

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Elftes Kapitel. Die Concentration der Schwefelsäure

Ueber derselben, etwas seitlich, ist eine beliebig große Flasche mit Glashahn aufgestellt, in welcher sich die zu rectificirende Schwefelsäure befindet, welche jedoch schon durch vorgängiges Erhitzen von allen flüchtigen Verunreinigungen befreit sein muß. Man setzt nun die Destillation zunächst in der kleinen, etwa halb gefüllten und etwas Platinschnitzel enthaltenden Retorte in Gang, und läßt dann aus der Flasche vermittelst des Glashahnes und eines sehr fein ausgezogenen Rohres continuirlich so viel Schwefelsäure in die Retorte laufen, als abdestillirt. So kann man fortfahren, bis sich zu viel fixe Substanzen in der Retorte angehäuft haben. Auf diese Weise sah ich in englischen Fabriken arbeiten.

Man erhält jetzt im Handel reine Schwefelsäure zu viel niedrigerem Preise, als es bei den eben beschriebenen Verfahren möglich wäre. Diese Säure wird aus der beim Concentriren in Platinfesseln erhaltenen Destillatsäure dargestellt, welche man in Glasretorten oder besser in einem kleinen Platinfessel bis zu dem nöthigen Grade concentrirt.

Elftes Capitel.

Die Concentration der Schwefelsäure.

So wie die Säure in den Kammern gewonnen wird, also 50 bis höchstens 55° B. (53 bis 61,5° D.) stark, ist sie allerdings für viele technische Zwecke schon hinreichend concentrirt, und da, wo in derselben Fabrik die Säure auch zu solchen Zwecken weiter verwendet wird, ist natürlich eine weitere Concentration derselben völlig außer Frage. Dahin gehört von großen Industriezweigen, welche zuweilen mit eigenen Schwefelsäurefabriken verbunden sind, z. B. die Fabrikation von Superphosphat und von schwefelsaurer Thonerde (concentrirtem Alaun). Selbst zur Fabrikation von Glaubersalz kann man allenfalls mit 55 gradiger Säure (= 61,5° D.) auskommen, wenn auch lange nicht so gut als mit stärkerer, und in der That arbeiten manche Sodafabriken (früher viel mehr als jetzt) in der Weise, daß sie ohne irgend welchen Concentrationsapparat bestehen, und nur ihre Kammerensäure möglichst stark werden lassen. Dies schließt freilich die Anwendung eines Gay-Lussachthurmes aus, und in der That hatten jene Fabriken auch keinen solchen. Mit der Einführung des Gloverthurmes ändert sich das Verhältniß in der Art, daß die ihn benutzenden Fabriken ohne Weiteres ihre sämmtliche Säure auf 60 bis 62° B. (71 bis 75° D.) concentriren können, und somit auf demselben Standpunkte anlangen, wie die ihn nicht benutzenden Fabriken

durch Eindampfen in Bleipfannen. Da nun aber erstens noch nicht alle Fabriken mit dem Gloverthurme arbeiten, und zweitens der letztere nicht für alle Verwendungen der Schwefelsäure sich eignet (vergl. oben S. 546), so müssen die anderweitigen Concentrationseinrichtungen gleichfalls beschrieben werden. Namentlich gelten diese noch, wenn man 66 grädige Schwefelsäure (84° D.) darzustellen hat, wozu Gloverthurnsäure sich nicht gut eignet.

Beim Sieden von verdünnter Schwefelsäure entweichen Dämpfe, welche fast ganz aus Wasser bestehen und nur sehr wenig Schwefelsäure enthalten. Es wird also die rückständige Säure immer concentrirter werden, ohne wesentlichen Verlust an Schwefelsäure, wenn man nicht über 60° geht. Walter hat gefunden (Bode, Gloverthurm, S. 17), daß der Verlust bei der Concentration in offenen Pfannen bis zu 60° B. (71° D.) nur $\frac{1}{100}$ Proc. beträgt, also ganz vernachlässigt werden kann. Dabei steigt der Siedepunkt der Kammerensäure von 147° allmählig immer höher, derjenige von 60 grädiger Säure (71° D.) ist schon 200°, von 62 grädiger (75° D.) 215°; darüber hinaus steigt der Siedepunkt sehr schnell, und erreicht schließlich bei 338° einen festen Stand, wobei aber immer noch nicht eigentliche Schwefelsäure, SO_4H_2 , sondern eine etwa 1,2 bis 1,5 Proc. Wasser enthaltende Säure zurückbleibt. In der Technik geht man fast nie so weit, sondern hört schon auf, wenn die rückständige Säure 66° B. (84° D.), oft nur 65 $\frac{1}{2}$ ° B. (83° D.) zeigt. Die Siedepunkte verdünnterer Säuren sind oben S. 120 angeführt.

Die Art und Weise der Concentration von Schwefelsäure wird in erster Linie durch das Material der dazu anzuwendenden Gefäße bedingt. Aus dem oben Angeführten (S. 129 ff.) geht hervor, daß die Schwefelsäure bis zu einer Concentration von 60° B. (71° D.) das Blei selbst in der Hitze nur unbedeutend angreift, und so lange es sich nicht um stärkere Säure als 60° B. (71° D.) handelt, wendet man fast immer bleierne Gefäße an, welche den Vortheil darbieten, daß sie in beliebiger Größe angefertigt werden können, und daß, wenn sie mit der Zeit unbrauchbar geworden sind, man sie mit größter Leichtigkeit einschmelzen und das Material von Neuem verwenden kann. Ueber 60° B. (71° D.) hinaus geht man in Bleigesäßen schon nicht gern, wegen der gar zu starken Abnutzung, und über 62° B. (75° D.) hinaus kann die Concentration überhaupt nicht mehr in Blei vorgenommen werden, schon darum, weil alsdann der Siedepunkt der Säure der Erweichungstemperatur des Bleies zu nahe rückt, und weil auch die Säure das Blei dann in der Hitze zu übermäßig stark angreift. Die weitere Concentration muß in Glas oder Platina, oder mit ganz eigenthümlichen Apparaten vorgenommen werden, worüber später das Nöthige gesagt werden wird.

Die Concentration der Schwefelsäure bis auf 60° B. (71° D.), beziehentlich 62° B. (75° D.), geschieht also, abgesehen vom Gloverthurme, immer in Bleigesäßen (Pfannen), welche jedoch in sehr verschiedener Weise ausgeführt werden können. Die Bleipfannen können entweder mit directem Feuer, und zwar entweder Ober- oder Unterfeuer, oder mit Dampf, oder durch die abgehende Wärme der Pyritöfen geheizt werden. Danach ist auch ihre Construction verschieden, und sie müssen alle einzeln beschrieben werden.

1. Bleispannen mit Oberfeuerung.

Diese Feuerung ist dann am Platze, wenn es weniger auf eine große Reinheit und namentlich auf das Aussehen der Schwefelsäure ankommt, als auf Ersparniß an Brennmaterial und massenhafte Arbeit. Die Säure wird dabei natürlich durch die Flugasche verunreinigt und durch Ruß immer mehr oder weniger gefärbt, so daß sie in England als „brown vitriol“ bekannt ist; für ihre Verwendung zu Sulfat, zu Superphosphat, zum Trocknen von Gasen und viele andere sind aber diese Verunreinigungen ganz unwesentlich.

Auf der anderen Seite ist die Verdampfung durch Oberfeuer eine sehr günstige und schnelle, weil nicht nur die heißen Gase unmittelbar mit der Säure in Berührung kommen und ihre Wärme derselben viel besser mittheilen können, als wenn sie durch Metallwände davon getrennt sind, sondern auch die dabei entstehenden Dämpfe durch den Zug sofort entfernt werden, was nach alten Erfahrungen ungemein günstig für die Verdampfung ist. Ferner werden die mit Oberfeuer versehenen Pfannen bei zweckmäßiger Construction viel weniger angegriffen, als die von unten geheizten, und namentlich ist die Gefahr des Durchbrennens durch Unvorsichtigkeit der Arbeiter eine viel geringere.

Was den Verlust an Säure beim Verdampfen betrifft, so sind Versuche darüber bei Pfannen mit Oberfeuer nicht bekannt geworden; wahrscheinlich dürfte er etwas größer, als bei von unten geheizten Pfannen sein. Nach Hasenclever (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 5, 504) sollen diese „Abdampföfen“ an vielen Orten wieder außer Betrieb gesetzt worden sein, weil sehr leicht Ueberhitzung der Säure stattfindet, und mit den Feuerungsgasen viel Schwefelsäure fortgehen kann. In England, wo man wohl die Pfannen mit Oberfeuer zweckmäßiger construirt hat, als in den von Hasenclever angedeuteten Fällen, hat man sie aus diesem Grunde wohl nie zu entfernen gebraucht.

Die Pfannen mit Oberfeuer eignen sich nach Obigem besonders für größere Soda- und Düngerfabriken, oder zum Verkauf an solche, weniger dagegen für anderweitige Verkaufssäure. Sie waren in England bei Weitem allgemeiner verbreitet, als die Unterfeuerpfannen, sind aber überall, wo es Gloverthürme giebt, überflüssig geworden.

Eine Oberfeuerpfanne von Godin zu Stollberg ist zuerst 1865 beschrieben worden (Annales des mines 1865, p. 344; Wagner's Jahresber. f. 1866, S. 114); sie war nur 1,85 m lang, 1,25 m breit und 0,28 m hoch, also nur für ganz kleinen Betrieb berechnet. Eine große Pfanne von der in England gebräuchlichen Construction ist vom Verfasser dieses 1871 beschrieben worden (Dingl. polyt. Journ. 201, 352).

Vorbemerkt muß werden, daß selbstverständlich jede Pfanne mit Oberfeuer immer vor der directen Berührung des Bleies mit dem Feuer geschützt, oder wenigstens so gekühlt sein muß, daß das Blei nicht schmelzen kann. Das erste Mittel dazu ist, daß man die Pfanne immer auf gleichem Niveau hält, und zwar fast voll, so daß nur ein hinreichend hoher Rand bleibt, um Ueberkochen zu verhindern. Auch wird die Säure daraus bei irgend rationeller Arbeit nie

abgelassen, außer für Reparaturen, sondern da die concentrirte Säure schwerer ist und auf den Boden sinkt, so wird sie von dort continuirlich abgezogen, und oben continuirlich frische Säure eingelassen, so lange die Concentration fortgeht. Immerhin muß dann noch der frei bleibende Rand der Pfanne geschützt werden, namentlich an der Feuerbrücke, und in vielen englischen Fabriken fand sich zu diesem Zwecke ein Rohr angelöthet, durch welches continuirlich kaltes Wasser floß. Diese Einrichtung ist jedoch nicht empfehlenswerth, weil dabei leicht ein Lecken eintritt, und auch recht viel Wasser verbraucht wird, und folgende Einrichtung ist bei Weitem vorzuziehen.

Fig. 272 zeigt eine Vorderansicht, Fig. 273 einen Querschnitt und Fig. 274 einen Grundriß einer Pfanne mit Oberfeuer. Der Feuerraum *A* (0,60 m \times 1,2 m) ist ganz für sich erbaut und steht mit der Pfanne *B* selbst nur durch das Gewölbe *a* und durch die auf der Feuerbrücke *b* aufliegenden, 60 cm langen Chamottesfliesen *c* in Verbindung; letztere liegen mit 15 cm auf *b* auf, und da der Raum *d* zwischen *A* und *B* 30 cm beträgt, so ragen die Fliesen noch 15 cm nach *B* hinein. Die Feuerung in *A* ist hier als ganz einfacher Planrost gezeichnet, kann aber natürlich in rationeller Weise ausgeführt werden, und war in einigen Fabriken durch Gasfeuerung ersetzt. Jedenfalls schützt der Luftcanal bei *d* vor jedem schädlichen Einflusse der Hitze des Feuerraumes selbst auf die Pfanne, und kommt nur deren Flamme in Betracht.

Die Pfanne *B* nun ist immer aus einer einzigen Bleitafel von 6 mm Stärke gemacht (zuweilen sogar bis 12 mm), und die Ecken sind nicht durch Ausschneiden, sondern durch Umbiegen hergestellt, wie es Fig. 274 deutlich zeigt. Da Blei von dieser Stärke nicht leicht kalt gebogen werden kann, so macht man längs der vorgezeichneten Biegungsstelle ein Feuer aus Hobelspänen an, natürlich vorsichtig genug, um ein Schmelzen zu vermeiden; das Blei erweicht dabei so sehr, daß es mit Leichtigkeit gebogen werden kann. Die Pfanne ist auf Mauerpfeilern *ee* fundirt, welche ganz frei stehen, so daß der Raum dazwischen und unter der Pfanne stets zugänglich ist. Auf diesen liegen starke hölzerne Längsschwellen *ff* und darauf dann, dicht neben einander, als Querschwellen 75 mm starke Bohlen *gg*; diese sind mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt, und darauf kommt endlich die Pfanne selbst. Die Pfeiler und Schwellen sind im Grundriß 25 cm auf jeder Seite breiter als die Pfanne selbst und gestatten es, kleine Mauerpfeiler *hh* von 22½ cm im Quadrat, das Blei nicht ganz berührend, anzubringen, welche oben durch gußeiserne Querträger *ii* verbunden sind. Diese haben winkelförmigen Querschnitt und dienen als Widerlager für das Gewölbe *a*, welches so ganz unabhängig von der Pfanne getragen wird. Freilich sind die Pfeiler *hh* viel zu schwach, um den Seitendruck des Gewölbes aushalten zu können, und dieses wird in der That nur durch die Verankerung *kk* gehalten. Der obere Rand der Bleipfanne ist übrigens rechtwinkelig umgebogen und zwischen den Trägern *ii* und dem Mauerwerke der Pfeiler *hh* festgeklemmt; dadurch wird der Pfanne mehr Steifigkeit verliehen. An der Feuerseite, wo die Pfanne doch am heißesten wird und am ehesten nachgiebt, kann man sie durch eiserne Querschienen und Strebestangen *ll* schützen. Eine elegantere, aber etwas theurere Einrichtung ist folgende: statt der Mauerpfeiler *ee* sind gußeiserne Säulen vor-

handen, welche etwa in der Mitte ihrer Höhe Consolen tragen, auf welchen gußeiserne Platten aufliegen, die den Pfannenboden tragen. Dieselben Säulen sind

Fig. 272.

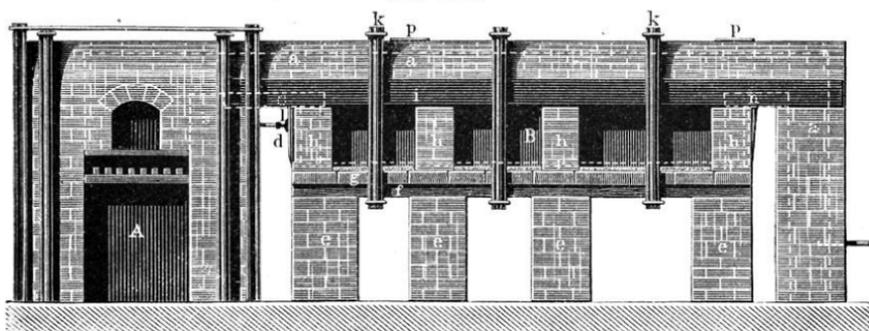


Fig. 273.

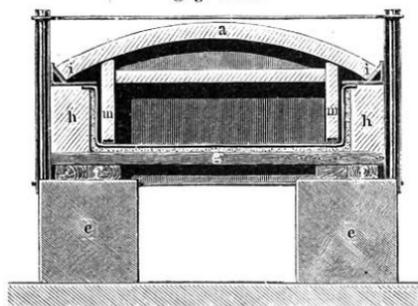


Fig. 275.

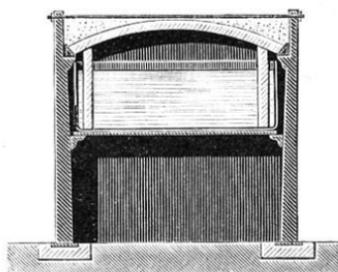
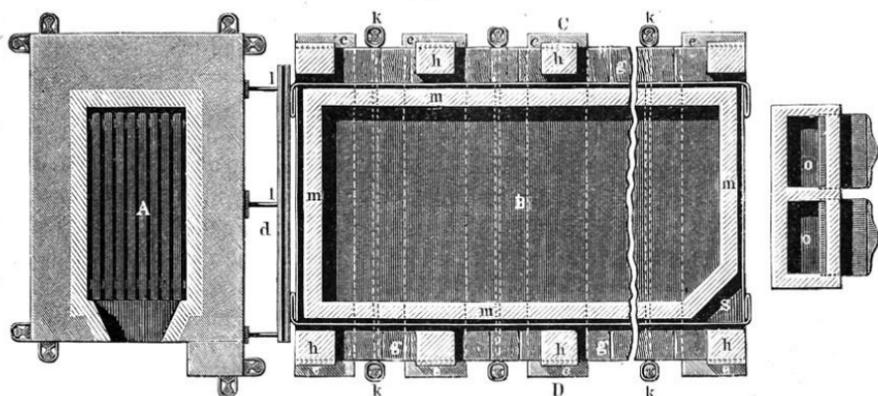


Fig. 274.



oben durch gußeiserne Querschienen verbunden, welche als Widerlager für das Pfannengewölbe dienen, und schließlich durch Zugstangen zusammengehalten. Fig. 275 wird dies deutlicher machen.

Der eigentliche Schutz der Pfanne gegen die Flamme wird nur durch die trockene Mauer *mm* bewirkt, welche innerhalb der Pfanne rings um ihre Wände herum aus den besten, härtesten, säurefesten Chamottesteinen, oder aus Platten von Steinzeug aufgeführt ist. An den Längsseiten reicht sie bis oben an das Gewölbe; an der Feuerseite nur bis zur Höhe der Pfanne selbst, und trägt dort die übergreifenden Chamotteplatten *c*; an der Fuchsseite sind ähnliche Platten *n*, welche bis zum Fuchs *o* reichen. Die Mauer *mm* steht etwa 25 mm von den Wänden der Pfanne ab und hat unten Lücken, so daß die Säure frei circuliren kann. Es ist klar ersichtlich, daß das Feuer nirgends das Blei selbst erreichen kann, und zudem ist die Pfanne auch außen durch Luftkühlung geschützt und kann nirgends zum Schmelzen oder auch nur zum Erweichen kommen. Will man die Seiten der Pfanne vor dem Ausbiegen schützen, so kann man dies durch gußeiserne Koste thun, welche die Abkühlung des Bleies nicht hindern. Die größte Gefahr eines Ausbiegens besteht immer an der Feuerseite, auf welche man also die größte Aufmerksamkeit verwenden muß. Auf dem Gewölbe sind Mannlöcher *pp* und ein Einfüllrohr, während die concentrirte Säure unten aus der von der Mauer und dem Gewölbe frei gelassenen Ecke *s* durch einen Heber continuirlich abgezogen wird; noch besser ist ein Ueberlaufrohr, welches vom Boden der Pfanne ausgeht und über deren Rand weggeht; seine Oeffnung kann leicht nach Bedürfniß verengt werden. Für die Schonung der Pfanne ist es am besten, wenn die frische, kalte Säure in den der Feuerbrücke zunächst liegenden Theil einfließt und ihn kühler hält, wogegen dann die concentrirte Säure vom Boden des entgegengesetzten Endes der Pfanne, also möglichst kalt, weggenommen wird. Die Säure ist dann immer noch zu heiß, um direct verwendet zu werden, und kommt daher in flache bleierne, außen mit Eisenschienen oder losem Holzgeripp verstärkte Kühlschiffe, von denen zu gleicher Zeit immer je eines gefüllt und der Inhalt des anderen verwendet wird; natürlich kann man auch sonstige Kühlvorrichtungen verwenden (vergl. darüber S. 500 ff.). Findet man, daß die Säure nicht hinreichend concentrirt abfließt, so verstärkt man das Feuer, oder verringert den Zufluß von verdünnter Säure, oder beides zugleich.

Die Breite der Pfannen ist durch diejenige des Walzbleies begrenzt, also, wenn man die Seiten mit je 45 cm in Anschlag bringt, etwa 1,5 m. Die Länge ist immer viel bedeutender; selten unter 6 m, aber bis 10 m. Je länger die Pfanne, um so besser wird das Feuer ausgenutzt. Der Consum von Brennmaterial bei diesen Pfannen ist mir nicht bekannt, obwohl ich sie selbst längere Zeit benutzt habe; er muß jedenfalls viel geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer sein. Bode (Gloverthurm, S. 18) schätzt ihn auf 10 bis 12 Proc. von der 60 grad. Säure, jedoch ohne eigene Erfahrungen darin, bei „mittelguter Steinkohle“. Die Reparaturen sind bei richtiger Anlage der Pfanne erheblich geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer, wie das ja in analogen Fällen immer eintritt, und die Leistung ist für gleichen Inhalt viel größer; eine Pfanne von 1,5 m Breite auf 10 m Länge war z. B. völlig ausreichend, um wöchentlich 80 Tons Säure von 60° B. (71° D.) aus Kammer Säure von 52 bis 54° B. (56 bis 60° D.) zu erhalten.

Clough (Amerik. Pat., Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 173) hat sogar einen ganz ähnlichen Apparat vorgeschlagen, um Schwefelsäure auf 1,84 specif.

Fig. 276.

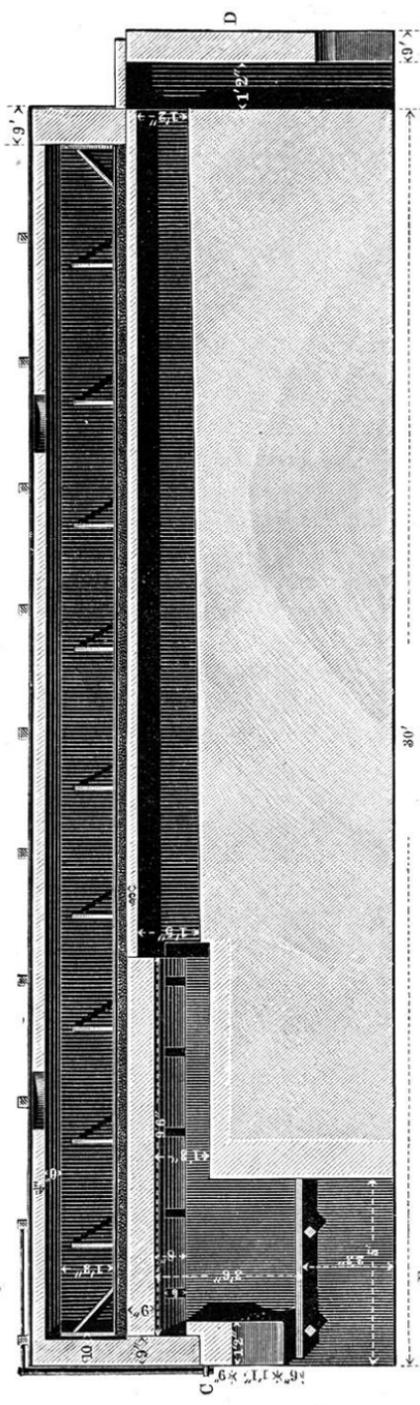
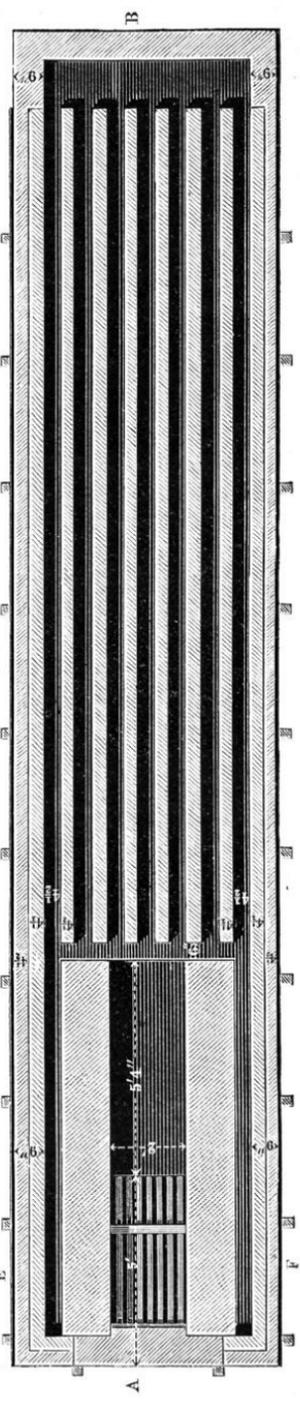


Fig. 277.

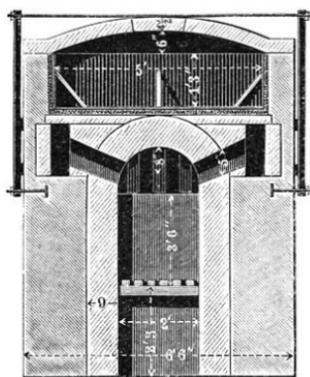


Gewicht zu concentriren, nämlich eine inwendig durch Mauerwerk vor der Flamme geschützte und auswendig durch kaltes Wasser abgekühlte Bleipfanne; zu letzterem Zwecke soll sie in einer weiteren Eisenpfanne stehen. E. Kopp macht mit allem Rechte darauf aufmerksam, daß dies schon darum nicht angeht, weil, wenn die Schwefelsäure sich dem Maximum der Concentration nähert, sie reichliche Dämpfe von Säure ausgiebt und dadurch großer Verlust entstehen muß. Storer will das nicht zugeben (Rep. de chim. appl. 3, 48); aber wenigstens in Europa hat man solche Pfannen wohl nie gebaut, und schwerlich auch in Amerika. Wenn man heiße Feurgase zur directen Concentration von Schwefelsäure anwenden will, so muß man ganz anders verfahren, wie wir später sehen werden.

2. Bleipfannen mit Unterfeuerung.

Diese Pfannen werden meist in kleineren Dimensionen angelegt, als die eben beschriebenen mit Oberfeuerung; der wesentliche Grund davon ist die verschiedene Abnutzung, welche sie erfahren, je nachdem sie dem Feuer mehr oder weniger aus-

Fig. 278.



gesetzt sind; außerdem ist auch die Concentration in diesem Falle eine sehr regelmäßige, indem man die Pfannen stets in Batterien in solcher Weise aufstellt, daß die schwache Säure in die eine, am Ende der Batterie gelegene Pfanne einfließt und dann immer aus einer Pfanne in die andere überfließt, bis sie endlich aus der am anderen Ende der Batterie gelegenen Pfanne hinreichend concentrirt abfließt, entweder zum sofortigen Gebrauch oder Verkauf, oder zur weiteren Concentration in Glas- oder Platingefäßen.

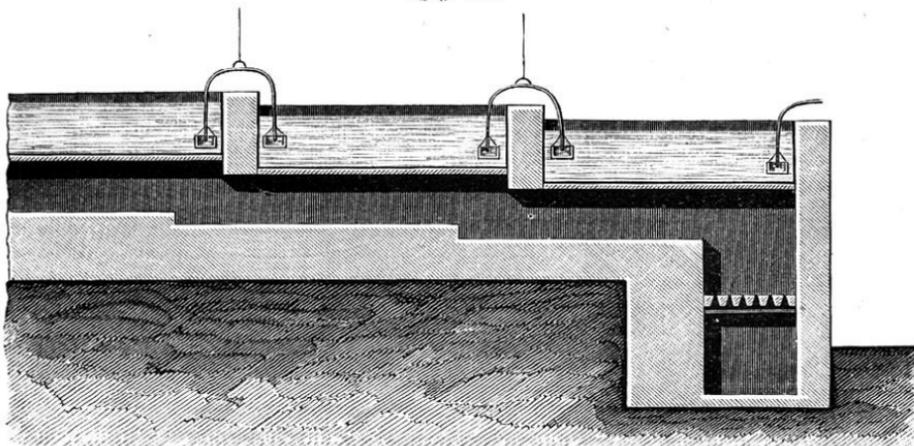
Lange Pfannen mit Unterfeuer aus einem Stück (wodurch an Blei gespart wird) sind übrigens nicht ausgeschlossen. Wenigstens in England kommen solche auch vor, und hat der Verfasser selbst mit einer solchen längere Zeit gearbeitet. In diesem Falle ist dann der erste, dem Feuer zunächst gelegene Theil durch ein Schutzwölbe, der größere, hintere Theil des Pfannenbodens aber durch thönerne oder (besser) gußeiserne Platten geschützt, wie Fig. 276 und Fig. 277 (a. v. S.) und Fig. 278 deutlich zeigen. Ueber den letzteren befindet sich noch öfters eine dünne Schicht Sand, um dem Pfannenboden die Wärme gleichförmig mitzutheilen; doch muß dies der Wärmeleitung großen Eintrag thun. Die Pfanne ist hier durch eiserne, überbleite Stützen im Inneren abgesteift und mit einem Gewölbe zur Abführung der Dämpfe ins Freie oder in die Kammern bedeckt; letzteres wird meist unterlassen.

Auf dem Continent ist es dagegen allgemein gebräuchlich, kleinere Pfannen anzuwenden, von 1,5 bis 2,0 m Länge und Breite und 0,3 bis 0,4 m Tiefe, von denen meist vier bis sechs zu einer Batterie vereinigt sind. Sie werden aus 6 bis 7 mm dickem Bleiblech hergestellt, am besten auch wieder durch Ausbiegen der Ränder und Umschlagen (nicht Ausschneiden) der Ecken. Zuweilen werden sie auch,

und zwar in sehr großer Dicke (20 mm), aus Blei gegossen und dann ohne eiserne Unterlage dem Feuer direct ausgesetzt; dies ist jedoch in keiner Weise zu empfehlen.

Ihre Aufstellung ist sehr häufig terrassenförmig, jede Pfanne etwa 6 cm tiefer stehend als die vorhergehende, wie es Fig. 279 zeigt; in anderen Fällen aber auf gleichem Niveau; zuweilen ist in diesem Falle ihre Höhe verschieden, und zwar ist die Pfanne, in welche die frische Säure einfließt, die höchste (0,4 m) und jede folgende Pfanne etwas niedriger, bis die letzte Pfanne, für die concentrirte Säure, nur 0,3 m Tiefe hat. Jedenfalls wird ein Ueberfließen der Säure von einem Ende des Systems nach dem anderen hervorgebracht. Bränning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinewesen im preuß. Staate 1877, S. 142, Taf. V) giebt eine Zeichnung der zu Oker fungirenden Pfannen, welche eigentlich nur eine einzige, durch Scheidewände in sieben einzelne Abtheilungen in gleicher Höhe und gleichem Niveau getrennte Abtheilungen vorstellt. Die Construction bietet

Fig. 279.



nichts Besonderes dar, außer daß das Feuer des Kofes im Centrum von vorn nach hinten und dann wieder an beiden Seiten von hinten nach vorn zurückgeführt wird.

Zum Ueberleiten der Säure aus einer Pfanne in die andere dienen oft continuirlich wirkende Becherheber, wie das z. B. aus Fig. 279 ersichtlich ist. Da jedoch solche Heber, bei dem sehr langsamen Strome und dem geringen Niveauunterschiede, leicht durch Eintreten von Luftblasen versagen, so sollte man unbedingt außerdem noch einen Ueberlaufschnabel von jeder höheren in die tiefere Pfanne haben, um dem Ueberlaufen über den Pfannenrand vorzubugen. Noch besser ist es, statt des Hebers die auf der Zeichnung von Bode (s. u.) angewendete Einrichtung zum Ueberlaufen anzubringen, wobei Ablaufröhren mit in die nächste Pfanne übergreifendem Schnabel in jeder Pfanne angebracht sind, welche die Säure immer vom Boden der Pfanne wegnehmen und in die nächste Pfanne oben abliefern, also gerade so, wie es am rationellsten ist. Jedoch ist diese Ein-

richtung wegen des Angriffes der Säure auf die Löthstellen vielen Reparaturen ausgesetzt, und ist wohl ganz unnöthig, wenn man nur eine ganz flache Säureschicht in den Pfannen hält, wie es später ohnehin empfohlen werden wird.

In die erste (schwache) Pfanne läuft die Kammerensäure in regulirtem Strahl ein, und aus der starken Pfanne ohne besondere Regulirung ab; man muß eben den Einlauf so stellen, daß der Auslauf stark genug bleibt.

Die Pfannen sind immer durch gußeiserne Unterlagen gestützt und vor der unmittelbaren Wirkung des Feuers geschützt; am Feuerende sind diese Gußplatten dicker als weiter unten; nach Schwarzenberg nimmt die Dicke von 5 bis auf 2 cm ab. Häufig wird übrigens die erste Pfanne, unter welcher sich der Feuerherd selbst befindet, durch ein Gewölbe vor der Stichflamme geschützt.

Ueber die Anordnung der Pfannen, was ihre Feuerung betrifft, ist man nicht ganz einig. Früher war am gewöhnlichsten die Anordnung, daß das Feuer unter der stärksten resp. niedrigsten Pfanne angebracht war und von da nach hinten ging, so daß es die schwächste Pfanne mit frischer Säure zuletzt bestrich. Dann herrscht die größte Hitze da, wo sie am meisten nöthig ist, weil die Concentration der stärksten Säure am schwersten und ihr Siedepunkt am höchsten ist, und zweitens kommen die Feuergase zuletzt mit kalter Säure in Berührung, werden also möglichst ausgenutzt. Zugleich kann auch in diesem Falle, bei terrassenförmiger Anordnung der Pfannen, das Feuer, das ja unter der tiefsten Pfanne liegt, eine aufsteigende Richtung annehmen, was ihm am natürlichsten ist.

Trotzdem hat die Praxis sich für die umgekehrte Anordnung entschieden, wobei die Feuerung sich unter der schwächsten Pfanne befindet und die Feuergase die stärkste Pfanne zuletzt bestrichen. In diesem Falle leidet die letztere, welche sonst viel schneller abgenutzt wird, kaum mehr als die anderen Pfannen und die Verdampfung geht immer noch in genügender Weise vor sich, obwohl jedenfalls etwas mehr Brennmaterial verbraucht wird, als bei der früheren, theoretisch rationelleren, aber den speciellen Umständen des Falles weniger gut entsprechenden Anordnung.

Vode giebt die Temperatur und Stärke der Säure bei einem Systeme von sechs Pfannen, wo das Feuer in derselben Richtung wie die Säure ging, und fand sie wie folgt:

	Einlauf	1. Pf.	2. Pf.	3. Pf.	4. Pf.	5. Pf.	6. Pf.
a	25° C.	112°	150°	160°	148°	145°	143° Temp.
	51° B.	52°	54°	56°	57½°	59°	60° Stärke
b	24° C.	110°	145°	156°	145°	142°	142° Temp.
	51° B.	52°	53½°	55½°	57½°	59°	60° Stärke.

Er macht darauf aufmerksam, daß hier die dritte Pfanne am heißesten ist (und auch, neben der sechsten, am häufigsten erneuert werden muß), daß also die Feuergase von da ab sehr schlecht ausgenutzt werden. Nach seiner Erfahrung verbrauchte dieses System 20 Thle. und mehr mittelmäßiger Steinkohle auf 100 60gräd. Schwefelsäure, dagegen bei seiner Anlage, wo das Feuer der Säure entgegenkommt und welche unten dargestellt ist, nur 15 bis 16 Thle. derselben

Kohle, im Durchschnitt mehrerer Jahre. Dabei kann man pro 1 qm Pfannenboden etwa 500 kg verstärkte Säure von 60° B. rechnen, auf das ganze gezeichnete Pfannensystem also in 24 Stunden bis 6500 kg Säure.

