

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 12.

## Das Verfahren Dr. Valentiner's zur Darstellung von Salpetersäure.

Von  
Konrad Francke.

In den letzten Jahren hat die Darstellung von Salpetersäure einen bedeutenden Aufschwung genommen; verschiedene neue Verfahren sind in Vorschlag gekommen, die Anforderungen an die Säure selbst sind grössere geworden, aber trotz der gesteigerten Ansprüche sind die neuen Systeme weniger umständlich, ist der Betrieb einfacher und für Fabrik wie Nachbarschaft weniger belästigend geworden. Die neuen Verfahren der Chemischen Fabrik Griesheim, das Verfahren von Rohrmann-Guttmann und der Valentiner'sche Process haben bewirkt, dass jetzt jede Fabrik, die einen grösseren Salpeterbedarf hat, sich selbst diese Fabrikation eingerichtet hat, und spricht wohl am besten für diesen Aufschwung der Salpetersäurefabrikation, sowie speciell für die Güte des Valentiner'schen Verfahrens, der Darstellung unter Vacuum, die Thatsache, dass in den letzten 4 Jahren 71 Valentinerapparate zur Aufstellung gelangt oder jetzt in Aufstellung begriffen sind, wovon 32 Apparate in Deutschland, 25 in England, 5 in Belgien, 3 in Frankreich, 2 in Russland, 2 in Österreich und 2 in Amerika. Diese in so kurzer Zeit eingetretene Verbreitung rechtfertigt es wohl, wenn im Nachstehenden das Verfahren an Hand der neuesten Erfahrungen nochmals beleuchtet wird.

Das Verfahren selbst darf als bekannt vorausgesetzt werden. Das Princip beruht auf der Darstellung unter Vacuum, d. h. die Retorte sowohl, in der die Zersetzung des Salpeters stattfindet, wie auch der gesammte Condensationsapparat befinden sich in Anschluss an eine Nassluftpumpe, welche die ganze Darstellung in stark luftverdünntem Raume vor sich gehen lässt. Die Condensation findet durch Wasserkühlung in ebenfalls unter Vacuum befindlichen Kühlschlängen statt, während zur Absorption der nicht condensirten Gase einige kleine Tourills dienen mit geeigneten Vorlagen, um das Übertreten von der Luftpumpe schädlichen Gasen nach dieser zu verhüten. Die Vortheile des Valen-

tiner'schen Verfahrens sind im Wesentlichen folgende:

I. Grosser Zeiter sparniss. Eine Charge von 1000 k Salpeter ist einschl. Beschickung mit Salpeter und Abziehen der producirten Säure bequem in 10 Stunden vollendet und kann man in den grösseren Apparaten 2500 bis 3000 k Salpeter in 24 Stunden zersetzen.

II. Raumersparniss. Zur Zersetzung von 3000 k Salpeter täglich ist nur ein Raum von 80 qm Grundfläche nötig einschl. des für die Luftpumpe und die Bisulfataufnahme erforderlichen Raumes. Da kein Absorptionsturm nötig ist, fällt jede Erhöhung des Gebäudes weg.

III. Ausgezeichnete, fast der Theorie gleichkommende, Ausbeute. Abgesehen davon, dass, wenn man mit zu wenig Schwefelsäure, mit weniger als 110 k Schwefelsäure von 60° Bé. auf 100 k Salpeter, arbeitet, man unzersetzten Salpeter im Bisulfat lässt, — abgesehen davon sind bei der Fabrikation unter Vacuum irgendwelche Ausbeuteverluste nur dann möglich, wenn man durch zu starke Heizung oder schlechte Kühlung die Gase bis zur Luftpumpe kommen und durch diese entweichen lässt. Dies ist nur bei schlechter Betriebsführung möglich und würde ausser Verlusten an Ausbeute auch noch Angriff der Luftpumpe zur Folge haben, was weiterhin noch besprochen werden wird. Andere Verluste sind aber ausgeschlossen, insbesondere werden durch kleine Undichtheiten, wie sie ja bei grösseren Condensationsapparaten vorkommen können, keine Verluste herbeigeführt, da infolge des Vacuums weder Gas noch Säure aus dem Apparat heraustreten kann. Verfasser dieses hat während des Jahres 1898 mit zwei Apparaten eine Durchschnittsausbeute von 131 k Salpetersäure von 36° Bé. auf 100 k Salpeter von 96 Proc. Nitrat erzielt d. h. eine Ausbeute von 97,2 Proc. der Theorie, während einzelne Destillationen glatt 98 bis 99,9 Proc. Ausbeute gaben. Es ergibt sich also ein durchschnittlicher Verlust von 2,8 Proc., der entfällt auf das Abziehen der Säure und Füllen der Flaschen, auf das Rectificiren d. h. Einstellen der Säure auf einen bestimmten Grad — eine mechanische Mischvorrichtung nach System Dr. Plath war noch nicht im Gange —, Bruch von Flaschen, Bildung von nicht condensirbaren

