

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 21.

Notizen von der Pariser Weltausstellung.

Von

G. Lunge.

[Fortsetzung von S. 571.]

II. Schwefelsäure, Sulfat, Leblanc-Soda.

In diesen Industrien zeigt die Ausstellung, abgesehen von dem Chance'schen Verfahren (s. u.) kaum etwas Neues, wenn man nicht dazu rechnen will, dass die Etablissements Malétra die Fabrikation von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) nach dem Gefrierverfahren des Verfassers eingeführt haben, welches daselbst ohne Anstand functionirt.

Folgende Notizen über einzelne der französischen Fabriken mögen immerhin ein gewisses Interesse haben; für vollständigere Berichte wird man den amtlichen Bericht der Jury abwarten müssen.

Die Compagnie d'exploitation des minerais de Rio Tinto, Usine de l'Estaque, Marseille, verarbeitet den Rio Tinto-Pyrit (mit 49 Proc. Schwefel, 3 Proc. Kupfer und 35 g Silber in 1 t) sowohl auf Schwefelsäure, wie auch nach dem Verfahren von Hargreaves direct auf Sulfat. Für letzteres dient eine Batterie von 48 Pyritöfen und 10 Hargreaves'schen Cylindern von 6,2 m Durchmesser und 3,9 m Höhe, welche täglich 30 t Sulfat liefern kann. Das Sulfat wird zum Theil durch einen rotirenden Ofen in Rohsoda umgewandelt, welche theilweise in diesem Zustande an die Marseiller Seifensieder verkauft, theilweise in Sodasalz und kaustische Soda umgewandelt wird. Die Röstrückstände von den Pyritöfen werden durch chlorirende Röstung und nasse Behandlung verarbeitet (die einzige auf nassem Wege arbeitende Kupferhütte in Frankreich); das Silber wird dabei nach dem Claude'schen Verfahren (als Jodsilber) gewonnen. Sämtliche Verfahren sind, soweit ich es sehen konnte, die längst bekannten und beschriebenen. Das erhaltene Cementkupfer wird zur Zeit sämmtlich auf Kupfervitriol verarbeitet (4,5 t täglich), welcher leicht zu verwerthen ist.

Die Etablissements Malétra (gegründet 1809) zu Petit Quevilly, Lescure, Saint-Denis, Arzew (s. o.) und Caen verarbeiten jährlich 21 200 t Pyrit in den nach ihrem Erfinder so genannten, seitdem weit verbreiteten Malétra - Öfen, welche auf 0,5 bis 0,7 Proc. Schwefel abrösten und 2,2 kg Pyrit für 1 cbm Kammerraum verbrennen. Sie produciren täglich 38 t 66grädige Säure (in 6 Platinblasen) und 90 t Rohsoda (in 3 Drehöfen), ferner jährlich 16 500 t Krystallsoda, 14 700 t Salzsäure, 8 bis 10 000 t Superphosphat, 2 900 t Eisenvitriol, 939 t Salpetersäure und eine Anzahl kleinerer Producte, wie auch chemisch reine Säuren und Kobaltpräparate aus dem Erze von Neu-Caledonien.

Die Soc. an. des Usines de Produits Chimiques d'Hautmont verwendet blendige, silberhaltige Kiese, wofür sie auch einen eigenen Etagenofen patentirt hat, der jedoch bis jetzt das Versuchsstadium noch nicht überschritten hat. Sie beansprucht die erste Einführung einer grossen Anzahl wichtiger Neuerungen in Frankreich: der kaustischen Soda, des Gloverthurs der Schwefelregeneration nach Mond, des Weldon- und Hargreaves'-Verfahrens, der Abböistung von blendigen Kiesen, der Thelen'schen Abdampfpfanne. Die meisten von diesen hat sie anscheinend nur von den ausländischen Modellen copirt, aber bei Einführung des Hargreaves'-Verfahrens (des ersten auf dem Continent errichteten Apparates) hatte sie mit zwei in England gar nicht vorhandenen Schwierigkeiten zu kämpfen, nämlich der Verwendung von Steinsalz ohne jede Beimischung von Siedesalz und derjenigen von Pyritklein in Etagenöfen; dabei musste sie aus den mit 92 Proc. inertten Gasen beladenen Gasen Salzsäure von 20 bis 22° B. machen. Die Überwindung dieser Schwierigkeiten gereicht der Fabrik jedenfalls zum Verdienste. Ihr Sulfat soll nur 0,1 Proc. Kochsalz enthalten [?]. Dieselbe hat sich auch mit Versuchen über die Einführung des im Jahre 1885 patentirten Sodaverfahrens von Kayser, Williams und Young beschäftigt, wobei Sulfat bei beginnender Rothglut mit einem Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd behandelt wird, wie solches durch theilweise Verbren-

