

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 8.

Schwefelkohlenstoff-Fabrikation und Raffination zu Zalatna in Ungarn.

Von

J. Farbaky.¹⁾

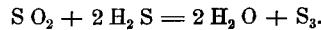
Zu den mannigfachsten Verwendungen des Schwefelkohlenstoffes bei der Kautschuk- und Guttapercha-Fabrikation, zum Lösen der Harze, Alkaloide, Schwefel und Phosphor, zum Ausziehen der fetten Öle aus Samen u. s. w. schliesst sich, nach dem Vorschlage von Thenard, auch die Anwendung als Genmittel der Phylloxera an. Von dem Besuche dieser, wie alle Weinländer Europas, blieb auch Ungarn nicht fern. Der grösste Theil der berühmten, ungarischen Weingärten ist verschwunden, die vor wenigen Jahren noch mit üppigen Weinreben bedeckten Bergabhängen stehen öde oder sind mit anderen Culturen besetzt.

Mit dem Verbreiten der Verwüstungen stieg auch der Bedarf an einem der besten Gegenmittel, an dem Schwefelkohlenstoff. — Mit dem Aufstellen einer Versuchsanstalt, Unterrichten der Weingärtnerbesitzer in der Verwendung des Schwefelkohlenstoffes u. s. w. war die Frage nur theilweise gelöst, denn der hohe Preis hat die entsprechende Verbreitung des CS_2 gehemmt. Er musste aus dem Auslande — meistens Frankreich — bezogen werden. Darum war es naheliegend, dass das kgl. ung. Ackerbauministerium diesen Fabrikzweig auch in Ungarn einheimisch machen wollte.

Diesem Bemühen ist es zu verdanken, dass im ärarischen Hüttenwerke zu Zalatna i. J. 1882 eine Schwefelkohlenstofffabrik erbaut und eingerichtet wurde, um so mehr, da auch in der anderen Hälfte der Monarchie, in Österreich, CS_2 nicht producirt wird, indem die Fabrik in Swozevitze in den 70er Jahren eingestellt wurde.

Die Erfahrung, dass die Zalatnaer Fabrik den inländischen Bedarf an CS_2 nicht decken kann, führte i. J. 1891 eine Privatunternehmung zum Etabliren einer zweiten Fabrik in Silein (Zsolna). Nach kaum

2 Jahren ist jedoch dieselbe abgebrannt und nicht mehr neuerbaut worden. Folglich steht die darauf vergrösserte Schwefelkohlenstoff-Fabrik zu Zalatna wieder allein in der Monarchie. — Die Wahl fiel darum auf Zalatna, weil hier der Schwefel als Nebenprodukt gewonnen wird. Die zur Hütte geförderten Kiesschliche werden nämlich in einem 7 etagigen Bode'schen Plattenröstofen auf 6 bis 8 Proc. Schwefel abgeröstet. Die SO_2 -Gase reagiren in „Fällthüren“ auf H_2S nach der chemischen Gleichung:



Hierbei dient nach Schaffner-Helbig Chlorcalciumlauge als Indicator. — Der Schwefelwasserstoff entwickelt sich beim Zersetzen der gerösteten Kiese (Schwefelmetalle) mit verdünnter (20° B.) Schwefelsäure. — Es werden auf diese Weise jährlich 400 bis 450 hk Schwefel producirt und der CS_2 -Fabrikation übergeben, darüber theils auch gekaufter sicilianischer Schwefel verarbeitet.

Die Einrichtung der CS_2 -Fabrikation ist eine Verbesserung jener, die noch in 40er Jahren von Peroncel²⁾ angegeben wurde. Unstreitig war das Inbetriebsetzen und auch die spätere Fabrikation mit grossen Schwierigkeiten, heftigen Explosionen, Verletzungen und Unglücksfällen verbunden, doch dem unermüdlichen Bestreben der Betriebsleiter ist es zu verdanken, dass jetzt schon sowohl die Fabrikation des CS_2 , als die Raffination desselben mit dem besten und sichersten Erfolge betrieben wird. Vor etwa 2 Jahren wurden noch 2 neue Retorten eingebaut und den 15. Mai 1893 in Betrieb gesetzt. Die ganze Zahl beträgt jetzt vier.

Die aus den Figuren 71 bis 73 ersichtlichen gusseisernen Retorten α sind 252 cm hoch, haben ellyptischen Querschnitt mit einer Weite von 100:56 und einer Wandstärke von 4 cm. Sie sind mit einem 13 cm dicken, feuerfesten Mantel α versehen, und damit die Retorte von allen Seiten der ganzen Länge nach gleichmässig geheizt werde, sind vier 13 cm-Kanäle β gelassen. Die Retorte ist noch mit einer feuerfesten γ

¹⁾ Unter Benutzung von Prof. A. Mály's Mittheilungen: „A magyar Bányászati és Kohászati Irodalom Pártoló Egyesület Evkönyve 1891“ p. 100.