und nicht in den Wasservorlagen absorbierbaren Nitrosyl- und Nitrylchlorid infolge des Na Cl-Gehaltes des Salpeters, Betriebsstörungen u. dgl., gewiss also eine sehr gute Betriebsausbeute während eines ganzen Jahres.

IV. Gewinnung hoch prozentiger Säure, die fast frei ist von Chlor und von niederen Stickstoffoxyden, frei ist von Schwefelsäure, Eisen und festem Rückstand. Zur Erläuterung mögen hier folgende Betriebsergebnisse dienen: Im November 98 gelangten zur Zersetzung 54 000 k Salpeter mit 96 Proc.  $\text{NaNO}_3$  und 71 539 k Schwefelsäure von  $60^\circ \text{Bé}$ . Der hohe Schwefelsäurezusatz — etwa 132,5 k  $60^\circ$  auf 100 k Salpeter — erfolgte aus Rücksicht auf das anderweitig zu verwertende Bisulfat. Es resultierten 425 Flaschen wasserhelle Säure von 40 bis  $48^\circ \text{Bé}$ ; 113 $\frac{1}{2}$  Flaschen wasserhelle Säure von 36 bis  $40^\circ \text{Bé}$ . und 129 Flaschen wasserhelle Säure von 30 bis  $36^\circ \text{Bé}$ ; dagegen 53 Flaschen gelbe Säure von 40 bis  $48^\circ \text{Bé}$ , 7 $\frac{1}{2}$  Flaschen gelbe Säure von 36 bis  $40^\circ \text{Bé}$ . und 103 Flaschen gelbe Säure von 4 bis  $22^\circ \text{Bé}$ . Der Gesammt durchschnitt der Säure betrug  $43^\circ \text{Bé}$ ; die 53 Flaschen gelbe starke Säure wurden erhalten im Anfang jeder Operation und enthielten im Durchschnitt 0,52 Proc. Unteralpetersäure, während die schwache gelbe Säure, in den Wasservorlagen nach dem zweiten Kühler erhalten, nur 0,10 Proc.  $\text{N}_2\text{O}_4$  enthielt. Der Chlorgehalt betrug nicht über 0,03 Proc., Schwefelsäure und andere schädliche Beimischungen waren nicht zu constatiren. Die Ausbeute betrug in  $36^\circ$  umgerechnet 71 388 k, wovon 52 000 k, also fast 73 Proc. als wasserhelle, untersalpetersäurefreie und technisch chlorfrei  $42^\circ$  und  $40^\circ$  in den Handel gelangten. Zur Erlangung höchst concentrirter Säure wird die Zersetzung mit  $66^\circ$  Schwefelsäure vorgenommen. Bei einer Beschickung von 1000 k Salpeter von 96 Proc. Nitrat und 2,5 Proc.  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1000 k Schwefelsäure von 94 Proc. Monohydrat erhält man Salpetersäure von durchschnittlich  $47^\circ \text{Bé} = 87,5$  Proc.  $\text{HNO}_3$  (Monohydrat). Bei der directen Zersetzung mit  $66^\circ$  Schwefelsäure empfiehlt es sich, zur Vermeidung des Schäumens und zur Vermeidung des Auftretens von  $\text{N}_2\text{O}_4$  einen Überschuss von  $66^\circ$  anzuwenden; besser aber arbeitet man noch, indem man schwächere Säure, wie durchschnittlich aus den Operationen mit  $60^\circ$  Schwefelsäure erhalten, mit  $66^\circ$  Schwefelsäure bei schwacher Feuerung redestillirt. Es resultiert dann eine Säure (Ausbeute 99 Proc. der Theorie in  $48^\circ$  Salpetersäure), die absolut frei ist von Unteralpetersäure, Chlor, Schwefelsäure und festem Rückstand. Valentiner schlägt jetzt nur noch folgendes

