

Zeitschrift für angewandte Chemie.

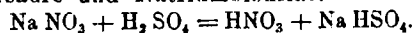
1890. Heft 17.

Verbesserungen in der Salpetersäure-Fabrikation.

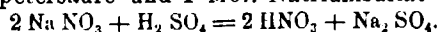
Von

Oscar Guttman.

Die Erzeugung von Salpetersäure wurde bisher immer in alter Weise betrieben. Als Zersetzer dienten entweder liegende Cylinder oder Retorten, welche von einer Feuerung umspielt wurden, und die abdestillirenden Gase gingen in eine Reihe miteinander verbundener Thongefässe, wo dieselben sich verdichteten, während die letzten Gasantheile in einem Koksthurme oder in neuerer Zeit besser in einem Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurme (d. Z. 1889, 603) niedergeschlagen wurden. Von Zeit zu Zeit liess man die Säure aus den Thongefässen ab. In Wirklichkeit spielt sich der Vorgang nicht so einfach ab: Der zur Verwendung gelangende Salpeter enthält zwischen 96 und 97 Proc. reines Nitrat, und man kauft ihn jetzt schon bei geringem Preisaufschlage mit einem Maximalgehalte von 1 Proc. Chlornatrium. Nach der Theorie geben je 1 Mol. Schwefelsäure und Salpeter je 1 Mol. Salpetersäure und Natriumbisulfat:



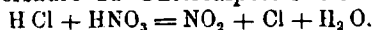
Dies ist aber nur im kalten Zustande oder bei mässiger Wärme der Fall, bei höherer Temperatur setzen sich 2 Mol. Salpeter mit 1 Mol. Schwefelsäure zu 2 Mol. Salpetersäure und 1 Mol. Natriumsulfat um:



Da man nun die Beschickung nicht so stark erhitzen darf, dass dadurch Gefahr für die Thonwaaren und Eisengefässe eintritt, und bloss festes neutrales Sulfat übrig bleibt, so arbeitet man mit einem Überschusse an Schwefelsäure, und es entstehen fortwährend saures und neutrales Sulfat nebeneinander. Das im Salpeter enthaltene Chlornatrium setzt sich mit der Schwefelsäure zu Salzsäure um



und diese verwandelt die bereits gebildete Salpetersäure zu Untersalpetersäure:



Wie man sieht, werden bei der Destillation auch Wasser, Untersalpetersäure und Chlor

frei, welche in Dampfform mit übergehen, und je kühler der Condensationsprocess geleitet wird, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass dieselben von der Salpetersäure absorbiert werden, und sie verunreinigen. Wurde sonst die Ladung des Cylinders oder der Retorte zu stark erhitzt, so begann die Masse zu kochen und zu schäumen, so dass sie bis in die Überlaufsröhren strömte und dieselben verstopfte.

Man musste daher stets sehr langsam destilliren und die Thonvorlagen so kühl als möglich halten, und da der Siedepunkt des Wassers unter dem der mässig concentrirten Salpetersäure liegt, so wurden selbstverständlich Untersalpetersäure und Chlor zum grössten Theile in der Säure zurückgehalten. Die flaschenförmigen Thongefässe (Tourilles) führten weitere bedeutende Uebelstände mit sich. Um eine grosse Kühlfläche zu erzielen, musste man sehr viele Tourilles zu einer Batterie vereinigen, was sehr kostspielig wurde und viel Raum einnahm. Bei den üblichen Tourilles, wo die Säure in denselben angesammelt und von Zeit zu Zeit durch einen Hahn abgelassen wird, ist die Kühlung eine ganz ungenügende, da nicht nur ein Theil der Gefässwandung verloren ist, sondern auch die heisse Säure die Kühlung verzögert. Verf. hatte deshalb schon vor mehreren Jahren den Boden der Tourilles mit einem heberartig gebogenen Glasrohre verbunden, das in eine gemeinsame Ableitung ging, und später hat Marchal Tourilles mit kegelförmigem Boden construirt, welche einen Wasserverschluss in der Spitze hatten, so dass die Säure im Augenblicke der Bildung sofort abgeführt wurde. Dies gestattete thatsächlich die Anzahl der Tourilles herabzumindern, jedoch blieb immer die Condensation von Untersalpetersäure und Wasser sehr bedeutend.