²⁾ Muspratt, Th. u. pr. Chem. IV, 1294; Dingl. 120, 122.

und endlich einer gewöhnlichen Mauerung δ umgeben. Die 20 cm weiten Kohlenauf-
geöffnungen ζ sind mit hydraulischem Ver-
schluss versehen. Der Schwefel wird bei c
aufgegeben, d sind Ausräumeöffnungen.

Die Feuerungseinrichtung hat einen Plan-
rost r . Die Verbrennungsgase ziehen durch
den gemauerten Kanal f in die Esse. Ihre
Temperatur, und somit jene der Retorte,
kann bei der mit einem Deckel verschliess-
baren Öffnung h geprüft werden.

Die eisernen Retorten sind vor Beginn

faustgrossen Stücken ungebrannten Kalk
ausgefüllt. Wenn nach 2 bis 3 tägigem
Heizen die feuerfeste Masse völlig erstarrt
ist, wird der Kalk ausgezogen und der
Eisenmantel beim Betriebe gleich zerfressen.

In Swozvitze war man zufrieden, wenn
man mit einer Retorte das 10fache CS_2 des
eigenen Gewichtes ausbringen konnte. In
Zalatna stellte sich dieses Verhältniss mit
den 30 bis 32 hk schweren, nach obiger
Weise ausgekleideten Retorten viel günstiger.
Es war nämlich der:

Ofen No. 1							Ofen No. 2							
In Betrieb gesetzt			Eingestellt			1 Retorte dauert durch	In Betrieb gesetzt			Eingestellt			1 Retorte dauert durch	
Jahr	Tag	Monat	Jahr	Tag	Monat	Tage	Jahr	Tag	Monat	Jahr	Tag	Monat	Tage	
1887	22.	April	1887	18.	Juli	88	1889	6.	Februar	1889	29.	Sept.	244	
1887	20.	Sept.	1888	26.	Mai	261	1890	6.	Dec.	1892	21.	Februar	433	
1888	21.	Nov.	1889	20.	Januar	60	1892	14.	April	1893	28.	April	379	
1889	21.	Nov.	1891	28.	Februar	460 ³⁾	3 Retorten zusammen							1056
1891	5.	August	1892	30.	Januar	179								
1892	18.	Mai	1892	21.	Mai	3 ⁴⁾								
1892	3.	October	1893	28.	August	330								
7 Retorten zusammen							10 Retorten durch							2437

Gegenwärtig stehen die Öfen

No. 2 seit 5. Juni 1893
- 3 - 13. Juli 1893
- 4 - 25. - 1893

noch im Betriebe.

der Arbeit innen mit einem guten feuerfesten
Futter zu versehen, was eine der wichtigsten
Arbeiten ist; sie wird vorgenommen, indem
man in die Retorte einen um 2,5 cm minderen
Dimensionen besitzenden eisernen Blech-
mantel einsetzt, sodann den 2,5 cm weiten
Zwischenraum mit einer warmen, flüssigen
Masse, die aus feuerfestem Ziegelpulver und
Syrup besteht, ausfüllt. Zur selben Zeit
wird die Retorte vorgewärmt, bei steigender
Temperatur die Masse leichtflüssig und füllt
gleichmässig den Zwischenraum aus. Damit
der Eisenmantel nicht nach einwärts ge-
drückt und verbogen wird, wurde er mit
Holzspreizen ausgekeilt. Nicht oft sind je-
doch diese Spreizen vorzeitig verkohlt, da-
rum verwendet man sie nicht mehr. Auch
die Eisenringe und Stäbe — als Spreizen —
wurden als unpraktisch abgeschafft, da
diese das Niedersinken der später aufge-
gebenen Kohle verzögerten, bis endlich das
Eisen, durch den Schwefel in FeS überführt,
in Stücke zerfallen ist und unten ausge-
räumt werden konnte. In neuerer Zeit wird
der Zwischenraum vom Blechmantel und
Retorten-Innenwand mit Eisennägeln ausge-
spreizt und das Innere der Retorte mit

Es war also im Durchschnitt eine Re-
torte 8 Monate lang im Betriebe. Mit
einer Retorte gewinnt man in einem Monate
108 hk CS_2 , in 8 Monaten 864 hk, also
die 27fache Menge CS_2 des eigenen Ge-
wichtes. Hingegen waren die vormals an-
gewendeten, nicht ausgekleideten Retorten
schon in $1\frac{1}{2}$ bis 3 Monaten unbrauchbar,
die seiner Zeit von Peroncel gebrauchte
schon in 6 bis 8 Tagen ganz zerfressen.
Das Einbauen und Vorwärmen einer Re-
torte dauert 1 bis $1\frac{1}{2}$ Monate.