Bei einem ähnlichen Systeme von vier Pfannen fand Bode:

Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne.	4. Pfanne
20° C.	52° C.	78° C.	120° C.	138° C.
50° B.	—	—	—	60° B.,

bei drei Pfannen, durch Abhitze von Riesöfen erwärmt:

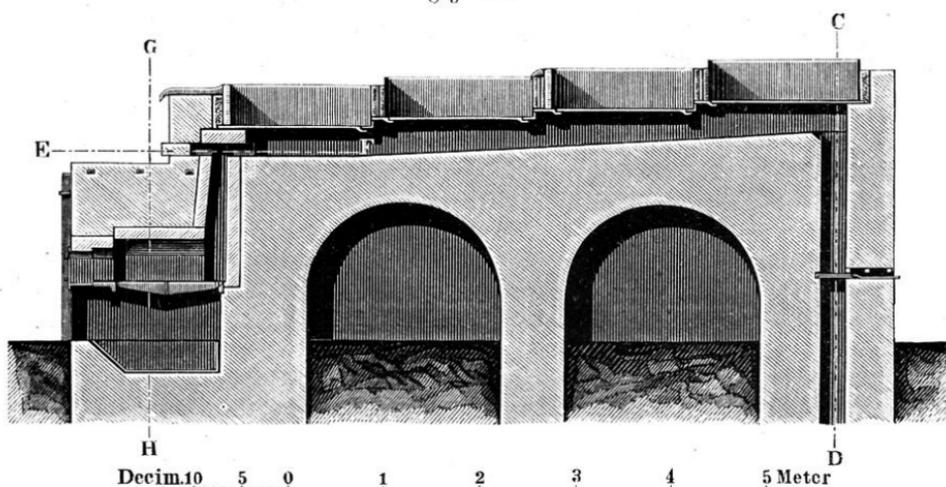
Zulauf (vorgewärmt)	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
70° C.	105° C.	128° C.	147° C.
57° C.	92° C.	106° C.	125° C.
50° B.	—	—	60° B.

Bei drei durch Abhitze eines Platinkessels geheizten Pfannen:

Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
a) 18° C.	86° C.	118° C.	130° C.
56 $\frac{1}{2}$ ° B.	57° B.	57 $\frac{1}{2}$ ° B.	58 $\frac{1}{2}$ ° B. }
b) 20° C.	90° C.	120° C.	132° C.
56° B.	57° B.	57 $\frac{1}{2}$ ° B.	58 $\frac{1}{2}$ ° B. }

Nach Hasenclever (Berl. Ber. 5, 504) arbeitet man überhaupt zweckmäßig in diesen Pfannen mit dem Thermometer, um jeder Gefahr vorzubeugen.

Fig. 280.



Die Figuren 280 bis 283 geben das eine von Bode gezeichnete und in der Praxis ausgeführte Pfannensystem wieder. Dabei ist sogenannte Vorfeuerung vorhanden, um die erste Pfanne zu schützen. Noch günstiger scheint die ebenfalls von Bode gezeichnete Construction, ohne Vorfeuerung, aber mit Schutzgewölbe, zu

wirken, welche in Figuren 284 bis 287 wiedergegeben ist, und wobei auf 11 qm Pfannensfläche, mit 0,6 qm Kofstfläche, in 24 Stunden 5000 kg 60 gräd. Schwefelsäure mit einem Aufwande von 12 bis 14 Proc. schlesischer Steinkohle erhalten werden. Die Figuren 284 und 285 zeigen eine Abänderung der Feuerung,

Fig. 281.

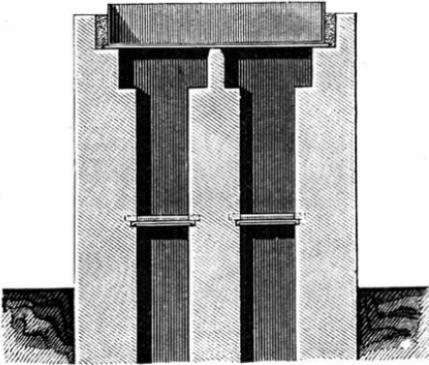


Fig. 283.

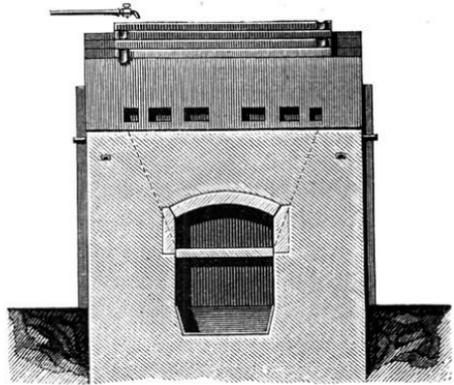


Fig. 282.

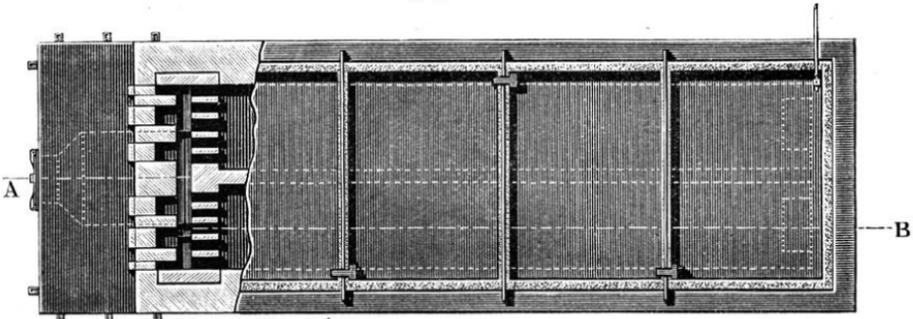
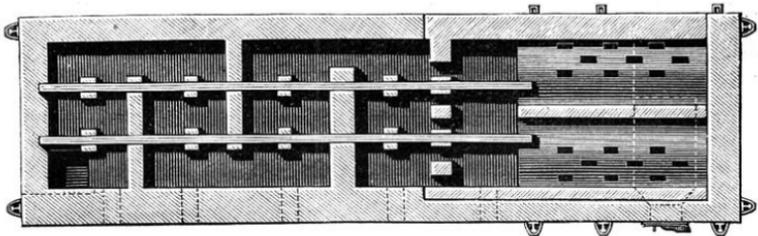


Fig. 284.



wobei nach Fairbairn's System zwei getrennte Kofte vorhanden sind; die Feuergewölbe gehen hier bis unter die zweite Pfanne. In allen diesen Beispielen liegt die Feuerung noch unter der starken Pfanne, während man jetzt umgekehrt verfahren würde, wie wir oben gesehen haben.

Nach Scheurer-Kestner (Wurk, Dict. d. Chemie 3, 159) kann man schon mit vier Pfannen von je 2 m Länge auf 1,2 m Breite die Wärme der Fenerung so ausnutzen, daß man in 24 Stunden darin eine Menge von Schwefelsäure, entsprechend 3000 kg SO_4H_2 , von 51 auf 62° B. (54½ auf 75° D.), mit einem Aufwande von nur 500 kg Steinkohlen concentriren kann.

Fig. 285.

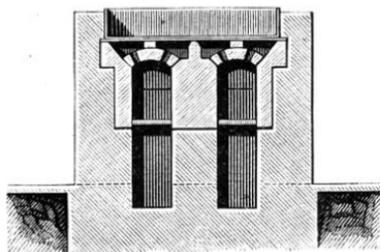
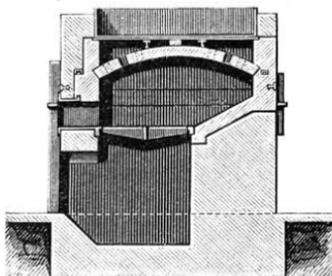
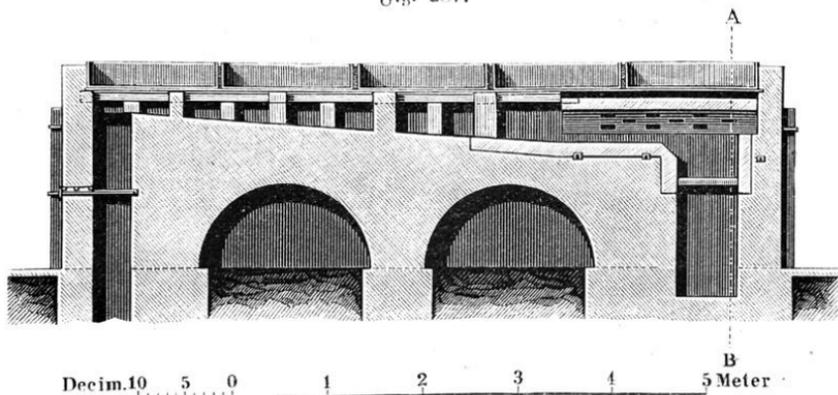


Fig. 286.



Man kann nach Bode (Gloverthurn, S. 16) die Anlagekosten einer Concentration mit Unterfeuer nach den Figuren 280 bis 283 auf 3000 Mark, die Kosten für Abnutzung und Instandhaltung des Apparates auf 12 Proc. des

Fig. 287.



Neuwerthes setzen, und jährlich auf 280 bis 300 Betriebstage rechnen, so daß die Kosten der Abdampfung per 50 kg 60gräd. Säure (= 71° D.) sich folgendermaßen stellen:

7½ kg Steinkohle à 70 Pf. pro Ctr.	10,50 Pf.
Lohn	6,00 „
Abnutzung und Instandhaltung	1,25 „
zusammen 17,75 Pf.	

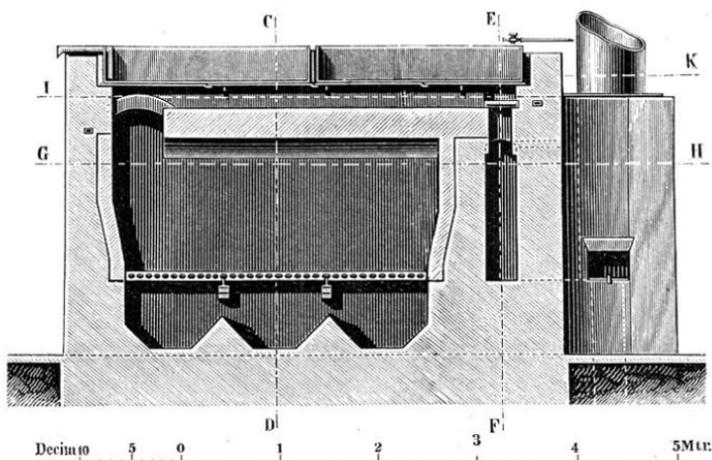
In vier aus der Praxis entnommenen Beispielen kamen die Kosten auf 13,72 bis 16,04 Pf.

3. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze.

Wenn in einer Fabrik Platinapparate zur Darstellung von Säure von 1,84 specif. Gew. vorhanden sind, so kann das Feuer unter diesen nie so vollständig ausgenutzt werden, daß man die Abhitze nicht noch zur Heizung von Bleipfannen mit verwenden könnte, und in der That geschieht dies auch fast allgemein.

Einer allgemeineren Anwendung fähig und quantitativ viel wirksamer ist die Benutzung der abgehenden Hitze von Pyritbrennern, resp. Schwefelöfen, zur Verstärkung der Kammerensäure. Wo kein Gloverthurm vorhanden ist, welcher diese abgehende Hitze in anderer und allerdings noch vortheilhafterer Weise zu Nutze macht, scheint dieses Verfahren sicher das rationellste, da auch hier dieselbe

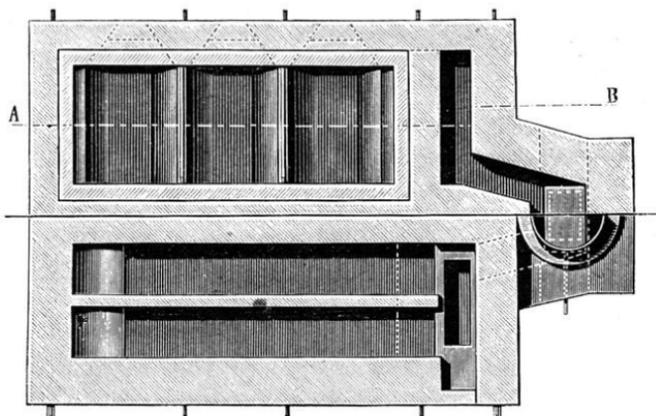
Fig. 288.



Operation, welche die Verstärkung der Schwefelsäure bewirkt, zugleich eine andere nützliche Function ausübt, nämlich die Abkühlung der Ofengase, ehe sie in die Bleikammern gehen. Die hier in Anwendung kommenden Pfannen sind im Allgemeinen ganz ebenso gebaut, wie diejenigen für Concentration mit directem Unterfeuer. Sie sind meistens auf den Pyritöfen selbst angebracht, wo sie freilich nicht direct oder nur durch eine Eisenplatte geschützt über dem brennenden Erze liegen dürfen, sondern durch ein Ziegelgewölbe davon getrennt sein müssen. In anderen Fällen läuft über den Pyritöfen erst ein, zugleich als Staubkammer dienender, breiter Gascanal, und erst auf diesem befinden sich die Säurepfannen (siehe z. B. Malétra's Ofen, Fig. 69 und 70, S. 233). In anderen Fällen, wo man besorgt, die Pfannen möchten in die Pyritöfen sinken, bringt man sie nicht über diesen, sondern erst auf der Verlängerung des Gascanals an; Hasenclever (Hofmann's Bericht I, 186) rath sogar, gleich noch einen zweiten Gascanal anzulegen, den man bei Reparaturen der Pfannen benutzen kann. Man wird freilich die Hitze der Röstgase dabei nicht so gut ausnutzen können, als wenn die Pfannen

direct auf den Defen stehen, und man kann auch im letzteren Falle irgend welcher Gefahr des Einlaufens dadurch vorbeugen, daß man die Eisenplatten, auf welchen die Pfannen ruhen, mit einem Rande und einem Ausflußrohre versehen (Bode, Gloverthurm, S. 90), also ganz, wie dies oben für die Salpeteröfen für das Natriumbisulfat beschrieben worden ist. Aber auf der anderen Seite hat man

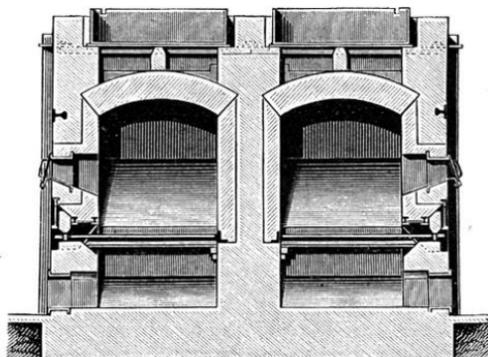
Fig. 289.



z. B. in Oker (nach Bränning) bemerkt, daß durch die auf den Klostöfen angebrachten Pfannen, wenigstens bei schwefelärmeren Erzen, den Defen mehr Wärme entzogen wird, als es für den guten Verlauf des Klostprocesses zulässig ist.

Während man an einigen Orten mit Hilfe solcher Pfannen über den Kieselöfen sämtliche Kammerfäure von 50 oder 52 bis 60° B. (53 oder 54 $\frac{1}{2}$ auf 71° D.) concentrirt, kann man dies an anderen Orten nicht thun und muß doch noch etwas Kohlen zur Vervollständigung der Concentration aufwenden.

Fig. 290.

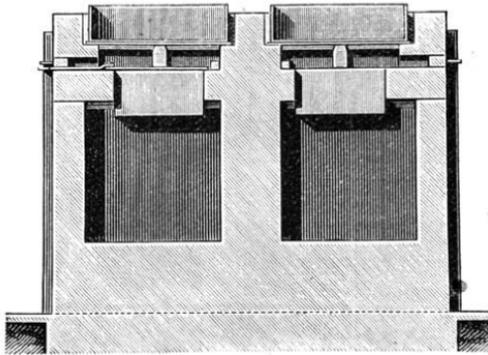


In den Figuren 288 bis 294 ist eine von Bode wirklich ausgeführte Anlage dargestellt, welche zugleich die von ihm angewendeten Pyritöfen zeigt. Sie gehört zu einem Kammerysteme von 1120 cbm, und jeder Ofen erhält im Mittel täglich 800 kg Schwefelkies von Altenhunden,

circa 42 Proc. Schwefel enthaltend. Die Klostfläche eines Ofens hat 3,2 qm Oberfläche; die Kloststäbe sind elliptisch, 74 × 40 mm, einzeln drehbar; das Gewölbe 1,31 m über dem Koste, mit 17 $\frac{1}{2}$ cm Sprung. Die Zeichnungen zeigen, wie man jeden der beiden Defen für sich absperren kann. Die Pfannen sind von Blei, 1,91 × 1,28 × 0,355 m, aus Blech von 40,6 kg pro 1 qm. Sie geben

in 24 Stunden bei 1500 kg Kiesverbrauch im Ganzen 2250 kg 60 gräd. Säure (71° D.), also 250 kg mehr, als die Kammer in gleicher Zeit produciren kann; aber da man zugleich 750 bis 900 kg täglich für den Gas=Luffachurn einzudampfen hat, so entsteht aus obiger Mehrleistung keine Unbequemlichkeit. Man setzte bei diesen Öfen jedes Jahr drei neue Pfannen ein, indem man nie wartete,

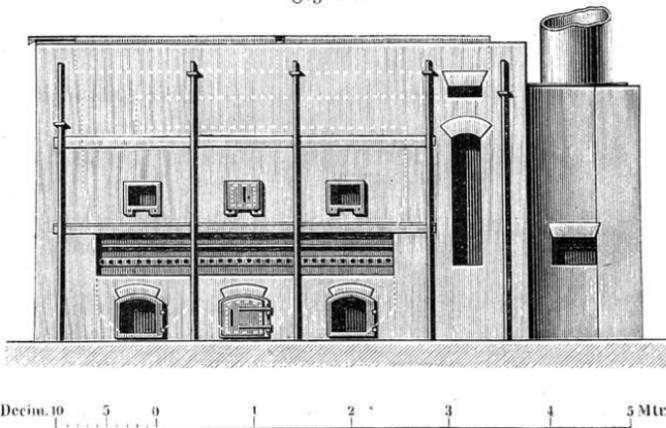
Fig. 291.



bis eine Pfanne nahe am Durchbrennen war, sondern sie erneuerte, ehe noch das Blech zu dünn geworden ist; dies ist überhaupt unbedingt zu empfehlen. Uebrigens betrifft die Erneuerung immer nur die Pfannen für starke Säure; diejenigen für schwache Säure leiden fast gar nicht. Man macht deshalb zweckmäßig die Pfannen für starke Säure von vornherein aus sehr starkem Blei (bis 13 mm oder 150 kg pro 1 qm), wo sie dann bis zwei Jahre lang gehen.

Vode beschreibt a. a. D. auch noch eine Reihe anderer Anlagen und giebt deren Leistungen an; auch Beschreibung und Zeichnung eines Schwefelofens mit Abdampfpfanne.

Fig. 292.

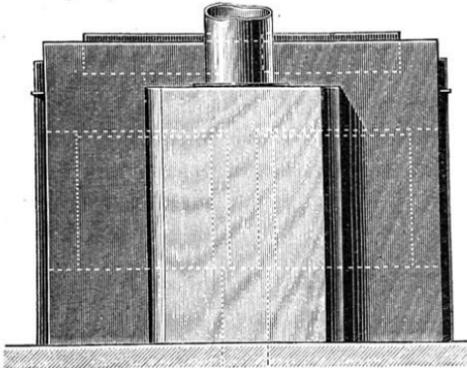


Die Kosten der Concentration belaufen sich in diesem Falle nur auf einen geringen Antheil an dem Lohne der Ofenarbeiter und auf diejenigen der Pfannen-erneuerung; Vode berechnet sie in dem concreten Falle der oben gezeichneten Anlage auf 2,2 Pf. pro 50 kg 60 gräd. Säure und schlägt sie für andere, weniger günstige Fälle auf 3 bis 5 Pf. pro 50 kg an.

Verschiedene Fabrikanten und Directoren, darunter solche von großer Erfahrung, haben mich noch ganz neuerdings versichert, daß es nicht rationell sei,

die Säure oben auf den Pyritöfen zu concentriven, da die durch Lecke entstehenden Unannehmlichkeiten und fortwährenden Reparaturen die Kosten der Eindampfung durch eine besondere Feuerung mehr als aufwögen. Dem muß ich aber entgegensetzen, daß ich eine erhebliche Zahl von Fabriken kenne, wo auf den Pyritöfen Säurepfannen angebracht sind, und wo diese Anordnung schon seit vielen Jahren

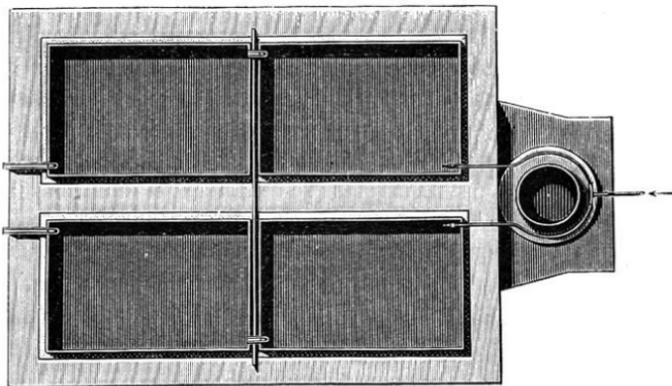
Fig. 293.



(in einem speciellen Falle kann ich von 19 Jahren reden) ohne irgend welche Schwierigkeiten im Gange ist. Dies ist ein vollgiltiger Beweis, daß die durch Lecken der Pfannen verursachten Unannehmlichkeiten vermieden werden können, wenn man die Pfannen richtig anlegt, und ferner dafür sorgt, daß keine tiefe Säureschicht in ihnen stehen bleibt. Wo die Pfannen nicht direct auf den Oefen selbst, sondern auf dem Gascanale (der selbst wieder auf dem Ofen befindlich sein kann) stehen, wo ihr Boden gehörig durch Gußeisenplatten geschützt ist, und wo man nur eine niedrige Säureschicht (10 bis 15 cm) in ihnen verweilen läßt, da halten sie sich so lange wie man will. Man kann sogar sagen, daß diese Einrichtung, wobei ein Theil der Hitze der Röstgase schon hier ausgenutzt wird und nur der andere Theil noch im Glover wirkt, wohl der beste und billigste Weg ist, um Säure in

größerer Reinheit zu gewinnen, als das im Gloverthurme möglich ist. Letzterer wirkt dann mehr als Denitrirungs- wie als Concentrationsapparat, und die in ihm producirte Säure wird nur oder doch hauptsächlich für den Gay-Lussacthurm gebraucht, während die Pfannen auf den Kiesöfen die Verkaufssäure liefern.

Fig. 294.



größerer Reinheit zu gewinnen, als das im Gloverthurme möglich ist. Letzterer wirkt dann mehr als Denitrirungs- wie als Concentrationsapparat, und die in ihm producirte Säure wird nur oder doch hauptsächlich für den Gay-Lussacthurm gebraucht, während die Pfannen auf den Kiesöfen die Verkaufssäure liefern.

Man wird allerdings eine und dieselbe Pfanne nicht bis zur vollkommenen Abnutzung treiben dürfen, sondern wird sie nach mehreren Jahren immer wieder erneuern müssen (selbstverständlich nicht öfter, als dies auch bei mit freiem Feuer geheizten Pfannen nöthig ist), wobei ja der Bleiwerth der alten Pfanne die Kosten der neuen zum großen Theile bezahlt.

Bei Schwefelöfen kann man ganz ebenso gut die Hitze der Gase zur Concentration der Säure benutzen, und ist dies das einzig rationelle Verfahren. In diesem Falle bedeckt man die Defen nicht mit einem Gewölbe, sondern mit 25 mm dicken Gußeisenplatten, auf welche flache Bleipfannen gestellt werden, wie dies z. B. bei den Stahl'schen Schwefelöfen (S. 180, 181) deutlich gezeigt ist. Bei den H. Glover'schen Defen (S. 185) kommt hierzu noch eine Platinschale. Die theilweise Ausnutzung der Wärme hindert nicht im mindesten die Verwendung der Gase in einem Gloverthurm; ich habe diese Combination mehrfach in Amerika gesehen, wo man den Gloverthurm zur Denitrirung und Concentration der für den Gay-Lussacthurm bestimmten Säure benutzte, während die Verkaufssäure in Bleipfannen auf den Schwefelöfen von 52 bis 60° B. (54½ auf 71° D.) concentrirt wird. Die Gloverfäure kommt dabei noch immer 62° B. (75° D.) stark und 126 bis 130° C. warm heraus.

4. Pfannen mit Heizung durch gespannten Wasserdampf in Bleischlangen.

Nach Hasenclever (Ver. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 504) rührt die erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampfe zu concentriren, von Carlier, dem damaligen Dirigenten der Fabrik von F. Curtius zu Duisburg, her. Nach verschiedenen Versuchen verwendet man dort zur Säureconcentration mit Blei ausgekleidete Holzkästen von 4 m im Quadrat, auf deren Boden zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 0,03 m lichter Weite und 7 mm Wandstärke liegen, durch welche Dampf von 3 Atmosphären Spannung strömt. Damit das Condensationswasser gut ablaufen kann, giebt man dem Boden der Gefäße die Gestalt einer abgestumpften Pyramide, so daß die Behälter in der Mitte 0,60, an den Seiten nur 0,30 m hoch sind. Die beiden Enden jeder Dampfleitung stehen mit einem tiefer liegenden Dampfkessel in Verbindung, in welchen das Condensationswasser vermittelt eines selbstwirkenden Wassertopfes continuirlich zurückfließt. Wenn die Säure auf 1,7 specif. Gew. concentrirt ist, läßt man sie in einen Bleikasten einlaufen, durch welchen ein Schlangenrohr gelegt ist; durch die Schlange läuft die frisch einzufüllende Kammerfäure, und wärmt sich dabei vor. In einem Apparate von der angegebenen Größe werden pro 24 Stunden 5000 kg 60gräd. Säure aus 50gräd. Säure (71° D. aus 53° D.) erhalten, mit einem Kohlenverbrauche von 9 Proc. der 60gräd. Säure. Dem Kessel braucht nur in dem Maße Wasser zugeführt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über den Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei etwaigem Platzen der Dampfrohren zu verhüten, daß durch die umhergeschleuderte heiße Schwefelsäure Jemand zu Schaden kommt. Wegen der niedrigen Temperatur verflüchtigt sich keine Schwefelsäure; das Verfahren hat

auch noch den großen Vorzug der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauches und geringen Arbeitslohnes.

Obigem Urtheile von Hasenclever stimmt auch Bode vollkommen bei (Gloverthurm, S. 31).

Der Bleiverbrauch beträgt bei diesem Verfahren (Hasenclever in Hofmann's Bericht 1875, I, 185) pro Tonne Schwefelsäure 0,2 kg Blei. Die Dampfrohren werden besonders an den Stellen angegriffen, wo sie in die Schwefelsäure eintauchen, weil der darauf angesammelte Staub durch Capillarität Säure über das Pfannenniveau ansaugt und sehr bald zu weit concentrirt. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas größerem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist obigem Uebelstande abgeholfen, weil der feuchte Staub jetzt nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Die Figuren 295 u. 296 (a. f. S.) geben (nach Bode, Gloverthurm, S. 27) einen ähnlichen Apparat wieder, welcher ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird. Der betreffende Kasten von $3,20 \times 4,50$ m Oberfläche und 0,40 m Tiefe in der Mitte, 0,30 m Tiefe an den Rändern, mit Dampf von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären geheizt, liefert in 24 Stunden 5000 kg 60gräd. Säure, mit einem Aufwande von 500 kg schlesischer Steinkohle, also 10 Proc., während andere für gleiches Quantum nur 8 Proc. brauchen; dagegen fand Bode an anderen Orten wieder 15 bis 18 Proc.

Die Dampfsschlange muß je ein Ventil am Ein- und Austritte haben, am besten so zugänglich, daß der Arbeiter es schließen kann, auch wenn die Schlange berstet. Die Schlange und das Rücklaufrohr müssen durchaus so angelegt werden, daß sich keine Wassersäcke bilden können. Zum Ausbleien wendet man Blei von 30 bis 50 kg pro 1 qm an.

Es ist sehr wichtig, den Ablauf der Säure so anzulegen, daß die Dampfsschlange auch beim Ablassen immer bedeckt bleibt und nie der Luft ausgesetzt wird, wobei das Blei sehr angegriffen wird. Man soll die Schlange jedes Jahr durch eine frische ersetzen, auch wenn noch keine Zeichen von Abnutzung sichtbar sind.

Die gesammten Concentrationskosten nach diesem Systeme, für Bedienung, Abnutzung des Bleies und des Dampfessels und Kohlen (bei 9 Proc. Verbrauch davon), rechnet Bode auf 10 bis 11 Pf. pro 50 kg 60gräd. Säure (71° D.).

Manche Fabrikanten lassen das Condensationswasser nicht in den Kessel zurückfließen, aus Furcht davor, daß entweder Kesselexplosionen oder Beschädigung des Kessels durch eindringende Säure stattfinden könnte, und gerade daraus erklärt sich der oben angeführte höhere Kohlenverbrauch. Bode macht (a. a. D.) darauf aufmerksam, daß letzteres überhaupt nicht zu befürchten sei, weil beim Bersten des Dampfrohres der ausblasende Dampf die Säure nicht hineinlassen wird, und daß das erstere auch sehr wenig zu befürchten steht, wenn man das Rücklaufrohr nicht in den Wasserraum, sondern in den Dampfdom eintreten läßt.

Das Verfahren der Concentration mit Dampf liefert jedenfalls die reinste Säure, und wurde früher auch für billiger als die anderen, mit Ausnahme der durch Abhitz geheizten Pfannen oder des Gloverthurmes gehalten; daher hat sich auch ihre Anwendung in Deutschland ziemlich viel verbreitet. Nach späteren



Nachrichten (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 1, 75) wären die Resultate mit Dampfpannen nicht so günstig, als man es früher angegeben hat; auch aus einer Notiz bei Bräunung, S. 142, scheint dies hervorzugehen.

Fig. 295.

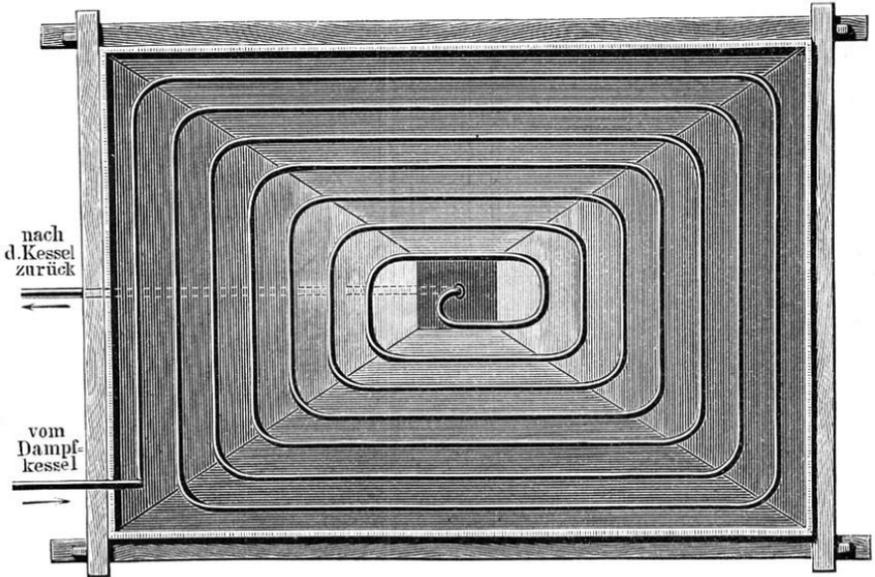
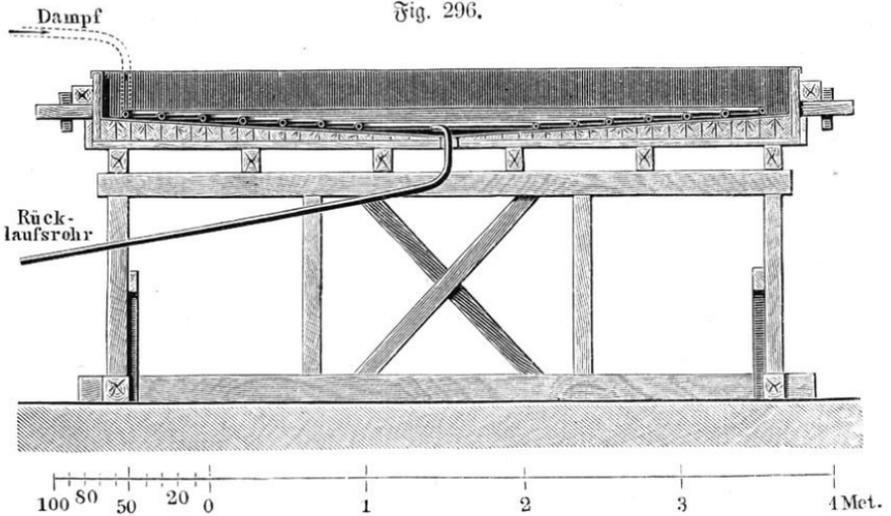


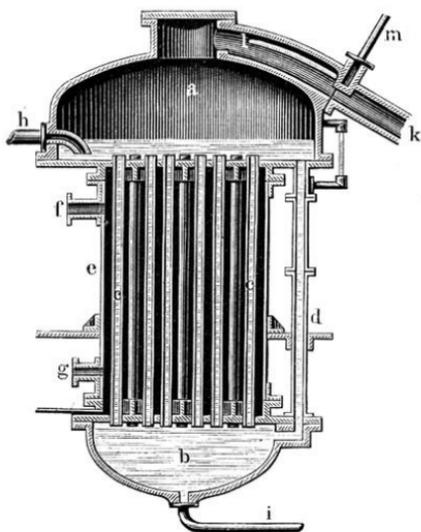
Fig. 296.



Stahl empfiehlt, Dampf von nur zwei Atmosphären Druck anzuwenden, wodurch die Gefahr eines Berstens von Röhren auf ein Minimum verringert wird.

Verschiedene neue Dampfconcentrationsapparate für Schwefelsäure sind in Verbindung mit Eisbereiungsmaschinen eingeführt worden, und zwar sämmtlich nach dem Princip der Röhrenkessel.

Fig. 297.



Wir erwähnen hier den Apparat von Kurz (Deutsch. Pat. Nr. 31277), Fig. 297. Der obere Theil *a* und der untere *b* sind durch viele Röhren *e, e* mit einander verbunden; durch diese, sowie das äußere Rohr *d* circulirt die Säure. Das ganze System ist von einem Mantel *e* umgeben, in welchen durch *f* Dampf eintritt, der durch *g* austritt. Die verdünnte Säure tritt bei *h* ein, die concentrirte fließt bei *i* aus; *k* führt die Dämpfe ab und ein Wasserrohr *m*, das sich inwendig in ein vielfach durchlöcheretes Rohr *l* fortsetzt, condensirt die übergeriffene Säure.

Egells (Deutsch. Pat. Nr. 31620) beschreibt einen sehr ähnlichen Apparat, in dem die Röhren horizontal liegen und besondere Vorrichtungen ein Durch-

biegen derselben verhüten. C. Kurz (Deutsch. Pat. Nr. 37713) wendet Bleiröhren an, welche inwendig durch Eisenröhren versteift sind. Der Internationale Vacuum-Eismaschinenverein (G. Pat. Nr. 38015) combinirt eine Bleipfanne mit seitlich davor angebrachten Verdampfungschlangen.

Concentration bis 60° B. (71° D.) in Platinschalen.

Concentration in Platinschalen in Faure und Reflexer's Apparat. Die Erfinder geben an, daß man damit nur 7 Proc. Steinkohle zur Concentration von 50 auf 60° B. (53 auf 71° D.) gebrauche, wovon noch 4½ bis 5 Proc. abgehen, wenn man den Dampf für die Bleikammern benutzt. Dies könnte man freilich bei jedem anderen Systeme ebenso gut thun, thut es aber wohl sehr selten, weil zu viel falsche Luft mitgeht. Nach Bode (Gloverthurm, S. 90) braucht man aber in der That in einer Fabrik 10½ Proc. Kohlen, wobei man das erwärmte Kühlwasser zur Kesselspeisung verwendet. Das System, auf Concentration bis 60° B. angewendet, scheint nicht einmal mit den Dampfpfannen concurriren zu können, geschweige denn mit den durch Abhige gefeuerten Pfannen oder dem Gloverthurme, und kann es am wenigsten, wenn man die hohen Anlagekosten dabei bedenkt.

Die letzte Concentration der Schwefelsäure.