Die eine Zeit lang stark verwendeten Thonkühlschlangen passen noch schlechter dazu als Tourilles, da sie alle Gase im Augenblicke der Bildung condensiren und deshalb sehr schwache und unreine Säure liefern.

Verf. ist nun von der Ansicht ausgegangen, dass die Tourilles ganz überflüssig seien. Bei den Tourilles ist nämlich die Kühlfläche nur dem Umfange (dem Durch-

messer) proportional, so dass, um dieselbe zu vergrössern, man entweder mehr davon aufstellen muss, oder zu grossen Durchmesser erhält; da nun der Inhalt und damit der Preis der Tourilles im quadratischen Verhältnisse zum Durchmesser wächst, so erreicht man sehr bald eine Grenze der Vergrösserung. Nimmt man dagegen cylindrische Röhren als Condensations-Vermittler, so erzielt man selbstverständlich die verhältnissmässig grösste Kühlungsfläche, und man kann bedeutend an Raum sparen, da sie überall gleichen Durchmesser haben und beliebig hochgeführt werden können.

einem für je zwei Batterien gemeinsamen Ableitungsrohre verbunden ist, welches wieder in ein Sammelgefäss mündet. Das letzte Rohr der Batterie führt zu einem Lunge-Rohrmann'schen Thurme, wohin auch die aus dem Sammelgefässe aufsteigenden Gase geleitet werden. Wie man ferner aus der Zeichnung ersieht, sind sowohl die Condensations- wie die Ablaufrohre aus 2,5 m langen Stücken hergestellt. Dies vermindert die Anzahl der Kittstellen, eine der Hauptursachen von Sprüngen und fortwährenden Tropfens und gibt dem Ganzen eine grosse Stabilität. Es wäre eine falsche

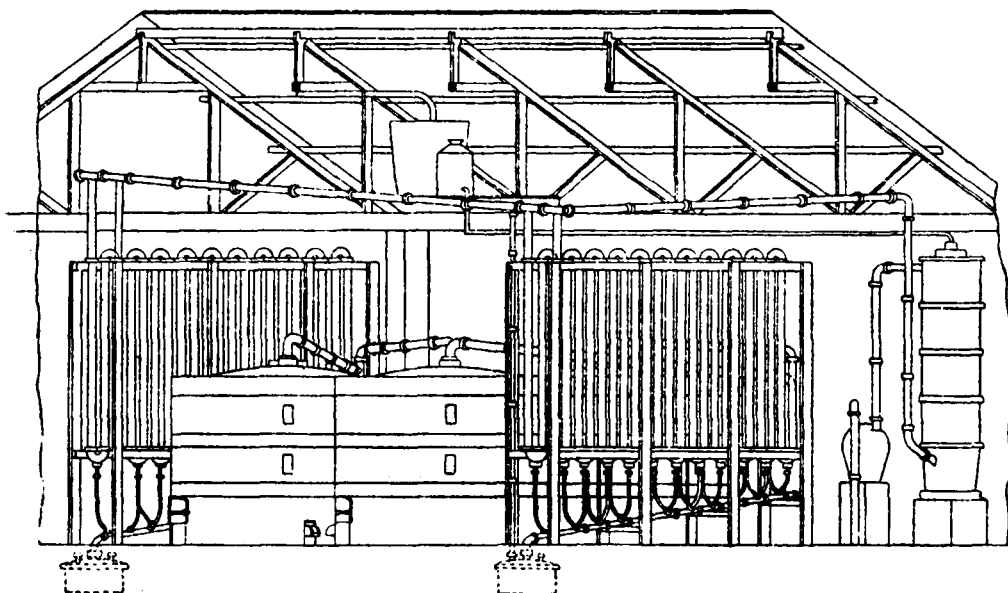


Fig. 218.