Die Inbetriebsetzung geschieht wie folgt.
Wenn die Retorte in 10 bis 12 Tagen ent-
sprechend erwärmt und der Kalk ausge-
räumt wurde, wird die gut ausgeglühte Re-
torte mit 6 bis 7 cm grossen Kohlenstücken
über die Aufgeöffnung b ganz gefüllt.
Bei einer fortwährenden langsamen Steigerung
der Temperatur erscheinen — die Condens-
atoren durchziehend — am Ende der
Kühlrohrenleitung weisse Dämpfe, worauf
auch Schwefel durch die Öffnungen c ge-
geben wird.

Vormals wurde der Schwefel, ebenso
wie in Swozvitze, durch eine Eisenröhre,
welche vom Deckel b bis zur Retortensohle
ragte, aufgegeben, doch waren hierdurch oft
Stockungen hervorgerufen worden, die Ar-
beiter beim Chargiren von den Schwefel-

³⁾ Mit dieser Retorte, die 15 Monate gebraucht
war, hatte man 1620 hk CS_2 ausgebracht.

⁴⁾ Thonretorte.

kohlenstoffdämpfen sehr belästigt, die Röhre wurde alsbald zerfressen und ist auch in die Retorte gefallen. In solchen Fällen konnte durch eine andere Öffnung eine neue Röhre hereingeschoben, doch nicht die andere herausgezogen werden, die hiermit Stockungen verursachte und den Retorteninhalt verringerte; es konnten weniger Kohlen gegeben werden. Bei der jetzigen Schwefelchargirung können die in die 10 cm weiten, 20 cm über der Sohle liegenden Öffnungen *c* gesteckten, kurzen, trichterförmigen Röhren, wenn sie sich auch verstopfen, einfach herausgezogen und ausgetauscht werden.

0,9 hk) Kohle 4 hk Schwefel, womit im Durchschnitte 2,5 bis 3 hk roher CS_2 ausgebracht wird.

Die benutzte Holzkohle wird vor dem Aufgeben von den abziehenden Feuerungsgasen in 145 cm breiten und 200 cm langen Eisenpfannen getrocknet bez. geglüht, enthält aber dennoch freien H und O; demzufolge bildet sich nicht nur CS_2 , sondern auch H_2S und andere Gase, welche auch Schwefel verbrauchen. Beim Beginne der Condensation treten daher diese Gase auf, CS_2 condensirt sich erst dann in den Vorlagen.

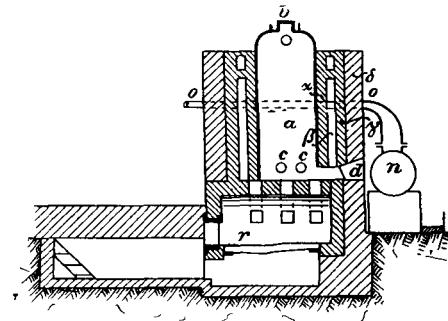


Fig. 71.

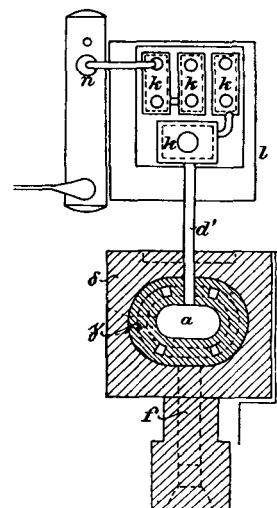


Fig. 73.

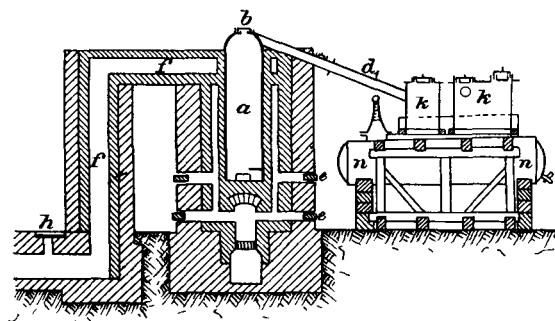


Fig. 72.

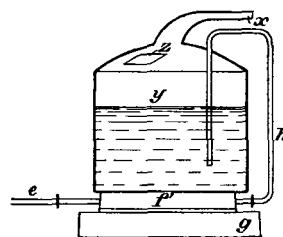


Fig. 74.