Wir haben gesehen, daß wir in den Bleipfannen nur bis zu einer Concentration von 60° oder höchstens 62° B. (71 bis 75° D.) gehen können, letzteres nicht, ohne das Blei schon ziemlich beträchtlich anzugreifen. Im Gloverthurme könnte man zwar etwas weiter gehen, da das Blei desselben durch die Ansäuerung so geschützt ist, daß es nur wenig angegriffen wird; die Säure wird eben gar nicht in Berührung mit dem Blei, sondern mit den Kieseln, Scherben u. dgl. der Füllung durch die heißen Röstgase concentrirt und kommt unten mit nur etwa 130° C. an, so daß selbst der Boden des Thurmes (welcher übrigens sehr dick gemacht wird) nicht merklich angegriffen wird. In der That gehen diejenigen Fabriken, welche den Gloverthurm mit heißen Gasen von reichen Erzen betreiben, und deren Kammerensäure schon 54 bis 55° B. (60 bis 61,5° D.) stark ist, regelmäßig bis zu einer Concentration von 1,760 oder etwas über 62° B. und in einzelnen Fällen kommt man sogar auf 63° B. (78° D.), doch ist dies nur Ausnahme und dürfte schon wegen der Haltbarkeit des Thurmes Bedenken erregen; ohne dieses Bedenken würde allerdings gerade die Concentration durch heiße Röstgase im Gloverthurme durch entsprechende Modification desselben die billigste Methode zur letzten Concentration der Schwefelsäure sein, weil die dabei entweichenden Dämpfe in die Kammer gelangen, und somit nichts verloren geht.

Die Concentration über den Punkt hinaus, welchen man in Bleipfannen, resp. dem Gloverthurme, erreichen kann, ist nun eine viel schwierigere Aufgabe, welche unverhältnißmäßig mehr Kosten verursacht, als die erste Concentration. Bis auf die neueste Zeit waren alle anderen in diesem Capitel erwähnten Mittel ohne praktischen Erfolg gewesen, etwa mit Ausnahme von Gußeisen, und da man dies nur oberhalb des Punktes anwenden kann, auf welchen man bei der Concentration auf 66° B. (84° D.) gewöhnlich kommt, so war man nach wie vor auf Apparate aus Glas oder Platin angewiesen, von denen die ersten durch ihre beschränkte Größe und Zerbrechlichkeit, und die letzteren durch ihren ungemein hohen Preis, bei immerhin nur beschränkter Dauer, große Bedenken gegen sich haben, welche ihre Anwendung sowohl kostspielig als lästig machen.

Nun wird freilich bei Weitem die größte Menge der Schwefelsäure in der Technik von keiner höheren Stärke, als man in Blei erreichen kann, meist sogar von einer niedrigeren gebraucht. Zur Sulfatfabrikation, also mittelbar zur Sodafabrikation, braucht man Säure von höchstens 60° B. (71° D.), und die englischen Fabriken verdünnen in der That ihre Gloverthurmsäure in der Regel mit Kammerensäure bis auf diesen Grad, oder lassen absichtlich nur so viel 62grädige Säure (75° D.) im Gloverthurme entstehen, als sie für den Betrieb des Gaysussacthurnes gebrauchen, und halten die übrige Säure etwas schwächer, was man ja auch durch Mehraufgabe von Kammerensäure vollständig in der Hand hat. Für Superphosphatfabrikation wird die Säure meist noch schwächer genommen, und weitaus die meiste Schwefelsäure, welche überhaupt gemacht wird, wird ja für diese beiden Zwecke verwendet. In fast allen Fällen findet freilich die Sulfat- und Superphosphatfabrikation schon in derselben Fabrik wie die Schwefelsäure-

fabrikation selbst statt, und geht man dann selbstredend nicht weiter als man braucht.

Was indessen diejenige Schwefelsäure betrifft, welche von den Fabriken verkauft wird, so kommt hier ein Motiv in Betracht, das es in vielen Fällen räthlich erscheinen läßt, die großen Kosten und Umstände einer möglichst hohen Concentration der Schwefelsäure selbst dann nicht zu scheuen, wenn der Consumant auch gar nicht so starke Schwefelsäure verwendet und sie zu seinem Gebrauche erst verdünnen muß. Dieses sind die erhöhten Kosten der Verpackung und des Transportes, welche für ein und dasselbe Gewicht an wirklicher Säure bezahlt werden müssen, wenn sie in verdünnterem, gegenüber den Kosten, wenn sie in concentrirterem Zustande versendet wird.

Seit Einführung der eisernen Kesselwagen statt der noch vor 15 Jahren allgemein üblichen Glasballons hat allerdings dieses Bedenken viel von seiner Kraft verloren.

Abgesehen von den Fällen, in denen eine ganz concentrirte Säure nur wegen der geringeren Verpackungs- und Transportkosten, oder aus alter Gewohnheit und Unkenntniß verlangt wird, giebt es doch eine ganze Anzahl von Fällen, in denen der Consumant in der That eine möglichst concentrirte Säure anwenden muß. Dahin gehören u. A. die Reinigung (Raffinirung) des Nübbles, diejenige der Steinkohlentheer- und anderer Mineralöle; die Raffinirung des Goldes und Silbers; die Darstellung von Nitrocellulose, Nitroglycerin, Nitrobenzol und anderer nitrirter Körper; diejenige von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons zur weiteren Umwandlung in Resorcin und Alizarin, zur Auflösung des Indigos und viele andere Verwendungen. In vielen Fällen genügt dabei schon eine Säure von 93 bis 94 Proc. SO_4H_2 , und die sogenannte 66 grädige Säure des Handels, auch „englische Schwefelsäure“ genannt, welche dann mit einem rationellen Aräometer nur $65\frac{1}{2}$ bis $65\frac{3}{4}$ ° B. zeigen sollte, enthält auch nicht mehr. Dagegen wird namentlich für die zuletzt genannten Zwecke (Darstellung von Nitroglycerin und anderen Nitrokörpern) Säure beansprucht, welche wirklich 66° B. oder 84° D. an einem richtigen Aräometer zeigen soll und dann 97 bis 98 Proc. SO_4H_2 enthält. Diese „extra-concentrirte“ Säure kann man auch noch in Platinfäßen machen, wobei aber viel mehr Platin in Lösung geht, als bei gewöhnlicher „66 grädiger“ Säure; man kann auf diesem Wege bis 98 Proc. kommen¹⁾. Wie wir unten sehen werden, kann man die Concentration von 95 oder 96 Proc. an (aber nicht leicht darunter!) bis 98 Proc. auch in Gußeisen vornehmen. Für manche Zwecke wird eine dem reinen, 100 procentigen Monohydrat möglichst nahe kommende Säure verlangt, die man früher durch Zusatz von etwas rauchendem Vitriolöl zu gewöhnlicher englischer Schwefelsäure machte, jetzt aber vortheilhafter durch Ausfrieren darstellt (siehe unten).

¹⁾ Manche Fabrikanten wollen sogar $98\frac{1}{2}$ Proc. erreichen; das hängt aber sicher mit unvollkommenen Analysemethoden zusammen, da man nur Gemisch reine, aber nicht technische Säure mit ihren unvermeidlichen Verunreinigungen so weit bringen kann. Im Gegentheil behauptet Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 318), daß man höchstens auf $97\frac{1}{2}$ Proc. kommen könne, was doch wohl zu niedrig ist.

Darstellung von gewöhnlicher „66grädiger“ oder „englischer“ Schwefelsäure.

Wie schon erwähnt, dienen zur letzten Concentration der Schwefelsäure noch heute fast immer entweder Glas- oder Platingefäße. Welche von beiden aber vorzuziehen seien, darüber hat der Streit nicht nur früher geschwankt, sondern auch heute ist er noch nicht geschlichtet, denn es finden sich beide Systeme in vielfacher Anwendung. In früheren Zeiten, ehe die Platinindustrie sich entwickelt hatte, wendete man als das einzige disponible Mittel nur Glasretorten an, welche ihrerseits damals nur von geringer Größe und schlechter Haltbarkeit zu haben waren. Sie waren außerdem meist in den „Galeerenöfen“ eingesetzt, wo eine ganze doppelte Reihe von Retorten durch ein an dem einen Ende der Reihe befindliches Feuer erhitzt wird; dabei empfängt natürlich der dem Feuer nähere Theil der Retorten unverhältnißmäßig mehr Hitze, als die weiter entfernten, und wird viel früher fertig, wird auch zum Theil schon überhitzt, ehe die hinteren Retorten noch genügend erhitzt worden sind. Die einzelnen Retorten befanden sich entweder in Sandkapellen, oder wurden durch einen Beschlag von Lehm und Pferdemist vor der Stichflamme geschützt. Dabei war, sowohl in Folge der schlechten Beschaffenheit der Retorten als der unzuweckmäßigen Feuerungseinrichtung, der Bruch an Retorten ungemein groß, was naturgemäß nicht nur den Verlust der darin befindlichen Säure, sondern auch die plötzliche Entwicklung erstickender Dämpfe nach sich zog. Das Springen trat besonders ein, wenn Zugluft an die Retorten kam, und da, sowie eine Retorte geborsten war, die Arbeiter sich sofort vor den Dämpfen aus dem Locale flüchten mußten, so kam es häufig vor, daß dann fast sämtliche Retorten sprangen. Außerdem war der Aufwand an Zeit, Arbeitslohn und Brennmaterial bei diesem Verfahren außerordentlich groß.

Man war daher von jeher bestrebt, einen Ersatz für die Glasretorten zu schaffen, und griff sofort zu dem einzig praktikablen Metall, dem Platin, trotz seines so hohen Preises und seiner schwierigen Verarbeitung, als man durch Wollaston's Verfahren in den Stand gesetzt worden war, durch Zusammenschweißen von Platinschwamm Zaine und Bleche dieses Metalles darzustellen. Man stellte schon damals Retorten von Platin dar, welche 30 bis 50 kg wogen, 5 bis 6 Tons Schwefelsäure faßten und 40000 bis 50000 Francs oder noch mehr kosteten. Dieses bedeutende Capital schreckte die Fabrikanten von der Anwendung des Platins zur letzten Concentration der Schwefelsäure nicht ab, weil man sich sofort von der Leichtigkeit und Sicherheit der Arbeit und der großen Leistungsfähigkeit solcher Apparate überzeugte (man konnte damit in 24 Stunden schon 2000 bis 3000 Liter concentrirte Schwefelsäure erhalten) und auf eine fast ewige Dauer des Platins rechnen zu können glaubte, was freilich ein Irrthum war.

Die nach Wollaston's Verfahren dargestellten Platingefäße waren oft porös und unganzz, so daß Schwefelsäure durchsickern konnte; auch stellten sich darin oft Blasen und Risse ein, welche man nur mit Gold löthen konnte. Daher

gaben auch die Platinblasen viel Anlaß zur Unzufriedenheit; viel weniger aber, seitdem man nach St. Clair-Deville gelernt hatte, das Platin in großen Mengen durch ein Sauerstoff-Leuchtgasgebläse in Defen aus Nitzkalk zum wirklichen Flusse zu bringen und völlig dichte Zaine, sogar bis zu 100 kg Gewicht daraus zu gießen; ferner auch die Fugen, statt mit Gold, mit Platina selbst zu löthen, in analoger Weise, wie das Löthen der Bleikammern. Seitdem sind die Platinblasen viel dauerhafter und billiger geworden, obwohl das Monopol der russischen Regierung für das Rohmaterial und die unvermeidliche Concentration der Platinindustrie in sehr wenigen Händen den Preis von Platingeräthschaften noch immer gemein hoch halten.

Als man aber nun die Wahrnehmung machte, daß auch das Platin allmählig von der Schwefelsäure angegriffen wurde (siehe unten) und das darauf verwendete enorme Capital nicht allein zu verzinsen, sondern auch zu amortisiren war, und als andererseits große Vervollkommnungen in der Fabrikation von Glasretorten und in deren Behandlung gemacht wurden, kamen die letzten wieder mehr in Aufschwung und fingen sogar an, die Platinblasen wieder zu verdrängen, namentlich in England; Hofmann's Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 konnte sagen:

„In Lancashire ist die Anwendung von Platinretorten fast ganz aufgegeben worden.“

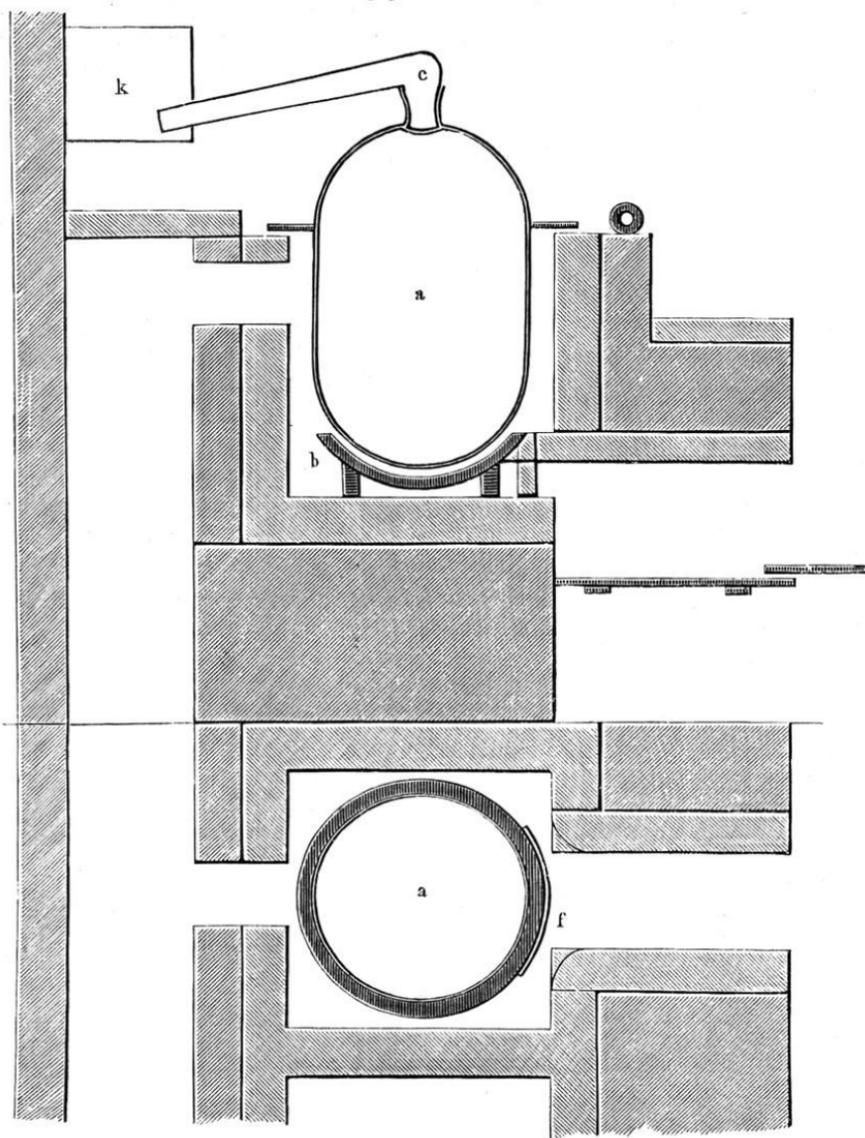
Um der Concurrnz des Glases zu begegnen, strengten sich die Platinfabrikanten ihrerseits an, durch Verbesserungen in der Construction der Retorten dieselben dauerhafter und billiger zu machen, und haben sich in der That einen Theil des verlorenen Feldes wieder erobert. Später wurden sie dann zu erneuten Anstrengungen durch die von Faure und Reßler angewendete Combination von Platin und Blei angespornt.

Heutzutage liegt das Verhältniß so: Es finden sich sowohl Glasretorten als Platinblasen im Gebrauche, und letztere nach dem alten und dem neuen Systeme. Die Glasretorten werden mehr für die etwas weniger concentrirte Säure (92 bis 93 Proc.), die Platinblasen für die concentrirte (93 bis 96 Proc.) gebraucht; es kommen Fälle vor, wo beide in derselben Fabrik neben einander zu den verschiedenen Zwecken angewendet werden. Im Allgemeinen beschränken sich jedoch die Glasretorten meistens auf England; in Lancashire findet man sie namentlich fast ausschließlich; auf dem Continent werden fast durchgängig Platingefäße angewendet, mit Ausnahme einiger für den Bezug von Glasretorten ausnahmsweise günstig gelegenen Gegenden, z. B. Montpellier, wo, nach Payen's Chimie industrielle (1877) I, 343, eine Retorte von 80 Liter Inhalt nur 1 Fr. 60 Cent. kostet, während in Paris und an den meisten anderen Industriezentren dieselben Retorten auf 6 Fr. kommen. Da nun eine dieser Retorten 80 kg concentrirte Schwefelsäure faßt und im Durchschnitt fünfmal aushält, also 400 kg Säure liefert, so kosten die Retorten pro 100 kg zu Montpellier 40 Cent., zu Paris zc. 1 Fr. 50 Cent. In Amerika findet man sowohl Glas- wie Platinretorten.

Wie wir unten sehen werden, ist die gewöhnliche englische Methode der Concentration in einzelnen, intermittirend gefeuerten Glasretorten zwar billig in der Anlage, aber sehr theuer im Betriebe. Aber diesen Vorwurf kann man dem continuirlichen

Systeme von Gridley (siehe unten) nicht machen, und wenn die im Jahre 1890 eingetretene enorme Preissteigerung des Platins Bestand gehabt hätte, so würde

Fig. 298.



jedenfalls dies genannte System, abgesehen von den später zu beschreibenden Concentrationen in Porcellan, Eisen und mit heißer Luft, die Platinblasen größtentheils verdrängt haben.

Concentration in Glasretorten.

Die jetzt übliche Form der Glasretorten für Concentration von Schwefelsäure ist von Chance Brothers zu Oldbury eingeführt worden, welche sie in

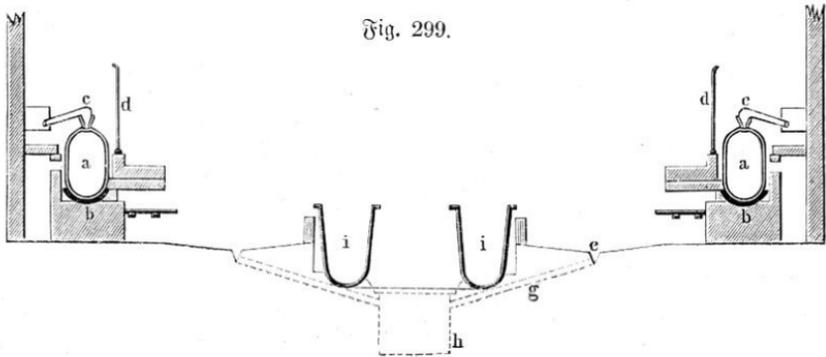
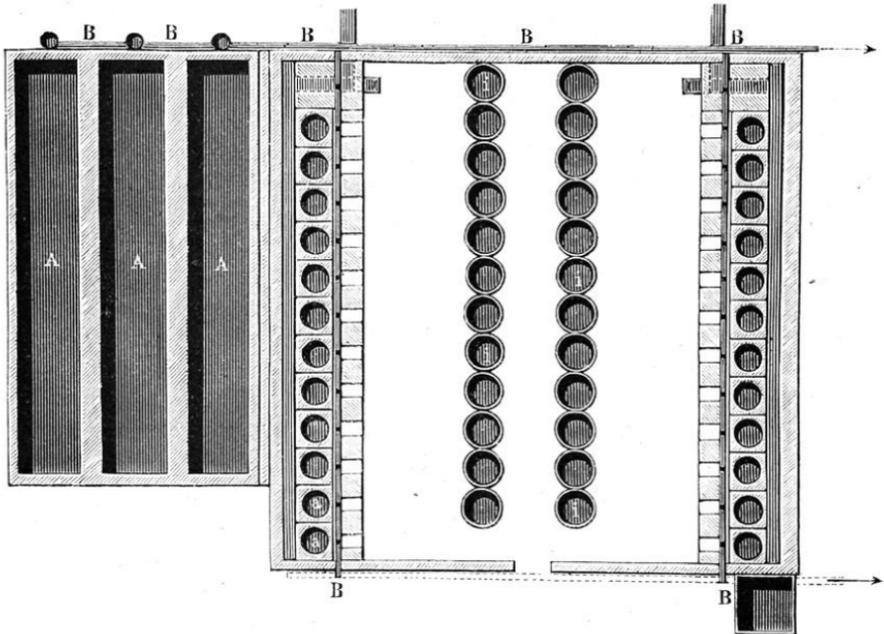


Fig. 300.



ihrer Glashütte zu Smethwick bei Birmingham machen. Wir zeigen sie in Fig. 298 (welche, wie auch Fig. 299 und 300, aus Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der Chemie entnommen ist). Sie bestehen aus zwei getrennten Theilen, nämlich einer großen Flasche *a* mit einem Halse, in welchen ein loser Helm *e*

mündet, dessen anderes Ende in eine Oeffnung in einem weiten Bleirohre *k* eingeführt ist, welches dem ganzen Retortenhause entlang läuft und schließlich mit einem Kamine in Verbindung steht. Die Flaschen *a* sind aus dünnem Glase geblasen, so ebenmäßig wie möglich, etwa 0,91 m hoch vom Boden bis zur Spitze des Halses und 0,535 m weit. Sie ruhen auf einem flachen, gußeisernen Sandbade *b* und sind vor directer Berührung mit der Flamme durch eine runde Platte aus feuerfestem Thon *f* geschützt. In dem Rohre *k*, welches die sich verdichtende Destillatssäure in einen Sammelbehälter führt, wird stets durch Raminzug eine gewisse Saugung hervorgebracht; daher braucht der Helm *e* keinen Kitt zur Verbindung mit der eigentlichen Retorte, denn es könnte durch die Fuge nur Luft eintreten, aber kein Dampf ausblasen. Dies ist sehr wichtig, da der Helm jeden Tag abgenommen und wieder aufgesetzt werden muß. Die erwähnte Saugung hat auch die Wirkung, daß Retorten mit Sprüngen im oberen Theile immer noch weiter arbeiten können, so lange die Sprünge nicht bis zum Spiegel der Säure hinabreichen.

Eine Anzahl von Retorten ist immer zu einer Batterie vereinigt, wie es aus Fig. 300 ersichtlich ist, wo *AA* Verdampfpfannen sind, aus denen das Hauptrohr *B* die heiße Säure von 60° wegnimmt. Auf diesem Rohre sind lange, dünne Bleiröhren *dd* (Fig. 299) angelöthet, welche man nach Bedarf herunterbiegt, um die einzelnen Retorten zu füllen. *ii* sind Kühlgefäße für die abgezogene starke Säure, aus denen die Säureballons gefüllt werden. Der Boden des Gebäudes ist etwas nach der Mitte zu geneigt, so daß im Falle des Bruches einer Retorte die Säure in die Rinne *e* und von da durch das Rohr *g* in den Behälter *h* läuft.

Fig. 301 und 302 geben die Einzelheiten der Einmauerung einer Retorte nach genauem Maßstabe wieder, nach von mir aus der Praxis erhaltenen Zeichnungen.

20 bis 50 solcher Retorten sind in einem eigenen Gebäude aufgestellt, welches immer auf einer Temperatur von 25 bis 30° C. gehalten wird. Dieses Local ist mit dicht schließenden Fenstern und mit Doppelthüren versehen, und man schließt immer erst die eine Thür, ehe die andere aufgemacht wird, so daß nie Zugluft eintreten kann, weil nur diese hauptsächlich das Springen der Ballons verursacht.

Jede Destillation dauert, in einem speciell beobachteten Beispiele, zwölf Stunden, worauf nach zwölf Stunden Abkühlung (über Nacht) erfolgt; alsdann wird die Säure durch Heber aus Platin- oder dünnem Bleirohr mit sehr enger Mündung abgezogen, nachdem vorher der Helm *e* abgehoben worden ist; die Heber werden mit kalter Säure gefüllt, die enge Mündung mit dem Finger verschlossen, der Heber schnell eingesenkt und der Finger abgespült. Manchmal läuft allen Retorten entlang ein Bleirohr mit Oeffnungen für jede derselben, in welche die Säure aus dem Heber einläuft; zuweilen läßt man sie auch direct in die Versendungsballons einlaufen; noch besser aber erst in ein Bleigeßäß, worin sie sich abkühlt. Ein anderes Bleirohr läuft über den Retorten hin, um sie mit 60 grädiger Säure zu füllen; die Säure fließt warm, beinahe mit derselben Temperatur ein, welche die Retorten noch besitzen. Ohnehin wird ein kleiner Theil

der Säure in der Retorte zurückgelassen, ehe mit frischer Säure aufgefüllt wird, so daß ein Springen um so weniger zu befürchten steht.

Um das Springen der Retorten durch plötzlichen Luftzug zu hindern, wurden 1845 von Jones sogenannte „Protectoren“ patentirt, bestehend aus zweitheiligen

Fig. 301.

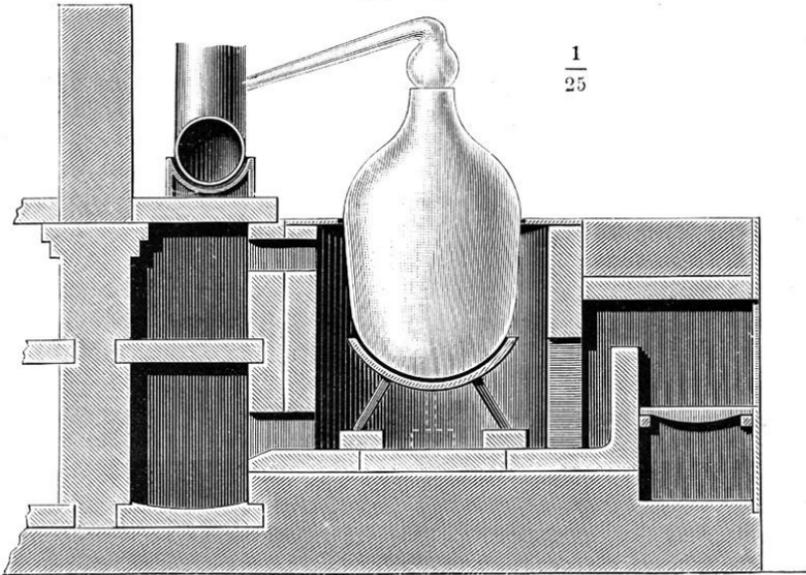
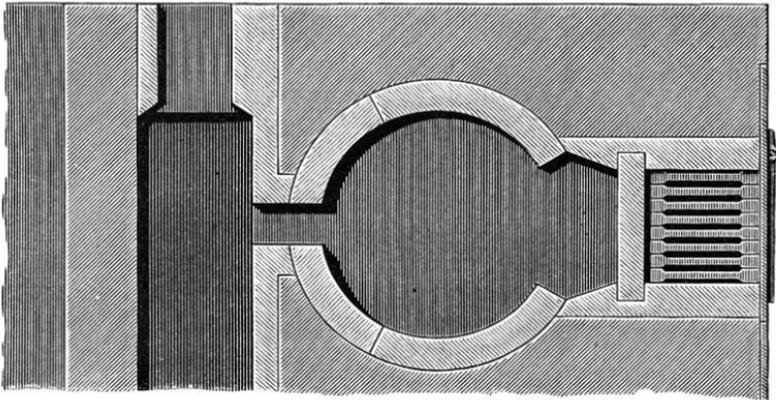


Fig. 302.



Aufsätzen von Eisenblech oder Thonmasse, welche den Hals der Retorte ganz bedecken. Da jedoch diese auch die Beobachtung der Flüssigkeit hindern, so sind sie sehr lästig, und man hat sie gar nicht nöthig, wenn man das Local so anlegt, wie oben beschrieben, also stets warm hält und durch Doppelthüren den Zug ganz ausschließt.

Die beim Concentriren von Schwefelsäure in Glasretorten gebildeten Dämpfe sollten keinesfalls in den Kamin entweichen. Sie werden zum Theil schon in dem Leitungsröhre verdichtet; aus diesem sollten sie durch einen kleinen, mit Wasser besetzten Kofsthurm gehen, um vor dem Eintreten in den Kamin alle Säure auszuwaschen. Im 21. Berichte der englischen Sodafabriksinspection, S. 45, ist folgende Einrichtung beschrieben. Die Hälse aller Retorten münden in einen wagerichten Bleicanal, bestehend aus einem Boden mit um 75 mm aufgebogenen Seiten, in welche die Seitenwände ohne Löthung hineinhängen. Sobald die Retorten ins Sieden kommen, läßt man an dem dem Condensator nächsten Ende einen schwachen Strom Wasser eintreten, welches den Dämpfen entgegenläuft und am entgegengesetzten Ende durch einen Ueberlauf in Form von Säure von 1,5 specif. Gew. abläuft. Dieses Verfahren wirkt so gut, daß nur noch ein kleiner Waschthurm nöthig ist, um alle Säurenebel zurückzuhalten.

Nach den amtlichen englischen Berichten (28th Annual Report on Alkali etc. Works, 1892, p. 55) belief sich im Jahre 1890 der Säuregehalt der aus den Concentrationsapparaten entweichenden Gase im Durchschnitt 2,30 Grains SO_3 pro Cubikfuß = 5,26 g pro Cubikmeter; im Jahre 1891 zwischen 0,80 und 1,97, im Durchschnitt 1,36 Grains = 3,11 g pro Cubikmeter.

Ausführliche Mittheilungen über die ganz nach englischem Muster gebaute Glasconcentrationsanlage zu Mülheim am Rhein giebt Lütty (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 385), auf Grund eines dreijährigen Betriebes. Die Anlage für eine tägliche Leistung von 3500 kg concentrirter Säure umfaßt 22 Retorten, in einer Reihe angelegt, jede für sich durch eine eigene Feuerung von $0,43 \times 0,32$ m betrieben. Die Retorten stecken etwa zu drei Vierteln in eisernen Sandbädern, deren Boden nicht vom Feuer berührt wird (Zeichnung im Original). Sie sind von Thomas Webb u. Co. in Manchester fabricirt und kommen mit Helm auf 27,30 Mk. zu stehen. Der eisförmige Theil hat 94×58 cm und faßt 200 Liter. Damit der lose angelegte Helm sich in Retortenhalse nicht festklemmt, sind über den Hals drei bis vier Bleistreifchen gehängt. Die Retorten sind vorn durch eine über der Feuerthürseite aufragende Mauer von dem Arbeitsraume getrennt; ein Schaufenster gegenüber jeder Retorte gestattet, das Kochen darin zu beobachten. Die Helme münden in durch diese Schutzmauer hindurchgehende Bleiröhren von 5 cm Durchmesser, welche Abzweigungen eines davor liegenden 40 cm Bleirohres bilden, das die abdestillirenden Dämpfe empfängt und sich in gekühlte Bleithürme fortsetzt, die durch einen Schornstein Zug empfangen. Die Bleithürme [über deren inwendige Füllung nichts gesagt ist] sind vier an der Zahl, 80 cm Durchmesser und 5 m hoch, von außen stark besetzt. Die Condensation darin war keineswegs vollständig; namentlich zu Ende der Arbeit entwichen viel Dämpfe in den Schornstein [was man bei dieser Art trockener Condensation gern glauben wird].

Zur Füllung der Retorten mit heißer Säure von 60° B. (71° D.) dient ein 75 mm weites Bleirohr, mit 13 mm weiten Abzweigungen für jede Retorte, die leicht auf- und abgebogen werden können. Die ganze Anlage befindet sich in einem geschlossenen, mit Doppelthüren versehenen Gebäude, das 9357 Mk. kostete. Die Concentration auf 60° B. in Bleipfannen von 20,71 qm Grundfläche erforderte:

4930 kg Blei	1233,00 Mk.	
9900 „ Gußeisen	1243,00 „	
Mauerwerk	1160,00 „	3636,00 Mk.

Die Glasconcentration erforderte:

16200 kg Gußeisen	2224,55 Mk.	
Mauerwerk	2613,60 „	
8324 kg Blei (Röhren, Condensatoren u.)	3444,82 „	
22 Retorten	600,60 „	8883,57 Mk.

Der Betrieb begann am Morgen mit Entleerung der noch ziemlich heißen, concentrirten Säure, wozu Heber aus Blei mit 2 bis 3 Proc. Antimon dienten, die sechs bis sieben Monate dauerten, während Weichblei sehr energisch angegriffen wurde. Die Heber haben unten einen kurzen Seitenansatz und wurden durch eine kleine Luftpumpe angezogen, indem die Mündung inzwischen durch Andrücken einer kleinen Gummiplatte verschlossen wurde. Die heiße Säure lief aus den Hebern in etwa 300 Liter fassende Thongefäße, die außen mit Bleimantel versehen waren, aber oft sprangen, weshalb sie durch mit Wasser gekühlte Bleiapparate ersetzt wurden. Ein wenig Säure wurde immer in den Retorten zurückgelassen und sofort mit 60grädiger Säure von 120 bis 130° C. nachgefüllt. Entleerung und Füllung dauerten zwei Stunden, während deren die 22 Feuer gelegt wurden. Nach 2 bis 2½ Stunden Feuerung kamen die Retorten ins Kochen, worauf sehr sorgfältig weiter gefeuert werden muß, weil sonst heftiges Aufstoßen und Zertrümmerung der Retorte vorkam; meist mußte in diesem Stadium das Feuer gänzlich herausgezogen werden. Das Fertigkochen dauerte noch sechs bis acht Stunden, bei den dem Kamine näheren Retorten 1 bis 1½ Stunden weniger als bei den entfernteren.

Die Bleicondensatoren lieferten täglich 380 kg Säure von 30° B. (26° D.) = 168,7 kg von 60° B. (71° D.); außerdem ging 1 bis 1,25 Proc. der angewendeten Säure durch den Schornstein verloren [was in England nie von den Inspectoren geduldet worden wäre!]. Anfangs war der Verschleiß an Retorten sehr groß, nämlich 35 Stück in 14 Monaten, wovon beim Füllen 10, beim Kochen 4, beim Abkühlen 13, anderweitig 8. An der Stelle, wo die kochende Säure ihren Stand wechselt, werden die Retorten immer dünner und fallen dann leicht beim Füllen oder Kochen zusammen; sie sollten deshalb nie länger als zehn oder höchstens zwölf Monate gehen. Auch die eisernen Sandbäder leiden stark, lassen sich aber dreis- bis viermal drehen, ehe sie unbrauchbar werden.

Die Betriebsergebnisse der ersten 14 Monate waren (abgefürzt aus dem Original):

A. Concentration auf 60° B.

Erzeugt im Ganzen 1377,221 Tons Säure von 60° aus 50gräd. Kammer Säure	
Kohlen (à Ton 8,95 Mk.) pro 100 kg 60gräd. Säure	0,116 Mk.
Arbeitslohn pro 100 kg 60gräd. Säure	0,027 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation pro 100 kg 60gräd. Säure	0,119 „
	<hr/>
	0,262 Mk.

B. Concentration von 60° auf 66° B.

Gesamterzeugung 1096,446 kg, darunter 650 Tons starke Säure von 94 bis 90 Proc. (die andere also wohl nur 92 bis 93 Proc.). Aufwand für 100 kg:

Glas (35 Retorten zu 27,30 Mk.).	0,0871 Mk.
Kohlen (659,8 Tons zu 8,95 Mk.)	0,5390 „
Arbeitslohn	0,2509 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation	0,3600 „
	<hr/>
	1,2370 Mk.

Der Kohlenverbrauch (60,2 Proc. von der Säure) ist auffällig hoch. Später gelang es, ihn auf 55 Proc. herabzumindern, aber auch so steht er noch enorm über dem der Platinapparate. [Wir brauchen daher kaum zu fragen, warum die continentalen Fabriken so selten von letzteren abgehen wollen. Uebrigens war augenscheinlich die von Lütty beschriebene, von Engländern gemachte Einrichtung eine besonders unökonomische.]

Im späteren Verlaufe gelang es, die Kosten für den Bruch zc. etwas herabzudrücken, namentlich auch, indem die tägliche Leistung jeder Retorte von 144,2 kg auf 153,6 kg 66 gradige Säure gesteigert wurde; doch blieb als Endresultat der Aufwand für 100 kg 66 gradiger Säure:

Kohlen	0,4924 Mk.
Glas	0,0750 „
Arbeitslohn	0,2350 „
Reparaturen, Zinsen zc.	0,3384 „
	<hr/>
	1,1408 Mk.

Hierbei ist der Verlust der uncondensirten Destillations säure nicht gerechnet.

Diese Schilderung (durch welche eine frühere derselben Anlage, in Fischer's Jahresbericht 1886, S. 263, als veraltet erscheint) zeigt mit vollster Deutlichkeit die großen Kosten für Brennstoff und Lohn bei der gewöhnlichen englischen Concentration in intermittirend gefeuerten Glasretorten, welche diese Methode trotz der geringeren Anlagekosten als eine sehr irrationelle erscheinen läßt.