nung von Generatorgas entsteht; die Operation wird in einem dem Hargreaves'schen ganz ähnlichen Apparate vorgenommen. Die hierbei entstehende Schwefligsäure geht mit der Kohlensäure fort; die Reaction soll sein: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$, [CO₂ erscheint also auf beiden Seiten der Gleichung, d. h. es ist ein grosser Überschuss davon erforderlich, jedenfalls um die Bildung von Schwefelnatrium zu verhindern.] Die Erfinder selbst hatten ihre Idee noch nicht im Grossen verwirklicht. Die Fabrik zu Hautmont that dies aber mittels eines Apparates, bestehend aus 4 gusseisernen Cylindern von 1,5 m Durchmesser und 2 m Höhe, deren jeder mit einem Doppelboden versehen ist und mit seinen Nachbaren durch Bogenröhren communicirt. Die Gase streichen von oben nach unten; die Operation wird natürlich methodisch geführt. Jeder Cylinder fasst 2000 k Sulfat im Zustande von kleinen Kuchen (etwa 10 × 10 × 3 cm), wie sie von dem Hargreaves'-Apparate geliefert werden [mit welchem dieses Verfahren augenscheinlich am besten durchzuführen ist, wie es auch G. E. Davis vorgeschlagen hat]. Bei der Durchführung des Verfahrens ist man folgenden Schwierigkeiten begegnet, deren vollständige Überwindung noch nicht gelungen ist. Erstens verlieren die Kuchen im Laufe der Umwandlung ihre Consistenz, zerfallen nach und nach zu Staub und verhindern den Durchgang der Gase, wobei natürlich die Reaction zum Stillstand kommt. Zweitens ist es äusserst schwierig, die Reactionstemperatur auf dem richtigen Punkt zu erhalten. Bei 550° beginnt die Reaction erst; bei 650° erweicht sich aber die Masse schon [durch Bildung von Schwefelnatrium] und sintert zusammen, so dass das Gas nicht durchstreichen kann. Die besten Resultate werden bei sehr langsamem Gange mit einer Umwandlungszeit von 10 bis 12 Tagen [und entsprechend dem jedenfalls enorm hohen Kohlenverbrauch!] gewonnen. Die folgende Analyse zeigt die Beschaffenheit des erhaltenen Productes:

Na_2SO_4	1,70 Proc.
Na_2S	0,20 -
Na_2CO_3	96,20 -
NaCl	0,10 -
Unlöslich	1,80 -

[Dies wäre ja ausserordentlich schön, ist aber augenscheinlich nur ein ausnahmsweise gut ausgefallenes, nicht das regelmässig erhaltene Product.] Bisher hat man noch nicht Zeit gefunden, an eine Verwendung dersich entbindenden Schwefligsäure zu denken. [Wenn man bedenkt, dass dieselbe schon der Theorie nach mit ihrem gleichen Volum Kohlensäure und mit der zwei Volum-

entsprechenden Menge von Stickstoff gemengt ist, also im theoretischen Maximum nur 10,5 Proc. SO₂, 10,5 Proc. CO₂ und 79 Proc. N, in der Praxis natürlich weit-aus weniger SO₂ enthält, so wird ihre Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation jedenfalls ausgeschlossen sein.] Nach zweijährigen Versuchen hat man noch keinen practischen Erfolg erreicht, glaubt dies aber durch im Gange befindliche Veränderungen der Apparate thun zu können.