Der Schwefel wird in Pulverform oder in 1 cm grossen Stücken in die Retorte gegeben, was bei regelmässigem Gange 20 Minuten fortdauert. Dann werden die Öffnungen *c* mit Thonstöpsel verschlossen, damit die Schwefelkohlenstoffdämpfe nicht austreten können. Bei gutem Gange ist bei *c* ein Saugen, somit ein Ausblasen fühlbar.

Im CS_2 verhält sich die Kohle zum Schwefel wie 15,8 : 84,2, rund 1 : 5; damit aber möglichst aller Schwefel gebunden werde, wird etwas mehr Kohle gegeben, damit das obere Verhältniss sich wie 1 : 4 stellt. Man gibt nämlich täglich auf 4 bis 4,5 hl (mit 0,241 spec. Gew. gerechnet, rund

Vormals machte man bei der Fabrikation nur von Tannenholzkohle Gebrauch, später wurde auch Buchenkohle gegeben, die den Vortheil bietet, dass bei gleichem Volumen die Retorte mit mehr Kohlenstoff besetzt wird. Bei Buchenkohle wird des Tags nur einmal chargirt, sonst alle 12 Stunden. Vor dem Kohlenaufgeben wird aber die Retorte 2 Stunden lang leer (ohne Schwefelchargiren) geglüht, damit sich aller S zu CS_2 verwandelt, beim Besetzen CS_2 nicht frei wird und verloren geht, und der Arbeiter von der schädlichen Einwirkung der Dämpfe verschont wird. Demzufolge ergibt sich bei der Anwendung von Buchenkohle eine Zeit-

Betriebsjahr	12 stündige Schichten	Schwefel																							
		Zalatnaer S						Regenerierter S von der Raffination						Gekaufter S						Gesamter S-Verbrauch					
		Quantum		Preis		Werth		Quantum		Preis		Werth		Quantum		Preis		Werth		Quantum		Preis		Werth	
		hk	Fl.	Kr.	Fl.	Kr.	Fl.	hk	Fl.	Kr.	Fl.	Kr.	Fl.	hk	Fl.	Kr.	Fl.	Kr.	Fl.	hk	Fl.	Kr.	Fl.	Kr.	
1882	256	272	11	39 1/4	3098	76								22,5	10	50	236	25	294,5	11	32	3335	01		
1886	103,5	21,4	7	—	149	80								81,6	10	50	856	80	103	9	78	1006	60		
1887	360	515	7		3625														515	7		3605			
1888	380	589	7		4123														589	7		4123			
1889	600	935	7		6545														1107	5	45	7308	68		
1890	752	1068,6	5	50	5877	30	172	4	44	763	68	5877	30	307,76	6	75	2077	38	1560,36	6	12	9966	38		
1891	730						399	9	75	3890	25	760	9	75	7410	00	1159	9	75	11300					
1892	628	344	9	03	3106	32	269	9	03	2429	07	984	9	48	9328	32	1597	9	25	14863	75				
1893	730	750	8	37	6277	50	611	8	37	5114	07	2030	8	58	1741	70	3391	8	47	28809	27				
	9	4539																	10475,86						

ersparniss von täglich 4 Stunden und ermöglicht somit bei gleichem Arbeitslohn und Kohlenmenge ein höheres CS_2 -Ausbringen. Seit 1890 verwendet man darum ausschliesslich nur Buchenholzkohle.

Der Schwefelkohlenstoff bildet sich, indem die entstandenen Schwefeldämpfe die stark glühende Kohle durchdringen und Kohle aufnehmen. Das CS_2 condensirt sich in den Vorlagen, und wenn dies aufhört, ist es ein Zeichen, dass aller Schwefel aufgebraucht wurde.

Die Temperatur der Retorte wird bis zur Rothglut erhöht, sowohl das Überschreiten wie das Nichteinhalten derselben wirkt nachtheilig auf das CS_2 -Ausbringen. Zu grosse Hitze veranlasst auch das Zusammenschmelzen der Retorte. Die Tagesarbeiten bei einer im vollen Betriebe stehenden Retorte gliedern sich folgendermaassen:

Um 9 Uhr Abends wird dieselbe in etwa 5 Minuten mit Holzkohle gefüllt, zugedeckt und 2 Stunden lang — um möglichst allen Wassergehalt auszutreiben — ohne Schwefelaufgeben geglüht. Nach dieser Zeit beginnt wieder das Schwefeleinfüllen. Da vor dem Kohlenaufgeben 2 Stunden leer geglüht wird, so kommen von 24 Stunden 20 für das Schwefelaufgeben und 4 Stunden für das Leerglühen. Die Temperatur wird jedoch den ganzen Tag gleich hoch erhalten. Diese Arbeiten werden bei 2 Öfen von 5 Arbeitern versehen.