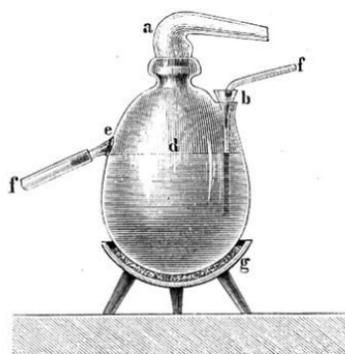
Eine bedeutende Verbesserung gegenüber dem intermittirenden Betriebe der Glasretorten, wie er im Obigen beschrieben ist, gewährt die continuirliche Concentration in Glasretorten, wie sie von Girdley, als Mittheilung an Henry Chance, in England 1871 patentirt wurde (Nr. 1243). Hiernach werden mehrere Retorten terrassenförmig in einem schief ansteigenden Ofen angelegt und durch Heber so mit einander verbunden, daß die höchste mit wässriger Schwefelsäure gespeist wird, welche nach einiger Concentration in die nächst untere fließt u. s. f. Die niedrigst liegende Retorte ist im heißesten Theile des Ofens.

Ueber dieses System, welches in fast allen amerikanischen und auch schon in verschiedenen englischen Schwefelsäurefabriken eingeführt ist, mögen folgende Einzelheiten gegeben sein. Die Gestalt der einzelnen Retorten ist aus Fig. 303 ersichtlich. *a* ist der lose aufgesetzte Helm, welcher in das allen Retorten gemeinschaftliche Zugrohr mündet; die entweichenden Dämpfe werden in einem kleinen bleiernen

Kochthurne mit Wasser condensirt. Bei *b* ist in dem eingezogenen Theile der Retorte eine Oeffnung, in welcher ein Trichterrohr hängt, durch das die Säure einfließt. *d* zeigt das Niveau der Säure. *e* ist ein Tubulus, durch welchen die Säure wieder ausläuft, und *ff* zeigt die Verbindungsrohre, durch welche die Säure von einer Retorte in die andere fließt. Die Retorten stehen in flachen Sandbädern *g*. Es sind in der Regel 16 Retorten zusammengebaut, in vier Terrassen von je vieren, und mit diesen producirt man von Montag früh bis Samstag Mittag 600 Ballons = 46 Tons. Die Bedienung erfolgt durch je einen Retortenmann und einen Handlanger bei Tage und bei Nacht. Der durchschnittliche Brennstoffverbrauch ist 28 Pfd. Kohlen pro Ballon = 1 Mk. 75 Pf. (sage 16 Proc. des Gewichts der erzeugten Säure).

Ich verdanke folgende wichtige Mittheilungen und Zeichnungen über das Gridley'sche Verfahren der Güte der Herren Gebrüder Chance zu Oldbury, wobei ich auch Angaben aus einem englischen amtlichen Berichte von Dr. Ballard, und meine persönlichen Beobachtungen in der Fabrik zu Oldbury benutze.

Fig. 303.



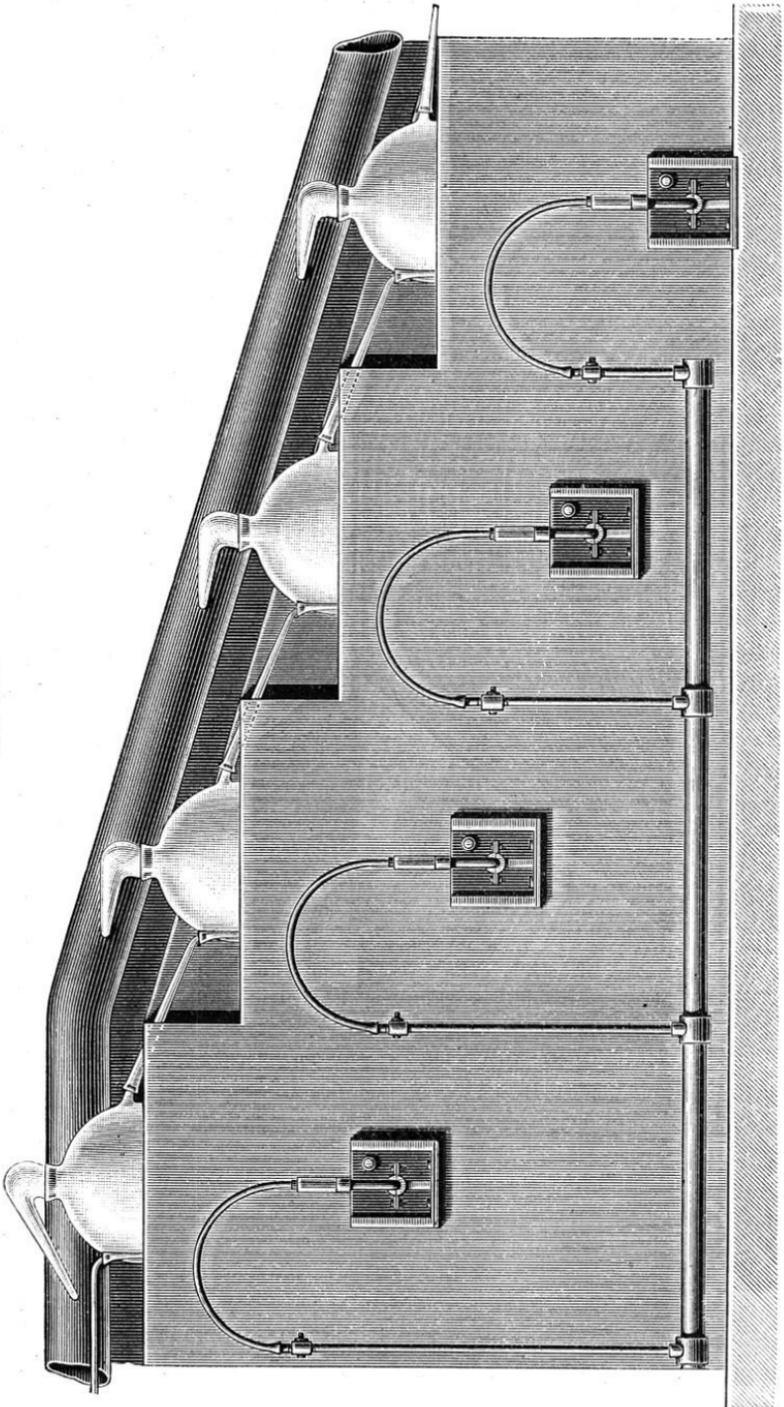
Das Verfahren ist in Oldbury dadurch verbessert worden, daß zur Erhitzung der Retorten gewöhnliches Leuchtgas mittelst Brennern nach dem Bunsen'schen Principe verwendet wird. Dies hat die Production bedeutend vermehrt, und sowohl Arbeitslohn wie Bruch der Retorten vermindert. Der Bruch hat in einem Zeitraume von zwei Jahren nur Kosten im Betrage von 30 Pfg. auf 1 Ton concentrirte Säure verursacht; der Arbeitslohn betrug 1 s. 10 d. (gleich 1,83 Mk.), doch erniedrigt sich dieser Betrag ganz erheblich bei größerem Betriebe. Die auf 1 Ton concentrirter Säure verbrauchte Menge von Leuchtgas (welches in der Fabrik selbst dargestellt

wird) betrug in der ersten Periode mit allen Lecken und Fehlern 3500 Cubitfuß (also fast genau 100 cbm); später ist dieser Betrag noch geringer geworden. Fig. 304 (a. f. S.), Fig. 305 (a. S. 625) und Fig. 306 (a. S. 626) zeigen die Art und Weise, wie die vier Retorten aufgestellt sind und mittelst eines gemeinsamen Gasrohres geheizt werden.

Man heizt erst die Retorten, bis in allen derselben die Säure vollständig concentrirt ist; alsdann läßt man frische Säure von 1,72 specif. Gew. in die oberste Retorte einfließen, worauf die zur Verbindung der einzelnen dienenden Ueberläufe in Thätigkeit kommen, so daß die Säure von jeder Retorte in die nächst tiefere und von der untersten in einen Kühler läuft, aus dem sie in Ballons gefüllt werden kann. Der Proceß geht Tag und Nacht voran.

Ein großer Vortheil der Gridley'schen Einrichtung ist der, daß man dabei kein auf die Temperatur eines türkischen Bades geheiztes Retortenhaus braucht. Man schließt alle vier Retorten zum Schutz gegen Zugluft in ein Glasgehäuse ein, das ganz wie die Capellen (Dunstabzüge) eines chemischen Laboratoriums eingerichtet ist. Dieses Gehäuse ist durch ein Rohr mit einem kleinen bleiernen

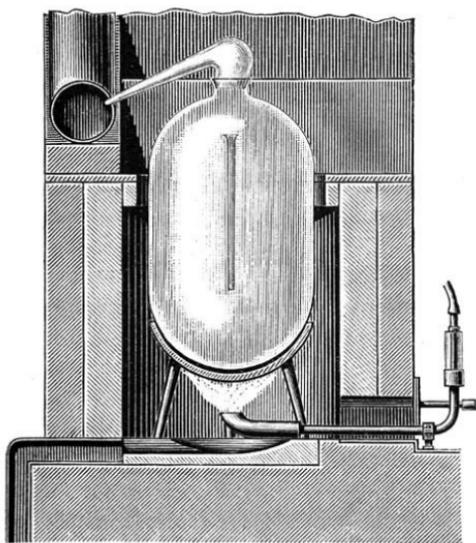
Fig. 304.



Kofsthurme, und dieser wieder mit dem Kamin verbunden, um alle aus den Retorten entweichenden Säuredämpfe noch zurückzuhalten.

In der bei Gebrüder Chance getroffenen Einrichtung kommen bei gewöhnlicher Sorgfalt Retortenbrüche überhaupt nie vor. Um aber doch gegen Unfälle vorgeesehen zu sein, communicirt der Boden jeder Feuerung durch ein Rohr mit einem unterirdischen Behälter, welcher im Falle eines Retortenbruches die ausfließende Säure aufzunehmen hätte. Der Kühler für die Säure ist in der Art construirt, daß die heiße Säure zuerst durch ein Platinrohr fließt, in dem sie schon ziemlich viel Wärme abgibt; dann gelangt sie in einen doppelwandigen Bleikasten, in dem sie innerer und äußerer Wasserkühlung ausgesetzt ist. Von hier kommt sie vollkommen klar und etwa 60° warm heraus. (Selbstredend könnte man hier irgend einen der später zu beschreibenden, für Platinretorten construirten Kühler anwenden.)

Fig. 305.



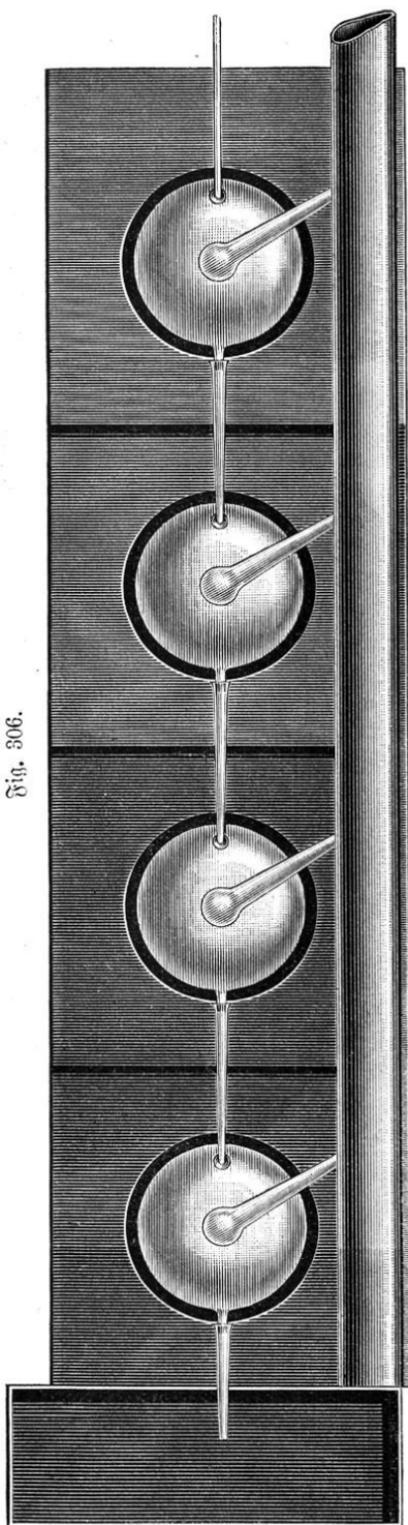
Man kann bei diesem Verfahren die Säure nicht gut über 92 bis 93 Proc. bringen, was bei einer Vergleichung der Kosten mit denen anderer Verfahren nicht übersehen werden darf.

Ein dem Gridley'schen vollkommen ähnlicher Apparat, in dem nur die Glasretorten durch Porzellankeffel mit Glashelmen ersetzt sind, wurde von J. Hughes (Amerik. Pat. Nr. 339552) construirt. Bowen (Engl. Pat. Nr. 2035, 1883) verfährt bei einem sonst ganz ähnlichen Apparate in der Art, daß die Dämpfe

aus jeder tieferen Retorte immer in die nächst höhere eingeführt werden, so daß aus der höchsten nur sehr wenig Schwefelsäure entweicht. (Obwohl dies auf den ersten Blick recht rationell scheint, so wird vermuthlich doch dabei die Concentrationsarbeit zu sehr gestört werden.)

Weitch (Engl. Pat. Nr. 7901, 1889) verwendet Retorten mit flachem Boden, eine über der anderen auf einer abgestuften Terasse mit einem oben gemeinschaftlichen, sich nach hinten verengenden Feuerkanale. Die Feuerung befindet sich in dem weitesten, unteren Ende, von dem aus die Weite des Canals nach oben zu abnimmt. Alle Retorten sind leicht sichtbar.

Penniman (Amerik. Pat. Nr. 469439; Chem. Zeit. 1892, S. 353) läßt in einem staffelförmig aufgestellten Systeme von Glasretorten durch jede derselben einen Luftstrom streichen, um die Säure fortwährend in Bewegung zu erhalten und dadurch ein Springen der Retorten zu verhüten.



Ein im Principe dem Gridley'schen Systeme sehr ähnlicher, aber allerdings in der Ausführung sehr davon verschiedener Apparat ist der von T. G. Webb (Deutsch. Pat. Nr. 61752; Engl. Pat. Nr. 2343, 1892; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 278). Eine größere Anzahl (nach der Zeichnung 15) hoher cylindrischer Glasgefäße mit Ueberlaufschlaufen sind treppenförmig aufgestellt; aus jedem derselben führt ein Glasrohr auf den Boden des nächst folgenden; sie stehen auf eisernen Unterlagen und werden durch einen seitlich angebrachten Feuerkanal geheizt. Die ganze Reihe besitzt ein gemeinsames, schiefes Dach, unterhalb dessen die Säuredämpfe abgeleitet werden. Die Einrichtung erinnert sehr an das Verfahren von Négrier (siehe unten).

Ueber die Kosten der Concentration in Glasretorten sind schon oben nach Pity für intermittierend, nach Chance für continuirlich arbeitende Apparate genaue und wohl durchaus zuverlässige Angaben gemacht worden. Sie sind jedenfalls höher als bei Platinapparaten, und zwar ganz bedeutend höher bei intermittirendem Betriebe, wenn auch nicht gerade der Kohlenverbrauch achtmal so hoch wie bei Platinretorten kommt, wie dies hin und wieder angegeben wird. Andererseits scheint doch die von P. W. Hofmann gemachte Angabe über die Kosten der Concentration zu Dieuze, wo täglich 2500 kg Schwefelsäure in Glas concentrirt werden (N. W. Hofmann, Wiener Ausstell.-Ber. 1875, I, 188) auffallend niedrig, nämlich für 1000 kg concentrirte Säure:

Kohlen 200 kg . . .	4 Mk.
Arbeitslohn	3 "
Bruch von Retorten . .	1 "
	<hr/>
	8 Mk.

Wenn man nach ihm die Vorsichtsmaßregel anwendet, die Glasretorten alle sechs Wochen auszuwechseln, mögen sie beschädigt sein oder nicht, so könnte man den Bruch fast gänzlich vermeiden und die Kosten für Glas auf 75 Pfg. vermindern. (Die viel höheren, von Payen angeführten Kosten, S. 616, beziehen sich auf eine jedenfalls viel schlechtere Art von Glasretorten.) Dies ist genau so viel, als Lütj angiebt (S. 623), gilt aber eben nur von den besten englischen Retorten, wie sie Perceval Bickers u. Co. in Manchester, Thomas Webb u. Co. ebendasselbst und Chance Bros. in Smethwick liefern; in Deutschland konnte man sich solche nach Lütj nicht verschaffen.

Eine andere Angabe über die Kosten der Concentration in Glasretorten findet sich in den Mineral Resources of the United States for 1886, p. 673, angeblich aus einer großen englischen Fabrik, wo täglich 8 Tons 66grädiger (84° D.) aus 60grädiger (71° D.) Gloverthurmsäure [?] dargestellt werden:

	£	s.	d.
1 Ton Kohlen	0	16	0
Löhne und Aufsicht	2	0	0
Retortenbruch	0	8	0
Abnutzung und Capitalszins auf £ 200 zu 50 Proc. im Jahre	0	6	0
Kosten der Concentration von 8 Tons	3	10	0
Kosten der Concentration von 1 Ton	0	8	9

[Diese Angaben sind augenscheinlich völlig unzuverlässig. Die Kosten für Brennmaterial sind unsinnig niedrig, diejenigen für Arbeitslohn und Retortenbruch eher etwas zu hoch angesetzt. Ich stehe aus ähnlichen Gründen von der dort gegebenen Vergleichung mit den Kosten der Concentration in einem Faure- und Kessler'schen Apparate ab.]

Bei dem Gridley'schen Apparate erspart man natürlich gegenüber dem gewöhnlichen System erheblich an Brennmaterial, Arbeit und Retortenbruch.

Concentration in Porcellanschalen.

Ch. Négrier u. Co. zu Pérignieux haben einen Ofen zur Condensation von Schwefelsäure von 50° B. (53° D.) auf 65½° B. (83° D.) in Porcellanschalen construiert (Engl. Pat. Nr. 1422, 1890; Deutsch. Pat. Nr. 61321), der in Fig. 307 (a. f. S.) im Schnitt gezeigt ist. Er besteht aus zwei parallelen Reihen von je acht Porcellanschalen, welche terrassenförmig aufgestellt sind, so daß die Säure durch Ueberläufe von einer in die andere läuft. Die Schalen sind halbkreisförmig, 0,305 m weit und 0,135 m tief. Die beiden auf derselben Höhe befindlichen Schalen ruhen in Eisenfesseln, welche Ausbuchtungen einer einzigen, quer über den Ofen reichenden Gußeisenplatte bilden. Zwischen die Porcellanschalen und die Eisenfessel kommt ein Asbesttuch zum Schutze der Schalen und zur Verhütung des Stoßens, zu welchem letzterem Zwecke auch Porcellanstückchen in die Schalen eingelegt werden. Im Falle des Bruches einer Schale, der nur selten vorkommt, kann ihr Inhalt durch mehrere in den Eisenfesseln befindliche Löcher in den Feuerraum auslaufen; wenn man dies bemerkt, hält man die Säurespeisung an, hebt

die Ofendecke auf und ersetzt die zerbrochene Schale durch eine neue, was nur zehn Minuten dauert. Eine Eisenplatte mit zwei Kesseln soll drei bis vier Jahre dauern [?]. Sie sind so geformt, daß der untere, als Feuerkanal dienende Raum von dem oberen, wo sich die Säuredämpfe entwickeln, vollkommen abgeschlossen ist; die Fugen werden durch einen Kitt von Asbest und Wasserglas dicht gemacht.

Wenn die Porcellanschalen in die Eisenkessel eingesetzt worden sind, schüttet man groben Sand bis zum oberen Rande der Schalen in den Zwischenraum ein. Jeder Kessel hat zwei Ansätze, welche verhindern, daß er nicht durch die beim Erhitzen stattfindende Ausdehnung in Berührung mit der nächst höheren Porcellanschale kommt. Das Mauerwerk oberhalb der Schalen besteht aus Quarzziegeln (Dinazziegeln), die Decke des Ofens aus Gußeisen oder Glasplatten. Die sauren Gase werden durch einen Wasserstrahl oder sonst wie abgesaugt und condensirt oder nicht. Die Hitze der aus dem Ofen entweichenden Feuer gas dient zur Concentration der Säure von 50° auf 60° B. (53 auf 71° D.) in einem ähnlichen Apparate oder aber in Bleispannen.

Die Zeichnung zeigt bei *a* den zur Speisung dienenden Behälter, bei *b* einen der zwei zum Ablauf der Säure dienenden Bleiheber, bei *cc* eine der beiden parallelen Schalenreihen, bei *d* die Eisenkessel (0,092 m tief), *e* Feuerung, *f* Aschenfall, *g* Austrittsöffnung für die Dämpfe, *h* eiserne oder gläserne Decke.

Nach Angabe der Erfinder soll ein solcher Apparat 900 bis 1000 kg concentrirte (d. h. 65 $\frac{1}{2}$ ° B. = 83° D.) Schwefelsäure aus 60grädiger Säure (71° D.) mit Aufwand von 13 Proc. mittelmäßiger Kohle machen; zur Concentration von 53° B. (58° D.) auf 65 $\frac{1}{2}$ ° B. (83° D.) braucht man 21 Proc. Kohle. Die Kosten eines Apparates betragen insgesammt 400 Mk.

Nach weiteren Angaben in dem deutschen Patent des Erfinders (Nr. 61321) sollen die Defen in zwei Reihen angelegt werden, und zwar die eine für Concentration bis 62° B. (75° D.), bis zu welcher Stärke keine sauren Dämpfe entweichen, die zweite bis zu einer Concentration von 66° B. (84° D.). Der Zufluß der Säure in die oberste Schale der ersten Reihe wird so geregelt, daß sie aus der untersten Schale mit der Stärke von 62° B. durch eine Rinne in die Schalen des zweiten Ofens abfließt. Nur dieser braucht dann die oben erwähnte Gußeisen- oder Glasdecke zu besitzen.

In dem Négrier'schen Apparate kann man die schmutzigste Gloverthurnsäure verarbeiten, welche für Glas- oder Platinretorten ganz unbrauchbar wäre, hier aber in Folge der oftmaligen Sedimentirung in den Schalen ganz klare Säure liefert. Dies ist ein großer Vortheil; aber man kann nicht gut starke Säure machen, und der Apparat scheint auch wenig geeignet für Massenproduction.

Augenscheinlich müssen nicht nur die Porcellanschalen von bester Qualität sein, sondern es muß auch jede Unregelmäßigkeit in der Feuerung vermieden werden. Die gußeisernen Unterlagen werfen sich leicht und werden dann ein Springen der Schalen hervorrufen können; sie werden daher neuerdings theilweise oder ganz durch feuerfesten Thon ersetzt.

Kreyschmar (Chem. Zeit. 1892, S. 418) macht nähere Mittheilungen über von ihm erbaute Apparate nach Négrier's Verfahren. Von vier zusammengebauten Defen streichen die Gase unter drei Reihen von Bleispannen,

wo sie die Kammer Säure auf 58 bis 60° B. (67 bis 71° D.) concentriren und auf 145 bis 149° C. erwärmen. Pro Tag und Ofen erhält man durchschnittlich 1257 kg 66grädige Säure (welche wirkliche Stärke das bedeutet, ist nicht angegeben; es ist also wohl die ordinäre 66grädige Säure = 93 Proc. H_2SO_4 gemeint), mit einem Verbrauch von 23 $\frac{1}{2}$ kg ziemlich geringer englischer Gruskohle auf 100 kg Säure. Der Bruch an Porcellanschalen belief sich monatlich auf fünf Stück von 64, zu 4 Mk., also pro 100 kg Säure = 1,28 Pfg. Dieser Bruch verringerte sich jedoch sehr, als die gußeisernen Platten, in denen die Porcellanschalen sitzen, durch solche aus feuerfestem Thon ersetzt wurden. Die Säuredämpfe von je zwei Oefen gehen in einen Condensator von Blei, der in eine Kühltischlange und schließlich in ein senkrechttes Rohr übergeht, in dem ein Strahl von comprimierter Luft (oder ein gut ziehender Schornstein) den nöthigen Zug hervorruft. Bei Vergleichung mit Platinapparaten ist nicht zu übersehen, daß man in letzteren nicht Glover Säure oder salpeterhaltige Schwefelsäure benutzen kann, daß aber der Négrier=Apparat erheblich mehr Raum und Bedienung [auch mehr Brennmaterial!] braucht.

Nach Scheurer=Kestner (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 317) ist übrigens schon vor Négrier das System von stufenweise angeordneten Porcellanschalen angewendet worden, nämlich in Nordamerika von W. S. Adams, der es im Jahre 1887 beschrieben hat.

Zu der Kategorie der aus porcellanähnlichen (feuerfesten) Substanzen bestehenden Apparate kann man auch die, freilich auf ganz anderen Principien beruhenden Apparate von Goffage, Kestler u. s. w. rechnen, bei denen die Säure durch überhitzte Luft abgedampft wird (siehe unten).

Concentration in Platingefäßen.

Die früher angewendete Form von Platinretorten (Blasen) ist in der ersten Auflage dieses Werkes I, 487 bis 492 ausführlich beschrieben und abgebildet; daselbst sind auch Angaben über Größe, Kosten und Leistungsfähigkeit der früheren Retorten gegeben, was aber alles jetzt veraltet ist. Wir werden daher nur die neueren Formen der Platingefäße beschreiben.

In Folge der drohenden Concurrenz, welche den Platinblasen gemacht wurde, erst durch die Verbesserungen in den Glasretorten, später durch den combinirten Platinbleiapparat von Faure und Kestler, haben die beiden großen Fabrikanten von Platinapparaten (Desmoutis, Duennessen u. Co. in Paris und Johnson, Matthey u. Co. in London) die Construction der Platinblasen wesentlich verbessert, und sie namentlich viel leichter gemacht, indem die größte Stärke nur in dem, dem Feuer direct ausgesetzten Boden gelassen wurde. So hatten z. B. Johnson, Matthey u. Co. schon 1867 zu Paris einen Apparat für 5000 kg täglich zu nur 41 000 Frs., und einen solchen für 8000 kg täglich zu 62 500 Frs. ausgestellt. Ihre älteren Apparate sind genauer dargestellt in Fig. 308 und 309.

Die erstere stellt die „flache Form“, die zweite die „hohe Form“ der Kessel dar; bei der letzteren sieht man zugleich, wie der Helm erst etwas ansteigt, um

die anfangs condensirte schwache Säure wieder in den Kessel zurückfließen zu lassen (die punktirten Linien zeigen die ältere, bei den französischen Apparaten Fig. 308.

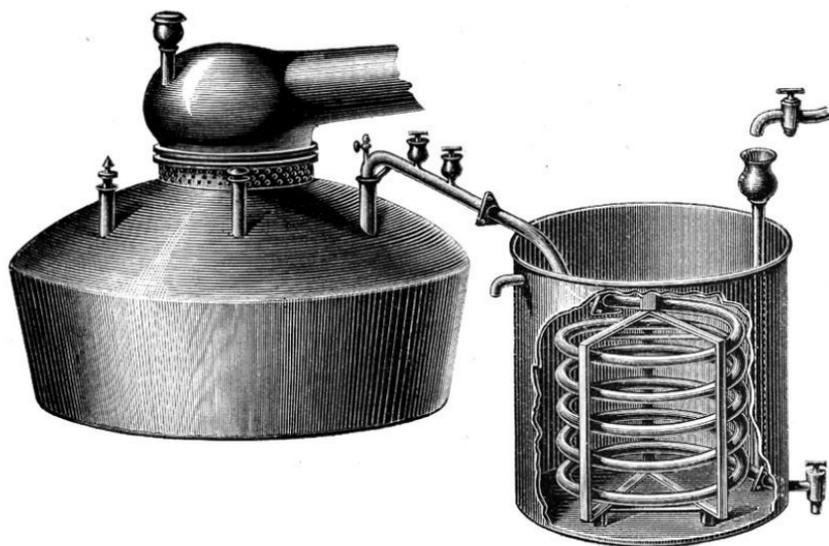
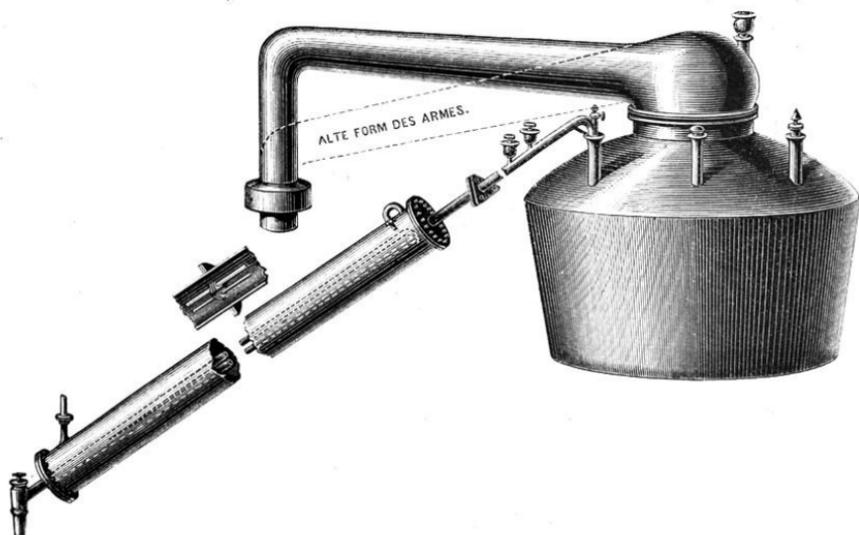


Fig. 309.

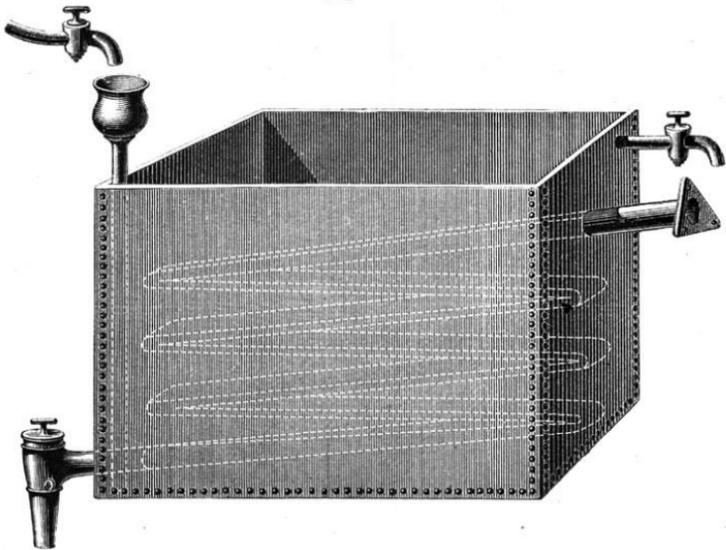


noch heute übliche Form des Helmes an). In Folge der englischen Construction des Helmes erhält man zwar weniger schwache Säure, aber eine geringere Leistung an concentrirter Säure, als mit den französischen Apparaten.

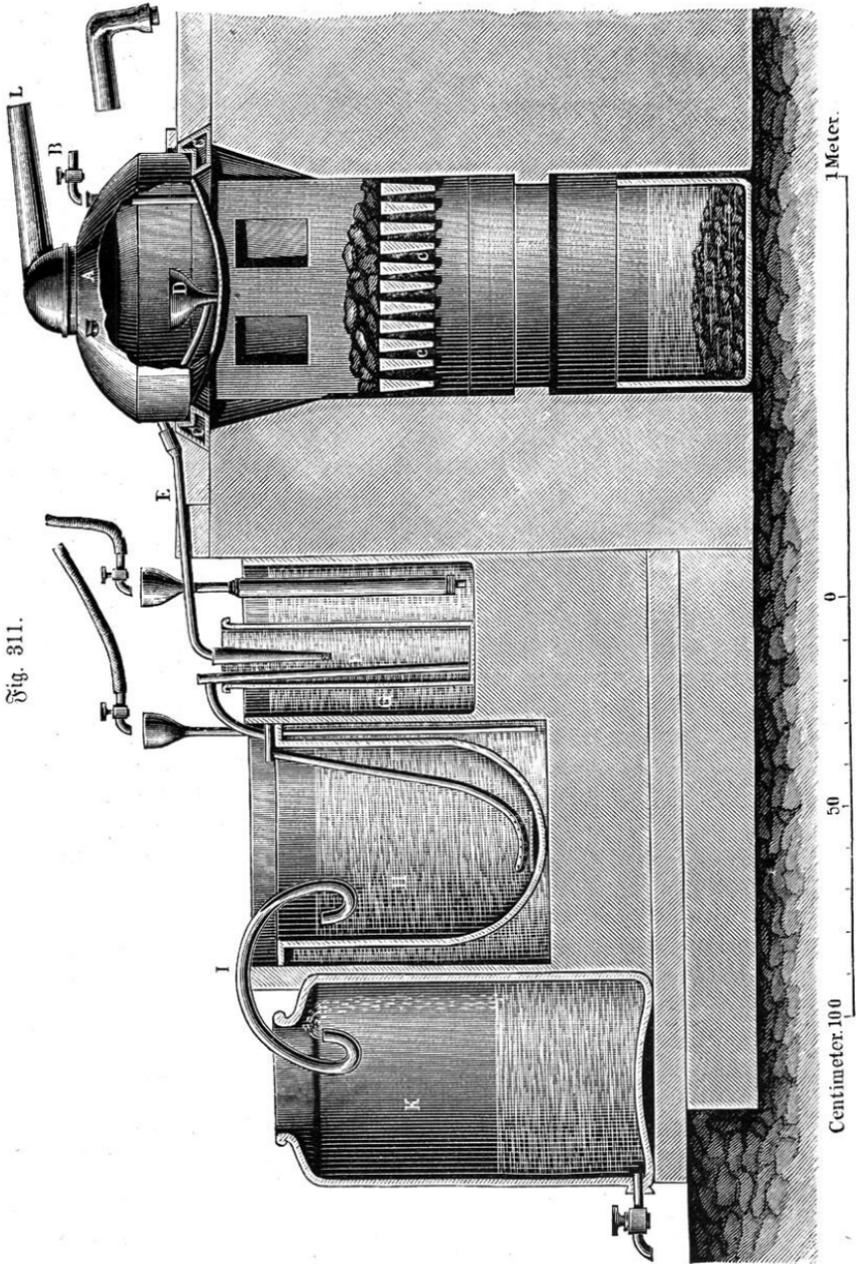
Fig. 310 zeigt eine Kühlvorrichtung von besonderer Construction, welche ebenfalls bei englischen Apparaten zuweilen angewendet wird.

