

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 22.

## Notizen

### von der Pariser Weltausstellung.

Von

G. Lunge.

[Fortsetzung von S. 602.]

### III. Schwefelregeneration.

Die wenigen nicht französischen Ausstellungen aus dem Gebiete der Schwefelsäure- und Leblancsoda-Industrie, z. B. die von Belgien und Russland, bieten nichts Bemerkenswerthes. Aus dem Hauptlande dieser Industrie, aus England, war nur eine Firma erschienen, und diese hatte von ihren sämtlichen Producten nur eins ausgestellt; aber ohne Zweifel überragte dasselbe durch seine Bedeutung alles Übrige in diesem Felde. Dies ist die Schwefelregeneration aus den Sodarückständen des Leblanc-Verfahrens von Chance Brothers in Oldbury bei Birmingham. Da dieses Verfahren durch einen Vortrag von Al. M. Chance (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 162; vgl. auch d. Z. 1888 S. 187, 246 und 332) allgemein bekannt geworden ist, so kann ich von einer Beschreibung desselben hier absehen. Dagegen kann ich nicht umhin, seine eminente Bedeutung hervorzuheben, welche auch von der Jury unumwunden anerkannt und durch einstimmige Zuerkennung des „Grand Prix“ belohnt wurde. Das Verfahren von Chance beseitigt die weitaus schlimmste Schattenseite des Leblanc-Verfahrens, nämlich den Verlust des in den Process eingehenden Schwefels in Form eines äusserst lästigen und geradezu gesundheitsschädlichen Abfallproductes; es entzieht den Rückständen ihren sämtlichen Schwefel und bringt denselben in eine drei- oder viermal werthvollere Form als diejenige des Pyritschwefels, mit dem der Process beginnt, und es gewinnt sogar den zur Sodamischung verwendeten Kalk wieder, so dass nunmehr das Leblanc-Verfahren zu einem der rationellsten und abgeschlossensten geworden ist, welches die chemische Industrie kennt. Und alles dies geschieht ohne die grosse Schattenseite der früheren, an sich ganz unvollkommenen Schwefelregenerationsverfahren, nämlich ohne Aufwendung von Salzsäure, einzig und allein

durch ein sonst werthloses Product, nämlich die aus Kalköfen abgehende Kohlensäure. Der vollständige praktische Erfolg des Chance'schen Verfahrens ist dadurch verbürgt, dass dasselbe nicht nur schon 1½ Jahre in der Fabrik der Erfinder in vollster Arbeit steht, sondern auch in fast sämtlichen der grossen englischen Sodafabriken eingeführt oder in Einführung begriffen ist. Gleichgiltig, ob es dabei bleibt oder ob es vielleicht einem anderen Verfahren (etwa der directen Zersetzung von Schwefelnatrium durch Kohlensäure) vorbehalten ist, die Aufgabe in noch einfacherer Weise zu lösen — jedenfalls ist nun für längere Zeit Sicherheit gegeben, dass das ungeheure, in Leblancsoda-Fabriken angelegte Kapital nicht zur Vernichtung durch die Ammoniak soda bestimmt ist, selbst wenn bei dieser die noch nicht praktisch gelöste Aufgabe der ökonomischen Gewinnung von Salzsäure oder Chlor zur Lösung käme, denn ganz sicher wird dies nicht ohne grosse Kosten abgehen, so dass aller Wahrscheinlichkeit nach das Leblanc-Chance-Verfahren daneben noch concurrenzfähig bleiben wird.

Die oben erwähnte Gewinnung von reinem Schwefel aus dem im Chance-Verfahren erzeugten Schwefelwasserstoff erfolgt durch das Verfahren von C. F. Claus; daneben kann der Schwefelwasserstoff aber auch zur Gewinnung von sehr reiner (arsen- und eisenfreier) Schwefelsäure dienen, so dass eine Übersättigung des Marktes mit Schwefel nicht zu befürchten steht.

Auf einer Seite wird freilich das Chance-Verfahren mit grossem Misstrauen begrüsst, nämlich von den Schwefelproducenten Siciliens, welche bisher die Welt versorgten, und von den Marseiller Schwefelraffineuren — von letzteren, weil das Chance-Claus-Verfahren den Schwefel sofort in einer, dem reinsten Raffinatschwefel mindestens gleichkommenden Qualität, und zwar beliebig als Blockschwefel, Stangenschwefel oder Schwefelblumen liefert.