Verfahren vor, um alle Säure als  $48^\circ$  zu erhalten: Man destillirt mit  $62^\circ$  Schwefelsäure und erhält von den theoretischen etwa 715 k  $\text{HNO}_3$  (Monohydrat) aus 1000 k Salpeter etwa 200 k direct als  $48^\circ$  Säure. Nach 3 Destillationen nimmt man alle übrige Säure zusammen in die Retorte und redestillirt sie mit  $66^\circ$  Schwefelsäure. Die Salpetersäure wird ebenfalls zu  $48^\circ$ , die  $66^\circ$  Schwefelsäure zu  $60^\circ$  Säure. Da letztere direct zur Zersetzung weiteren Salpeters verwendet wird, würde ein Extraverbrauch von Schwefelsäure für die Concentrirung der Salpetersäure nicht stattfinden. Verfasser selbst hat nach diesem Vorschlag Valentiner's noch nicht gearbeitet.

Bei der gewöhnlichen Operation mit  $60^\circ$  Schwefelsäure wird Salpetersäure mit einem Maximalgehalt von 0,03 Proc. Chlor erhalten. Auch diesen Gehalt an Chlor kann man noch verringern, wenn man die beiden grossen Condensationsgefäße nach dem ersten Kühler etwas heiss hält und durch Öffnen des Ablaufbahnes Luft durch das mit Säure gefüllte Tourill streichen lässt, ehe es ausser Vacuum gesetzt wird und zur Entleerung kommt.

V. Geringe Anlage- und Betriebskosten. Ein Valentinerapparat besteht aus eingemauerter gusseiserner Retorte, Condensationsapparat aus Thon und Nassluftpumpe. Für eine tägliche Beschickung von 2 mal 1000 k Salpeter stellt sich die Anlage wie folgt:

1 Retorte (2100 mm Durchmesser, 1700 mm Höhe)	M. 1300
Condensationsapparat je nach Anzahl der Waschgefäße	M. 1250 bis 1450
Nassluftpumpe	M. 2500
	M. 5050 bis 5250

wozu noch kommen Leitungen und Mauerwerk mit etwa 1000 Mark und Gebäude, wozu man einen primitiven alten Schuppen oder dergl. anwenden kann, wobei zu Statten kommt, dass kein Thurm gebraucht wird und Extraerhöhung des Gebäudes fortfällt. Vortheilhaft und wesentlich zur Verringerung der Betriebskosten, sowie zur Verminderung von Verlusten beitragend ist die Anbringung einer Mischvorrichtung nach System Dr. Plath, die auf etwa 1000 Mark mit allem Zubehör zu stehen kommt. Dieselbe beruht im Wesentlichen darauf, dass man das vorhandene Vacuum zum Mischen und Heben der Säure benutzt, wobei sämtliche abgehenden Dämpfe nochmals die Condensation passieren müssen, also nicht, wie beim Montejuus-Gebrauch, verloren gehen. Die gesamte Anlage wird sich danach mit Gebäude, Reservoir für Schwefelsäure, Ablaufeinrichtung für Bisulfat, Mischvorrichtung,

kurz Alles in Allem für 2000 bis 2500 k  
Salpeter täglicher Beschickung — oder Zer-  
setzung von 600 bis 750 t Salpeter pro Jahr  
à 300 Arbeitstagen — auf etwa 10 000 Mark  
stellen und verbilligt sich die Anlage noch,  
wenn mehrere Apparate in einem Gebäude  
aufgestellt sind.

Den nachstehenden Betriebskostenangaben ist der Durchschnitt aus dem Jahre 1898 aus einer Fabrik Belgiens zu Grunde gelegt.