Die leichteste Construction der englischen Platinblasen, bei der nur der Boden erhitzt wird, und welche noch ganz neuerdings (1876) am meisten empfohlen wurde, zeigt die Fig. 311, zugleich mit einem neuen Kühlapparate. Ein solcher Kessel war 1862 auf der Londoner Ausstellung und hat seitdem regelmäßig über 2000 kg Säure producirt; er kostete damals inclusive Helm, Röhren und Kühler nur 675 Pfd. St. = 13 500 Mark, und die größten Reparaturkosten in 14 Jahren haben sich nur auf 600 Mark belaufen. Das System ist auf continuirliche Arbeit berechnet; wenn man zwei Kessel combinirt, so kann man 4500 bis 5000 kg, bei drei Kesseln 7500 bis 8000 kg concentrirte Säure täglich produciren, doch müssen dann auch die Kühleinrichtungen vergrößert wer-

Fig. 310.



den; der doppelte Apparat kostet (bei früheren Preisen) 24 000 Mk., der dreifache 35 000 Mk. *A* ist der Platinkeßel selbst, wieder mit ansteigendem Helme *L*; er sitzt auf einem gußeisernen Ringe *C* auf und wird durch das Feuer auf dem Koste *e* erhitzt; unter letzterem befindet sich eine mit Wasser gefüllte Nischenpfanne. In dem Centrum des Keßelbodens bemerkt man den Trichter *D*, welcher durch das Verbindungsrohr *E* nach außen hin communicirt; die concentrirte Säure sammelt sich darin an und wird durch *E* abgeführt. Diese Einrichtung soll sich in der Praxis ganz ausgezeichnet bewährt haben. Das Rohr *E* setzt sich in ein anderes Platinrohr fort, welches 5 cm tief in den Trichter des Platinkühlgefäßes *F* taucht. Letzteres steht in einem Bleigefäße *G*, welches fortwährend frisches Wasser durch einen Hahn empfängt; das Rohr, welches das Kühlwasser auf den Boden von *G* leitet, ist mit Hanfzöpfen oder anderen schlechten Wärmeleitern umwickelt, um sich nicht zu frühzeitig zu erhitzen. Von dem Boden des Gefäßes *F* fließt die nun



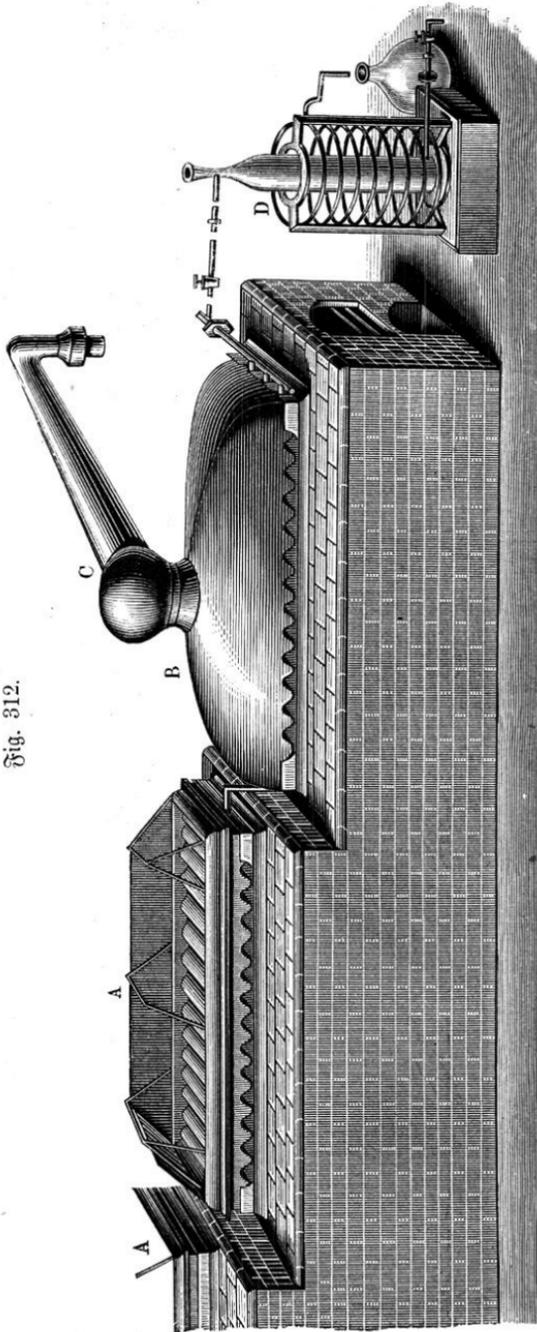
bedeutend kühlere Säure durch ein Ueberlaufrohr (welches ebenfalls mit Haupzöpfen unwickelt ist, damit die Säure durch die obere heiße Wasserschicht nicht

wieder erwärmt wird) in den Kühler *H* aus Steinzeug, welcher ebenfalls noch in einem Kaltwasserbottich steht. Der Heber *I*, aus Blei oder Steinzeug, zieht die Säure von da in die große Steinzeugflasche *K*, aus welcher die nun ganz hinreichend gekühlte Säure durch einen Hahn beliebig abgelassen wird.

Noch in demselben Jahre (1876) construirten Johnson Matthey u. Co. eine ganz abweichende Kesselform, „System Prentice“, welche die Idee von Faure und Kessler, mit ganz dünner Säureschicht zu arbeiten (s. S. 649 ff.), adoptirt, und dadurch eine Verminderung des Platingewichtes und außerdem durch Anwendung eines welligen Kesselbodens eine Vergrößerung der Heizfläche bewirkt. Bode hat diesen Apparat zuerst beschrieben (Dingl. polyt. Journ. 221, 542); er ist in den Figuren 312 bis 314 veranschaulicht.

Der Kessel *B* ist nicht mehr von runder Form, sondern länglich viereckig oder oval, und zwar für eine Production von 4000 bis 5000 kg 66 grädiger Säure in 24 Stunden 0,92 m lang und 0,46 m breit; die Säure tritt am hinteren Ende ein und am vorderen wieder aus

Fig. 312.

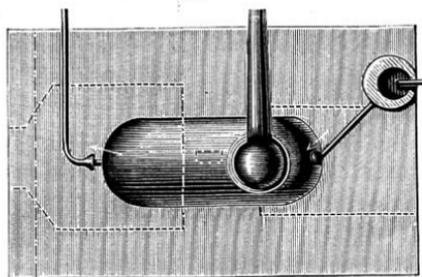


(Fig. 313 und 314, nach der Ztschr. f. Chem. Großgew. I, 90); ein Heber ist nicht mehr vorhanden, sondern wird durch einen Ueberlauf ersetzt. Ein solcher Kessel wiegt einige 20 kg und kostete bei früheren Platinpreisen inclusive Auslauf, Kühler, Eisenring zc. etwa 20 000 Mark.

Außerdem liefert die Firma noch zur vorgängigen Concentration Platinpflanzen mit gewelltem Boden, nach Prentice's Patent wie sie Fig. 312 bei A zeigt; doch können statt dieser auch gewöhnliche Bleipflanzen vorhanden sein.

Genauere Angaben über diese Apparate sind von Director Stroof aus Griesheim in der Chem. Industr. I, 194 gemacht worden; man hat dort drei

Fig. 313.

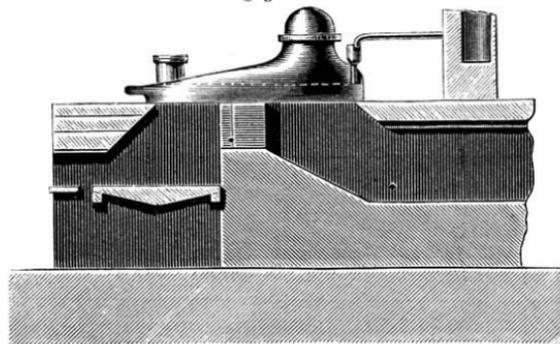


solcher Apparate, bestehend aus je einem geschlossenen Kessel mit Helm, 900 mm lang und 450 mm breit, und je zwei offenen Pfannen, 1250 mm lang und 450 mm breit; letztere sind 120 mm hoch, und befindet sich an oberen Rande eine um die Platin-

pfanne laufende Rinne, welche an zwei Stellen mit Abläufen versehen ist. Die Pfanne hat eine doppelte Bleibedachung mit dazwischen circu-

livirendem Wasser; ein 52 mm weites Bleirohr führt die nicht condensirten Dämpfe senkrecht in die freie Luft. Die sich an der inneren Wand condensirenden

Fig. 314.



Flüssigkeiten gelangen in die Rinne und fließen aus dieser ab, wobei sie einen hydraulischen Verschluss bilden. Dazu gehören noch sechs Bleipflanzen mit 23 qm Heizfläche. Die Feuerung wird durch außerhalb angebrachte Gasgeneratoren bewirkt. Täglich werden in dem Systeme 6000 kg Schwefelsäure von 1,843 aus Kammer-

säure von 1,55 concentrirt, wozu 1300 bis 1350 kg Förderkohlen aus dem Saarbecken erfordert werden. Die Säure läuft aus den Bleipflanzen 125 bis 135° C. warm und mit 1,68 specif. Gew. (bei 15°); in der ersten Platinpflanze kommt sie auf 1,74 und 195°, in der zweiten auf 240 bis 250° und 1,81 specif. Gew.; unter dem Bleidache der ersten Pflanze zeigt das Thermometer 90°, in der zweiten 130°. Die an der Wand sich condensirende Flüssigkeit ist bei der ersten Pflanze Wasser, bei der zweiten Schwefelsäure von 1,03 specif. Gew., das Destillat des mit Helm versehenen Kessels hat 1,45 specif. Gew. Der Apparat sei einfacher als der von Faure und Kessler und bewähre sich in jeder Weise; der geschlossene Kessel inclusive Nebenapparaten wiegt 18 kg und jede Pflanze 9 bis 10 kg.

Diese Mittheilungen wurden von Director Stroof in der Chem. Industr. 1879, S. 309 durch folgende weitere ergänzt. Die Leistungsfähigkeit des Apparates hat sich von 6000 auf 10 000 kg Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,843 täglich erhöht. Da bei der früheren Einrichtung, wo das intensivste Feuer den Kessel mit der stärksten Säure traf, das Platin sehr angegriffen wurde, so veränderte man diese Einrichtung, indem jetzt die Platinpfaune mit der schwächeren Säure direct über das Feuer gesetzt wurde; dieses geht dann unter die zweite Platinpfaune, darauf unter den Kessel, wo die Säure vollständig concentrirt wird, und zuletzt noch unter sechs Bleipfannen mit circa 30 qm Oberfläche, in denen die erforderliche Kammerensäure auf 60° B. concentrirt wird. Man kann jetzt die Temperatur der ersten Pfaune, in welcher nur Wasser zur Verdampfung kommt, ohne Bedenken für die Haltbarkeit des Platins aufs Aeußerste steigern. Der Kohlenverbrauch hat sich übrigens relativ nicht geändert. Sehr vortheilhaft wirkte der Ersatz der Bleikühlröhren für die Destillatssäure durch ein 1500 mm langes und 50 mm weites Kühlrohr aus Platina, welches von einem Kupferrohr umgeben ist (also ähnlich wie bei Delplace; vergl. unten). Die Säure hat beim Einlaufen

in die erste Pfaune	133° C.	und wiegt bei	15° C.	58,5° B.
„ „ zweite	218° C.	„ „	15° C.	63,0° B.
„ den Kessel	280° C.	„ „	15° C.	65,2° B.

Das Destillationsproduct zeigt

bei der ersten Platinpfaune	0° B.
„ „ zweiten	10 bis 12° B.
„ dem Kessel	43 „ 45° B.

Eine Vergleichung der Anschaffungskosten der verschiedensten Systeme zeigt Folgendes:

	Concentrirte Säure kg	Kostet Francs	Kostet für 100 kg Säure Francs	Concentrirt bei gleichen Anlagekosten
Kessel alter Construction . . .	7 500	94 000	1250	38
System von Desmoutis u. Co.	4 800	30 000	625	76
„ „ Faure u. Kessler	5 000	30 000	600	79
„ „ Prentice	10 000	47 000	470	100

Dieses günstige Verhältniß beruht bei dem Systeme von Prentice neben der niedrigen Säureschicht (welche es mit den meisten neueren Systemen theilt) auf der durch die Wellenform des Bodens im Verhältniß von 1,57 : 1 vergrößerten Heizfläche.

Ein anderes von Johnson Matthey u. Co. ausgeführtes System ist das von Gustave Delplace (Namur, Sainte-Croix 7), welches in Fig. 315

Fig. 315.

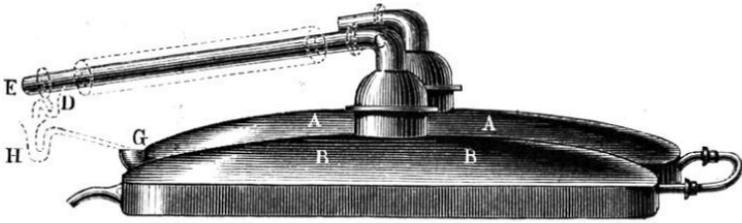


Fig. 316.

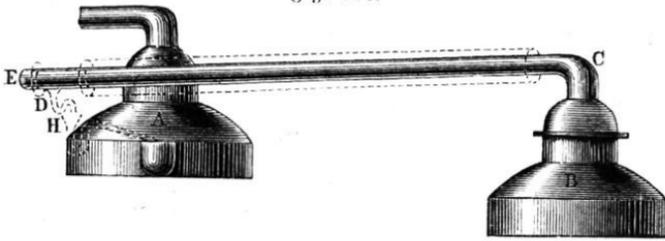
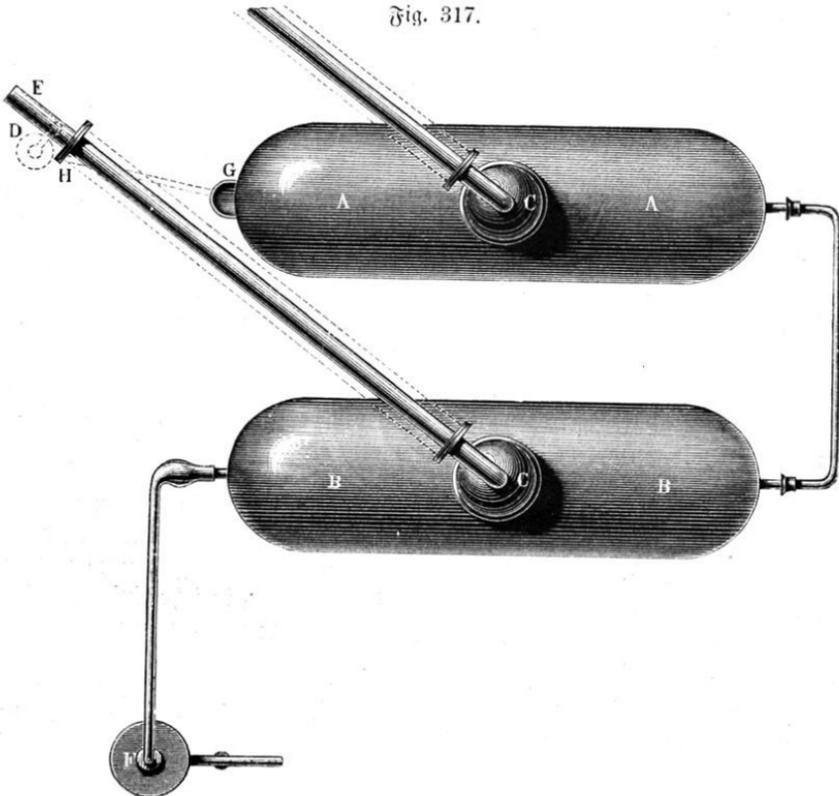


Fig. 317.



bis 317 (a. v. S.) gezeigt ist. Es sind hier zwei Blasen *AA* und *BB* mit einander verbunden. *AA* ist der erste Platinkessel, welcher Säure von 60° B. (71° D.) und das Destillat von *BB* empfängt. *BB* der zweite Platinkessel, in welchem zusammen mit *AA* die Concentration bis zu einer Stärke von 79 bis 80 Proc. SO_3 fortgesetzt werden kann. *CC* sind Helme und Arme, mit Abfluß bei *D*, für das starke Destillat, während der schwächere, nicht condensirte Dampf bei *E* fortgeht. *F* ist ein flaschenförmiger Kühler zur Aufnahme der concentrirten Säure aus den Kesseln. *G* ist ein Aufsatz des ersten Kessels zur Aufnahme der Bleipannensäure und der Destillatsäure von *BB*. *H* ein Rohr zur Aufnahme des condensirten Destillates, um es nach *AA* zurückzuführen.

Nach Deplace kann man in diesem Apparate die Säure auf 79 oder selbst 80 Proc. SO_3 bringen, was früher noch nie mit continuirlich arbeitenden Platinapparaten erreicht worden war, und was in den mit Blei bedeckten Platinschalen (System Faure und Kessler) ganz unmöglich ist. Diese stärkste Säure, welche bei der Fabrikation von Dynamit z. unentbehrlich ist, wird so gemacht, daß man die Destillatsäure bis zu 62 oder 63° B. (75 bis $77\frac{1}{2}^{\circ}$ D.) gehen läßt und letztere immer wieder in den Kessel zurückbringt, wo sie als reine Säure dient. Um die gewöhnlich sogenannte 66 grädige Säure zu machen, welche nur 73 bis 76 Proc. SO_3 enthält, läßt man die Destillatsäure nur auf 5 bis 15° B. (4 bis 12° D.) gehen, je nach der Schnelligkeit der Arbeit, bei einer Stärke der Eintrittssäure von 60° B. (71° D.).

Nach weiteren schriftlichen Erläuterungen von Herrn Deplace bewirkt die lange Form der Kessel, nach fünfjährigen Erfahrungen, daß die Säure nicht, wie bei den runden Kesseln oder Schalen, Eisensalze absetzt, welche die Röhren verstopfen z. (woher kommt dieser Unterschied?); das Destillat ist schwächer, die Leistungsfähigkeit im Verhältniß zur Abdampffläche größer, der Kohlenverbrauch geringer als bei der runden Form. — Ausgezeichnet bewährt habe sich die völlige Erzeugung der Bleicondensation durch ein Platinrohr von 6 cm Durchmesser, das auf 1,5 m Länge mit Wasser gekühlt ist; es wiegt mit dem Helme nicht mehr als der frühere weite Helm und das Abzugsrohr für Bleikühlung, vermeidet die Störungen und Reparaturen der letzteren und gestattet bleifreie Schwefelsäure von beliebiger Stärke aufzufangen. Man kann daher auch die Concentration so weit als man will treiben, während bei Bleicondensatoren und noch mehr bei Platinschalen mit Bleihut die große Abnutzung des Bleies dies nicht gestattet.

Zur Erzeugung von höchst concentrirter Schwefelsäure in continuirlichem Betriebe (was früher unmöglich war) wendet man am besten ein System von zwei Kesseln langer Form an, wobei das starke Destillat aus dem zweiten Kessel noch warm in den ersten zurückfließt, ohne mit Blei in Berührung gekommen zu sein; nur das erste schwache Destillat geht ab. Die Kessel sind in sehr einfacher Weise direct über dem Kofst aufgestellt, so daß die strahlende Wärme des Feuers gut verwerthet wird.

Folgende Tabelle zeigt die Stärke des Destillates bei der Concentration auf verschiedene Stärken (bei Speisung des Apparates mit Säure von 59 bis 60° B.):

Stärke der concentrirten Säure	Stärke des Destillates
75 Proc. SO_3	10 bis 12°B.
76 " "	15 " 20°B.
77 " "	30 " 35°B.
$77\frac{1}{2}$ bis 78 " "	45 " 50°B.

Bei Anwendung eines Systems von zwei Kesseln:

Concentrirte Säure	Erstes Destillat	Zweites Destillat	Beide gemischt
75 Proc. SO_3	0 bis 2°B.	10°B.	6°B.
76 " "	2 " 5°B.	15 bis 20°B.	10 bis 12°B.
78 " "	15 " 18°B.	40 " 45°B.	30 " 35°B.
79 bis 80 " "	25 " 40°B.	60 " 63°B.	

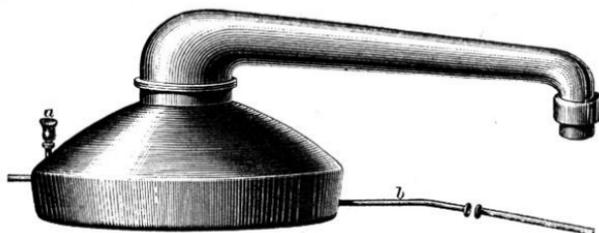
Das zweite Destillat fließt in den ersten Kessel zurück.

Leistung eines Systems bei verschiedener Stärke der concentrirten Säure für 24 Stunden:

75 Proc. SO_3	12 000 kg
76 " "	10 000 "
77 bis 78 " "	8 000 "
79 " 80 " "	5 000 "

Die letzte, stärkste Säure kam früher fast gar nicht in den Handel; wie man sieht, kostet ihre Concentration allerdings viel mehr als die schwächeren Säuren, aber für manche Zwecke (z. B. der Nitroglycerinfabrikation) wird sie

Fig. 318.



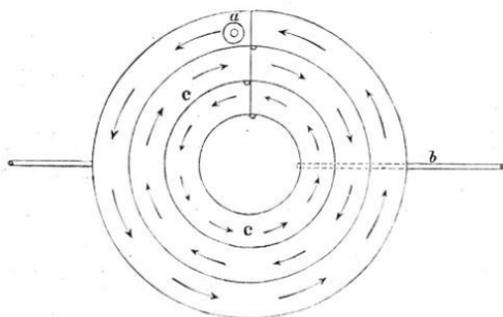
sehr gesucht. Bei so starker Säure muß man durchaus die chemische Analyse zur Gehaltsbestimmung anwenden; das specifische Gewicht nützt hier nichts, wie wir früher gesehen haben.

Die Kühlung der concentrirten Säure erfolgt durch einen stehenden, cylinderförmigen Platinkühler, welcher in Wasser steht. Die Säure läuft oben ein und tritt unten aus. Das Wasser umspült den Kühler von unten nach oben.

Die Kosten eines Apparates nach Delplace lassen sich nach folgenden Notizen berechnen. Der Apparat selbst wird von Johnson Matthey u. Co. zu London nach dem Gewichte für den Preis von neuem Platin geliefert, welcher bekanntlich ziemlich stark wechselt. Das Gewicht beträgt für einen Kessel ungefähr 22 kg, Kühler für Säure und Condensator 8 kg, zusammen also 30 kg, womit

man bequem 5 Tons Schwefelsäure von 93 bis 94 Proc. Monohydrat täglich erhalten kann. Zwei Kessel mit allem Zubehör aus Platin wiegen circa 50 kg und machen bequem 10 Tons Säure von obiger Concentration. Die meiste Handelsäure enthält nur 92 Proc.; von dieser würde ein Kessel gut 6 Tons,

Fig. 319.



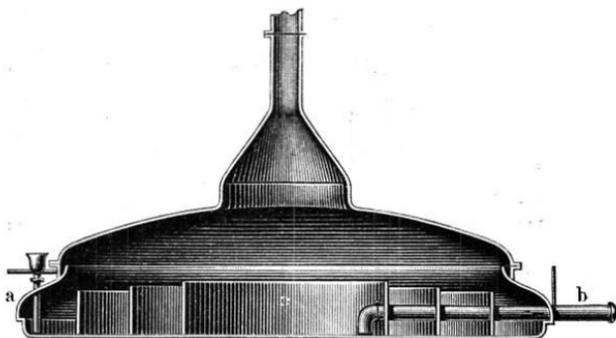
zwei Kessel 12 Tons in 24 Stunden liefern.

In einem Patent von 1882 (Deutsch. Pat. Nr. 23 159) schlägt Delplace gewisse Verbesserungen vor. Er beschreibt hier eine lange, flache Platinblase mit gewelltem Deckel, auf dessen vier Erhöhungen ebenso viele Helme sitzen. Von dem dem Säureeinfluß am nächsten sitzenden

Helm destillirt nur Wasser; die anderen geben Wasser mit mehr und mehr Säure, der letzte ziemlich starke Säure. Auf diesem Wege kann man mit einem Kessel 98 procentige Säure erhalten. Den Boden macht man am besten in gewellter Form (vergl. Fig. 312). Es ist mir nicht bekannt, ob dieses System je praktisch ausgeführt worden ist.

Diejenige Form von Platinblasen, welche von der Pariser Fabrik (jetzige Firma: F. Desmoutis, Lemaire u. Co.) früher, ehe die flache Form eingeführt war, gebaut wurde, findet sich in der 1. Aufl. dieses Werkes I, S. 498

Fig. 320.



und 499 beschrieben. 1876 ist diese Form durch die in Fig. 318 (a. v. S.) gezeigte flache Blase ersetzt worden, und diese wird häufig in der Art gemacht, daß der Boden concentrische Scheidewände enthält, welche die Säure in der Pfeilrichtung auf einem langen Wege hindurch und schließlich durch das Rohr *b* auszufließen zwingen, wie es Fig. 319 und 320 zeigen. Allerdings wendet man gegen diese Scheidewände ein, daß sie wegen der fehlenden Luftkühlung stark angegriffen werden und daher leicht lecken, und sind deshalb manche Fabriken von diesem sehr rationellen Systeme wieder abgegangen und zu einfachen Böden zurück-

gekehrt (vergl. jedoch unten die großen Vortheile der Scheidewände). Die letzte Figur zeigt eine Abänderung, wobei ein abnehmbarer, hydraulisch abgeschlossener Deckel vorhanden ist. Fig. 321 und 322 zeigen die äußerst einfache Einmauerung dieser Pfannen, welche auf einem Gußeiserringe aufruhen.

Fig. 323 und 324 (a. f. S.) zeigen eine längliche Blase, wie sie neuerdings von manchem französischen Fabrikanten bevorzugt wird, ebenfalls mit Scheidewänden.

Fig. 321.

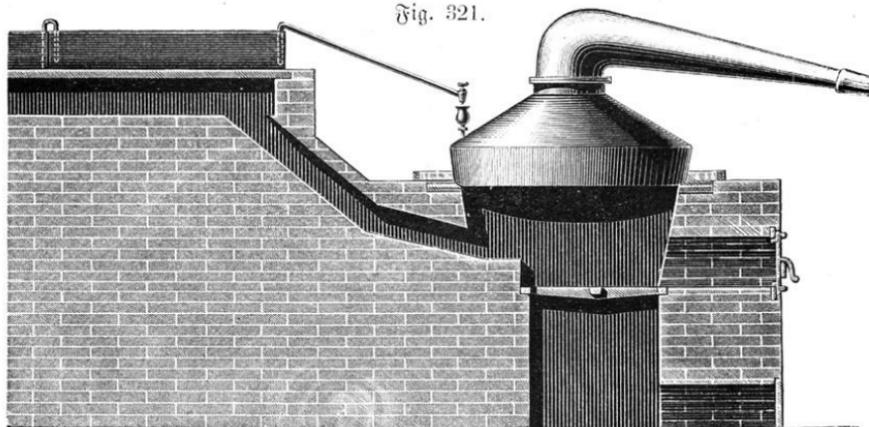


Fig. 322.

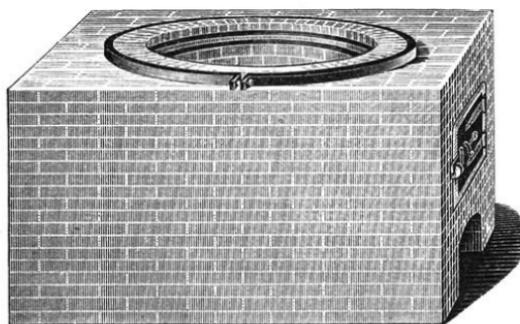


Fig. 325 und 326 (a. S. 643) zeigen die Construction von zwei Blasen, nämlich einer kreisrunden und einer länglichen, wie sie für die Darstellung von höchst concentrirter Säure bewahrt sein soll.

Fig. 327 und 328 (a. S. 644) zeigen die Combination von zwei länglichen Blasen, wovon die eine, A, Scheidewände, wie in Fig. 323 und 324, aber in der Mitte eine Vertiefung hat, während B nur drei Querscheidewände hat, welche die Blase der Länge nach in drei Stücke theilen, durch welche die Säure allmählig durchlaufen muß. C ist der Platinakühler, dessen (in der Zeichnung nicht sichtbarer) Querschnitt sternförmig ist.

Folgende, mir von Herrn Lemaire übermittelte Angaben erklären die mit jeder einzelnen Form verbundenen Vortheile. Fig. 318 zeigt die im Jahre 1890 gebaute Form von Blasen, aus einem einzigen Stücke, für Werke mittlerer Größe, welche Säure von $65\frac{1}{2}^{\circ}$ B. (83° D.) darstellen. Eine solche Blase von 0,90 m im Durchmesser wiegt 22 kg, der Kühler 3 kg, und giebt 5 Tons concentrirte Säure in 24 Stunden. Die darauf folgenden Fig. 319 bis 324 zeigen den besonderen Typ des Pariser Hauses, nämlich die concentrischen Scheidewände, welche man dort für das geeignetste System zur Darstellung großer

Fig. 323.

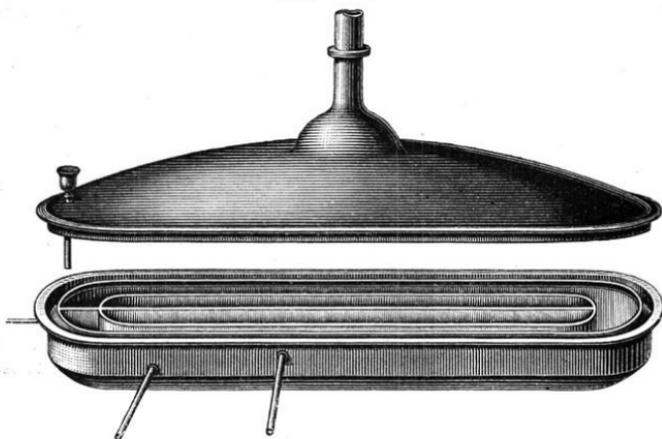
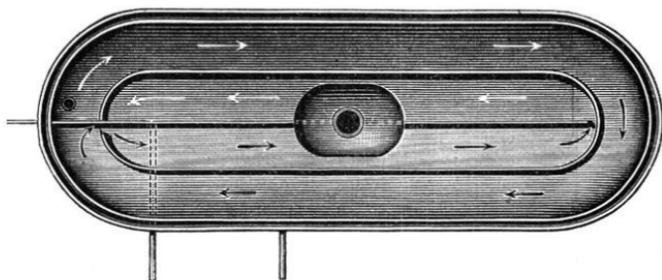


Fig. 324.



Mengen Säure von 93 bis 94 Proc. H_2SO_4 hält. Eine solche Blase wiegt 40 bis 42 kg im Ganzen, mit Einschluß des Kühlers, und liefert etwa 10 Tons concentrirte Säure, mit einem Kohlenverbrauche von nicht über 14 Proc. Früher zogen die meisten Käufer die Kreisform vor; jetzt wählen manche die längliche Form, als eine für den Kohlenverbrauch günstigere. Allen gemeinsam sind die Scheidewände, welche die Säure zwingen, in einem langen Ströme durch die Blase zu fließen, ohne daß die starke Säure mit der dünnen sich mischen kann. Dieses System ist seit 15 Jahren mit großem Erfolge in Anwendung. Wo zwei Blasen in Verbindung mit einander gehen sollen, muß man zwischen dem Falle unterscheiden, wo nur Säure von $65\frac{1}{2}^{\circ}$ B. (83° D.), und dem, wo Säure von

97 bis 98 Proc. (= 1,84 specif. Gew.) verlangt wird. Im ersten Falle setzt man am besten beide Blasen auf ein Feuer; dabei liefern sie etwas weniger als bei getrennter Feuerung, aber dies wird aufgewogen durch Ersparniß an Brennstoff (etwa 20 Proc.), sowie an Arbeit und Reparaturen (etwa 25 Proc.). Zwar reichen dann die Feuergase nicht aus, um die Kammerfäure in den bleiernen Vorpfannen über $59\frac{1}{2}^{\circ}$ B. (70° D.) hinaus zu verstärken, aber dies ist ein Vortheil, da die Säure dabei weniger Blei aufnimmt und immer unbedingt gleich stark herauskommt. Es giebt weniger Destillatfäure; die zweite Blase giebt ein Destillat von 20 bis 25° B. (16 bis 21° D.), während dasjenige von der ersten

Fig. 325.

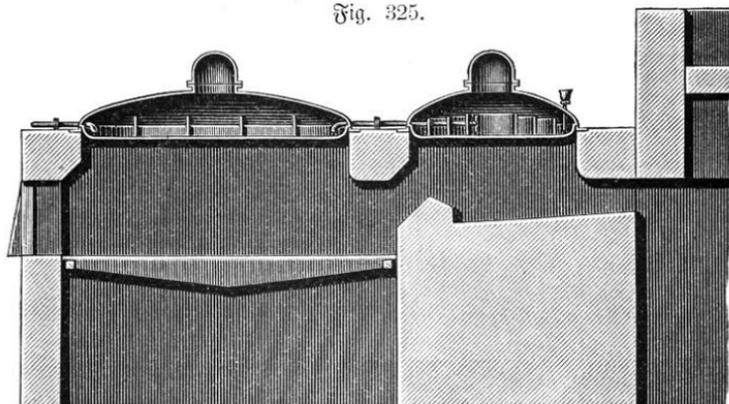
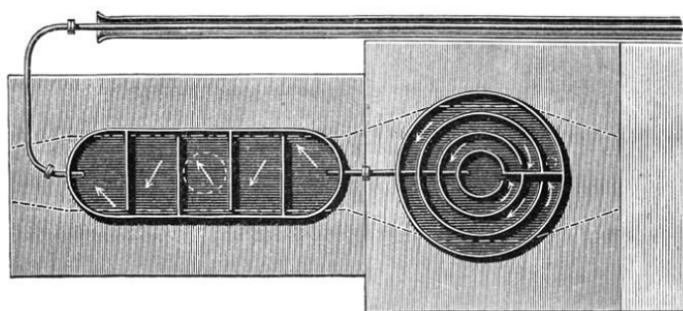


Fig. 326.



Blase fast reines Wasser ist und fortgeworfen wird. Diese Combination ist in Fig. 325 und 326 gezeigt; die beiden Blasen, mit einem Liebig'schen Kühler, wiegen 50 bis 51 kg und liefern 10 Tons in 24 Stunden.

Zur Concentration bis auf 97 bis 98 Proc. H_2SO_4 muß man zwei Blasen mit einander verbinden, welche jede durch ein besonderes Feuer geheizt werden (Fig. 327 und 328). Gleichviel, ob die Blasen kreisrund oder länglich sind, so hat die erste (vorbereitende) derselben immer concentrische Scheidewände, während die zweite (beendigende) die einfachen Querwände hat, welche nicht weiter als 1 cm vom Boden herabgehen und den letzteren ganz frei lassen. Dies geschieht,

weil hierbei große Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat entstehen, welche man fortwährend entfernen muß, ehe sie sich am Boden als Krusten absetzen. Bei

Fig. 327.

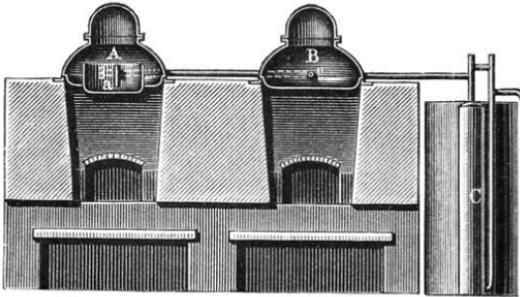
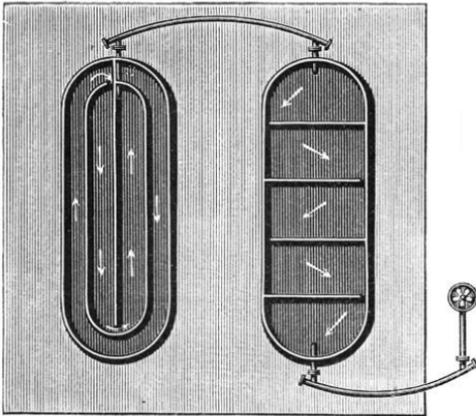


Fig. 328.



eines Desmoutisapparates nachgewiesen, der zuerst ohne, dann mit Scheidewänden arbeitete, und bei dem in Folge der Anbringung von Scheidewänden die Säure eine längere Zeit (im Verhältniß von 48:62) in der Blase zubringen mußte:

	Ohne Scheidewände	Mit Scheidewänden
Erzeugung in 24 Stunden	5136	6632 kg
Concentration der Säure	92,5	92,5 Proc.
Mittlere Grädigkeit des Destillats	36	11° B.
Gewicht der Destillatssäure	2160	2160 kg
Gewicht des entsprechenden Monohydrats	816	216 "
Procent von Destillatssäure	15,8	3,2 Proc.
Kohlenverbrauch	1100	1100 kg
Verbrauch an Kohlen für 100 conc. Säure	21,4	16,5 Proc.
Verdampftes Wasser	1344	1944 kg

concentrischen Scheidewänden läßt sich dies nicht ausführen; wohl aber sind solche in der ersten Blase, wo keine Absätze entstehen, durchaus am Platze. Beide Blasen zusammen mit allem Zubehör, aber ohne Kühler, wiegen 60 kg; der als sternförmige Platinflasche geformte Kühler 4 bis 4,5 kg; das Ganze liefert und kühlt 10 Tons Säure von 97 Proc.