In neuester Zeit ist eine Besprechung des jetzigen Standes der Schwefelregenerationsfrage von Hasenclever erschienen (Chem. Ind. 1889 S. 433; vgl. nächst. Heft). Die von ihm durchgeführten Versuche zur Ausarbeitung des einzigen der neueren Verfahren,

welches mit dem Chance'schen irgendwie in Vergleich gestellt werden zu können schien, desjenigen von Opl und Miller, sind dort mit einer wenigstens in Deutschland von Seiten der Fabrikanten ungewöhnlichen, und deshalb im Interesse der chemischen Technologie um so schätzenswertheren, Genauigkeit beschrieben, und ist der Misserfolg des betreffenden Verfahrens dadurch klar beleuchtet worden. Dem Verfahren von Chance lässt Hasenclever volle Gerechtigkeit widerfahren, scheint aber nicht zu glauben, dass dasselbe für deutsche Verhältnisse genügende Vortheile biete, um seine Einführung in den hiesigen Fabriken wahrscheinlich zu machen. Wenn ich mir erlaube, die betreffenden Ausführungen eines so ungemein kompetenten Richters in derartigen Sachen zu commentiren und wenigstens theilweise zu berichtigen, so wage ich dies nur, weil ich dazu durch persönliches Studium des Chance'schen Verfahrens, sowohl an seiner Geburtsstätte wie in einer ganzen Reihe von anderen Fabriken, und durch Besprechungen darüber mit den hervorragendsten englischen Fachmännern in Stand gesetzt worden bin.

Hasenclever stellt (übrigens ohne Zahlenbelege) die Verwendung von Schwefelwasserstoff zur Fabrikation von Schwefelsäure als im Allgemeinen bei den heutigen Kiespreisen unrentabel hin. Dafür habe ich sie früher ebenfalls gehalten, und war sie es auch wohl fast oder geradezu überall, wo man sie früher ausübte, weil das bei verschiedenen technischen Operationen erhaltene sogenannte „Schwefelwasserstoffgas“ nur ein Gemenge von  $H_2S$  in sehr wechselnden Verhältnissen mit anderen Gasen war. Einen Augenblick hatte man vielleicht ein beinahe reines Gas, dann ein solches mit 50 Volumprocent, ganz kurz darauf nur ein solches mit 5 oder 10 Proc.  $H_2S$ ; bei Anwendung von unreinem Kohlendioxidgas war überhaupt nur ein niedrigerer Gehalt zu erreichen, der von 5 bis 30 Proc. schwanken konnte, so dass man künstliche Hilfsmittel anwenden musste, um die sonst oft erlöschende Flamme des Gasstroms immer wieder zu entzünden. Unter diesen Umständen war es ganz ausgeschlossen, den Luftzutritt so zu regeln, wie dies der Fall sein sollte; einmal war zu wenig, ein anderesmal viel zu viel Luft in der Bleikammer, und, wie Jedermann weiss, musste dies schlechtes Ausbringen und hohen Salpeterverbrauch nach sich ziehen. Nun legt aber Chance gerade den allergrössten Nachdruck darauf, dass bei seinem Verfahren das Gasgemenge nicht nur erheblich reicher

