

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 7.

Bürette zum Titriren erhitzter Flüssigkeiten.

Von

Dr. L. L. de Koninck,
Professor an der Universität Lüttich.

Bei verschiedenen Bestimmungen durch Titreflüssigkeiten müssen die zu titirgenden Lösungen erhitzt werden. Ich erinnere z. B.

an die Bestimmung der Carbonate, des Zuckers durch Fehling'sche Lösung, von Eisen und Kupfer durch Zinnchlorür u. dgl. Bei den jetzt gebräuchlichen Büretten ist es nicht zweckmässig, mit dem Erhitzer der Lösungen während des Einfliessens der Titreflüssigkeiten fortzufahren, da sich erstens der Wasserdampf an dem Rohre verdichtet und das Ablesen erschwert und zweitens die Titreflüssigkeiten erwärmt, wodurch Ungenauigkeiten hervorgerufen werden. Man muss die Titration einige Male unterbrechen, um die Lösungen von Neuem erhitzen zu können.

Durch die Fig. 75 dargestellte Bürettenanordnung wird diesen Übel-

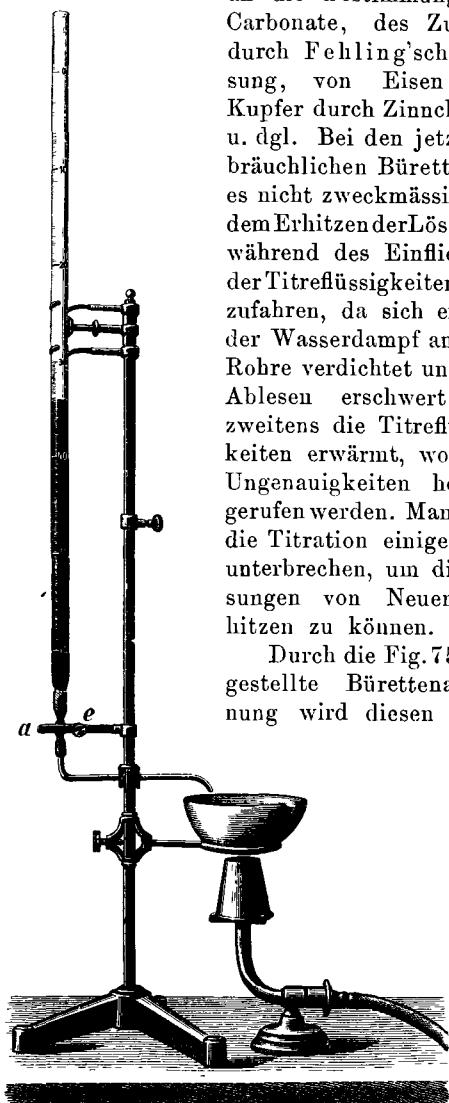


Fig. 75.

ständen abgeholfen. Die Bürette ist vermittelst eines Stückchen Kautschukschlauchs bei *a* mit

einem langen rechtwinklig gebogenen Ausflussrohre verbunden, welches an dem Stativ bei *c* befestigt und an der Spitze dünn ausgezogen und nach unten wieder gebogen ist. Die Schale, welche die zu titirende Flüssigkeit enthält, wird durch einen beweglichen Arm des Stativs getragen. Der Verbindungs-schlauch ist mit einem Quetschhahn versehen, welcher durch eine Schraube *e* gestellt wird, und dessen Verlängerung an dem Stativ befestigt ist.

Über die Wiedergewinnung des Schwefels im Leblanc-Sodaverfahren.