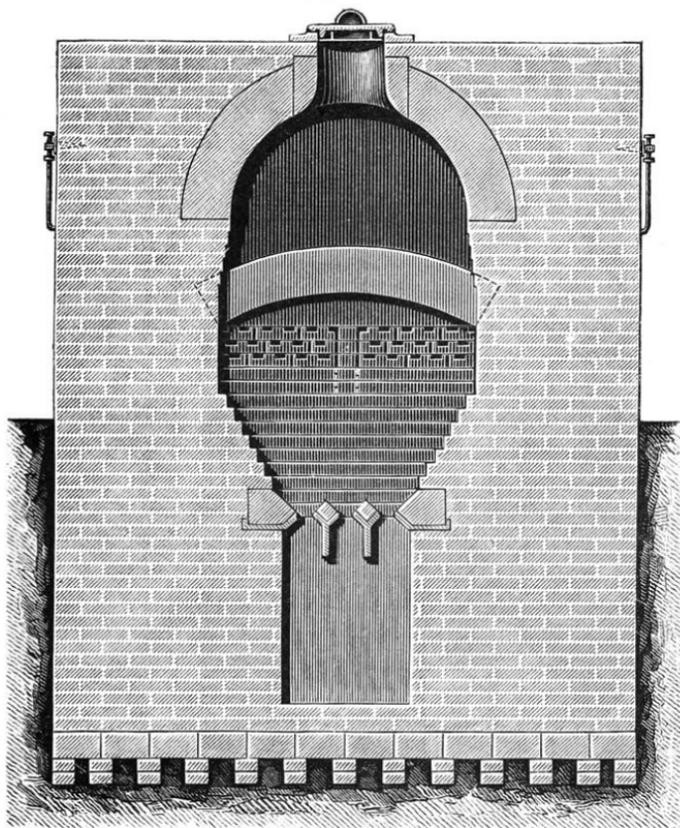
Die erste Blase in Fig. 327 zeigt die „abgestufte“ Form (modèle à gradin). Die Vertiefung des Mitteltheiles um 2 cm erhöht den Heizeffect und wirkt als wesentliche Versteifung des Bodens.

Die großen Vortheile, die durch die Scheidewände erzielt werden, welche die Säure zu einem längeren Aufenthalte in der Blase zwingen werden, sind mit unwiderleglicher Deutlichkeit durch folgende von Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, p. 321) mitgetheilte Ergebnisse

Man erspart also etwa 30 Proc. an Kohlen und erhöht die Production an concentrirter Säure um 20 Proc., muß dies aber zum Theil durch erhöhten Platinverbrauch bezahlen, da das Platin im Verhältniß zu seiner Oberfläche (und an den nicht von außen gekühlten Innenseidewänden jedenfalls viel stärker, vergl. S. 341) angegriffen wird.

Die Feuerungseinrichtung für die Platinblasen ist mit aller Sorgfalt zu construiren, nicht nur, insofern es sich um Ersparniß an Brennmaterial

Fig. 330.



handelt, sondern noch mehr in dem Falle, wo es sich um die Fabrication einer Säure von ganz regelmäßiger und hoher Stärke handelt. Gewöhnliche Kofstfeuerungen, wie z. B. die in Fig. 311 u. 321 gezeichnete, genügen, wenn die Säure nicht über 95 Proc. H_2SO_4 zu kommen braucht, und man kann dann die Abhitzung noch zur Concentration der Kammerensäure in Bleispfannen auf den für die Speisung der Platinblase nöthigen Stärkegrad benutzen, was man freilich auch sonst kostenlos durch die Hitze der Kofstgase thun kann. Wo aber Säure von 96 Proc. regelmäßig erfordert wird, ist es schon weit besser, eine Einrichtung anzuwenden, welche vollkommene Regulirung der Hitze ermöglicht; und dies ist ganz unver-

$\frac{1}{10}$

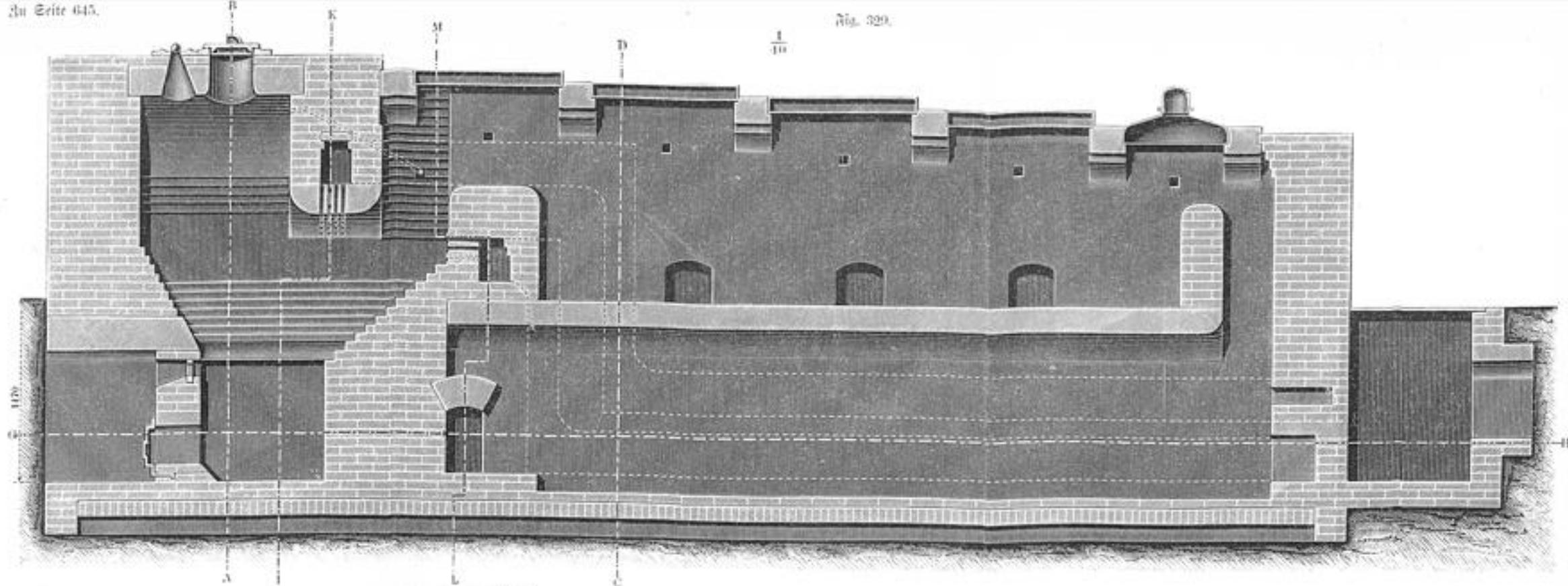
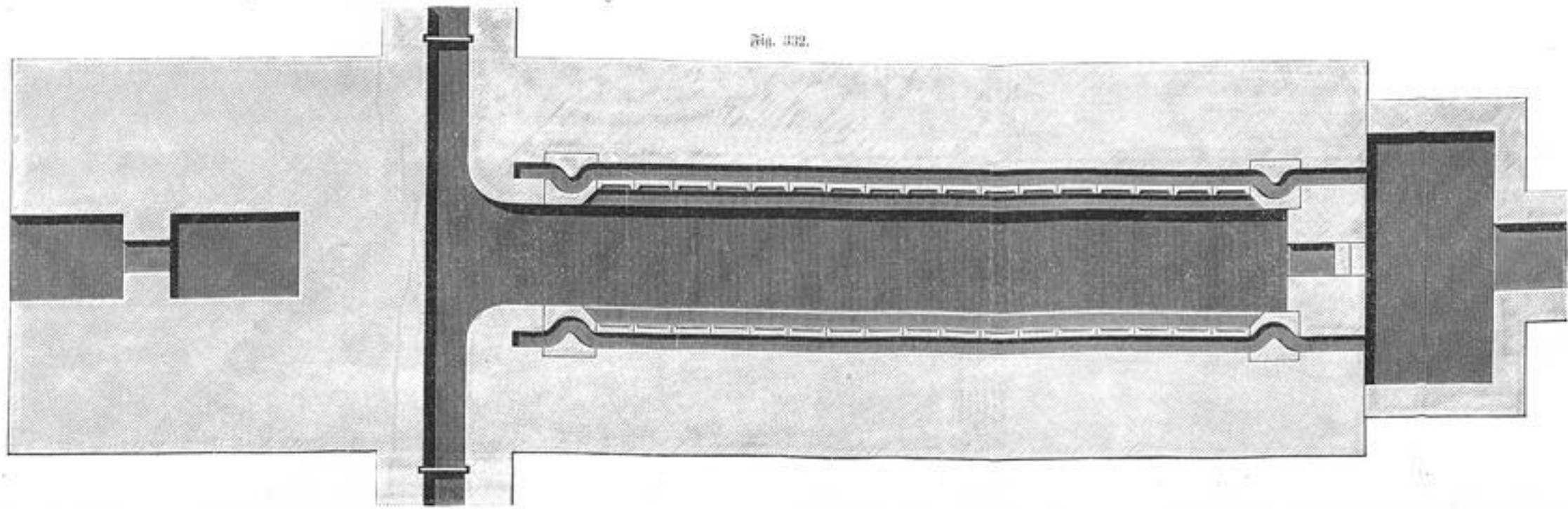
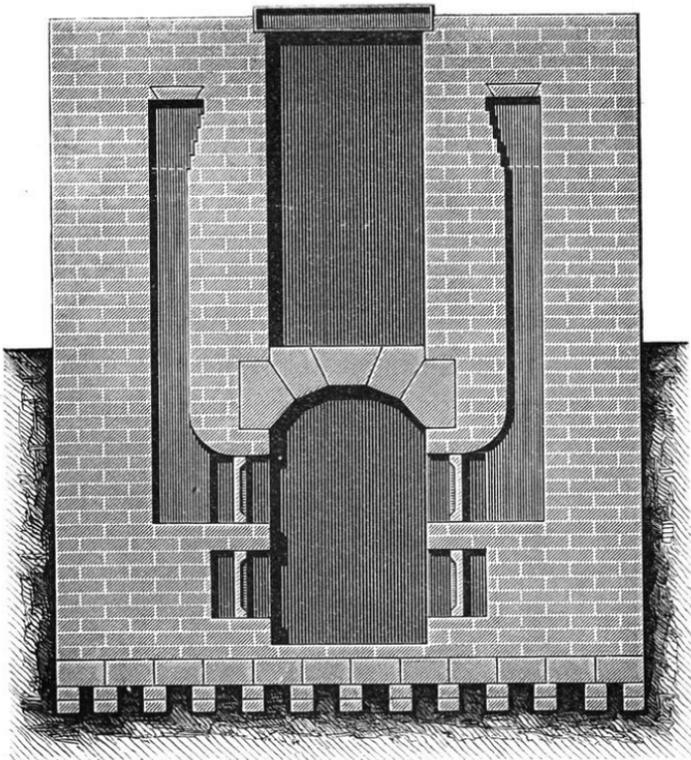


Fig. 332.



meidlich, wenn man Säure von 97 bis 98 Proc. in regelmäßiger, fortdauernder Arbeit erhalten will. Man kann den Grund hiervon leicht einsehen; bei der dünnen Säureschicht, wie sie jetzt allgemein angewendet wird, muß jedes Herabgehen der Feuerhitze sofort die Concentration beeinflussen. Unter der Annahme, daß die Speisungssäure immer von gleichförmiger Stärke ist, was ja für kontinuierliche Arbeit ohnehin Bedingung ist, muß nothwendiger Weise die Stärke der abfließenden Säure sich nach dem angewendeten Hitzegrade richten, und muß daher die Hitze so gleichförmig wie möglich sein. Gewöhnlich. Kostfeuerungen er-

Fig. 331.

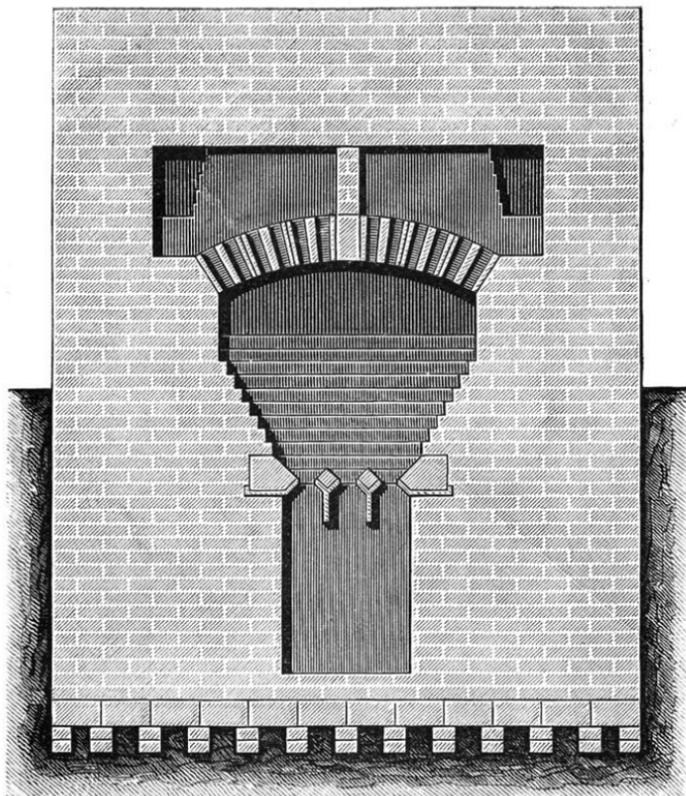


füllen diese Bedingung nicht; dagegen könnte dies bei wirklich brauchbaren mechanischen Feuerungen der Fall sein. Ob solche wirklich für Platinblasen schon angewendet worden sind, weiß ich nicht. Ein anderes Mittel zur Erreichung desselben Zieles wird durch gute Gasgeneratoren gegeben. In der That sind in einer ganzen Reihe von Fabriken die Platinblasen mit den Generatoren von Director G. Liegel in Stralsund versehen worden, welche sich für den vorliegenden Zweck vorzüglich zu eignen scheinen. Das Resultat vieljähriger Erfahrungen ist dies, daß man auf keinem anderen Wege mit solcher Sicherheit höchst concentrirte Säure in ganz regelmäßiger Arbeit erhält. Fig. 329 bis 334

zeigen die Anwendung des Kieselgenerators auf Schwefelsäureplatinblasen; aber selbstredend muß für jeden Specialfall die Construction entsprechend abgeändert werden.

Man wird dabei bemerken, daß die Flamme zuerst die schwächste Pfanne bestreicht, was selbst bei Combination mehrerer Platinkessel rätlich ist, weil die

Fig. 333.

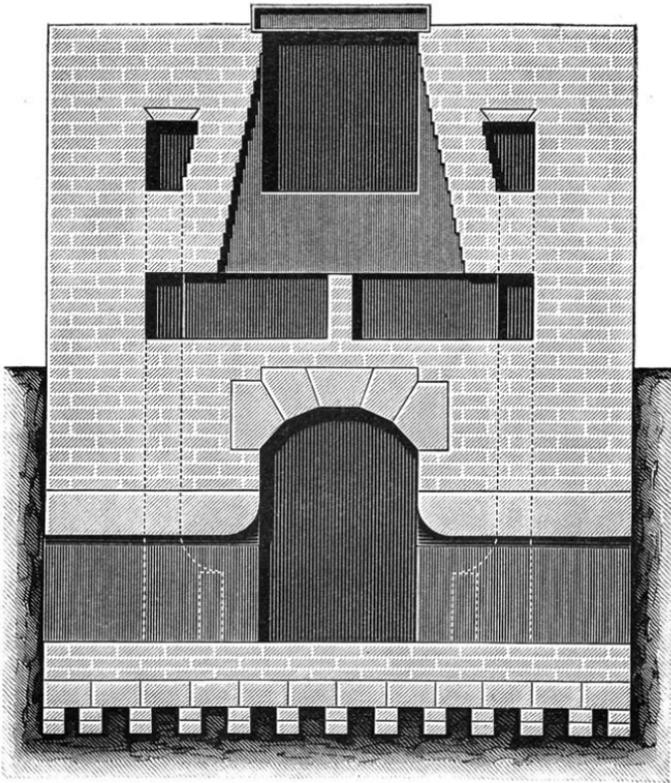


Temperatur hier noch nicht so hoch und die Säure noch nicht so concentrirt ist, daß das Metall selbst unter der Einwirkung der Stichflamme viel leiden könnte, während bei directer Einwirkung der Stichflamme auf die mit concentrirtester und heißester Säure gefüllte starke Pfanne oder Kessel der Angriff auf das Platin sehr stark ist (vergl. S. 636); auch tritt bei zu hohen Hitzeegraden eine Dissociation von H_2SO_4 in H_2O und SO_3 ein, und kann man also durch Ueber-treibung der Hitze die Concentration geradezu schädigen (vergl. weiter unten bei Gußeisen).

Concentration in Platinschalen mit Bleihute (Faure und Kessler's System).

Die ersten nach dem Principe gebauten Blasen, eine Platinschale für den Boden, als den allein mit heißer concentrirter Säure in Berührung kommenden

Fig. 334.



Theil, mit einem mit Wasser gekühlten Bleihute zu combiniren, wurden von Harrison Blair u. Co. in Bolton und A. Smith in Dublin schon vor 1860 angewendet, aber wieder aufgegeben. Im Jahre 1863 schlug Kessler seine erste Blase vor, welche zu Griesheim aufgestellt wurde (Dingl. polyt. Journ. 176, 34 und 164; 221, 85). Auch diese Construction hatte keinen Erfolg und wurde zehn Jahre später von der Firma Faure u. Kessler zu Clermont-Ferrand durch eine neue Construction ersetzt, welche ebenfalls nach Maßgabe weiterer Erfahrungen viele Veränderungen erlitten hat. Die früheren, jetzt nicht mehr gebauten Formen des Apparates sind in der 1. Aufl. dieses Werkes, S. 503 bis 513 mit vielen Abbildungen beschrieben worden. Wir werden hier nur die gegenwärtige Form des Apparates mit Hilfe der mir von den Herren F. Des-

montis, Lemaire u. Co. in Paris freundlichst gegebenen Zeichnungen beschreiben.

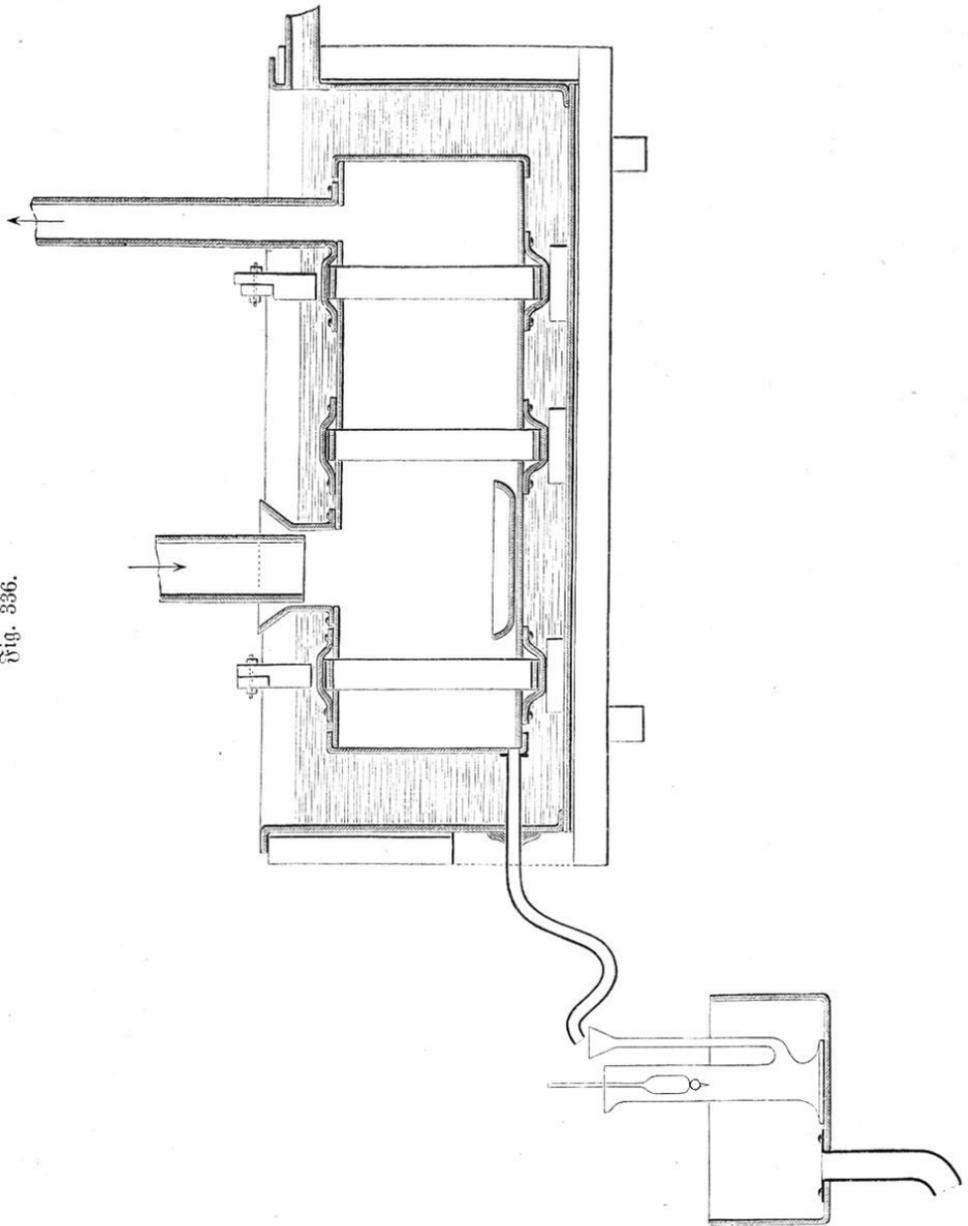
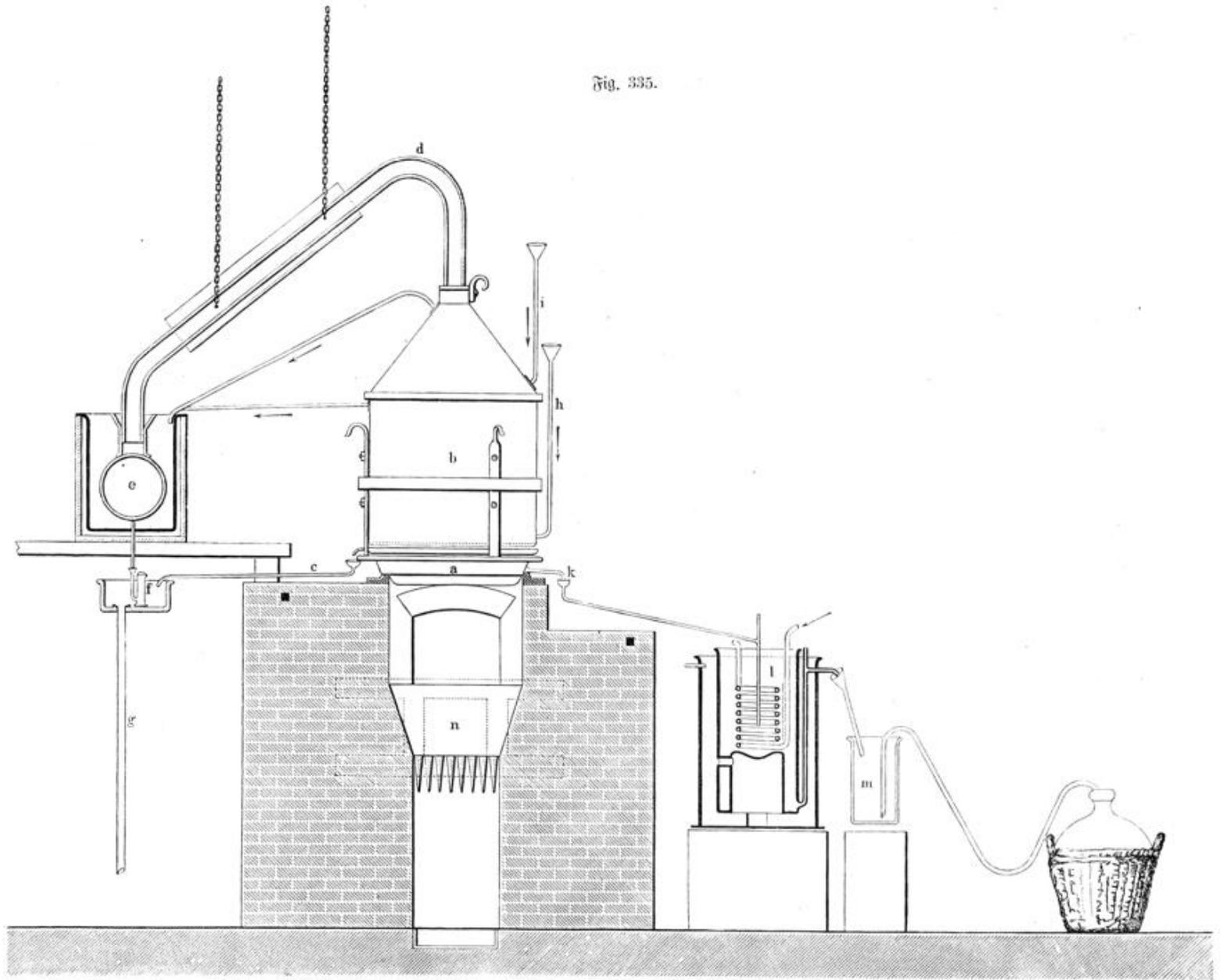


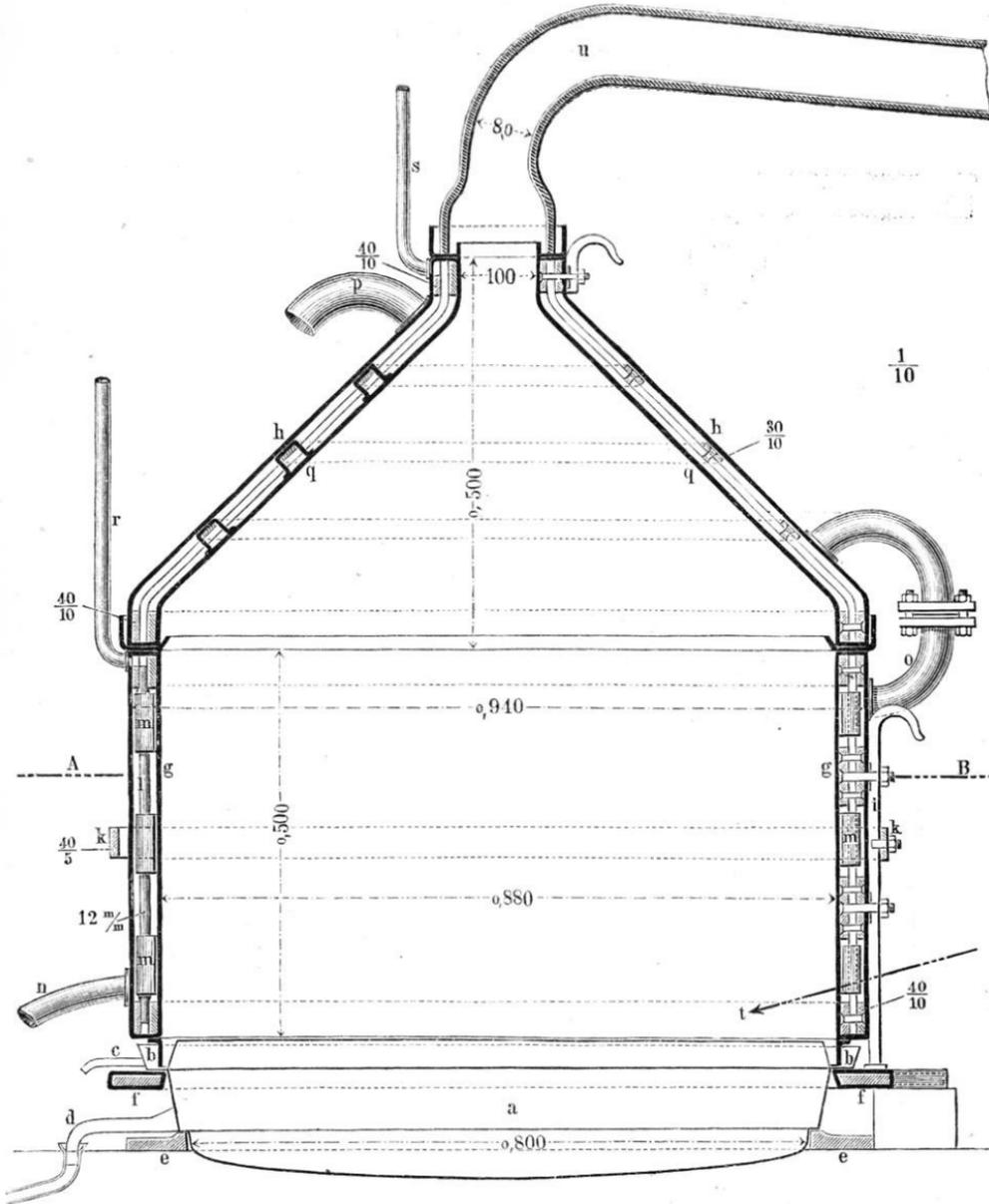
Fig. 336.

Fig. 335 giebt eine allgemeine Skizze des Apparates im Maßstabe von $\frac{1}{25}$. *a* ist die Platinschale mit der später genau zu beschreibenden Bleiglocke *b*.

Fig. 335.



Die sich an den Seitenwänden und der Decke der Glocke verdichtende schwache Säure läuft durch das Rohr *e* ab. Die nicht verdichteten Dämpfe gehen durch
Fig. 337.



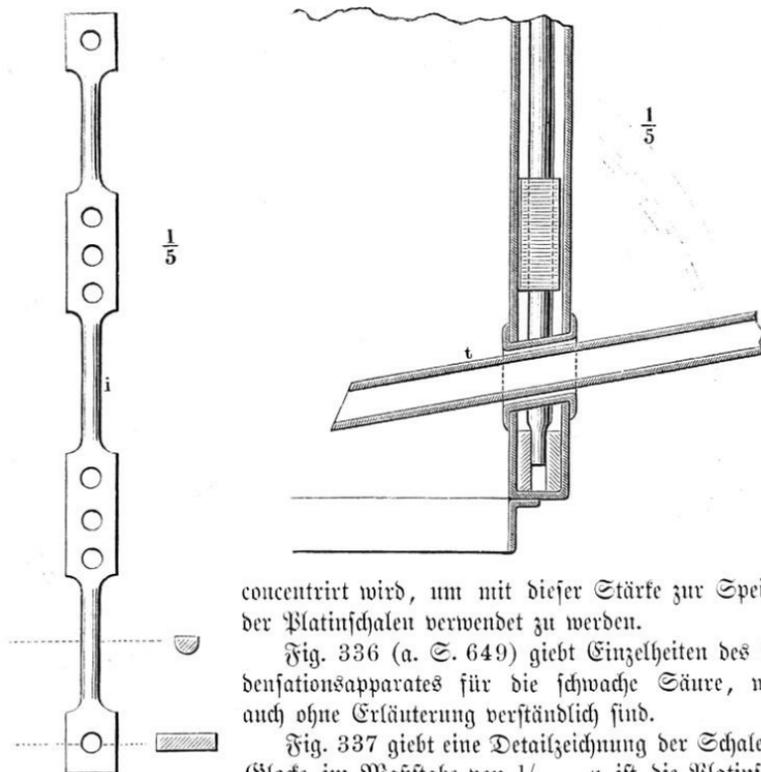
das Rohr *d* ab, welches sich herabzieht und in den Condensator *e* eintaucht. Die hier gebildete Säure passiert das Kröometer *f* und läuft durch *g* ab, zugleich mit

der aus *c* kommenden. Das Kühlwasser für die Glocke tritt bei *h* ein, dasjenige für den Deckel bei *i*. Die starke Säure läuft bei *k* in den Kühler *l*, welcher unten beschrieben werden wird, und von hier durch *m* in Transportballons *z*.

Die Flamme aus der Feuerung *n* streicht entweder unter eine zweite oder selbst eine dritte Platinschale, die so viel höher als die erste Schale gestellt sind, daß die Säure von einer in die andere laufen kann, oder aber sie geht direct unter eine Reihe von Bleipfannen, in denen Kammerensäure von 50 auf 60°

Fig. 338.

Fig. 339.



concentrirt wird, um mit dieser Stärke zur Speisung der Platinschalen verwendet zu werden.

Fig. 336 (a. S. 649) giebt Einzelheiten des Condensationsapparates für die schwache Säure, welche auch ohne Erläuterung verständlich sind.

Fig. 337 giebt eine Detailzeichnung der Schale und Glocke im Maßstabe von $\frac{1}{10}$. *a* ist die Platinschale, deren Größe der beabsichtigten Leistung entsprechen

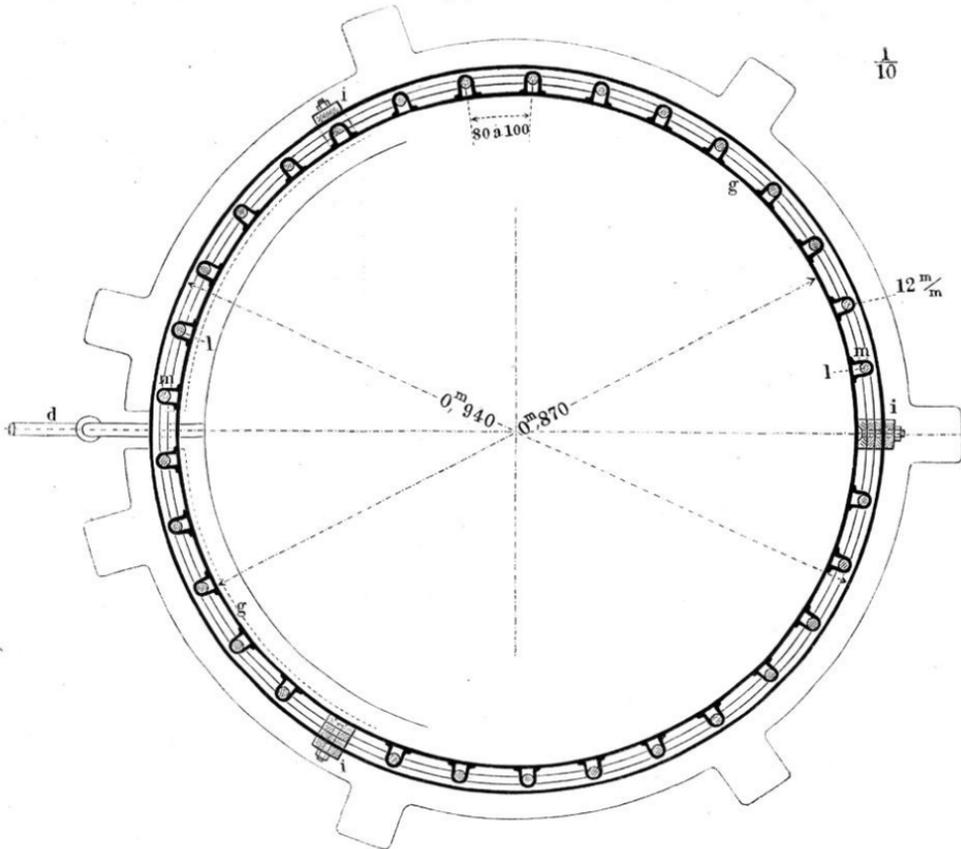
muß. Um die Arbeit längere Zeit auszuhalten, darf sie nicht zu dünn sein; man muß auf in je 24 Stunden zu producirende 1000 kg 94procentiger Säure 2,9 bis 3 kg Platin rechnen. So wiegt z. B. eine Schale, welche in 24 Stunden 5 Tons starke Säure zu liefern im Stande ist, 14,5 bis 15 kg, und hat einen Durchmesser von 0,88 m; für ein Ausbringen von 7 Tons Säure wiegt sie 20 bis 20,5 kg und ist 1,06 m im Durchmesser; für 1500 kg Säure 6,5 kg Platinsgewicht und 0,60 m Durchmesser.

Wir bemerken, daß der Rand der Schale so geformt ist, daß er einen Wasser-verschluß *bb* bildet, mit Auslaßrohr *c* für die an den Wänden der Bleiglocke *gg* sich verdichtende dünne Säure; dieser Rand wird durch den Eisenring *f* gehalten.

Ferner das Auslaßrohr *d* für die starke Säure und den gußeisernen Tragering *e* für den unteren Theil der Schale.

Die Schale ist bedeckt von einer Bleiglocke, bestehend aus dem doppelwandigen Cylinder *gg* und dem doppelwandigen kegelförmigen Dache *hh*. Der cylindrische Theil wird außen von drei eisernen Trägern *ii* (vergl. auch Fig. 335 u. 341) gestützt, deren Einzelheiten in Fig. 338 (a. v. S.) gegeben sind, mit Hilfe des

Fig. 340.