an Schwefelwasserstoff als bei den früheren auf Anwendung von billiger Kohlensäure beruhenden Verfahren ausfalle, sondern dass es auch in fast ganz constanter Zusammensetzung erhalten werde. Dies ist in der That nicht nur für die Benutzung des  $H_2S$  zur Schwefelsäurefabrikation, sondern genau ebenso, ja vielleicht noch mehr nöthig, wenn man nach dem Claus'schen Verfahren daraus Schwefel als solchen abscheiden will; in diesem Falle muss ja das Gemenge mit Luft so nahe wie möglich dem Verhältnisse  $H_2S + O$  entsprechen, was unbedingt nur bei constanter Zusammensetzung des unreinen Schwefelwasserstoffgemenges erreicht werden kann. Dieser Bedingung musste sowohl der Apparat wie das Verfahren von Chance angepasst werden, und nachdem dies vollkommen gelungen ist, kommt das Ergebniss auch der Fabrikation von Schwefelsäure durch vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Gute; auch hierfür ist es von grösster Wichtigkeit, dass man bei der constanten Zusammensetzung des Chance'schen Schwefelwasserstoffs die Verbrennungsluft mit aller Sicherheit regeln und einen durchaus regelmässigen Bleikammerbetrieb erreichen kann. Gegenüber diesem Umstande tritt derjenige, dass man nicht mit reinem, sondern nur mit 33proc. Schwefelwasserstoffgas zu thun hat, nur als unbedeutender Nachtheil auf, wie dies schon in dem oben angeführten Aufsatze von Chance durch eine Curve erläutert war und auch von Hasenclever selbst (a. a. O. S. 435) durch eine eigene Rechnung erwiesen wird. Nach meinen Ermittlungen in England ist es in der That selbst bei dem jetzigen Preise des Schwefels im Pyrit von 3 d per unit (sage 12 Mark für 1 t 48proc. Pyrit) ein durchaus rentables Geschäft, aus dem Sodarückstand nach dem Verfahren von Claus Schwefelsäure zu machen, selbst wenn man von dem höheren Werthe der letzteren (in Folge ihres Frei-seins von Eisen und Arsen) ganz absieht. Es liegt auf der Hand, dass das Verhältniss der Rentabilität sich noch mehr zu Gunsten des Chance-Verfahrens stellen wird, wo der Preis des Pyrits durch Landtransport vertheuert wird.

Soviel ist allerdings klar und unbestritten, dass es ein besseres Geschäft ist, den Schwefelwasserstoff auf Schwefel zu verarbeiten, den man dabei gleich in vollkommen reinem (raffinirtem) Zustande erhält, in welchem er mindestens den dreifachen Werth des Pyritschwefels hat. Auch Hasenclever fasst mit Recht diese Art der Verwerthung vorzugsweise in's Auge, und die meisten Li-

cenzinhaber haben in der That zu diesem Zwecke mit dem Chance-Verfahren auch dasjenige von Claus verbunden, welches vorher verhältnissmässig wenig beachtet und ausschliesslich auf Behandlung der Gase von der Ammoniumsulfat-Fabrikation beschränkt war (vgl. meine „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“, 3. Aufl. S. 537), aber von Chance gründlich durchgearbeitet und seinem eigenen Prozesse angegliedert worden ist. Immerhin muss festgehalten werden, dass gerade die Möglichkeit einer doppelten Verwendung jenes gleichmässig 33 Proc.  $H_2S$  enthaltenden Gases eine Art Sicherheitsventil für den Chance-Process bildet, oder vielmehr einen Regulator, der es gestattet, diesen Process den Veränderungen der äusseren Preisverhältnisse für Rohschwefel, Pyrit, Schwefelsäure u. dgl. anzupassen.

Mit vollem Recht macht allerdings Hasenclever darauf aufmerksam, dass man sich auf ein Sinken der Rohschwefelpreise gefasst machen müsse, wenn der sicilischen Industrie ernstliche Concurrenz gemacht würde. Aber bei dem schon seit Jahren vorhandenen Nothschrei aus Sicilien über die Unrentabilität der dortigen Schwefelerzeugung ist nicht anzunehmen, dass bei irgend erheblichem Sinken der Schwefelpreise die weniger günstig gelegenen Gruben überhaupt noch werden arbeiten können. Der so entstehende Ausfall wird den Zuwachs von Schwefel aus den Sodafabriken compensiren und eine Überproduction nie zu hoch ansteigen lassen, so dass auch ein gar zu tiefes Sinken der Schwefelpreise nicht eintreten wird. Nach Hasenclever's eigenen Zahlen beträgt die jährliche Schwefelproduction Siciliens zur Zeit 380 000 t, die Gesamtmenge des im Sodarückstand der europäischen Fabriken enthaltenen Schwefels aber 180 000 t, also weniger als die Hälfte des sicilischen Rohschwefels. Selbst für den höchst unwahrscheinlichen Fall, dass alle europäischen Leblanc-Sodafabriken das Chance-Verfahren einführen und den Schwefelwasserstoff ausschliesslich auf Schwefel verarbeiteten, würde doch noch die grössere Hälfte der sicilischen Gruben fortarbeiten können, auch ohne auf eine Zunahme des Verbrauches an Schwefel zu rechnen. Wenn also auch der Preis des Schwefels vermuthlich mit allgemeiner Einführung des Chance-Verfahrens sinken wird, so ist doch ein so enormes Sinken, dass nicht noch ein grosser Gewinn bei diesem Verfahren übrig bliebe, ausser allen Grenzen der Wahrscheinlichkeit. Die Selbstkosten des Schwefels bei dem Chance-Verfahren werden auf

