ammoniak und schwefeliger Säure benutzt wird.

Patentansprüche. 1.) Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin durch Umsetzung von Alkalinitrit mit Alkalibisulfit, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Verseifung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali als Nebenprodukt anfallende Alkalisulfat mit Calciumsulfit und Schwefeldioxyd zu Alkalibisulfit und Calciumsulfat umgesetzt und das Alkalibisulfit der Hydroxylaminherstellung wieder zugeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nach dem Verfahren nach Anspruch 1 anfallende Calciumsulfat mit Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfat und Calciumsulfit umgesetzt und das letztere zur Umsetzung von Alkalisulfat nach Anspruch 1 verwendet wird.