[Schreiber dieses kann nicht annehmen, dass ein solches Verfahren eine Zukunft hat, bei welchem der Schwefel des Sulfats ebenso wie bei dem alten Leblanc'schen Verfahren verloren geht, welches aller Wahrscheinlichkeit nach weit mehr Brennmaterial als dieses erfordert und dessen Führung augenscheinlich im besten Falle mit grossen Unregelmässigkeiten verknüpft ist. Es wäre ja sehr schön, aus dem Sulfat gleich Soda machen zu können, ohne Auslaugen, Calciniren u. s. w., aber dies so zu machen, dass man eine hochgrädige Soda von gleichbleibender Qualität erhält, scheint eine ziemlich hoffnungslose Aufgabe.]

Die Société des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, mit 6 verschiedenen Fabriken, ist die grösste Fabrik ihrer Art in Frankreich. Nach den über ihre Production gegebenen (zum Theil nur mündlich, daher nicht als ganz genau zu verbürgenden) Auskünften besitzt sie einen Bleikammerraum von 156500 cbm, mit 53 Gay-Lussactürmen und 30 Gloverthürmen, worin 117000 t Schwefelsäure (berechnet als 66° B.) jährlich fabricirt werden. Pro 1 cbm Kammerraum producirt man täglich 4 bis 4,5 k wirkliche Schwefelsäure (H₂SO₄), mit einem Aufwande von 1 Th. Natronsalpeter auf 100 Th. H₂SO₄. Zur Concentration der Säure dienen 26 Platinblasen, im Werthe von über 1 Million Frs. Von Salpetersäure wurden im Jahre 1888 4900 t fabricirt. An Kochsalz wird jährlich 37000 t zersetzt, und zwar theilweise in Mactearöfen, wobei nur 0,025 Proc. Eisen im Sulfat bleibt. Das Sulfat wird zum Theil als solches verwendet, zum Theil in Krystalsoda, Sodasalz und Äztnatron umgewandelt. Auch Kaliumsulfat, Eisenvitriol und Superphosphat wird in grossem Maassstabe fabricirt. Die Fabrik hat soeben auch die Schwefelregeneration nach Chance mit vollstem Erfolge eingeführt, was anfangs insofern gewisse Schwierigkeiten bot, als die Beschaffenheit der Sodarückstände in Frankreich etwas anders als diejenige der englischen ist.

Bei einem Besuche, welcher dem Schreiber dieses in der grössten der Fabriken dieser Firma, derjenigen zu Chauny, gestattet war, wurde ihm doch der ungeheure Unterschied in fast allen Fabrikeinrichtungen gegenüber einem früheren Besuche (aus dem Jahre 1872) klar, zu dessen Zeit die Soda-Fabrik von Chauny als die erste Frankreichs und eine der schönsten der Welt galt. Äusserlich fast unberührt geblieben sind nur die riesigen Bleikammern zur Schwefelsäurefabrikation; nur sind sie seitdem, was damals fehlte, mit Glover- und Gay-Lussacthürmen ausgestattet worden. Aber auch hier sind innerlich grosse Änderungen vor sich gegangen. Während man auf den Cubikmeter Kammerraum im Jahre 1872 nur 1,6 k Schwefelsäurehydrat in 24 Stunden fabriichte, macht man jetzt regelmässig 4 k, nach Erforderniss noch etwas mehr; und wenn die von dem Schreiber dieses vorgeschlagenen Verbesserungen (S. 385 d. Z.), für welche man in Chauny grosses Interesse zeigte, sich bewähren sollten, so würde der Kammerraum für eine gegebene Säureproduction noch weit mehr verringert werden. Die Stückkiesöfen sind jetzt grossentheils durch Etagenöfen für Feinkies ersetzt worden, wie sie übrigens schon längst bekannt sind.