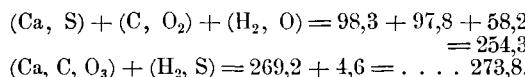
Von

G. Lunge.

Kaum hatte ich in meinem, in Heft 4 dieser Zeitschrift abgedruckten Aufsatze über die allgemeinen Reactionen des Soda-fabrikationsprocesses die Ansicht ausgesprochen, dass wohl das Leblanc-Versfahren durch Wiedergewinnung des Schwefels (und Calcium-carbonates) in vollkommener Weise als früher abgerundet werden könnte, als sich auch dies schon als erfüllt herausstellt — wenn nicht alles trügt, worauf sonst solche Schlüsse überhaupt begründet werden können. Nach vieljährigen Anstrengungen ist es nunmehr Alexander F. Chance in Oldbury gelungen, jenes Ziel zu erreichen, und zwar mit Anwendung von Kalkofen-Kohlensäure. Er fusst zwar im Wesentlichen auf dem Verfahren von Opl und v. Miller, hat dieses aber in sehr wesentlichen Stücken verbessert und nunmehr durch mehrmonatlichen Betrieb eines ganzen Bleikammersystems den Beweis erbracht, dass man wirklich fast den ganzen Schwefel des Soda-rückstandes (95 Proc.) in Form von Schwefelsäure, oder (bei Anwendung des Claus'schen Verfahrens) in derjenigen von Stangen- oder Blumenschwefel¹⁾ zurückgewinnen kann, und zwar mit äusserst geringem Aufwand an Arbeit und ohne allen Aufwand an Brennmaterial, ausser

¹⁾ Bei Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel wird an den 95 Proc. doch nicht alles in nützlicher Form gewonnen, immerhin aber der grösste Theil.

dem, was zum Betrieb der Kohlensäurepumpe erfordert wird. Man kann dies auch verstehen, wenn man sich die thermochemischen Daten vergegenwärtigt:



Die Austreibung des Schwefelwasserstoffs aus Calciumsulfid ist also ein exothermischer Vorgang, und daher vorauszusehen, dass derselbe mit Leichtigkeit eintreten wird. Das frühere Misslingen der unzähligen Versuche zur technischen Durchführung dieses Processes wurde nur dadurch verursacht, dass man, bei Anwendung von billiger und daher sehr unreiner Kohlensäure, ein entsprechend unreines und auch sehr ungleichmässig verdünntes Schwefelwasserstoffgas erhielt, und Chance's Verdienst besteht gerade in der Überwindung dieser sehr grossen Schwierigkeit. Zugleich wird auch das Calciumcarbonat von grosser Reinheit (viel reiner als bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren) erhalten und kann unmittelbar wieder zur Sodaschmelze dienen; übrigens soll es sich auch sehr gut zur Cementfabrikation eignen. Seine feine Zertheilung und sein Alkaligehalt würden ihm dafür mehr Werth als dem ursprünglich angewendeten Kalkstein geben — gerade wie auch der Schwefel in werthvollerer Form herauskommt, als er im Pyrit eingeführt wurde, nämlich entweder als Stangen- oder Blumenschwefel, oder als ganz arsen- und eisenfreie Schwefelsäure.

Das Verfahren von Chance ist bis jetzt erst durch kurze Berichte über die Sitzung des Londoner Zweigvereins der Society of Chemical Industry, in der es vorgetragen wurde, bekannt geworden²⁾. Ich besitze jedoch durch die Zuvorkommenheit des Herrn Chance schon einen Abdruck des ganzen Vortrages, und habe auf privatem Wege von den Besitzern zweier der grössten englischen Sodafabriken vernommen, dass sie sich von dem vollständigen Erfolge des Verfahrens überzeugt haben und dasselbe sofort einführen werden. Man darf also dieses Mal wirklich annehmen, dass der Vogel abgeschossen worden ist³⁾.

Das will besagen, dass das ungeheure Kapital, welches in Leblanc-Sodafabriken steckt, doch nicht verloren ist, wie man beinahe annehmen musste, vor allem, seitdem das Pechiney'sche Chlorverfahren aus dem

Versuchsstadium in das einer grösseren, erfolgreichen Fabrikation eingetreten ist, obwohl das Endurtheil über seinen ökonomischen Werth doch erst nach einiger Zeit abgegeben werden kann. Vor allem steht der Beweis, dass das Pechiney-Verfahren mit dem Ammoniaksodaverfahren mit Vortheil verbunden werden kann, noch durchaus dahin; seine Besitzer denken augenscheinlich weit mehr an seine Anwendung auf das Stassfurter Chlormagnesium.