100 k Salpetersäure von 36° Bé. erforderten danach:

76,22 k Salpeter von 96 Proc. NaNO <sub>3</sub>	
100 k Salpeter frco. Fabrik frances 18,—	fs. 13,72
100,6 k Schwefelsäure von 60° Bé.	
100 k 60° = fs. 2,25	2,26
24,8 k Kohlen incl. Kesselheizg. f. Luftpumpe	
1000 k Kohlen = fs. 12,50	0,31
Arbeitslohn und Beaufsichtigung	0,84
Reparaturen und Unterhaltung	0,20
Generalkosten incl. 15 Proc. Verzinsung u.	
Amortisation des Anlagecapitals sowie	
Lizenz an Valentiner u. Schwarz	1,08
	fs. 18,41
abzüglich 91,2 k Bisulfat à 0,70 fs. pro 100 k	0,64
also 100 k Salpetersäure von 36° Bé.	francs 17,77
	= Mark 14,22

Zum Vergleich mögen hier einige Zahlen aus Dammer, Handbuch der Chemischen Technologie 1895 folgen. Dasselbst sind S. 833 folgende Resultate aus deutschen und französischen Fabriken angegeben. Und zwar ist gesetzt für 100 k Salpetersäure von 36° Beaumé:

	Deutsche Fabriken	
	I	II
Verbrauch: NaNO <sub>3</sub>	k 74,8	76
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60° Bé.	k 99	98
Kohlen	k 47,9	50
Arbeitslohn	0,74 Mk.	0,75 Mk.
Reparaturen	0,16 Mk.	0,25 Mk.
Generalkosten		

Bei Einsetzung der Werthe von 16 Mark für 100 k 96 Proc. Salpeter und 2 Mark für 100 k Schwefelsäure von 60 Proc. Bé., sowie 10 Mark für 1000 k Kohlen würde man erhalten bei I: Mk. 15,83; bei II: Mk. 16,13; bei V: Mk. 15,80; wogegen Verfasser für diese Positionen mit dem Valentiner'schen Verfahren bei Einsetzung dieser Werthe Mk. 15,29 erhalten würde, während bei Berechnung der Angaben unter III, IV und VI sich die Werthe Mk. 17,17, Mk. 15,97 (wobei die Angaben viel Unwahrscheinliches enthalten) und Mk. 18,57 ergeben gegen vom Verfasser gefundenen Werth von Mk. 16,15, wobei noch die Lizenzgebühren eingegriiffen sind und aus bestimmten Gründen ein höherer Schwefelsäureverbrauch stattfand, sowie eine Mischvorrichtung noch nicht im Gange war.

Die Herstellung von hochprozentiger, 48° Salpetersäure, wasserhell, chlor-, schwefelsäure- und undersalpetersäurefrei, stellt sich wie folgt:

1000 k Salpetersäure v. 43° Bé.	fs. 239,60
100 k = fs. 23,96	
1000 k Schwefelsäure v. 66° Bé.	35,—
100 k = fs. 3,50	
160 k Kohlen	2,—
1000 k = fs. 12,50	
Arbeitslohn und Beaufsichtigung	6,—
Reparaturen	1,—
Generalkosten (im Preis der 43° inbegriffen)	—,—
	fs. 283,60

Dayon gehen ab:

1293 k Schwefelsäure v. 57° Bé. à 2 fs. und 66 k Salpetersäure v. 36° Bé. à 17,77 fs.	25,86 11,73
--	----------------

die zurückerhalten werden, so dass für

Ausbeute von  
 707 k Salpetersäure 48° Bé. (94 Proc.  $\text{P}_\text{NO}_3$ ) fs. 246,01  
 bleiben; also kosten 100 k Salpeter-  
 säure v. 48° Bé. fs. 34,80

VI. Ersparniss an Kohlen und geringe Reparaturen. Aus obiger Kostensammlung ersieht man schon, wie gering beide Kosten gegenüber denen bei andern Verfahren sind. Der directe Kohlenverbrauch beträgt noch nicht 14 k schlechte Kohle auf 100 k zersetzen Salpeter, da mit niedriger Temperatur gearbeitet wird und der grösste Theil der Säure bei  $100^{\circ}$  schon überdestillirt ist. Nur zum Schluss muss stärker gefeuert werden, um das Bisulfat in flüssigem Zustande zu erhalten. Sehr

Französische Fabriken				Vom Verf. gefundene Werthe
III	IV	V	VI	
77,8	72,0	77,1	74,3	73,2
80	74	71	83,96	100,6
50,6	50,6	57,7	36,0	24,8
0,92 fs.	0,93 fs. } 1,19 fs.		1,72 fs.	0,84 fs.
0,89 fs.	0,75 fs. }		2,55 fs.	0,20 fs.
0,80 fs.	0,80 fs.		0,92 fs.	1,08 fs.