In allen anderen Gebieten sind die Veränderungen weit einschneidender. Das Sulfat wird nicht mehr in Muffelöfen mit Handbetrieb, sondern in Mactear-Öfen gemacht; die Salzsäure, die damals in vielen Hunderten von thönernen „Bombonnes“ condensirt wurde, ohne irgend welchen Koksthurm am Schlusse des Systemes, wird heut in langen Rohrleitungen abgekühl und dann in Koksthürmen verdichtet. Die Sodachmelze wird nur noch in Drehöfen gemacht, von denen jedoch zwei (unter dreien) still liegen — gerade einer der hervorsteckendsten Belege von der Veränderung in der Sachlage, da dies ausschliesslich durch die erdrückende Concurrenz der Ammoniaksoda veranlasst ist. Die Krystalsoda wird unmittelbar aus den (vorher hinter einander mit Luft oxydierten und dann carbonisirten) Rohlaugen gemacht, was damals für unmöglich galt. Das Chlor endlich, welches 1872 in 800 thönernen Entwicklern gemacht wurde, wird heut durch einen grossartigen Weldon-Apparat hergestellt, der aber seinerseits vermutlich in wenig Jahren verschwunden sein wird, um neueren Verfahren Raum zu machen. Diese kurzen Notizen mögen die Umwälzungen im Gebiete der chemischen Grossindustrie in den letzten Jahren ver-sinnlichen.

[Fortsetzung folgt.]

Über die Vertheilung der Flüssigkeit in Gay-Lussac-, Glover-, Salzsäure-Thürmen u. s. w.

Von .

G. Lunge.

So viel ich weiss, wenden die deutschen chemischen Fabriken zur Speisung von Koksthürmen und analogen Apparaten aller Art noch immer die allbekannten Segner'schen Reactionsräder an, trotz deren unleugbaren Übelständen. Macht man sie aus Blei, so sind sie zu schwer, macht man sie aus Glas, zu zerbrechlich; in beiden Fällen bleiben sie nicht selten stehen und können dadurch grosse Unbequemlichkeit und selbst Verluste veranlassen. Ich selbst hatte für die Speisung der jetzt ja so vielfach verbreiteten „Plattenthürme“ noch solche Reactionsräder vorgeschrieben.

Ich glaube deshalb hier eine Beobachtung mittheilen zu sollen, welche ich in jüngster Zeit bei der Besichtigung einer grösseren Anzahl von Fabriken in London, Lancashire, am Tyne und in Nordfrankreich gemacht habe. Allenthalben habe ich daselbst die beweglichen Speisevorrichtungen völlig aufgegeben und durch eine Überlaufvorrichtung ersetzt gefunden, welche in äusserst manigfacher Form, aber immer nach demselben Princip construirt ist. Ich will dieselbe hier in einer der besten mir vorgekommenen Formen zeigen, bemerke aber, dass man die Vorrichtung, statt als kreisförmigen Trog, in elliptischer oder oblonger Form, oder als Rinnen u. dgl. ausführen kann, ohne ihre Wirkung zu verändern.

In allen Fällen finden wir ein erstes (fast immer cylindrisches) Gefäss, in welches die Säure, das Wasser u. dgl. einläuft, um am Boden in ein zweites Gefäss überzutreten, das mit einer Anzahl von Überläufen versehen ist, und stets übergossen gehalten wird.

Jeder Überlauf communicirt mit einem besonderen Rohre, sei es durch eine kleine offene Rinne, sei es durch eine Abtheilung in einem dritten Gefäss, mit entsprechendem Wasserverschlusse. Es ist also nur nöthig darauf zu halten, dass alle Überläufe gleichmässig functioniren, und da sie alle äusserlich sichtbar sind, so ist jene Bedingung leicht herzustellen; eine etwaige Störung wird sofort bemerkt und ist leicht wieder zu beseitigen.

Man kann dies z. B. schon in der Art ausführen, dass man die Flüssigkeit in eine oder mehrere Bleirinnen laufen lässt, welche