Die Leblanc-Sodafabrikanten dürfen also wieder Hoffnung schöpfen; die Besitzer der sicilianischen Schwefelgruben und Pyrit-Actiengesellschaften werden freilich trüb dareinschauen, zumal da die ungeheuren Mengen von Schwefel, welche jetzt in Südspanien beim Rösten der Kupfererze in die Luft geschickt werden, in Zukunft in dieser oder jener Form ebenfalls an den Markt kommen müssen, nachdem (wie schon anderweitig bemerkt worden ist) die Sättigungs-capacität der dortigen Einwohner mit Hüttenrauch erschöpft zu sein scheint. Ob die Ersparniss fast des ganzen Schwefels und Kalks das Leblanc-Verfahren dem Ammoniak-verfahren gegenüber wirklich endgültig konkurrenzfähig macht, selbst wenn bei diesem auf irgend einem (sicher doch nicht kostengünstigen!) Wege Salzsäure oder Chlor gewonnen werden kann, darüber wird erst die Erfahrung der nächsten Jahre entscheiden können. Soviel ist aber schon jetzt festgestellt: wie wir durch Weldon, dann später durch Deacon & Hurter es gelernt haben, den Braunstein zu entbehren und die Gewinnung von Chlor aus Salzsäure im Wesentlichen zu einer Frage des Brennmaterials zu machen, ganz ebenso ist dies nun auch mit dem Schwefel gelungen. Auch hier brauchen wir jetzt nicht mehr mit Sorgen in eine Zukunft zu schauen, in der die für unsere Industrie bequem zugänglichen Vorräthe der Natur an Schwefel und Schwefelerzen zur Neige gehen könnten; auch hier kommt alles auf Verwendung von Kohle heraus. Wenn diese einmal ausgehen oder auch nur erheblich seltner werden sollten, dann wird freilich in diesem, wie in unzähligen anderen Fällen der menschliche Gewerbeleiss ganz andere Bahnen einschlagen müssen, deren Richtung wir bis jetzt kaum ahnen können.

Vergegenwärtigen wir uns nun einmal in den grossen Hauptzügen, was beim Leblanc-Verfahren vor sich geht. Ausgangsmaterialien sind jetzt im Wesentlichen nur Kochsalz und Kohle; Salpeter, Schwefel, ja sogar Kalkstein sind nur Reactionsvermittler, welche immer so weit wiedergewonnen werden, dass ihr Verlust nur etwa in der

²⁾ Vgl. nächstes Heft. D. Red.

³⁾ Ich darf nicht verschweigen, dass ich zugleich mit der Correctur dieses Aufsatzes einen Brief eines Anderen der grossen englischen Sodafabrikanten empfange, welcher noch weiteres Abwarten für nöthig hält.

Art ins Gewicht fällt, wie derjenige von Ammoniak bei der Ammoniaksoda. Natürlich meine ich dies nicht in Bezug auf die Quantität, sondern auf den Werth der verlorenen Substanz. Der Kohlenverbrauch wird verursacht zunächst durch die Nothwendigkeit der Erzeugung von Dampf für verschiedene Zwecke und durch diejenige des Abdampfens von Flüssigkeiten — also zwei einander ergänzende Functionen, welche doch wohl einmal in nähere Beziehung zu einander gebracht werden können, als bisher, was zu einer grossen Ersparniss in dieser Richtung führen würde. Zweitens aber braucht man Kohlen zur Durchführung der einzigen endothermischen Reaction des Processes, der Reduction von Natriumsulfat zu Sulfid. Wenn auch durch Austreibung des Schwefelwasserstoffs aus letzterem das Ganze (abgesehen von der Reductionskohle für das Schwefelnatrium) zu einem Kreisprocesse wird, so ist es doch natürlich, wie in jedem anderen praktisch vorkommenden Falle, unmöglich, die Ausstrahlung einer Menge von Wärme während der einzelnen Stadien des Processes zu verhüten, und kann man bestenfalls nur eine Verminderung der unvermeidlichen Verluste durch Erfindungen der Zukunft erhoffen. Der Kreisprocess hat folgende Stadien:

1. $H_2S + O_2 = H_2SO_4$;
2. $H_2SO_4 + 2 NaCl = 2 HCl + Na_2SO_4$;
3. $Na_2SO_4 + 2 C = 2 CO_2 + Na_2S$;
4. $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$;
5. $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$.