gering ist der Thonverschleiss. Die Säure tritt mit 30 bis 40° in die Condensations-tourills und ist bei diesen und der zweiten Kühlslange ein Bruch und Verschleiss fast ausgeschlossen. Auch die erste Kühlslange bricht nur sehr selten, seitdem die dem Thonwarenwerk Bettenhausen patentirten, lose garnirten, nicht mit dem Gestell fest verbundenen Schlangen in Anwendung kommen. Verfasser hat schon Hunderte von Operationen mit derselben Schlange ohne jeden Bruchschaden gemacht. Zum Schutze derselben hat sich sehr gut bewährt die Einschaltung eines Tourills auf dem Mauerwerk der Retorte zwischen Übergangsrohr und Schlange. Das Tourill bewirkt, dass nicht die ganze Last des Übergangsröhres auf den oberen Windungen der Schlange ruht, dass die mechanische Erschütte-

rung bei zu lebhafter Destillation sich bricht und dass schliesslich bei etwaigem Schäumen in der Retorte das Bisulfat nicht bis in die Schlange übertritt, diese verstopt und schliesslich zum Bruch bringt. Insofern ist wohl das Übergangsrohr öfteren Angriffen ausgesetzt, aber das Schäumen tritt bei Zersetzung mit 60° Säure und namentlich, wenn man nicht mit zu wenig Säure arbeitet, doch nur ganz selten — bei Redestillation von Salpetersäure mit 66° Schwefelsäure gar nicht — auf und ist bei einiger Aufmerksamkeit der Arbeiter leicht zu vermeiden. Der Aufsatzyylinder aus Glas, sowie die Zwischenstücke aus Glas sind öfters auszuwechseln; doch ist in dieser Beziehung eine wesentliche Verbesserung angebracht, indem man statt der Glascylinder solche aus Thon nimmt, die zwei sich gegenüberstehende rechteckige Ausschnitte von 130 auf 150 mm haben, welche mit dicken Glasscheiben zugesetzt werden. Diese letzteren sind leicht während des Betriebes auszuwechseln und verursachen keine nennenswerthen Kosten.

Man hat wohl in der ersten Zeit, als die Fabrikation nach dem Valentiner'schen Verfahren aufkam, behauptet, dass der ganze Apparat mit seinen Thon-Kühlern, -Gefässen, -Rohren und -Hähnen zu zerbrechlich sei. Diese Klage ist jetzt nicht mehr berechtigt und sind die vertragsmässigen Alleinfabrikanten des Valentiner'schen Condensationsapparates, das Thonwarenwerk Bettenhausen, in dieser Beziehung allen berechtigten Forderungen entgegengekommen. So sind alle Flanschen durch Knacken versteift worden, wodurch das Abbrechen der ersten beim Anziehen der Schrauben vermieden wird. Den einzelnen Rohrtheilen ist eine grössere mechanische Widerstandsfähigkeit gegeben worden, indem dieselben nicht mehr 6 bis 7 mm stark gemacht werden, wie es das Vacuum erfordert, sondern 10 bis 15 mm dick, so dass sie fast unverwüstlich sind. Durch die Verwendung loser Schlangen ist eine Quelle ständigen Verdrusses beseitigt worden. Sehr bewährt hat sich auch eine Änderung der Auslaufhähne. Während man früher den Flansch des Hahnes mit dem Flansch des Auslaufloches des Tourills durch Wasserglas und Asbest andichtete und zur Sicherheit ein eisernes Band darum legte, verwendet Verfasser Hähne, die gleichzeitig in das Auslaufloch eingeschliffen sind. Auf diese Weise ist jede Leckage ausgeschlossen, während früher diese Dichtungsstellen, wenn die Apparate längere Zeit ausser Vacuum standen, leicht undicht wurden.

VII. Sicherheit in gesundheitlicher Beziehung. Es ist kein Montejasbetrieb, keine Druckluft vorhanden, die zu unangenehmen Explosionen führen könnte. Bei Bruch — der während des Betriebes selbst fast nie zu bemerken — tritt kein Gas oder Säure aus und sollte wirklich ein grösserer Defect eintreten, so genügt das Entfernen des Feuers, um die Destillation zum Stillstand zu bringen, und wenn man dann ausserdem den Hahn am Schutztourill öffnet und die Luftpumpe weiter gehen lässt, kann man bei diesem fortwährenden Absaugen jede Manipulation während der Charge ausführen. Das Vacuum hindert die Verbreitung lästiger und gesundheitsgefährlicher Gase, die Arbeiter können in gesunder Luft arbeiten, die Umgebung und die Nachbarschaft wird nicht mehr belästigt und hat man infolgedessen auch mit der Concessionserteilung keine Schwierigkeit mehr.