Die Rückstände werden aus der Retorte in 1 bis 2 Wochen ausgeräumt, sonst häuft sich das Kohlenpulver und die Asche in solcher Masse auf, dass selbst die Schwefel-aufgabe-Öffnungen versperrt würden. Beim Ausräumen verschliesst man die Verbindungs-

röhre *d* mit den Condensatoren mit einem Thonpfropfen, um die Luft fernzuhalten, die Explosionen hervorrufen würde.

Die ausgezogene Kohle wird mit Wasser begossen, damit die CS_2 -Dämpfe die Fabrikräume nicht füllen. Die getrocknete und gesiebte Kohle kann wieder benutzt werden.

Zur Condensation der Schwefelkohlenstoffdämpfe dienen die über Wasser stehenden Vorlagen *k*. — Diese Blechglocken stehen in einer mit Wasser gefüllten Pfanne *l*. Bei der Retorte No. 1 sind nur 2 Condensatoren, der eine mit 0,52, der andere mit 0,864 cbm Inhalt. Bei den übrigen Retorten werden, um eine bessere Condensation zu erzielen, 4 Vorlagen angewendet, und zwar 3 mit 0,32 cbm und eine mit 0,384 cbm Inhalt. Die Condensatoren haben je einen theils 20, theils 40 cm breiten, kreisförmigen, hydraulischen Deckel. Zum Verschliessen dienen Wasser und feiner gesiebter Sand.

Der Schwefelkohlenstoff destillirt aus der Retorte durch das Verbindungsrohr *d* in die Vorlagen *k*. Die hier nicht condensirten Dämpfe durchziehen erst den 300 cm langen, im Durchmesser 70 cm breiten Kessel *n*, sodann 3 U-förmig liegende Kühlröhren, welche mit denen von der Raffination zusammen in einem Wasserbehälter liegen. Unter dem Ende der in's Freie mündenden Röhrenleitung steht ein 0,16 cbm grosser Zinktopf, in welchen das CS_2 abtröpfeln kann, wenn noch hier etwa nicht condensirte Dämpfe sich zeigen möchten. Der flüssige Schwefelkohlenstoff wird aus den Pfannen *l* der Condensatoren jeden Tag in den Frühstunden abgehobert und im CS_2 -Magazin in eiserne Kessel verladen.

stoff-Production.

ge ben						CS ₂ -Ausbringen				Brennholz			Preis der Production für 1 hk CS ₂			Gesamte Ausgaben			
Kohle			Gesamter Kohlen- verbrauch			Zusammen		In einem Tage		Auf 1 hk S		Verbrauch		Werth					
Tannen- holzkohle		Buchenkohle		Quantum		Quantum	Quantum	In einer 12 st. Schicht	Auf 1 hk S	Verbrauch	Werth	Fl.	Kr.	Fl.	Kr.	Fl.	Kr.		
Quantum	Werth	Quantum	Werth	h ^l	Fl.	Kr.	h ^l	Fl.	Kr.	h ^l	h ^l	h ^l	h ^l	Fl.	Kr.	Fl.	Kr.		
444	177	60		444	177	60	247,68	1,935	0,960	0,841	454	735	48	19	09	4728	47		
180	111	60		180	111	60	84,65	1,577	0,788	0,792	194	314	18	28	67,25	2341	06		
766	474	92	130	58	50	896	583	42	475	2,640	1,820	0,925	1048	1697	76	18	72,5	8994	53,5
929	483	08	124	53	32	1053	536	40	536	2,864	1,432	0,910	1215	1968	30	17	42	9337	—
823	411	50	743	326	92	1566	738	42	977	3,25	1,621	0,88	1370	2219	40	13	33	13029	68
			1959	861	96	1959	861	96	1435	3,84	1,92	0,92	1978	3184	58	10	85	1580	48
			2113	973	72	2113	973	72	2140	5,86	2,93	0,97	2336	3760	96	13	79	28871	50
			1649	725	56	1649	725	56	1522	4,62	2,31	0,91	1755	2965	95	14	79	21522	24
			3550	1562	00	3550	1562	00	3120	8,54	4,27	0,92	3494	6398	13	11		40909	49
				13410			10537,33			0,88	13844								

Die sorgfältige Aufsicht erfordernde, mit allerhand Gefahren verbundene Fabrikation hat besonders in ersterer Zeit auch hier allerhand Schwierigkeiten gemacht. Die schlechten Retorten, unvortheilhafte Einrichtung, nicht entsprechende Heizung, um eine gleichmässige bestimmte Temperatur zu erreichen, und andere ungünstige Verhältnisse stellten schon das Bestehen der Fabrik in Frage; man konnte wegen den wiederholt vorgekommenen Explosionen, Verletzungen, Unglücksfällen mit dem feuergefährlichen Product kaum noch Arbeiter bekommen und nur nach unermüdlichem Bestreben, fortdauernden Nachforschungen, zahlreichen Versuchen konnten die jetzt ganz befriedigenden Resultate ermöglicht werden. Es ist nun das luftdichte Verschliessen der einzelnen Theile, leichtes rasches Aufgeben der Kohle und besonders des Schwefels (was bei Luftabschluss geschehen muss), leichtes Ausheben des überdestillirten Schwefels u. s. w. erreicht worden.