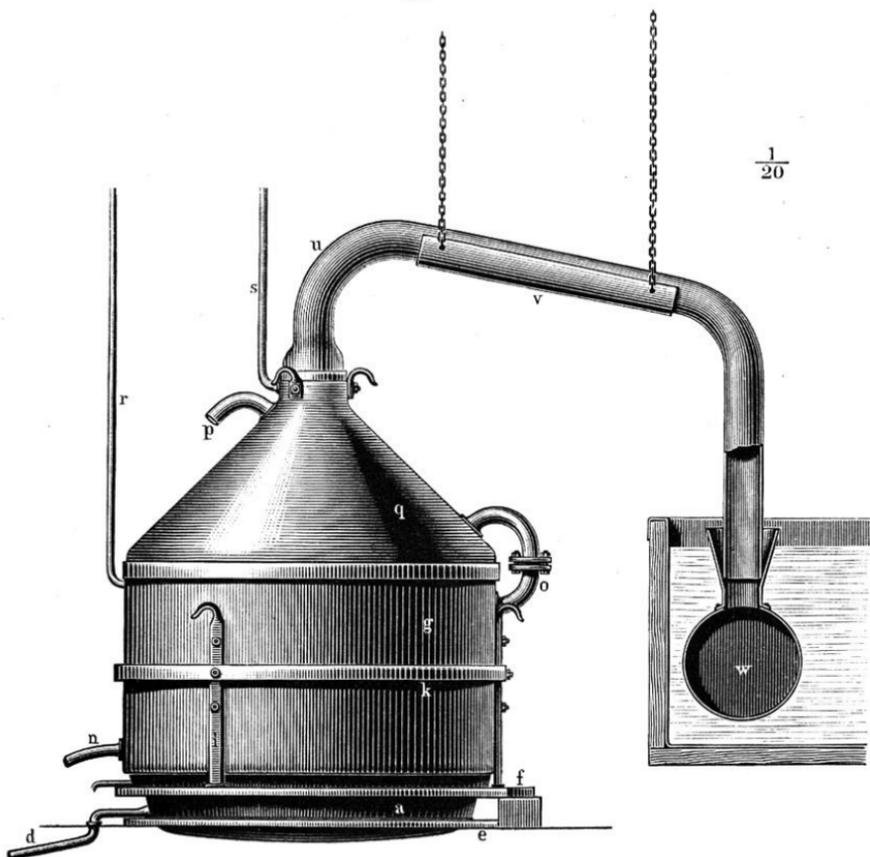


eisernen Ringes *kk* (40×5 mm). Die Stücke *ii* enden oben in Haken, um die Glocke *gg* mittelst einer Kette aufhängen zu können.

Der Durchmesser des cylindrischen Theiles ist 0,870 m inwendig und 0,940 m auswendig. Die innere Glocke hat eine Bleistärke von 5 mm, die äußere 3 mm. Eisenstangen *ll* von 12 mm Dicke, gehalten durch Bänder *mm*, bilden ein Skelett zur Absteifung des inneren Cylinders; sie sind 75 bis 100 mm von einander entfernt. Das Rohr *n* dient zur Einführung von kaltem Wasser im Boden des ringförmigen Zwischenraumes zwischen den beiden Bleicylindern; Rohr *o* führt das schon etwas warme Wasser in den ringförmigen Raum des

kegelförmigen Daches *gg*, und Rohr *p* ist der Auslaß für das heiße Wasser aus dem letzteren. Rohr *r* dient zum Entweichen der Luft aus dem Kühlwasser während seines Verweilens in *gg*, und Rohr *s* für denselben Zweck in dem Dache *gg*. Der Pfeil *t* zeigt die Stelle, wo die 60grädige Säure einläuft; Fig. 339 (a. S. 651) giebt das Detail davon.

Fig. 341.

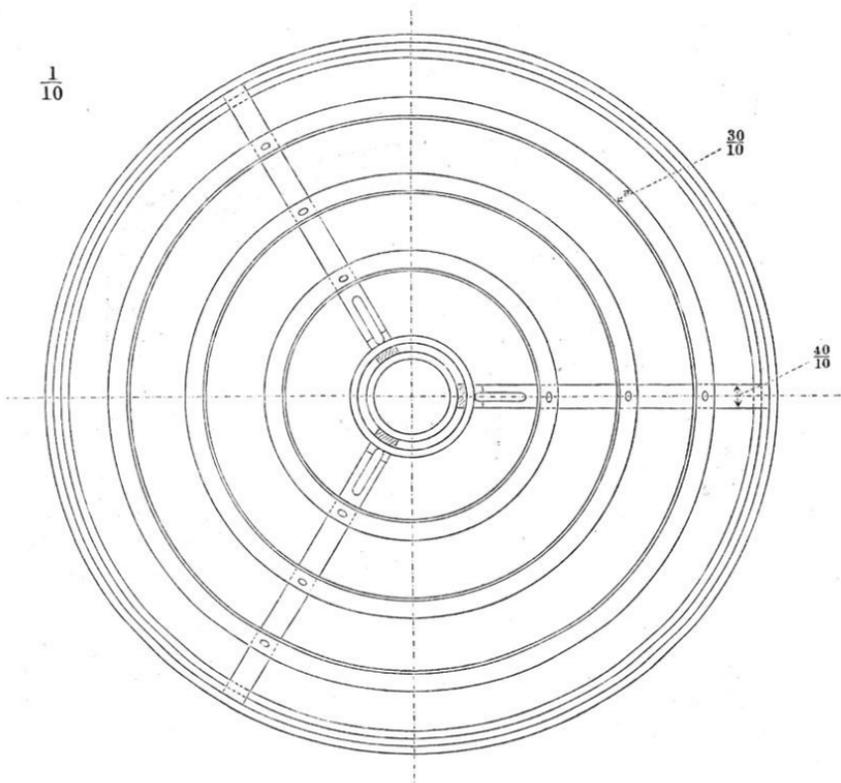


Die nicht verdichteten Dämpfe werden durch das Rohr *a* weggenommen, welches an dem Dache mittelst der Rinne *v* (Fig. 341) aufgehängt ist; es taucht in den Kühler *w*, wo sich die schwächste Säure condensirt.

Fig. 340 giebt einen Horizontalschnitt nach der Linie *AB* in Fig. 337, Fig. 341 einen Aufsicht, Fig. 342 (a. f. S.) zeigt das Eisengerüst des conischen Daches *gg*. Die Buchstaben haben alle dieselbe Bedeutung wie in Fig. 335. Endlich giebt Fig. 343 (a. S. 655) eine perspectivische Ansicht von zwei Faure und Repler'schen Blasen eines allerdings älteren Modells, welche aber doch eine Idee von der allgemeinen Anordnung giebt.

Der von Faure u. Kessler angewandte Kühler besteht aus einem Bleigeßäße *A*, Fig. 344 (a. S. 656), welches unten auf einem ringförmigen Bleicylinder *B* steht, dessen Basis *b* etwas erweitert ist, so daß er besser aufrufen kann. Um die Mitte der Höhe ist ein Boden *c* eingelöthet, welcher den oberen Cylinder *A* nach unten abschließt, während der Hohlraum von *A* doch immer noch mit dem ringförmigen Hohlraume von *B* in Communication bleibt; der ganze Hohlraum von *A* und *B* ist mit Säure gefüllt. Auf dem Boden *c* ruht die flache Bleischale *D*, und in deren Mitte steht eine Porcellanschale *d*, welche die fast siedende Säure durch

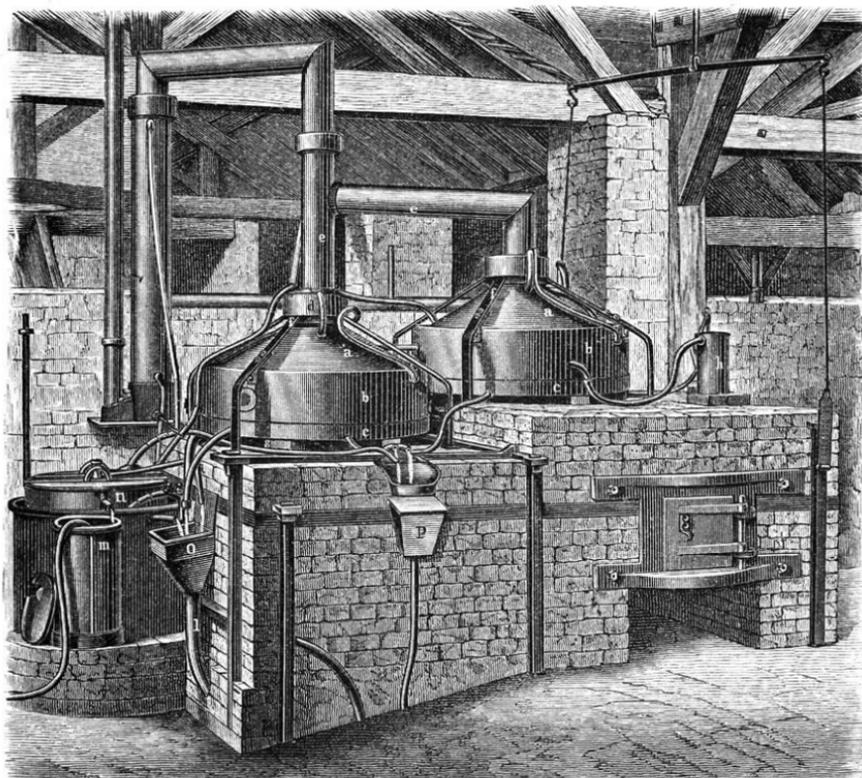
Fig. 342.



das Platinrohr *kt* empfängt, so daß die heiße Säure sogleich in abgekühlte Säure ausläuft, und auch nicht an der Berührungsstelle das Blei zerfressen kann. In dem Cylinder *A* befinden sich ferner fünf Schlangenrohre *ss*, welche unter einander verbunden sind und fortwährend von einem schnellen Strome kalten Wassers durchflossen werden, welcher an einer in der Figur nicht sichtbaren Stelle eintritt, während das heiße Wasser bei *f* austritt. Der ganze Kühler steht in einem cylindrischen Gefäße *H*, in das ebenfalls ein Strom kalten Wassers fortwährend durch *V* eintritt; das Wasser erfüllt somit auch den unteren Raum und den Innenraum des Ringgefäßes *B*; um darin besser circuliren zu können, sind

die Oeffnungen *xx* in dem mit Säure gefüllten Ringmantel ausgespart. Da die durch die Röhre *t* eintretende Säure viel heißer als diejenige ist, in welche sie sich ergießt, so steigt sie nach oben, kommt in Berührung mit den Schlangenhöhren *ss* und kühlt sich theilweise ab. Nach einiger Abkühlung fließt sie wieder an den Wänden herab, gelangt in den Ringmantel von *B* und wird daselbst, wo sie sich in sehr dünner Schicht befindet, von dem kalten Wasser noch mehr abgekühlt. Schließlich steigt sie wieder in dem Röhre *g* auf, um sich daselbst in die Ballons zu ergießen. Da der Durchmesser des Gefäßes ziemlich groß (1 m)

Fig. 343.



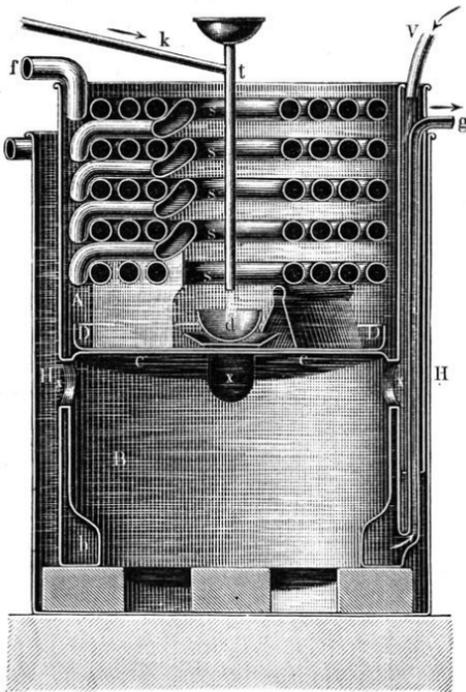
ist, so geht der Säurestrom nur langsam vorwärts, so daß Zeit zur Abkühlung bleibt. Mit einem Kühler von 1 m Durchmesser und 1 m Höhe kann man die Füllung von 100 Säureballons täglich abkühlen.

Dieser Kühlapparat ist sehr sinnreich, aber etwas complicirt und nur von einem ausgezeichneten Bleilöther herzustellen. Wenn er nicht unausgesetzt mit kaltem Wasser versehen wird, muß er bald zu Grunde gehen.

Das Hauptprincip des Faure und Kessler'schen Apparates ist folgendes. Die heiß aus den Bleipfannen kommende Säure wird continuirlich in die Platinschale, oder die erste Schale einer Batterie von zwei oder drei derselben einlaufen

gelassen. Sie befindet sich dort in sehr dünner Schicht, etwa 5 bis 7 cm tief, und ist der directen Wirkung des den ganzen Boden der Schale bestreichenden Feuers ausgesetzt. Dies bewirkt eine so rasche Verdampfung, daß die Säure, welche auf der einen Seite einfließt, auf der entgegengesetzten Seite in hinreichend concentrirter Form ausfließt. Die Arbeitsleistung steht im Verhältniß zu der Zahl und Größe der Platinschalen. Das darin gebildete Gemisch von Säure- und Wasserdampf stößt beim Aufsteigen auf die gekühlten Wände der Bleiglocke und deren Dach, verdichtet sich dort zu verdünnter Säure, läuft an den Seiten herab und bildet unten einen hydraulischen Verschuß zwischen der Schale und der Bleiglocke; ein Ueberlauf (e) führt sie nach außen und verhindert, daß sie wieder in

Fig. 344.



die Platinschale zurückfließt. So bewirkt die Wasserkühlung zu gleicher Zeit einen Schutz der Bleiglocke gegen die Wirkung der heißen Säuredämpfe und eine Verdichtung der letzteren zu flüssiger (dünner) Säure.

Der Aufwand an Brennmaterial bei den Faure- u. Kessler-Apparaten ist nicht erheblich verschieden von dem der gewöhnlichen Platinblasen; bei ersteren kommt die große Menge von Kühlwasser hinzu, welche man gegenüber der Ersparniß an Zinsen, die aus den geringen Anlagekosten folgt, in Anschlag bringen muß. Die Erfinder stellten es als einen großen Vortheil ihres Apparates hin, daß der Platinverlust weit geringer als bei den ganz aus Platin gemachten Blasen sei; aber dies ist zweifelhaft, da die Abnutzung des Platins doch größtentheils an den mit den Feuergasen direct in Berührung stehenden Stellen erfolgt, und diese bei beiden Systemen gleiche

Ausdehnung haben. Gegenüber dem auch bei den übrigen Theilen der gewöhnlichen Platinblasen stattfindenden geringen Platinverluste muß man die sehr kostspieligen Reparaturen der complicirten Bleitheile des Faure- und Kessler-Apparates in Anschlag bringen. Nach mir von Herren Desmoutis, Lemaire und Co. gegebener Auskunft dauert die Bleiglocke etwa zwei Jahre und muß nach Verlauf dieser Zeit erneuert werden.

Derselben Firma verdanke ich folgende Angaben. Die Bleilötharbeit für einen zur Erzeugung von 5000 kg starker Säure in 24 Stunden bestimmten Faure- und Kessler-Apparat beläuft sich auf folgende Beträge:

Für die Glocke selbst	450 Francs
Für den Säurekühler	350 „
Für den Dampfkühler	250 „
Für Verschiedenes	150 „

Zusammen: 1200 Francs,

oder etwa 1 Franc für jedes angewendete Kilogramm Blei.

Der Verbrauch an Kühlwasser ist etwa 3 cbm die Stunde oder 75 cbm in 24 Stunden. Der Verbrauch an Brennmaterial beläuft sich auf 18 bis 20 Proc. von der fabricirten Säure.

Nach Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 70) hat sich folgende Construction der Bleihelme bewährt. Spiralförmig gewundene Röhren werden zu einem Cylinder zusammengeflochten, dessen unterer Rand in den Wasserverschluß einer Platinschale hineinpaßt. Dies bewirkt einerseits eine sehr gute Kühlung und giebt andererseits guten Widerstand bei der Befestigung der Bleitheile auf dem eisernen Gestell.

Die bedeutende Ersparniß in den Anschaffungskosten und die starke dafür gemachte Reclame verursachten eine schnelle Ausbreitung des Systems von Faure und Reßler, besonders in Deutschland, Oesterreich und Amerika, während man sich in Frankreich und England mehr zurückhielt. Seitdem die gewöhnlichen Platinblasen, sicherlich allerdings in Folge der von dem neuen Systeme ausgehenden Concurrenz, bedeutend verbessert und viel leichter und billiger construirt worden sind, und seitdem die Nachtheile der häufigen Reparaturen, des großen Kühlwasserverbrauches und der häufig ungenügenden Stärke bei dem Faure und Reßler'schen Systeme mehr hervorgetreten sind, ist letzteres wieder mehr in den Hintergrund getreten. Natürlich stehen die einmal errichteten Apparate noch in Arbeit; aber vermuthlich werden jetzt nur noch wenig neue Blasen nach diesem Systeme errichtet, und verschiedene Fabriken haben dasselbe wieder mit gewöhnlichen Blasen vertauscht. Die in den Jahren 1890 bis 1891 eingetretene, aber nicht anhaltende, enorme Steigerung des Platinpreises hätte jedenfalls die Ausbreitung des Faure und Reßler'schen Systems wieder begünstigt. Uebrigens kommt man dabei selten auf Säure von mehr als 92 Proc. oder höchstens 93 Proc. H_2SO_4 .

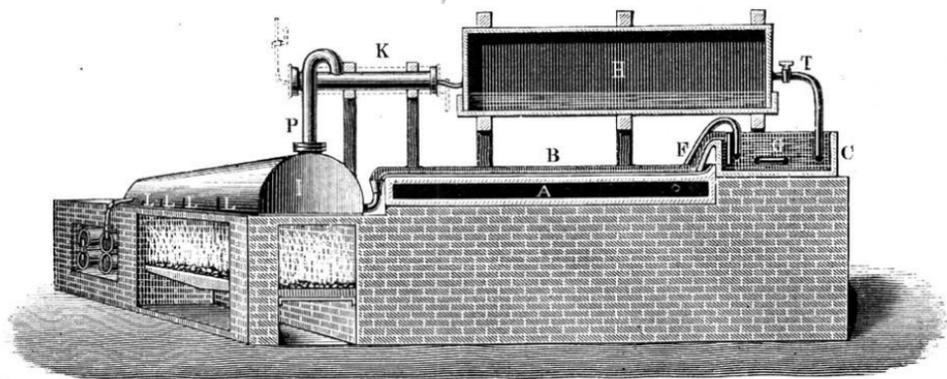
Anderere Formen von Platinblasen.

Bode (Dingl. polyt. Journ. 228, 249) berichtet über einen neuen Platinapparat, für welchen F. W. Kalbfleisch in London ein deutsches Patent (Nr. 1005, 9. October 1877) genommen hat, nach einem Rundschreiben des Erfinders. Fig. 345 (a. f. S.) wird denselben erläutern.

A ist ein niedriger Kasten, im Boden und den Seiten aus Eisenblech, in der Decke von dünnerem Stahlblech hergestellt und in einem Asbestmörtel oder einem anderen schlecht leitenden Material verlegt; derselbe trägt eine flache Bleipfanne B, in welche vorgewärmte Säure aus C durch den Heber F gelangt. Der Säurestand in B soll „nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Zoll“ (etwa 6 mm) betragen. Die

Erwärmung erfolgt durch überhitzten Dampf, und da dieser eine sehr gleichmäßige Vertheilung der Wärme ermöglicht, so soll einestheils die Ueberhitzung der Pfanne, wie solche bei directem Feuer eintreten kann, vermieden sein, andererseits das Blei sehr dünn genommen werden können. Ein Dampfrohr führt den unverbrauchten Dampf durch die Schlange *G*, um die Kammerfäure in *C* vorzuwärmen, die so vom Boden weg zum Ueberlauf kommt. Der noch übrige Dampf kann sodann weiter zum Vorwärmen des Kesselfeischwassers verwendet und hierauf durch *T* in der Bleikammer verwendet werden, wo niedrige Dampftemperatur erwünscht ist. (Vode macht darauf aufmerksam, was in der Quelle nicht geschehen ist, daß die verschiedenen Dampfrohre geeignete Vorrichtungen zum Entfernen des Condensationswassers haben müssen, da sonst ein erhebliches Schlagen in den Röhren und Bersten derselben eintreten wird.) Der erhöhte gelegte Condensator *K* ist mit dem Platingefäße *I* durch ein aufrechtes Rohr *P* verbunden, worauf der Erfinder Gewicht legt, ebenso auf die erhöhte Lage. Um das Pumpen oder Heben

Fig. 345.



des Destillates zu ersparen, giebt es der Condensator unmittelbar in die Bleikammer *H* ab. Dies ist aber zu mißbilligen, weil die leichte Säure auf der Bodensäure der Kammer stets oben schwimmen und durch Verwandlung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure (bei dem reichlich vorhandenen Wassergehalte) in Salpetersäure einerseits den Kammerproceß erheblich schädigen und überhaupt zu vermehrten Salpeterverlusten Veranlassung geben wird, andererseits das Blei rascher zerstört werden muß. Vode möchte daher (im Geiste der ganzen Anordnung bleibend, welche äußerste Ausnutzung des Brennmaterials anstrebt) vorschlagen, den übrig bleibenden Dampf nicht zum Vorwärmen des Speisewassers zu verwenden, sondern diesen Dampf vielmehr zum Verstärken des Destillates zu benutzen, wobei man in dem Bestreben, die letzten Consequenzen zu ziehen, den abgehenden Wasserdampf in die Bleikammern senden oder, falls dieselben nicht im Gange, ihn condensiren und dabei neue Mengen des Destillates vorwärmen mag.

Hinter dem Platingefäße trifft das Feuer Röhren zur Ueberhitzung des Dampfes, für deren Controle der Erfinder die Anwendung eines Pyrometers wünscht.

Das Platingefäß ist von neuer Construction, viereckig mit ovaler Decke, die sich von vorn nach hinten neigt. Diese Einrichtung ist getroffen, weil vorn über dem Abzugsrohre *P* der Einfluß der Säure stattfindet und die meisten Dämpfe sich entwickeln. Der ganze Boden ist dem Feuer direct ausgesetzt und wird innen getragen durch Querträger *L*, die mit dem Boden und den Seiten verlöthet sind und das Gefäß in Fächer theilen, an deren Boden die Säure communicirt, um concentrirt abzufließen. Das Abflußrohr ist zum Wasserverschluß gebogen, und richtet sich nach dem Grade der Biegung der Säurestand im Gefäße. Je geringer derselbe, desto größer die Leistung des Apparates. Die ablaufende Säure wird, wie bei den früheren Apparaten, vom Boden weggenommen.

Der Aufwand an Brennmaterial soll weniger als die Hälfte von dem bei den alten Platinkesseln betragen. Ein Gefäß von 635×1270 mm Grundfläche, welches unter 1250 Pfd. Sterl. (rund 25000 Mk.) mit vollständigem Kühler kostet, soll rund 7710 kg concentrirte Säure in 24 Stunden mit einem Kohlenaufwande von weniger als 500 kg liefern, entsprechend 6,5 Proc. [Dies ist wohl weit unter der Wirklichkeit.]

Als einen Mangel des Platingefäßes bezeichnet Bode, daß es behufs der Reinigung sehr schlecht zugänglich ist, und daß diese Reinigung durch die eingelegten Querswände noch ungemein erschwert wird. Falls die Säure beim Verstärken das bekannte Eisensulfat abscheidet, so wird zur Beseitigung desselben kaum etwas anderes übrig bleiben, als bei erheblich gemäßigtem Feuer schwache Säure, etwa Destillat, durch das Gefäß zu schicken, um die Absätze aufzulösen; doch kann man auch in diesem Falle nicht controliren.

Neu scheint der Gedanke, die Abhitze des Platingefäßes zur Bildung und Ueberhitzung von Wasserdampf zu benutzen; doch ist dadurch die gesammte Einrichtung mit der Ausnutzung desselben bis aufs Allerbeste etwas complicirt geworden, so daß in der Praxis wahrscheinlich die eine oder die andere der angegebenen Anwendungen fortfallen wird. Die Abführung der Dämpfe durchaus nach oben hat man auch schon bei den Apparaten von Faure und Kessler, welche bekanntlich die in den Glocken nicht condensirten Dämpfe als solche der Bleikammer übergeben. Falls dieselbe keinen Ueberdruck hat, sondern einsaugt, so hält Bode dies, auch abgesehen von der Ersparniß eines Theiles des Kühlwassers, für zweckmäßiger, als das Einlassen des Destillates in die Kammer, weil man dabei die Bodensäure stets in der geeigneten Stärke halten kann.

Die Kalbfleisch-Blase ist später abgeändert worden (Amerik. Patent Nr. 267221), worauf wir hier nicht eingehen wollen. Weitere amerikanische Vorschläge in dieser Richtung sind diejenigen von Willett (Engl. Pat. Nr. 9362, 1884) und Bartsch (Engl. Pat. Nr. 6127, 1885). Keine dieser Constructionen ist wohl je in Europa ausgeführt worden, obwohl nach Chem. Zeitg. Repert. 1886, S. 16 Willett's Blase damals zwei Jahre in gutem Betriebe gewesen sein und die Säure mit der fast ungläublich geringen Menge von 11 Proc. Kohlen concentrirt haben soll (auf welche Stärke?).

In dem Rapport du Jury International (Paris 1891, p. 62) sind folgende specielle Platinkessel-Constructionen erwähnt: 1. Der Apparat von Lasne ist ein länglicher, flacher, 2 m langer Kessel, in dem die Säure in einer Schicht

von nur 6 oder 7 cm von einem Ende zum anderen fließt und dort concentrirt herauskommt. Der Helm reicht über die ganze Länge des Kessels, nimmt aber an Durchmesser nach einem Ende zu. Man sollte darin täglich 10 Tons Säure concentriren. 2. Ein amerikanischer, vom Hause Chappuis construirter Kessel, bestehend aus einem in vier parallele Arme gewundenen Cylinder, durch eine Scheidewand im Inneren in zwei Abtheilungen getheilt, von unten geheizt, oben mit Sand bedeckt. Die Säure fließt ebenfalls fortwährend an einem Ende ein, am anderen aus. Die Cylinderform sollte die Anwendung sehr geringer Metall-dicken gestatten.

Beide Apparate sind in der (inzwischen eingegangenen) Fabrik in Zavel mit keineswegs günstigen Resultate probirt worden.

Herreshoff, S. Nichols und G. Nichols (Engl. Pat. Nr. 1998, 1887) wollen reine und starke Schwefelsäure auf folgendem Wege darstellen. Die vorher bis zu 86 Proc. H_2SO_4 concentrirte Säure muß in einen Zickzackcanal fließen, wobei sie solcher Hitze ausgesetzt wird, daß sie bis auf 95 bis 96 Proc. concentrirt wird. Von da fließt sie in ein anderes Gefäß von ähnlicher Construction, welches so weit erhitzt ist, daß die Hälfte oder zwei Drittel der Säure in Dampfform fortgeht und als Säure von 93,5 Proc. Gehalt und fast chemisch rein condensirt wird, während die Rückstandsäure etwa 98 Proc. H_2SO_4 enthält. (So weit kann man auch mit den Deplace'schen Blasen kommen.)

Verlust an Platin bei der Concentration der Schwefelsäure.

Die ersten genauen Beobachtungen hierüber sind von Scheurer-Kestner gemacht worden. Er fand (Hofmann, Report of the Juries 1862, p. 61), daß selbst bei ganz reiner Schwefelsäure der Verlust an Platin 2 g für jede 1000 kg concentrirte Säure betrug, und bei Anwesenheit von Stickstoffverbindungen in der Säure sich sogar auf 4 bis 5 g Platin erheben kann, was man freilich durch die oben (S. 588) beschriebene Reinigungsmethode mit Ammoniumsulfat vermeiden kann. Neue Blasen verlieren weniger als alte (circa 1 g), weil frisch gehämmertes Platin compacter ist und der Säure besseren Widerstand leistet. Das iridiumhaltige Platin von Desmoutis und Duennessen (25 bis 30 Proc. Iridium) leidet weniger; bei einem Versuche verlor eine Schale von reinem Platin in zwei Monaten 19,66 Proc., eine solche von iridiumhaltigem unter ganz gleichen Umständen nur 8,88 Proc. ihres Gewichtes. Nach Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., 4, 327 bewährte sich ein kleiner Kessel von Iridium-Platin in einer Fabrik zu Halle (65 Liter Inhalt, 600 kg tägliche Leistung an 66 grad. Säure) sehr gut. Auch Heraeus in Hanau hat gefunden, daß mit 5 Proc. Iridium legirtes Platin nur 73 Proc., ein mit 10 Proc. Iridium legirtes Platin nur 58 Proc. des Gewichtsverlustes von reinem Platin erlitt. Trotzdem hat man die Legirung mit Iridium (und Rhodium) aufgeben müssen, weil sie zu spröde ist; das reine Platin ist bei seiner Geschmeidigkeit, leichten Hämmerbarkeit und Schweißbarkeit doch auf die Länge dauerhafter.

Nach neueren Angaben von Scheurer-Kestner (Comptes rendus, Nov. 1875, Dingl. polyt. Journ. 221, 82) waren die Verluste des Platinkeffels selbst

zu Thann folgende: Zwei Jahre lang, bei Vorhandensein von etwas Stickstoffsäure, 2,859 g pro 1000 kg 66grädiger Säure von 93 bis 94 Proc. SO_4H_2 . Im folgenden Jahre, nach Beseitigung der Stickstoffsäuren durch Ammoniumsulfat 1,220 g Platin pro 1000 kg. In den folgenden Jahren, wo die Schwefelsäure etwas schweflige Säure enthielt, fiel der Verlust auf 0,925 g. Geringe Mengen von Salzsäure in der Kammer Säure machen keinen Unterschied in der Auflösung des Platins. Dagegen thut dies in sehr hohem Grade die Ueberschreitung des 66sten Handelsgrades (mit höchstens 94 Proc. SO_4H_2). Es war der Verlust bei Erzeugung von 180000 kg extra concentrirter Säure mit 97 bis 98 Proc. SO_4H_2 6,07 bis 6,65 g Platin pro 1000 kg; bei 102000 kg Säure von $99\frac{1}{2}$ bis $99\frac{3}{4}$ Proc. SO_4H_2 sogar 8 bis 9 g pro 1000 kg, und es wurden in der That durch quantitative Analyse 8,38 g Platin pro 1000 kg Säure darin direct nachgewiesen.

Vorstehende Versuche beziehen sich nur auf den Kessel selbst; aber auch die Nebenbestandtheile erleiden eine Abnutzung, wie folgende Tabelle zeigt:

	Ursprüngliches Gewicht	Gewicht nach fünfjährigem Gebrauche
Kessel	30,346 kg	26,450 kg
Helm	7,255 „	7,000 „
Heber	5,689 „	5,520 „
Diverse Theile	1,075 „	1,000 „
	<hr/>	<hr/>
	44,365 kg	39,970 kg
	39,970 „	
Verlust	<hr/>	
	4,395 kg	

Es müssen also, da der Kessel allein nur 3,896 kg Metall eingebüßt hatte, für den Verlust der übrigen Theile noch 12,8 Proc. hinzugesetzt werden. Dies stimmt dann ungefähr mit den von Hasenclever (in Hofmann's Bericht von 1875, I, 188) erwähnten, gleichfalls von Scheurer=Kestner herrührenden Angaben (Verlust bei gewöhnlicher Säure 1,92 g, bei schwefligsäurehaltiger 1,05 g pro 1000 kg).

Nach Hasenclever's eigenen Versuchen (a. a. D.) betrug der Platinverlust in der Fabrik in Hautmont nur 0,252 g pro 1000 kg Säure von 1,8 specif. Gew. (also nicht ganz 66° Baumé); wenn aber die Reparaturen und der Verlust bei Erneuerung des Apparates in Anschlag gebracht werden, so stellt sich die Ausgabe auf 1,616 Francs. oder 1,29 Mk. pro 1000 kg Schwefelsäure von 1,8. In der Fabrik Rhénania kommt die Abnutzung auf 0,972 g Platin und die Gesamtausgabe für Platinverschleiß auf 196 Mk. Die Säure war in beiden Fällen frei von Stickstoffverbindungen. Später (Comptes rendus, 29. April 1878) hat Scheurer=Kestner Versuche über die Abnutzung des Platins bei der Darstellung von rauchendem Vitriolöl publicirt. Das letztere

1) Letzteres muß auf einem Irrthume beruhen; Säure von dieser Stärke ist durch Concentration in der Hitze überhaupt gar nicht darzustellen.

wurde durch Erhitzen von Natriumpyrosulfat in einer irdenen Retorte dargestellt, welche innen mit einem mit sich selbst verlötheten Platinfutter versehen war. Dieses wog 5 kg und hatte nach Darstellung von 100 kg rauchendem Vitriolöl 100 g, also 1 kg pro Tonne Vitriolöl verloren. Das Platin konnte in dem rückständigen Natriumsulfat in wasserlöslicher Form nachgewiesen werden. Scheurer-Kestner constatirt ferner, daß man in den neueren Platinapparaten für Darstellung gewöhnlichen Vitriolöles, sowohl in denen von Faure und Kestler, als denen von Desmoutis u. Co., nur ein Viertel von der Menge Platin verliere, wie bei den früheren Apparaten, nämlich nur 0,10 bis 0,15 g pro Tonne für gewöhnliche 66grädige Säure und 1 g bis 1,5 g für extra concentrirte Säure von 98 bis 99 Proc. Er schreibt dies erstens dem bedeutend erniedrigten Siedepunkte, in Folge der niedrigen Säureschicht, und zweitens dem bedeutend verringerten Platingewichte zu; namentlich bei den Faure-Kestler'schen Apparaten ist eine viel geringere Platinoberfläche in Berührung mit der Säure als früher (?).

In einer späteren Mittheilung (Compt. rend. 90, 59) zeigt Scheurer-Kestner, in Berichtigung seiner früheren Angaben, daß Platin nur dann in merklicher Weise von Schwefelsäure angegriffen wird, wenn diese salpetrige Säure enthält. Doch genügen schon außerordentlich geringe Mengen der letzteren (0,01 Proc.), um die Wirkung einzuleiten, wobei sie als Sauerstoffüberträger von der Schwefelsäure auf das Platin wirkt. Daher kann selbst Kammerfäure schon auf Platin wirken, wenn sie salpetrige Säure enthält, und dies kann selbst in Gegenwart von freier schwefliger Säure noch der Fall sein. Der Geruch nach schwefliger Säure oder die durch Anwesenheit von Selen verursachte rothe Farbe geben keine Bürgschaft für die gänzliche Abwesenheit von salpetriger Säure, die man in sehr kleinen Mengen nicht durch Eisenvitriol, sondern nur durch Diphenylamin nachweisen kann. Wenn die Schwefelsäure durch Kochen mit Ammoniumsulfat von Salpetrigsäure gereinigt worden ist, so hat sie keine Wirkung mehr auf Platin, selbst im Falle von rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 .

Bei Gebrüder Schnorf in Uetikon ist der Platinverlust im Faure- und Kestler-Apparat 0,75 g pro 1000 kg 66grädige Säure, aber bis 10 g bei der stärksten (98 proc.) Säure.

In Knoke's Beschreibung der Fabriken in Oker (Dingl. polyt. Journ. 154, 181; Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 147) wird angeführt, daß man daselbst früher die Platinblasen mit Steinkohlen gefeuert habe, aber dafür Holz eingeführt habe, weil sich der Kessel durch den Schwefelgehalt der Kohlen beschädigt zeigte. Sogar durch Bildung von Kohlenstoffplatin kann das Platin brüchig werden, und man darf jedenfalls das Brennmaterial nie in unmittelbare Berührung mit dem Kessel kommen lassen.