Die Theorie verlangt also zur Reaction:

$2 NaCl + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + 2 HCl$
nur den Aufwand von 2 C, welche in der Reaction 3 erscheinen. Das wäre also auf 117 Theile Chlornatrium 32 Theile Kohlenstoff. In Wirklichkeit braucht man für alles zusammen, einschliesslich der Reaction 5, jedenfalls mehr als die zwanzigfache Menge von Brennmaterial.

Unwillkürlich führt das wieder auf den so oft gehegten, auch in meinem letzten Aufsatze berührten Gedanken zurück: Sollte nicht schliesslich einmal die Elektricität jene Arbeit billiger thun, als beide bisherige Sodafabrikationsprocesse? Aber da ich hierauf keine Antwort geben kann, so will ich meine Bemerkungen zum Abschluss bringen.

Die Dampfkesselexplosion zu Friedenshütte.

[Schluss v. S. 163.]

Der Commissionsbericht wurde der Generalversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 5. Febr. 1888 vorgelegt, welche von etwa 430 Theilnehmern besucht war (vgl. Stahleisen 1888 S. 174). Minsen versuchte auch hier wieder die Gasexplosion zu vertheidigen. Prött, Häge¹⁾ und Lürmann bestritten dieses entschieden; bei der Abstimmung wurde der Schlussatz der Commission (S. 166) fast einstimmig angenommen. —

Der Verein kommt also zu denselben Schlussfolgerungen wie Ref. (Z. 2 S. 299), geht sogar noch etwas weiter, indem er die Entstehung des Unfalles durch eine Explosion von Gichtgasen für ausgeschlossen hält, während Ref. (Z. 2 S. 323, Note) die Einleitung der Dampfkesselexplosion durch eine Gasexplosion nur als unwahrscheinlich bezeichnete. Wenn man berücksichtigt, wie häufig bei allen Gasfeuerungen die Gase explodieren, wie z. B. bei der Verwendung der Generatorgase des Wassergasverfahrens bei jeder Umsteuerung eine Gasexplosion unter dem Dampfkessel eintritt (Z. 2 S. 162), so wird man zugeben, dass eine Explosion von Gichtgasen einem guten Dampfkessel nichts schaden kann. Ist aber der Kessel so mangelfhaft, dass er durch eine solche Verpuffung zum Bruch gebracht wird, so erscheint es nicht wesentlich, ob dieser letzte Anstoss durch die Explosion von Gichtgasen gegeben ist oder durch Zerreissen einer der Nähte u. dgl. (vgl. auch Jahresb. 1888 S. 322). —

Während des Druckes dieses Heftes ist ein Gutachten des Centralverbandes

¹⁾ Kesselrevisor Häge sagt u. A.: „Wenn man, wie ich, so oft bei dem Hochofen und den mit Gas geheizten Kesseln gestanden und gesehen hat, wie das Gas hin und wieder ausbleibt und wie dann beim Wiedereintritt und bei Wiederentzündung Knalle und Puffe kamen — wenn man diese Wirkungen gesehen hat, dann kann man sich nicht zu der Überzeugung emporschwingen, dass dadurch eine so gewaltige Explosion veranlasst werden konnte. Wenn wirklich eine möglichst starke Gasexplosion, wie sie in den Leitungen vorzukommen pflegen, unter dem Oberkessel stattgefunden hätte, so würde sicherlich zuerst das Mauerwerk, 2 bis 3 Steinschichten stark, nach oben weggeworfen sein, ehe der 13 mm starke Kessel eingedrückt wäre, zumal die Explosion immer nach dem Schornstein und den offenen bez. lose angelehnten Heizthüren einen Ausweg fand, und da weiss ich in der That nicht, woher die behauptete verheerende Wirkung auf den Kessel noch kommen soll, da das Gas andere Auswege hatte.“