Aus dieser Erwägung entstand die in nebenstehender Figur gezeichnete Condensationsbatterie. Wie man sieht, ist sie eigentlich nichts Anderes als eine lothrechte Kühlschlange aus Steinzeug der wohlbekannten Fabrik von Rohrmann, welches sich so gut verarbeiten lässt, dass die Röhren nur 8 mm Wandstärke haben und natürlich dadurch gegenüber anderen Erzeugnissen eine wesentlich vermehrte Kühlfähigkeit besitzen; ausserdem ist ihr vorzügliches Verhalten gegenüber dem fortwährenden Wechsel von starker Hitze und in Bewegung befindlicher kalter Luft bei allen Praktikern bekannt. Der Durchmesser der Röhren ist so gewählt, dass er die verhältnissmässig grösste Kühlfläche und doch genügend Raum bietet, um den nicht condensirten Gasen neben der Salpetersäure freien Abzug zu gestatten. Jede Röhre ist abwechselnd oben und unten durch einen Bogen mit dem nächsten Rohre verbunden, und jedes Röhrenpaar mündet in einen Bogen, welcher durch einen Säureverschluss mit

Sparsamkeit, wenn man die allerdings theuren langen Rohre durch eine Anzahl kürzerer ersetzen wollte, da man, abgesehen von der vermehrten Belästigung durch Gase, sehr bald an Kitt, Arbeitslohn und Erneuerungen weit mehr ausgeben würde.

Es ist leicht einzusehen, dass mit Hilfe dieser Batterie die Condensation so rasch als möglich betrieben werden kann, und ihre Grenze weniger in der Anzahl der Röhren, als in der Schnelligkeit mit der die Destillation betrieben werden kann, findet.

Die Anwendung des Lunge-Rohrmann'schen Thurmes mit seiner vorzüglichen Absorptionsfähigkeit ist eine Bedingung des ganzen Verfahrens, wenn man nicht unverhältnissmässige Auslagen für Koksthürme machen will, besonders dort, wo gesetzlich nur eine bestimmte Menge von Säure in den Schornstein entweichen darf, da bei dieser Batterie eine weit grössere Menge von Untersalpetersäure und Chlor nach dem Thurme tritt.

Mit Hilfe dieser Batterie kann man nun ferner die Destillation beliebig heiss treiben, da ja Rohre weniger leicht springen als Tourilles, und da die Salpetersäure fortwährend abgeleitet wird, so entsteht die Folge, dass Untersalpetersäure, Chlor und Wasser in Gasform bleiben und nahezu vollständig in den Thurm gehen. Die so gewonnene Säure enthält bis über 94 Proc. Monohydrat und je nach der Aufmerksamkeit der Arbeiter bis unter 1 Proc. Untersalpetersäure. Es hat auch gar keinen Zweck mehr, die aus den einzelnen Röhrenpaaren (wie früher bei den Tourilles) kommende Säure gesondert zu sammeln, da sie sämmtlich nahezu ganz gleiche Stärke hat, und noch viel weniger ist es nöthig, direct auf schwache Säure zu arbeiten. Um dies zu thun, muss man Schwefelsäure geringerer Concentration nehmen, also auf Wasser zwecklos Fracht bezahlen, Kohle auf dessen Verdampfung, vermehrte Vorrichtungen für dessen Condensation verwenden, während für gewöhnliche Handels-Salpetersäure die Schwefelsäure von 60 bis 64° B. verhältnissmässig nicht theuer ist, für Salpetersäure von 93 bis 94 Proc. Monohydrat aber, wie sie für Explosivstoffzwecke verlangt wird, ohnedies nur Schwefelsäure von 95 bis 97 Proc. Monohydrat verwendet werden kann. Es ist deshalb unter allen Umständen vortheilhafter, direct auf starke Säure zu arbeiten, und ist es viel billiger, dieselbe mit Wasser auf eine beliebig verlangte Concentration zu verdünnen. Dies geschieht dann am besten und ohne Schwierigkeit durch den Käufer, welcher allein an Fracht ganz bedeutend erspart.