erheblich weniger als 25 M. für 1 t angeschlagen, auch ohne den Werth des wiedergewonnenen Calciumcarbonates zu rechnen, dessen Verwendung zur Cementfabrikation jetzt in Durchführung begriffen ist. Da die Cementfabrikation in Deutschland im Verhältnisse zur Ausdehnung der Sodafabrikation weitaus mehr als in England entwickelt ist, so sollte gerade in Deutschland das Calciumcarbonat auf diesem Wege noch leichter als in England günstig zu verwerthen sein. Hasenclever wirft freilich ein, dass die Kohlen in England zum halben Preise wie in Deutschland zu haben seien; das trifft aber doch bei Vergleichung gleich günstig gelegener Localitäten (z. B. des Tyne-Districtes und Rheinland-Westfalens) nicht zu und spielt ausserdem keine entscheidende Rolle. Weiterhin erklärt sich Hasenclever dagegen, dass für die Kalkofen-Kohlensäure gar nichts in Rechnung gestellt werde; da man sauerstofffreie Kohlensäure brauche, so werde der Betrieb der hier zu verwendenden Kalköfen theurer als der der gewöhnlichen sein, und es werde auch nur in Ausnahmefällen gelingen, den producirten Kalk ohne Verlust zu verkaufen. Nach meinen Ermittlungen verhält sich aber in Wirklichkeit die Sache folgendermassen. Der Betrieb der für diesen Zweck verwendeten Kalköfen ist nur aus dem Grunde etwas theurer, als der der gewöhnlichen Öfen, weil man mit Koks feuern muss. Dafür wird aber auch von diesem Koks Kohlensäure gewonnen und entsprechend weniger Kalk verbraucht. Aus diesem Grunde ist auch gar nicht die Rede davon, dass der Sodafabrikant als Kalkverkäufer auftreten müsse. Faktisch verhält es sich, wie Chance in seinem Aufsätze hervorhebt, folgendermassen. Fast jeder Sodafabrikant macht entweder kaustische Soda oder Chlorkalk, und viele machen beides. Nun verbraucht aber schon eine dieser Fabrikationen mehr Kalk, als der für den Chanceprocess in gleichem Umfange zur Lieferung der Kohlensäure erforderliche Kalkofen überhaupt an Kalk liefern kann. Wer beides macht, wird noch viel Kalk zukaufen oder anderweitig brennen müssen.

Nun kommt allerdings noch ein gewichtiges Moment hinzu, nämlich die Anlagekosten des Verfahrens. Hasenclever erwähnt, dass diese für eine Sodafabrik, welche 1000 t Salz die Woche zersetzt, auf eine Million Mark in England geschätzt würden, und obwohl keine einzige deutsche Sodafabrik jene Production auch nur entfernt erreicht, so würde man doch auch vor einer im Verhältniss dazu stehenden Summe für geringere

Production mit Recht erschrecken. Das ist aber ganz unnöthig, denn Hasenclever's (ganz richtige) Angabe gilt in Wirklichkeit nur für eine einzige Fabrik, die Newcastle Chemical Works, welche allerdings an Gesamtkosten, einschliesslich Grund und Boden, Eisenbahn und Fabrikgebäuden mit einer Grundfläche von 4 acres (1,6 ha) die oben genannte Summe ausgegeben haben soll. Diese Summe wird aber auch in England selbst, wie ich an Ort und Stelle gefunden habe, für ungeheuerlich angesehen. Ich bin im Stande, folgende ganz authentische, aus bester Quelle stammende Angaben über die wirklichen Anlagekosten des Chance-Verfahrens in der grossen Mehrzahl der englischen Fabriken zu machen. Man kann rechnen, dass diese Kosten, abgesehen von der Einrichtung für das Claus-Verfahren, für eine Fabrik, welche wöchentlich (in 6 Tagen) 300 t Sulfat in Soda umwandelt, sich auf 120 000 Mk. belaufen; bei 400 t Sulfat die Woche kommt man auf 160 000 Mk., bei 500 t Sulfat auf 200 000 Mk., also überhaupt für 1 t Sulfat die Woche je 400 Mk. Anlagekosten; unter 300 t Sulfat jedoch verhältnissmässig etwas mehr, weil natürlich gewisse Kosten sich immer gleich bleiben. Immerhin kann ich einen Fall erwähnen, in welchem für Behandlung des Rückstandes von wöchentlich 200 t Sulfat die gesamten Anlagekosten, einschliesslich der Gebäude, zwischen 80 000 und 100 000 Mk. betrugen. Wer also sich nur auf Schwefelsäure-Fabrikation einrichten wollte, brauchte diese Summe nicht zu überschreiten.