All diesen Vortheilen des Valentiner'schen Proesses gegenüber sind auch verschiedene Nachtheile desselben zur Sprache gebracht worden.

Über die Zerbrechlichkeit des Thonmaterials ist schon gesprochen worden, und darf dieser Einwand jetzt als unberechtigt angesehen werden.

Weiter wurde der zu hohe Kostenpunkt getadelt. Verfasser kann nach oben mitgetheilter Calculation nicht finden, dass die Herstellung von Salpetersäure nach andern Verfahren sich billiger stellt. Selbst wenn aber auch die 36° zu niederen Preisen hergestellt werden könnte, so steht doch dem die Güte und die hohe Concentration der Valentiner'schen Säure gegenüber, das Wegfallen des lästigen Bleichens, die hohe Ausbeute und anderes mehr.

Ein weiterer Einwand ist gemacht worden betreffs Corrosion des Zersetzungskessels. Verf. hat etwa 5 Jahre bereits nach dem Valentiner'schen Verfahren gearbeitet, hat aber nicht finden können, dass die Kessel ebenso stark oder gar stärker angegriffen würden, wie bei den andern Verfahren. Es ist richtig, dass anfangs die Einmauerung der Kessel nicht gut angegeben war. Jetzt mauert man die Retorte vollständig ein, so dass er von allen Seiten, auch von oben, von den Flammen umspült ist. Die Retorte besteht je nach dem Fassungsraum aus zwei oder drei Theilen; der oberste Theil ist mit Stutzen für Abzug der Gase, Mannloch, Thermometer und Säureeinlauf versehen. Auf diesen Stutzen sind nun noch Stutzenaufsätze von 20 bis 30 cm Höhe angebracht, die allein aus dem Feuerungskanal hervorragen, die also allein infolge Abkühlung zur

Condensation von Gasen führen und daher angegriffen werden können. Diese Stutzen wären dann leicht und ohne grosse Kosten auszuwechseln. Weiterhin liefert aber auch das Thonwarenwerk Bettenhausen zum Schutze der Stutzen besondere Eihängerrohre, d. h. Thoneinsätze nach den Angaben des Verfassers, die die Corrosion auch dieser Stutzen vollständig verhindern. Innerhalb der letzten 2 Jahre hat Verf. keine Reparatur an den Zersetzungsröhrchen infolge Angriffs der Säure vornehmen müssen, und zeigen die von ihm jetzt benutzten Kessel bei gelegentlicher innerer Revision keine Spur irgendwelchen Anfressens. Dagegen musste früher öfters constatirt werden, dass der Retortenboden vollständig zersprang und auseinanderbarst. Reparaturen waren schwierig und musste der Kessel meist bei Seite geworfen werden. Der Grund lag in der früheren Art der Einmauerung, die eine ungleichmässige Erwärmung der Retorte herbeiführte, und sodann in der flachen Form des Bodens. Nachdem von letzterer abgegangen worden war und die Böden gewölbt genommen worden sind, ist auch in dieser Beziehung keine Klage mehr nöthig gewesen und die von den Patentinhabern, Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz, befürchteten Nachtheile bei Anwendung runder Böden (Klumpenbildung und Verstopfung des Bisulfates infolge der Länge des Abflussstutzens) sind nicht eingetreten.

Die meisten Schwierigkeiten haben aber die Fabrikanten in dem Schutze der Luftpumpe gefunden. Es ist an andern Stellen schon darauf hingewiesen worden, wie schwierig die Condensation und Absorption gewisser, bei der Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure entstehender Gase ist. Es ist unbedingt darauf zu sehen, dass die Operation nicht durch zu starke Feuerung überhastet wird und darf nur so stark geheizt werden, dass die Destillation in gleichmässigem ruhigen Gange bleibt. Auch eine gute Kühlung für die beiden Kühlslangen ist unerlässlich. Um das Übertreten schädlicher Gase nach der Luftpumpe zu vermeiden, hat Valentiner jetzt 8 statt früher 6 kleine Tourills nach dem zweiten Kühler aufgestellt, von denen 4 leer, 3 mit Wasser und eins mit Kalkmilch gefüllt sind. Verfasser wendet nach wie vor 6 Tourills an und führt dann die Gase durch einen etwa 3 hl fassenden gusseisernen Kessel, der durch ein wagrecht angebrachtes Sieb in 2 Theile getheilt ist. Die Gase treten in den unteren Theil, der mit Kalkmilch gefüllt ist, ein, passiren dann den oberen Theil, in dem sich Eisenfeile befindet, und treten dann nach der