Es ist natürlich, dass zur zweckmässigen Verwendung dieser Batterie auch entsprechend gut arbeitende Destillationsgefässe nöthig sind. Die Cylinder sind ja in allen gut arbeitenden Fabriken längst abgeschafft, erhalten sich aber doch merkwürdigerweise noch in der Mehrzahl, trotzdem dieselben nur ein sehr langsames Arbeiten gestatten, leicht überschäumen, das Auslöfeln des Bisulfates sehr lästig ist, und die Verschluss-thüren fortwährendes Kitten nöthig machen. Auch bei Retorten, welche allein die Erzeugung hochgradiger Säure gestatten, war der Übelstand vorhanden, dass die Masse, wenn in's Schäumen gerathen, leicht in die Ableitungsröhren gerieth, und dass die den heissen Gasen ausgesetzten Theile leicht zerfressen wurden. Ihrer runden Form wegen nahmen sie selbstverständlich auch sehr viel Raum ein. Verf. hat nun die Construction der Retorten so geändert, dass das Überschäumen verhindert wird und etwa ange-

griffene Theile bequem ausgewechselt werden können, während das Bisulfat selbstthätig abläuft. Ausserdem sind die Retorten in Gruppen zu vier (oder auch in Längsreihen) gekuppelt, so dass in der That ein Minimum an Raum nöthig wird. Die Einmauerung der Retorten passt sich gleichfalls dem Hauptzwecke der Anlage an, nämlich so heiss und so rasch als möglich zu arbeiten.

Wie einschneidend die im Vorhergehenden erklärten Veränderungen sind, geht aus nachfolgender kurzer Übersicht hervor:

Tägliche Erzeugung von etwa 1700 k starker Salpetersäure	Bestes altes System	Gutt- mann's System
Anzahl der Retorten . . .	8	4
Anzahl der Condensations- Batterien . . .	8	4
Erforderl. Gebäudefläche .	447 qm	122 qm
Qualität der Salpetersäure	alle Stärken v. 42 bis 93 Proc. HNO ₃	98 bis 94 Proc. HNO ₃
Gehalt an Untersalpeter- säure Proc.	3 bis 7	1 bis 2

Eines der schönsten Resultate des neuen Verfahrens ist die Herabsetzung der Dauer der Erzeugung auf nahezu die Hälfte. Nach der bisher üblichen Weise erfordert das Abtreiben einer Ladung zwischen 24 und 28 Stunden, so dass einschliesslich der Zeit für das Abkühlen und Wiederladen der Retorte nur alle zwei Tage eine Beschickung verarbeitet werden kann. Mit vorliegendem System ist eine Ladung in 12 bis 14 Stunden beendet und alle 24 Stunden kann eine neue Operation beginnen.

Die Ersparniss an Retorten, Batterien und Gebäude beträgt gegenüber einer Anlage alten Systems etwa 80 000 Mark¹⁾.

Eine neue Methode zur Werthbestimmung des Chlorkalks.

Von
L. Vanino.

Bei Untersuchungen des Chlorkalkes, bei denen keine absolute Genauigkeit erforderlich ist, empfiehlt sich die Benutzung eines unten näher beschriebenen Apparates, der

¹⁾ Die Guttmann'schen Batterien werden von der Firma Ludwig Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau (Oberlausitz) hergestellt und diese Firma ist ausschliesslich zur Erzeugung und zur Ertheilung näherer Auskünfte über das ganze System berechtigt.