Will man Schwefel machen, so kommt allerdings eine nicht unbedeutende Summe für den Claus-Ofen, Gasuhren, Sublimirkammern und Condensationsapparate für die hinter diesen entweichenden Mengen von  $H_2S$  und  $SO_2$  hinzu.

Noch ein letztes Wort sei mir über diesen Gegenstand gestattet. In Deutschland ist auf das Chance-Verfahren kein Patent ertheilt worden, während das internationale Preisgericht in Paris, in welchem unter Anderen Scheurer-Kestner, Kolb, Leguin (von St. Gobain), Knieder (von Malétra), Frémy, Schloesing sassen, für jenes Verfahren einstimmig den „Grand Prix“ bewilligte, also demselben den Rang einer epochemachenden Erfindung zusprachen. Das deutsche Patentamt muss sich doch recht geirrt haben! Kann man es bei dieser Gegenüberstellung den Ausländern verdenken, wenn sie immer und immer wieder über Parteilichkeit des deutschen Patentamtes gegenüber nicht-deutschen Erfindern Klagen erheben? Ich für meinen Theil habe

das Meinige gethan, um diese Klagen zu entkräften; in einer Zuschrift an das „Chemical Trade Journal“ (No. 93, vom 2. März 1899, S. 137) habe ich nachzuweisen gesucht, dass die Klagen über allzustrenge Handhabung des deutschen Patentgesetzes zum Theil unberechtigt sind, zum anderen Theile aber gerade ebenso gut von den deutschen Erfindern selbst erhoben werden, und dass nach meiner Ansicht in Berlin keinerlei Parteilichkeit zum Nachtheil der Ausländer stattfindet. Dass beide, Deutsche wie Ausländer, in gleichem Maasse Grund zu klagen haben, konnte ich nicht leugnen. Die in den letzten Jahren immer „schneidiger“ werdende Praxis des deutschen Patentamtes ist unvereinbar mit einer vollen Anerkennung des Principes, welches dem ganzen Patentgesetze zu Grunde liegt, und muss früher oder später schwere Nachtheile zeitigen. Dass mit dem Grundsatz der Vorprüfung eine liberalere Praxis sehr gut vereinbar ist, zeigt das Beispiel von Nordamerika. Hoffen wir, dass bei der in Aussicht gestellten Neuregelung des deutschen Patentwesens die Erfahrungen der letzten Jahre berücksichtigt und der Erfinder nicht mehr wie ein polizeilich Verdächtiger behandelt werde!

### Über die Fällung von Thonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak.

Von

G. Lunge.

Bekanntlich wird gewöhnlich die Fällung von Thonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak in der Art vorgenommen, dass man einen kleinen Überschuss des letzteren zusetzt und nun die Flüssigkeit so lange kocht, bis das freie Ammoniak so gut wie vollständig ausgetrieben ist. Fresenius hat darauf aufmerksam gemacht, dass diese Operation in einer Platinschale oder allenfalls in einer guten Porzellanschale vorgenommen werden muss, weil Glas dabei merklich angegriffen wird. Man nimmt sie überhaupt vor, weil der Niederschlag in freiem Ammoniak nicht ganz unlöslich ist; übertreibt man aber das Kochen, so kann auch etwas Salmiak zerersetzt werden und dann die freiwerdende Salzsäure erst recht Thonerde bez. Eisenoxyd in Lösung führen; dies muss also vermieden werden, was aber recht schwer ist, weil ein schwacher Geruch nach Ammoniak