Luftpumpe über. Letztere, bei der Cylinder, Kolben und Kolbenstange vortheilhaft mit Phosphorbronze überzogen sind, kann außerdem statt mit Wasser mit dünner Kalkmilch, die aus einem Reservoir von 3 bis 4 cbm Inhalt angesaugt und in dieses wieder abgegeben wird, gespeist werden. Auf diese Weise sind die Pumpen absolut geschützt und findet keine Abnutzung derselben und kein Entweichen lästiger Gase aus dem Auspuffrohre statt.

Als weiterer Einwand — und gewiss nicht mit Unrecht — wurde geltend gemacht, dass die Fabrikation die Säure nicht direct gemischt ergibt und die einzelnen Flaschen erst rectificirt werden müssen. So erhielt Verfasser z. B. bei einer Beschickung von 2000 k Salpeter: 80 k von 46,5° Bé.; 166 k von 44,9°; 330 k von 44,2°; 170 k von 42,4°; 322 k von 42,1°; 241 k von 41,7°; 304 k von 39,0°; 75 k von 37,5°; 86 k von 30,4°; 133 k von 27,5°; 67 k von 21,0° und 71 k von 15,0° Bé. All diese einzelnen Flaschen erst in der richtigen Weise mischen und auf einen bestimmten Grad bringen zu müssen, war entschieden sehr lästig. Dem ist durch den Mischapparat System Plath abgeholfen worden, einen einfachen Apparat aus einem grossen Mischgefäß von etwa 1 hl Inhalt bestehend, der direct mit den 3 Tourills des Valentinerapparates zwischen erster und zweiter Kühlslange in Verbindung steht. An dieses Mischgefäß schliesst sich ein oder mehrere hochgestellte Reservoirs an, in die die Säure direct hochgesogen wird. Man kann auf diese Weise sowohl alle Säure zusammenlaufen lassen oder auch getrennt starke und schwache, gelbe und reine Säure abziehen, ohne dass man einen Mann mehr zur Bedienung brauchte, und ohne dass man unnöthigen Verlust an Vacuum zu befürchten hätte.

Nach alledem muss man anerkennen, dass die gegen das Verfahren geltend gemachten Bedenken sich nicht aufrechterhalten lassen. Behufs Einführung des Verfahrens bedarf es zu Anfang guter Betriebsaufsicht, um festzustellen, bei welcher Temperatur und bei welchem Vacuum der Apparat am besten arbeitet, wie die Condensation und die Absorption verläuft, ob besondere Schutzvorrichtungen für die Luftpumpen nöthig sind u. dergl. mehr. Sind aber die Arbeiter erst eingearbeitet, was sehr bald der Fall ist — auch gibt Valentiner für 8 bis 14 Tage eigene Arbeiter zum Einüben der mit dem Betrieb zu betrauenden Leute ab —, so ist der Betrieb der denkbar einfachste, sicherste und eleganteste. Die Vortheile des Verfahrens sind sehr wesent-

liche; die erhaltene Säure ist von ausgezeichneter Beschaffenheit und die gesamte Anlage wird durch die von den Patentinhabern damit betrauten Firmen, Zeitzer Maschinenbauanstalt, Wegelin & Hübner in Halle und Thonwarenwerk Bettendorf aufs Vortrefflichste geliefert. Nicht unerwähnt darf schliesslich bleiben, dass der Valentinerapparat sich auch besonders gut zur Denitirung von Mischsäuren — Abfallsäuren jedes Nitrirungsprozesses — eignet. Bisher waren dazu eigne Anlagen erforderlich, bei welchen die Mischsäure in mit Steinen ausgekleideten gusseisernen Thürmen über irgend ein vortheilhaftes Füllmaterial herabrieseln musste und von unten durch Dampf erwärmt wurde, während die Salpetersäure in eignen Condensationsbatterien aufgefangen wurde. Das Valentiner-Verfahren bietet den Vortheil, den Dampf und die eignen Anlagen entbehren zu können, Schwefelsäure wie Salpetersäure concentrirter zu erlangen und die Operationen schneller ausführen zu können. Man ist auch bereits mit Erfolg dazu übergegangen, direct mit Mischsäure neuen Salpeter zu zersetzen.