Einige vorgekommene Störungen sollen näher beschrieben werden. Ausser dem Schwefelkohlenstoff destillirte auch ein Theil des Schwefels über und condensirte sich meistens in der Verbindungsrohre *d*, nicht selten in solcher Menge, dass sie sich ganz verstopfte, worauf der Betrieb bis zum Ausputzen der abgeschraubten Röhre eingestellt werden musste. Es kam sogar vor, dass selbst in der ersten Vorlage Schwefel sich condensirte und ausgehoben werden musste.

Bei diesen Ausräumungen wurde die Röhre *d* an der Retortenmündung mit nassem Werg verstopft, damit die heißen Schwefelkohlenstoffdämpfe nicht in die Vorlagen dringen. Wie gross auch die Vor-

sichtsmaassregeln waren, kam es doch vor, dass das CS₂ in den Condensatoren heftig explodirte, wobei die Arbeiter durch Brandwunden an der Hand und im Gesicht verletzt wurden. Dies kann so erklärt werden, dass die Ausräumestangen beim Brechen mit dem Schwefel Funken erzeugten, welche den Schwefelkohlenstoff entzündeten.

Man suchte anfangs die Ursache der Verstopfungen in den grossen Retorten und dachte, dass bei den oben genannten Dimensionen die Mitte der Retorte nicht genug hohe Temperatur erhalten kann und darum der Schwefel, ohne sich mit Kohle zu verbinden, in die Röhre destillirt und hier condensirt. — Die Versuche mit 40 cm breiten und hohen kreisförmigen Retorten führten jedoch nicht zum Ziel, indem die Verstopfungen noch in grösserem Maasse vorkamen.

Im J. 1889 wurden auch unglasirte Thonretorten aus 3 Stücken mit 12 cm Wandstärke und denselben Dimensionen wie die eisernen, aus Aussig bezogenen, erprobt; man glaubte mit denselben durch stärkeres Heizen grösseres Ausbringen zu erreichen. Die Retorten waren aber wegen der entstandenen kleinen Risse und Sprünge in 4 Tagen unbrauchbar. Man kehrte nun zu den grösseren gusseisernen Retorten zurück. Die Erfahrung erwies es zugleich, dass das Überdestilliren von Schwefel bei allen Retortenformen vorkommt.

Bei den Verstopfungen verfährt man aber jetzt wie folgt: Die Verbindungsrohre *d* wird von aussen erhitzt, der abgelagerte Schwefel schmilzt und fliesst in die erste Vorlage, sammelt sich in der Pfanne *l* und wird ausgehoben. Bei regelrechtem, gutem

Retortengänge sind übrigens diese Verstopfungen jetzt schon selten. Der Schwefel destillirt ruhig in die Vorlage und wird vom Schwefelkohlenstoff aufgelöst. — Nur muss selbst bei vorgekommenen Störungen, Verstopfungen und Reparaturen der Retorte eine genügend hohe, gleichmässige Temperatur aufrechterhalten werden.

Damit ist auch eines der Hauptforderungen beim Betriebe ausgesprochen. Die erforderliche Temperatur ist die helle Rothglut, also etwa 1000° , bei welcher Temperatur das grösste Ausbringen erreicht wird. Das Überschreiten oder Nickerreichen dieser Grenze beeinflusst nachträglich die Resultate. Dies erwies auch Sidot durch ausführliche Versuche.

Raffination des Rohschwefelkohlenstoffes.