Bei all diesen Vorzügen und Annehmlichkeiten des Valentiner'schen Verfahrens ist die im Eingang erwähnte, in so kurzer Zeit erfolgte Verbreitung im In- und Auslande nicht zu verwundern, und es kann jedem Interessenten nur empfohlen werden, die Anlage der Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz zu besichtigen, wo der Betrieb nach dem patentirten Verfahren im Gang ist und — soweit Verfasser bekannt ist — auch bereitwilligst gezeigt wird.

Namur, Februar 1899.

— — —

### Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. Die Bestimmung des Magnetkies-Schwefels in Pyriten.

Von  
Otto Herting.

In Heft 3 S. 67 d. Z. wurde über einen Aufsatz von Küster und Thiel über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen referirt. Da nun auf S. 99 der Originalarbeit angegeben ist, dass sich die Fehlerquellen bei den sonst üblichen Methoden zur Schwefelbestimmung bis auf 7 Proc. belaufen, hielt ich es doch für nöthig, meine vor 10 Jahren zahlreich ausgeführten Schwefelkiesanalysen-Resultate zu revidiren und die Küster-Thiel'sche Methode mit

der von Lunge (Taschenbuch für die Soda- u. s. w. Fabrikation, 1883, 90) praktisch zu vergleichen.

Bei den zahlreichen von mir gemachten Vollanalysen der Pyrite spanischer und neu-fundländischer Provenienz kam ich immer nahe an 100 Proc., was bei so grossen Verlusten, wie sie bei den Schwefelbestimmungen, die sonst üblich waren, stattfinden sollen, nicht möglich gewesen wäre. — Das Analysenresultat eines spanischen Erzes lautet z. B.

0,36 Proc.	$\text{SiO}_2$ ,
0,12	- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
46,45	- Fe,
53,02	- S

99,95 Proc.

— Spuren von Cu und As.

Beim praktischen Vergleich der beiden Methoden fand ich einen kaum nennenswerthen Unterschied im Resultat der Schwefelbestimmungen. Aber die Beseitigung des Eisens nach Lunge's Methode geht bedeutend rascher und eleganter vor sich als nach der von Küster und Thiel empfohlenen; man muss nur streng Lunge's Vorschrift befolgen. Die s. Z. von Lunge empfohlenen Filtrerpapiersorten gibt es noch kaum im Handel; Schleicher und Schüll'sches Papier „Schwarzband“ erfüllt diesen Zweck vollkommen.

Nicht unwichtig für die Schwefelsäurefabrikanten ist die Mittheilung Cone's (J. Amer. chem. Soc. 18, 404) über den Schwefel des Magnetkieses  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , welchen manche Schwefelkiese amerikanischer Herkunft in wechselnden Mengen enthalten. Dieser Schwefel lässt sich in den Kiesöfen grösstentheils, ja überhaupt nicht abrösten. Er muss daher zum Zwecke einer rationellen Werthbestimmung des Erzes für sich bestimmt werden und von dem Gesamtschwefel abgezogen werden. Cone will dieses erreichen, indem er 13,74 g des Erzes, das zuvor durch ein 60-Maschensieb getrieben ist, auf einem Bogen Glanzpapier ausbreitet und daraus mit Hülfe eines Magneten den Magnetkies ausliest. Durch leichtes Klopfen des Magneten entfernt man zunächst den mechanisch anhaftenden Schwefelkies und dann nach Anlegung des Ankers mit Hülfe einer Bürste den Magnetkies. Man wiederholt dieses Verfahren 5 oder 6 Mal, reibt den so ausgelesenen Anteil fein und bestimmt darin nach vorgängiger Oxydation mit Königswasser den Schwefel. — Das Verfahren soll eine Genauigkeit von 0,2 Proc. zulassen, wenn das Erz nicht feiner ist, als dass es durch das erwähnte 60-Maschensieb hindurchgeht.