Der rohe Schwefelkohlenstoff ist mit 6 bis 10 Proc. aufgelöstem Schwefel verunreinigt, hat eine bräunliche Farbe und penetranten Geruch; er wird seit 1888 einer Raffination bez. einfachen Destillation unterworfen. Zu diesem Zwecke dient ein mit Holzmantel versehener Eisenkessel y (Fig. 74) mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt; er ist 185 cm hoch und 180 cm breit. Der Zwischenraum vom Holzmantel und Eisenkessel wird zur Fernhaltung der äusseren Luft mit Asche gefüllt. — Die bei der Destillation erforderliche Temperatur von 48° wird durch das Einleiten von Wasserdampf in den Raum der Doppelböden s erreicht. — Der Schwefelkohlenstoffdampf durchzieht die Röhre x und wird dann in einer Reihe von 4 Stück zweischenkligen Kührlöhren, die in dem schon oben erwähnten Bassin liegen, verdichtet und in einem Condensationsapparat unter Wasser aufgefangen. z ist die Aufgabe-, zugleich Ausräumeöffnung. Nachdem der Kessel mit etwa 40 bis 45 hk rohem Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, beginnt das Einleiten von Wasserdampf von 0,3 bis 0,5 Atm. Spannung, und bringt den CS_2 zum Sieden. — Nach 2 Stunden beginnt die Destillation, was an dem Warmwerden der Eisenröhren bemerkt wird, zugleich hört man ein Sausen in den Condensatoren, es wird nämlich zuerst H_2S frei. Die Raffination dauert etwa 6 Stunden.

Der im Kessel zurückgebliebene Schwefel muss mit Holzstangen ausgeräumt werden. Bei dieser Arbeit ist der Arbeiter den aus dem Kessel ausströmenden CS_2 -Dämpfen ausgesetzt und wird auch stark angegriffen. Die zerstörende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Organismus ist ja so erheblich, dass, wie Clocz erwies, schon $1/20$ Vo-

lumen CS_2 enthaltende Luft auf kleinere Säugetiere sowie Vögel und Reptilien tödtlich wirkt. Die Arbeiter leiden an Kopfweh, Erbrechen, werden zum Weinen gezwungen, bald fühlen sie Gliederschmerzen, zumal in den Beinen, und schliesslich eine Abschwächung aller Körpertheile und Geisteskräfte, namentlich des Gedächtnisses. Es kam sogar vor, dass ein Arbeiter irrsinnig wurde.

Man suchte den Schwefelkohlenstoff und andere vorhandene Gase aus dem zurückgebliebenen Schwefel durch heftiges Erhitzen auszutreiben. Indem aber der Kessel nur für $1/2$ Atm. erprobt war, beseitigt man jetzt die Schwierigkeiten auf eine andere Weise. Der Kessel y wird bis zu $3/4$ mit Wasser gefüllt und der Wasserdampf jetzt von s aus durch die Röhre h direct in den Kessel geleitet. Das Wasser kommt zum Sieden und die Schwefelkohlenstoffdämpfe werden ausgetrieben. Das Erhitzen dauert 18 bis 20 Stunden, worauf das Wasser abgehobt wird und das Ausräumen von Schwefel leicht ohne Gefahr vorgenommen werden kann. Dieser regenerirte Schwefel kommt wieder zur Rohschwefelkohlenstoff-Fabrikation.

Aus den Condensatoren für den raffinirten Schwefelkohlenstoff werden zeitweise 15 k abgelassen und in Eisenblechcylindern für 30 bis 80 hk Schwefelkohlenstoff unter Wasser aufbewahrt. Die Lieferung geschieht zu 500 oder 100 k in schmiedeisernen, luftdicht verschliessbaren Eisencylindern. Bei den erstenen (für 500 k) ist ein Raum von 12 l, bei den letzteren 2,5 l für die Ausdehnung des CS_2 gelassen.

Die gesammte Production von raffinirtem Schwefelkohlenstoff übernimmt mit 18 fl. für 1 hk das k. ung. Ackerbauministerium und vertheilt es den Winzerschulen und ökonomischen Vereinen als Vernichtungsmittel gegen die Phylloxera.

Die Einzelheiten über die Production sind aus den vorstehenden Ausweisen ersichtlich.

Die i. J. 1882 aufgestellte Fabrik wurde nach einjähriger Production, meistens wegen Mangel an Schwefel, wieder eingestellt und i. J. 1886 neuerdings in Betrieb gesetzt.

Es sei erwähnt, dass in dem obigen Ausweise der Zalatnaer Schwefel mit dem Preise des gekauften aufgenommen ist, obwohl der Erzeugungspreis für 1 hk nur 2 bis 3 fl. beträgt.

Bis zum Jahre 1889 waren von den zwei Retorten immer nur eine im Betriebe, nach dem Erweitern der Fabrik arbeiten jetzt gewöhnlich 3 Retorten auf einmal. Die jährliche Production mit einem Ofen beträgt — in Inbegriff der Zeit für die Auf-

stellung der Retorten — 1102 hk Roh-CS₂, folglich kann die gesammte Erzeugung pro 1 Jahr mit $1102 \times 4 = 4408$ rohem oder mit 80 Proc. genommen, rund mit 3500 hk raffinirtem Schwefelkohlenstoff berechnet werden und entspricht auch beiläufig dem gegenwärtigen inländischen Bedarf.

Schwefelkohlenstoff-Raffination.

Betriebsjahr	12 stündige Schichten	Roh-CS ₂ * Aufgaben hk	Ausbringen von raffinirten CS ₂ hk	Erhalten regenerirter Schwefel hk	Kostenpreis der Rectification für 1 hk Kr.
1889	147	1060,52	908,10	326,25	41
1890	1425,40	1226,00			41,7
1891	112	2159,00	1740,50	401,25	48,3
1892	79 1/4	1455,00	1156,00	286,00	52,5
1893	250	3102,25	2487,00	586,00	65,84
5	588 1/4		7517,60		

Die ersten Versuche der Raffination wurden schon 1888 durchgeführt und in 39 Tagen 552 hk Roh-CS₂ verarbeitet. Das Ausbringen war 492 hk rectificirter Schwefelkohlenstoff, 50 hk regenerirter Schwefel und 4 hk unreine Rückstände.

unter Atmosphärendruck zu messen und daraus den Gehalt an metallischem Zink zu berechnen.

Bei diesem Verfahren kommt man mit einer Wägung aus, ausserdem erfordert die Operation während ihres Verlaufes keine besondere Aufmerksamkeit.

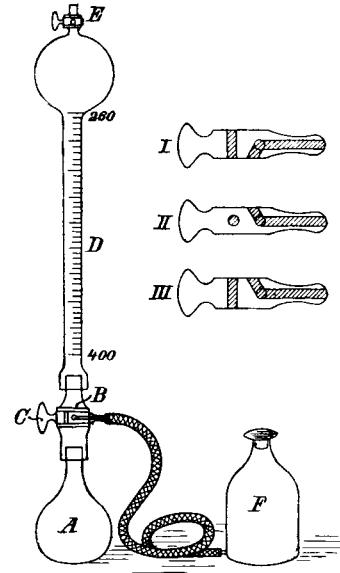


Fig. 75.

Der Apparat besteht aus dem Entwicklungskölbchen *A*, dem Hahnstück *B* mit dem Dreiegehahn *C*, der Bürette *D* mit dem einfach durchbohrten Hahn *E* und der Florentiner Flasche *F*. Das Hahnstück kann mittels Schiffe einerseits mit dem Entwicklungskölbchen von etwa 200 cc Inhalt, andererseits mit der Bürette von 400 cc Capacität — die Kugel fasst 260 cc, die in $1/2$ cc getheilte Bürette 140 cc — zu einem Ganzen verbunden werden, während die Verbindung der Florentiner Flasche von etwa 500 cc Fassungsvermögen mit dem Dreiegehahn durch einen Gummischlauch von etwa 1 m Länge bewerkstelligt wird.

Die Grösse und Theilung der Bürette ist so gewählt, dass bei 1 g Einwage Zinkstaub von 75 bis 100 Proc. metallischem Zink bei 10 bis 25° Temperatur und 740 bis 770 mm Barometerstand analysirt werden kann.

Das Arbeiten mit dem Apparate gestaltet sich folgendermaassen: Nachdem Hähne und Schiffe gut eingefettet sind, bringt man 1 g Zinkstaub in das Entwicklungskölbchen, verbindet dieses mit dem Hahnstück und füllt es bei der Hahnstellung I mit destillirtem Wasser. Ist die Luft aus dem Kölbchen ganz durch Wasser verdrängt, dreht man den Dreiegehahn in die Stellung II, ver-

Verfahren und Apparat zur Werthbestimmung des Zinkstaubes.

Von

Dr. Franz Meyer.

Von den für die Werthbestimmung des Zinkstaubs empfohlenen Methoden gibt diejenige von R. Fresenius (Z. anal. 17, 465) in jeder Hinsicht befriedigende Resultate. Sie beruht darauf, dass der bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das im Zinkstaub enthaltene metallische Zink entwickelte Wasserstoff durch Kupferoxyd verbrannt und das gebildete Wasser in Schwefelsäure-Röhren aufgefangen und als solches gewogen wird. Ihre Durchführung erfordert aber ungetheilte Aufmerksamkeit während der ganzen Operation, ausserdem erheischen die Vorbereitungen — es sind drei Wägungen nöthig, Verbrennungsrohr und Kupferoxyd müssen absolut trocken sein — grossen Aufwand an Zeit.

Um diese Schwierigkeiten zu heben, habe ich den durch nebenstehende Zeichnung erläuterten Apparat construirt, welcher es ermöglicht, den aus verdünnter Schwefelsäure durch das im Zinkstaub enthaltene metallische Zink entwickelten Wasserstoff