Wie schon aus früheren Beobachtungen hervorgeht, die aber erst durch die neuesten Arbeiten von W. C. Heraeus in Hanau fruchtbringend gemacht worden sind, widersteht das Gold der siedenden Schwefelsäure weit besser als Platin. Nach ihm drücken folgende Zahlen den relativen Gewichtsverlust aus, wenn man denselben bei chemisch reinem Platin = 100 setzt:

Technisch reines Platin	90
Legirung von 90 Platin + 10 Iridium	58
Feingold	13

Das heißt: Feingold erleidet nur ein Siebentel des Gewichtsverlustes von technisch reinem Platin. Unter denselben Umständen, wo 1 kg Platin, im damaligen Tageswerthe von 1800 Mk., aufgelöst wird, verschwinden 144 g Gold, im Werthe von nur 400 Mk. Da reines Gold doch zu theuer für Anfertigung von ganzen Blasen ist, so stellt Heraeus in seiner Fabrik ein mit einer fest anhaftenden Goldschicht bedecktes Platinblech in folgender Weise her. Ein Barren Platin wird zur Weißgluth, über den Schmelzpunkt des Goldes, erhitzt. Dann wird eine gewisse Menge geschmolzenes Gold, entsprechend der zu erzielenden Dichte der Schicht, darauf gegossen und der entstandene Doppelzain zu Blech ausgewalzt. Solche Bleche werden in folgenden Dicken dargestellt:

0,4 mm Platin	0,05 mm Gold
0,4 " "	0,1 " "
0,3 " "	0,2 " "

Sowohl unter dem Hammer wie auch im Feuer verhalten sich diese Doppelbleche, als wenn sie aus einem einzigen Metall beständen; sie lassen sich leicht mittelst Gold mit Platinblech zusammenlöthen und werden für die Böden von Schwefelsäureblasen angewendet, wobei man Sorge trägt, daß die Goldschicht nur an der Pöthstelle schmilzt. Der naheliegende Gedanke, statt des Platins ein billigeres Metall mit einer Goldschicht zu überziehen, ist nicht ausführbar, weil in diesem Falle die geringste Verletzung der Goldschicht den Apparat nutzlos machen würde, da Reparaturen hier nicht möglich sind. Solche Böden aus mit Gold bedecktem Platin sind vor Allem wichtig für die Concentration der Schwefelsäure auf 97 bis 98 Proc., wobei ja das Platin unverhältnißmäßig stark leidet. Nach längeren Erfahrungen mit der Heraeuscomposition hat es sich gezeigt, daß das Goldfutter etwa $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{10}$ der Abnutzung des Platins erfährt. Da, wo nur der Boden oder dieser und ein Theil der Seitenwände mit dem Goldüberzuge versehen sind, zeigt sich, daß die Decke von Platin immer noch merklich angegriffen wird; am stärksten ist, wohl wegen galvanischer Wirkung, der Angriff da, wo das Goldfutter aufhört. Man ist deshalb dazu übergegangen, das ganze Innere des Kessels mit Goldfutter zu versehen, welches ja für die nicht mit concentrirter Säure in Berührung stehenden Theile nur sehr dünn (etwa 0,025 mm) zu sein braucht. Man hat bemerkt, daß die geringe, von der Säure aufgelöste Menge Gold in dem Platinheber zur Abscheidung kommt.

Bei Beurtheilung des Vortheiles der Goldfütterung ist nicht zu übersehen, daß dieser nicht nur in dem viel geringeren Metallverluste, sondern noch weit mehr darin besteht, daß eine Erneuerung des Kessels, bei der doch ein großer Theil des Ankaufspreises verloren geht, viel seltener nöthig werden wird.

Die Mehrkosten der Platin-Goldapparate stellten sich im Frühjahr 1892 etwa wie folgt (Gold zu 3000 Mk., Platin zu 1200 Mk.):

System	Ungef. Gewicht in Gramm	Goldverbrauch		Mehrkosten bei Vergoldung	
		Boden allein Goldfärbung 0,1 mm Gramm	Boden 1 mm Dicke 0,025 mm vergoldet Gramm	Boden allein Mk.	Boden und Gewölbe Mk.
Faure und Kefler	11 000	1350	—	2430	—
Delpiace (1500 mm lang, 450 mm breit)	17 000	2000	2400	3600	4320
Prentice (920 mm lang, 460 mm breit)	12 000	1400	1900	2520	3420

Den Mehrzinsen von circa 200 Mk. steht dann ein Minderverlust an Platin von mindestens 1 kg im Jahre entgegen, wozu der erhebliche Gewinn einer viel selteneren Totalerneuerung der Apparate kommen würde.

M. Neuenburg (Deutsch. Pat. Nr. 58511) will Schwefelsäureconcentrationsapparate aus Kupfer herstellen, welches, soweit es mit der Säure in Berührung steht, vergoldet ist. Wenn dies anginge, so hätte man ja vergoldetes Kupfer schon vor 100 Jahren und länger zu chemischen Apparaten angewendet. Aber die Erfahrung hat immer wieder gezeigt, daß eine Vergoldung (Verplatinierung u. s. w.) von unedlen Metallen durchaus nicht den beabsichtigten Zweck erreichen läßt. Solche Metallüberzüge oder Plattierungen sind immer mehr oder weniger porös und versagen nach kurzer Zeit den Dienst. Heraeus (s. oben) verwendet ja eben deshalb selbst zum Ueberzuge von Platin keine „Vergoldung“, sondern ein massives, mit dem Platin durch Aufschmelzen verbundenes Goldblech. Ein ähnliches Verfahren läßt sich für Kupfer und andere unedle Metalle nicht anwenden, weil bei der geringsten Beschädigung oder Abnutzung des dünnen Goldbleches der ganze Apparat verloren ist; Reparaturen sind nicht möglich.

Abfäße in den Platinblasen.

Die in der Kammerensäure vorhandenen Eisensalze scheiden sich bei der Concentration auf 66° B. (84° D.) als Ferrisulfat aus, welches, da es in der concentrirten Säure unlöslich ist, sich als weißer Niederschlag theils in Krusten an die Gefäße ansetzt, theils in feinen, glänzenden Flocken in der concentrirten Säure suspendirt bleibt; der Niederschlag enthält außerdem nur noch eine geringe Menge Blei. Wenn derselbe in auffallender Weise auftritt, so kann er zu Stillständen im Betriebe Veranlassung geben, sowie auch der Verkäuflichkeit schaden. Namentlich dann tritt dies ein, wenn man Säure aus dem Gloverthurme zur Concentration anwendet. Um dem abzuwehren, hat Gerstenhöfer eine große Porcellanschale an Platindrähten in den Kessel gehängt, welche vollständig in die Säure eintaucht, und in der sich in Folge der kochenden Bewegung alle Krusten zc. ansammeln. Man braucht also nur von Zeit zu Zeit die Schale herauszunehmen und auszuleeren, was in sehr kurzer Zeit geschehen kann (Bode, Beiträge zur

Theorie und Praxis zc. [1872], S. 50, 51). Diese Einrichtung scheint nicht häufig angewendet zu werden. Jedenfalls wird wohl nur unter ganz besonderen Umständen Gloverthurmsäure zur Fabrikation von „englischer Schwefelsäure“ angewendet; vielmehr concentrirt man die Speisungsäure für die Platinblasen aus Kammeräure, welche nicht durch den Thurm gegangen ist, mittelst Bleispfannen, welche durch besondere Feuerungen oder Dampfeschlangen, oder am besten durch die verlorene Wärme der Röstgase oder der Blasenfeuerungen selbst geheizt werden, wie dies schon öfters angeführt worden ist. Auf irgend einem dieser Wege wird die Säure auf 60° B. (71° D.) gebracht, ohne in Berührung mit dem Flugstaube von den Riesbrennern zu kommen, durch welche verhältnißmäßig viel Eisen hineinkommen würde.

Selbst in den mit Hochschwefel betriebenen Werken hat man die Gloverthurmsäure für die Platinblase nicht brauchbar gefunden, weil sie augenscheinlich aus dem Füllungsmateriale der Thürme zu viel Eisen (und Thonerde) aufnimmt.

Aber selbst wie es jetzt steht, also bei Anwendung von Säure, welche nur durch Unterfeuerung concentrirt ist, kann die Ausscheidung von Salzen in den Platinblasen nur sehr selten vermieden werden, wenn die Concentration über 92 Proc. H_2SO_4 hinausgeht. Wo man stärkere Säure macht, ist es unvermeidlich, die Platinblasen von Zeit zu Zeit zu reinigen, um die Bildung von Krusten zu vermeiden, welche die Blase rasch zerstören würden. Diese Reinigung wird bewirkt, indem man die Säure aus der Blase so gut wie möglich abläßt und die Salze mit heißem Wasser auflöst. Diese Arbeit muß je nach den Umständen in verschiedenen Zwischenräumen ausgeführt werden; während in einer Fabrik dies in wenigen Tagen immer wieder geschehen muß, können die Blasen in anderen Fabriken Wochen oder selbst Monate lang gehen. Hier hängt alles von der Sorgfalt bei der Klärung der Säure ab; vergl. S. 573.

Explosion eines Platinapparates beim Reinigen (von Eisen salzen). Kuhlmann Sohn (Monit. des Prod. Chim. 9, 274) berichtet, daß eine solche hervorgerufen wurde durch Einlassen von Wasser in einen noch etwas Säure enthaltenden Platinkessel, welches Wasser sich augenscheinlich nicht mit der Säure mischte, und darauf folgendes Erhitzen. Als beide Schichten sich plötzlich vereinigten, erfolgte die Explosion.

Der Preis des Platins, als Kessel geformt, betrug nach Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 70) pro Kilogramm:

Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.	Im Jahre	Mk.
1869:	600	1877:	798	1885:	1040
1870:	600	1878:	825	1886:	1040
1871:	600	1879:	900	1887:	1040
1872:	600	1880:	880	1888:	1080
1873:	837	1881:	880	1889:	1107
1874:	837	1882:	890	1890:	1970
1875:	800	1883:	947	1891:	1650
1876:	800	1884:	1013	1892:	1250

Concentration in Eisen.

Der hohe Preis des Platins und die Zerbrechlichkeit des Glases, sowie der große Kohlenverbrauch bei Anwendung des letzteren hat viele Versuche zur Anwendung von Eisengefäßen für die Concentration der Schwefelsäure hervorgerufen, darauf gegründet, daß das Eisen, welches von verdünnter Säure bekanntlich schnell aufgelöst wird, der concentrirten Säure großen Widerstand entgegensetzt.

Die Annahme liegt nahe, daß emaillirtes Eisen sich für diesen Zweck am besten eignen würde. In der That hat Koder (Dingl. polyt. Journ. **61**, 397) emaillirte, gußeiserne Kessel vorgeschlagen und ein eigenes Email dafür angegeben; man soll 1 Thl. fein gepulverten gebrannten Alaun, 4 Thle. Mennige und 2 Thle. reine Kieselsäure zusammenschmelzen, die Schmelze in Wasser ablöschen, trocknen, pulvern, davon 15 Thle. mit 20 Thln. reiner Kieselsäure und 3 Thln. Zinnasche innig mengen, mit Terpentinöl abreiben, die Masse mit einem weichen Haarpinsel in den blanken, glatt ausgedrehten Kesseln auftragen und dies drei- bis viermal wiederholen, indem man immer den vorigen Anstrich trocknen läßt. Dann folgt das Einbrennen wie gewöhnlich. Auch das beste Email wird aber sicher der kochenden Schwefelsäure und der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung von Eisen und Email bei den großen hier vorkommenden Temperaturdifferenzen nur kurze Zeit widerstehen, und Koder's Vorschlag hat auch wirklich keinen Erfolg gehabt.

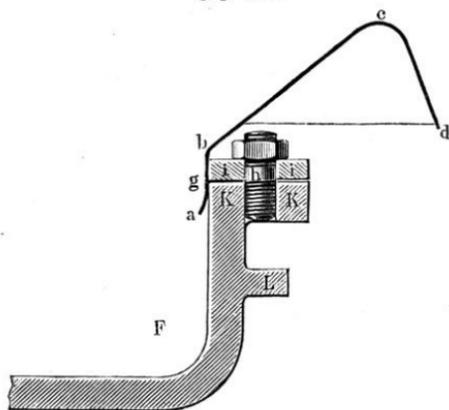
Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 15639) giebt an, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit concentrirter Schwefelsäure in Eisengefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bilde, welche das Eisen bei der Destillation schütze, so lange Pyrosulfat in dem Gefäße sei.

Fast in allen Fällen hat man nur reines Gußeisen zu Concentrationsgefäßen für Schwefelsäure angewendet. Seit einer Reihe von Jahren sind Gußeisengefäße in beständigem Gebrauch zur Concentration von Schwefelsäure auf die bedeutende zur Fabrikation von Nitroglycerin und Pyroxilin nöthige Stärke, 97 bis 98 Proc. H_2SO_4 . Eine solche Stärke kann man in Glasretorten in fabrikmäßigem Maßstabe überhaupt gar nicht erreichen, und in Platingefäßen verursacht sie ungemein große Abnutzung. Außerdem machen die in den letzteren sich bildenden Abfälle, besonders bei der Aufarbeitung der Nitriersäure von früheren Operationen, einen unerträglichen Uebelstand aus. Daher liegt eine ganz besondere Veranlassung zur Anwendung von gußeisernen Gefäßen für diesen speciellen Fall, d. h. die Concentration der Abfallsäure von Nitrirungsoperationen, vor. Die Hauptbedingung hierbei, welche auch (obwohl zuweilen in ungenügendem Grade) in den früher erwähnten Patenten durchgeführt wird, ist die, daß man Gußeisen nicht unterhalb einer gewissen Concentration der Säure anwendet. Es scheint, daß diese untere Grenze unter gewöhnlichen Umständen bei 93 bis 94 Proc. H_2SO_4 liegt. Bis zu diesem Punkte muß man also die Säure entweder in Glas oder in Platin concentriren; aber von da ab kann man, unter Beobachtung gewisser Vorichtsmaßregeln, Gußeisen anwenden. In manchen

Orten giebt man etwas Natriumsulfat in die Säure, welche das Eisen schützen soll. Anderwärts verwendet man 3 m lange und 0,6 m tiefe Eisenpfannen mit Bleihut, in welchen die mindestens mit 93 Proc. ankommende Säure auf 240° erhitzt wird. An einem Ende der Pfanne bläst man einen (erhitzten?) Luftstrom ein; am anderen Ende entweichen die Säuredämpfe durch ein Bleirohr in einen Bleiconsensator. In Folge des beständigen Luftwechsels kann man die Säure auf 98 Proc. bringen. Zuletzt zieht man die concentrirte Säure ab, läßt aber genug davon in der Pfanne, um bei Speisung mit gewöhnlicher (93 bis 94 proc.) Säure diese sofort auf 96 Proc. zu bringen. Das Eisen wird allerdings auch so angegriffen und es entstehen Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat; auch findet man schwarze Theilchen (vermuthlich Graphit) in der Säure schwimmen. Doch wird man diese ohne besondere Mühe los, da sich stets genügend Bleisulfat an dem Bleihut bildet, welches herabfällt und die schwarzen Theilchen mit zu Boden reißt.

Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, p. 348) beschreibt ausführlich die nach ihm zuerst von Adams angewendete, dann auch in Thann

Fig. 346.



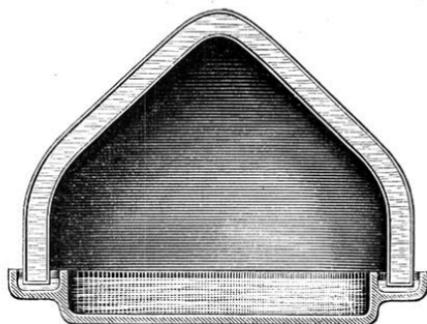
durchgeführte Verbindung eines Platin- und eines Eisenfessels. Adams scheint eine ganz aus Platin bestehende Blase anzuwenden, in der die Säure auf 92,5 Proc. kommt, worauf sie in einer gußeisernen Blase auf 98 Proc. gebracht wird. Eine solche Eisenblase kostet 500 Mk. und dauert durchschnittlich vier Monate. In Thann wendete man eine Platinschale mit gekühlter Bleiglocke nach dem Systeme von Faure u. Kestler (S. 649 ff.) an, auf welche eine Gußeisenschale, ebenfalls mit einer solchen Bleiglocke bedeckt, folgt. Große Schwierigkeit bot allerdings die Con-

struction der hydraulischen Verbindung, die in der in Fig. 346 gezeigten Art überwunden wurde. Die gußeiserne Schale *F* ruht mittelst des Flansches *L* auf dem Mauerwerk, so daß die ganze inwendig von Säure berührte Eisenfläche außen von der Flamme umgeben ist. Das Platinblech *abcd* hat die gewöhnliche Form des Kestler'schen hydraulischen Verschlusses, aber es ist daran noch ein Platinring *gh* angelöthet, der zwischen dem Flansch *K* des Eisenfessels und dem Eisenringe *ii* eingeklemmt ist. Die Fuge wird durch einen Kitt aus Asbest oder Gyps oder Pfeifenthon gedichtet und durch Schraubenbolzen gesichert. Der Theil *ag* des Platinbleches dient als Schutzrinne, um die von oben herabfallenden Tropfen von schwacher Säure daran zu hindern, das Eisen anzugreifen. Die erste so eingerichtete Eisenpfanne concentrirte 141 Tons Säure auf 92 bis 96 Proc. und gab dabei 10 g Eisen an je 100 kg Säure ab. Die vier nächsten Pfannen lieferten 496 Tons Säure von 96 Proc.

und gaben auf je 100 kg der Säure 12,7 g Eisen ab, während die vorhergehende Platinschale in dieser Zeit nur 30 g im Ganzen verloren hatte. Eine Gußeisenschale, die 5 Tons Säure in 24 Stunden liefert, wiegt 250 kg. Die Praxis zeigte, daß solche Schalen sich zur Erzeugung von Säure unter 94 Proc. nicht eignen; auch bei 94 Proc. ist die Säure noch sehr durch Eisensulfat getrübt, von 95 Proc. ab verschwindet dieser Nachtheil, und läßt sich Eisen sehr gut anwenden, aber über 95 Proc. wird der Bleihut trotz der Kühlung stets angegriffen, weshalb Scheurer-Kestner zu seiner unten erwähnten neuen Construction kam.

In verschiedenen Dynamitfabriken verwendet man oblonge Pfannen mit abgerundeten Ecken von 2 m Länge, 1 m Breite und 0,3 m Tiefe, am Oberrande mit einem Falz versehen, in welchen eine niedrige umgekehrte Pfanne paßt, welche mit drei Stützen (einen zum Speisen, zwei für die Dämpfe) versehen ist. Die Fugen werden mit einem Kitt aus Asbest und Wasserglas verkittet. Nahe am Boden ist ein Abflußrohr für die starke Säure. Die Pfannen sind ganz und gar, auch über dem Deckel, vom Feuer umspült. Zwei solche Pfannen, terrassenförmig zusammen arbeitend, im Gewicht von etwa 7000 kg einschließlich der Ver-

Fig. 347.



bindungen, sollen täglich 4000 kg 98 proc. Säure aus Säure von 60° B. (71° D.) machen, mit einem Aufwande von 25 bis 27 Proc. Kohlen. Von größter Wichtigkeit ist der eben erwähnte Schutz des Deckels durch Erwärmung von oben, wozu ein verhältnißmäßig kleiner Feuerzug genügt; ohne diese hält ein Deckel von 50 mm Stärke nur wenige Wochen, wobei natürlich die Säure sehr stark verunreinigt wird.

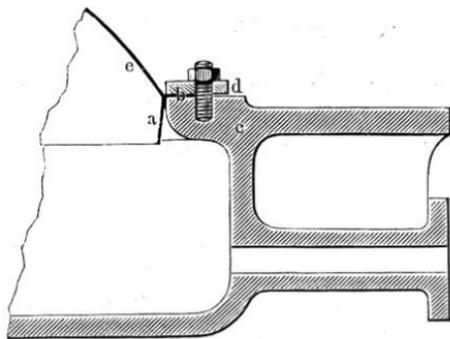
Nebstehender Apparat dient nach meiner Beobachtung in Amerika zur Concentration der aus der Petroleum-Reinigungssäure regenerirten Säure. Man verdünnt die Reinigungssäure mit Wasser, worauf der meiste Theer sich abscheidet und abgeschöpft werden kann. Die dünne Säure wird zunächst in Bleipfannen concentrirt, zuerst mit Unterfeuer, dann mit Oberfeuer, angeblich bis sie 64° nach dem amerikanischen Aräometer (= 79° D.) erreicht [?]. Die letzte Concentration erfolgt in Gußeisenschalen mit Bleihüten. Die Pfannen, von denen je zwei terrassenförmig zusammen arbeiten, sind 0,6 × 1,2 m im Grundriß und 0,15 m tief. Der Rand ist als Rinne geformt und mit Blei gestützt; in diesen hydraulischen Verschuß taucht ein dachförmiger, doppelwandiger Bleihut, durch welchen, wie bei Faure und Kestner's Apparat, Wasser beständig fließt. Alle Verbindungen sind mit Asbestkitt gemacht. Das Princip dieses Apparates ist in der Skizze Fig. 347 gezeigt.

In einigen Dynamitfabriken soll sogar eine nur auf 60° B. (71° D.) concentrirte Säure sofort weiter in Eisen concentrirt werden. Die Besorgniß liegt nahe, daß man auf diesem Wege eine sehr unreine, eisenhaltige Säure bekommen und daß eine sehr häufige Erneuerung der Gefäße nöthig sein wird, so daß der

Vorthheil dieses Systems denn doch sehr zweifelhaft erscheint, um so mehr, als der Kohlenverbrauch weit höher als bei Platingefäßen ist (s. oben). Dieser Umstand dürfte überhaupt bei jeder Art der Concentration in Gußeisen eintreten.

J. Venker in Clichy bei Paris richtet eine Concentration von Schwefelsäure ganz in Gußeisen ein, wie sie seit 20 Jahren in den Affinerieanstalten eines der größten Bankhäuser zur Fabrication von 66 grad. Säure aus solcher von 61 bis 62° B. (73 bis 75° D.) angewendet werden soll. Dazu dienen Gußeisenkessel von 250 Liter Inhalt, augenscheinlich aus einer ganz besonderen Mischung, da die immer von derselben Firma gelieferten Kessel im Durchschnitt 13 Monate halten. Uebrigens besteht der Abzugshelm für die Säuredämpfe und der Heber für die starke Säure aus Platin. Venker hat eine Einrichtung gemacht, die (augenscheinlich zum Vorthheil der Sache) nicht ganz so weit wie dort geht, indem nämlich die Concentration der Säure bis 63° B. (77,5° D.) nicht in Eisen, sondern in terrassenförmig auf einem Sandbade aufgestellten Porcellan- oder Steingutfschalen vorgenommen wird (vergl. Négrier's System, S. 628).

Fig. 348.



Dieser Theil des Apparates ist vollständig von Holviesteinen eingeschlossen und nie der Abkühlung ausgesetzt, so daß die Schalen, da eben die Säure hier nur auf 63° B. kommt, wenig oder gar keinen Bruch erleiden. Ein ganz ähnlicher, nur etwas vergrößerter Raum wird angewendet, um Abgangssäuren von der Fabrication von Nitrocellulose u. s. w. zu denitriren; nur ist dann zwischen dem Denitrirapparate und dem Condensationsapparate für Salpetersäure ein weiterer Apparat eingeschaltet,

in dem die Nitrirsäure durch anderweitig abgehende Wasserdämpfe soweit abgeschwächt wird, daß in den Schalen die Denitrirung durch Hitze allein stattfinden kann; man erhält hier Salpetersäure von 40°, die man im gleichen Apparate durch ein zweites Durchpassiren auf 45 bis 48° bringen kann. Die weitere Concentration der auf 63° B. gebrachten Säure bis 66° B. findet dann in dem oben erwähnten Gußeisenkessel statt, dessen Obertheil vor dem Angriffe der Säuredämpfe durch eine specielle Einrichtung geschützt ist; die hier abgehende Wärme genügt aber nur zur Denitrirung, nicht zur Concentration von Kammer Säure, die durch besondere Feuerung geschehen muß.

Sämmtlichen bisher bemerkten Uebelständen will Scheurer-Kestner durch eine eigenthümliche Combination einer gußeisernen Schale mit einem Platinhelme abhelfen (Deutsch. Pat. Nr. 61331; vergl. auch Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, p. 320). Wie schon früher erwähnt (S. 613 und 668), eignet sich Gußeisen nicht gut für Concentrationen unter 95 Proc.; darüber aber tritt wieder der Uebelstand ein, daß die wassergekühlten Bleihelme nicht mehr Stand halten. Scheurer-Kestner wendet nun die in Fig. 348 gezeigte Construction an, bei

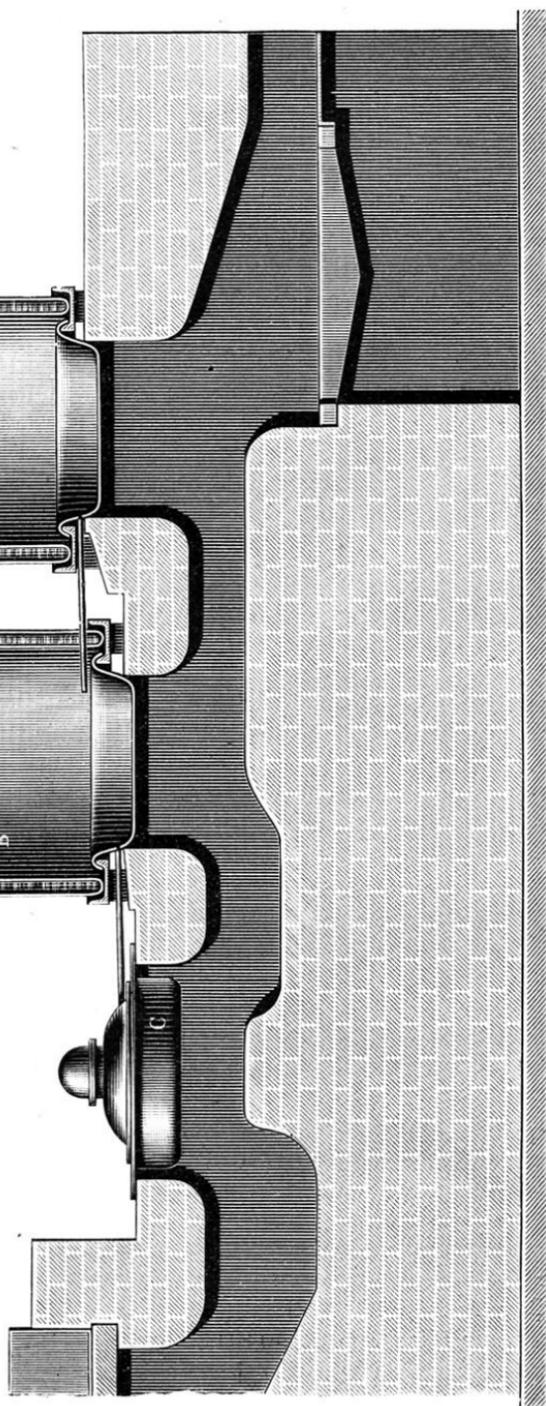
der genau in derselben Art, wie oben Fig. 346, S. 667 gezeigt, eine gußeiserne Schale mit einem Platinbleche so verbunden ist, daß der obere Theil der Eisenschale durch eine Platintraufe *a* vor dem Angriffe durch herabtropfende schwache Säure geschützt ist, während ein rechtwinkelig angelötheter Platinring *b*, der zwischen dem Kesselflansch *c* und dem Eisenring *d* eingeklemmt ist, eine gute Dichtung giebt. Das Platin setzt sich aber in diesem Falle oben, bei *e*, in einen wirklichen, wie bei den gewöhnlichen Platinblasen construirten Helm fort. Die Eisenpfanne wurde anfangs mit Zwischenwänden behufs Circulation der Säure gegossen, um der bei den Platinpfannen dadurch erreichten Vortheile einer Ersparniß an Kohlen und vermehrten Production an Säure (vergl. S. 640) theilhaft zu werden; dies mußte aber aufgegeben werden, da die Zwischenwände, namentlich deren obere, von den Dämpfen bespülte Theile zu schnell zerstört wurden. Die Eisenpfanne muß in allen ihren Theilen vom Feuer bespült werden (vergl. Fig. 349). Um Säure bis zur höchsten Concentration (nach Scheurer-Kestner 97,5 Proc.) zu bringen, nimmt man am besten zwei Faure-Kestler'sche Platinpfannen mit Bleihelm, gefolgt von einer der eben beschriebenen Eisenpfannen mit Platinhelm; das Feuer geht in derselben Richtung wie die Säure, also erst unter die obere Platinschale *A*, geht dann unter die untere Platinschale *B*, zuletzt unter die Eisenschale *C*, wie es Fig. 349 zeigt.

Die Eisenschale wiegt 230 kg; das Platingewicht für den Helm ist 8 bis 8,5 kg; dazu eine oder zwei Platinschalen à 9 kg und Verbindungsrohren 2 kg, während man das Platin der letzten Concentrationsschale (28 kg) durch Eisen ersetzt, also diesen Betrag fast ganz erspart.

Näheres im Patent (auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 213). Nach Hajenclever (Chem. Znd. 1892, S. 70) beträgt das Platingewicht für einen Apparat, der in 24 Stunden 4500 kg Säure von 95 Proc. liefert, 18,8 kg; das Gußeisen wiegt 250 kg. Der Platinverbrauch ist unter 0,15 g pro Ton concentrirter Säure. Wenn man die Säure unter 95 bis 96 Proc. hält, so greift sie das Gußeisen stark an und wird trübe.

Im 28. Report on Alkali etc. Works, p. 55 erwähnt der englische Sodainspector ein Verfahren von Graham, bei dem die Concentration in gußeisernen Schalen in continuirlicher Weise vorgenommen wird (anscheinend ähnlich wie bei Régrier, S. 628). Es zeigte sich dabei, daß heiße Schwefelsäure in dünnen Schichten bei der Berührung mit gußeisernen Oberflächen in der Nähe der höchsten Concentration starke Neigung zur Dissociation (in SO_3 und H_2O) und Verflüchtigung hat, so daß bei einem gewissen Punkte die Säure um so weniger H_2SO_4 zeigt, je länger und intensiver sie erhitzt worden ist. Diese Dissociation hängt aber jedenfalls nicht mit der Dünnheit der Schicht, sondern mit der Berührung mit dem, im Verhältniß zu den dünnen Platinblasen sehr hoch erhitztem Eisen zusammen. Wenn einmal die Dissociation in SO_3 und H_2O eingetreten ist, so ist die Wiedervereinigung dieser Körper zu H_2SO_4 nicht ganz leicht irgend vollständig zu erreichen, außer durch längere und innige Berührung. [Aus dieser, übrigens nicht neuen Beobachtung ergibt sich, warum es vortheilhaft ist, bei stufenweise angeordneten Apparaten die Flamme nicht im Gegenströme zur Säure, sondern in derselben Richtung gehen

Fig. 349.



zu lassen, trotz der scheinbar rationellen Art der Flammenführung; vergl. S. 636 und 647.]

Sedendorff (Wagner's Jahresber. f. 1855, S. 56) schlug vor, die Schwefelsäure in allseitig vom Feuer umspülten eisernen Retorten mit flachem Boden zu concentriren, welche mit Bleisulfat, Sand oder Gyps gefüllt sind; Kammerensäure wird bis zur Breiconsistenz eingefüllt und dann gefeuert; der Wasserdampf geht in die Kammern; die später erscheinende concentrirte Säure wird in Glas- oder Thongefäßen aufgefangen, und soll sehr rein, eisenfrei und ganz concentrirt (wie aus Platina) sein; auch werde die Eisenretorte sehr wenig angegriffen. Obiger Vorschlag ist wohl nirgends ausgeführt worden.

A. Nobel (Deutsch. Pat. Nr. 10149) fußt auf der [sehr zweifelhaften] Annahme, daß der Dampf von Schwefelsäure das Gußeisen nicht angreife. Sein Apparat besteht aus Gußeisenröhren mit Vorsprüngen, auf denen durchbohrte Porcellanschalen ruhen. Durch die Oeffnung geht ein in die nächst untere Schale reichender Glasstab, was das Spritzen beim Ueberfließen verhüten soll. Wenn alle Schalen gefüllt sind, erhitzt man die Röhren von außen, und zieht sowohl die Dämpfe wie auch die concentrirte Säure am Boden ab.

J. Grindley (Amer. Pat. Nr. 265495, Engl. Pat. Nr. 4709, 1882) verwendet Eisenpfannen, welche an der Oberkante durch einen Asbestcement gegen die Wirkung der Säure geschützt sind. Die Pfanne wird mit 66grädiger Säure (= 84° D.) aufgefüllt und in der Art nachgespeist, daß die Concentration nie unter 65° B. (82° D.) fällt, bei welcher Stärke sie nach seiner Annahme nicht angegriffen wird. [Unter gewöhnlichen Umständen ist diese Annahme irrig.]

Hartmann (Engl. Pat. Nr. 2839, 1879) schlug vor, die Säure mit Eisenfalsen zu sättigen, welche sich bei der Concentration wieder ausscheiden und das Eisen der Pfanne selbst schützen sollen. [Dieses Verfahren scheint keinerlei Erfolg gehabt zu haben.]

Das folgende Verfahren bezweckt eine Verbindung der Concentration der Säure mit ihrer Reinigung von Eisen und Arsen. Menzies (Engl. Pat. Nr. 3230, 1883) behauptet, daß höchst concentrirte Schwefelsäure nur Spuren von Eisen und Arsen gelöst halten kann, wenn das As als Arsensäure vorhanden ist. Um also etwa vorhandene As_2O_3 zu As_2O_5 zu oxydiren, setzt er Salpetersäure zu und kocht die Säure in einer Gußeisenretorte, deren Boden nicht vom Feuer berührt ist, bis die überdestillirende Säure etwa 60° B. stark ist. Nun zieht man das Feuer aus, läßt die Säure abtügen und zieht $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ der klaren Säure ab. Dieselbe ist farblos, frei von Eisen und Arsen [?] und 3 bis 4 Proc. stärker als gewöhnliche 66grädige Säure (= 84° D.). In die in der Retorte zurückgebliebene Säure läßt man frische, mit Salpetersäure behandelte in der Art laufen, daß die Stärke nie unter diejenige fällt, bei welcher das Eisen angegriffen wird. Nach den in den englischen amtlichen Berichten für 1883 (20. Report on the Alkali Acts, p. 45) gegebenen Analysen soll die concentrirte Säure nur enthalten: 0,006 bis 0,022 Proc. Fe, 0,013 bis 0,015 Proc. As, 0,011 bis 0,024 Proc. N_2O_3 . Der am Boden der Retorte abgesetzte Niederschlag enthalte 50 SO_3 , 20 As_2O_5 , 28,2 Fe_2O_3 , 1,8 unlösliches zc. Gerade aus diesen Analysen ergiebt es sich, daß die Abcheidung des

Arsens durch dieses Verfahren keineswegs vollständig ist. Menzies glaubt, daß Säure von 58° B. (= 67° D.) auch in der Hitze nicht auf Gußeisen wirke; aber dies ist ein großer Irrthum, und in der Praxis muß sich sehr viel Eisen aufgelöst haben, welches natürlich in einem späteren Stadium des Processes wieder als wasserfreies Ferrisulfat ausfiel.

Anderweitige Concentrationsverfahren.

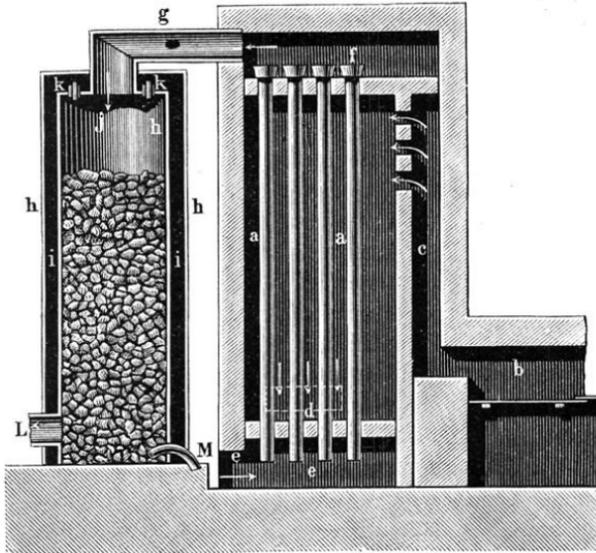
Concentrationsverfahren durch einen heißen Luftstrom.

Das von Stoddart vorgeschlagene Verfahren: durch die in einer Bleipanne auf 150° erwärmte Säure einen Strom Luft von gewöhnlicher Temperatur durchzublasen (Chem. News 23, 167; Dingl. polyt. Journ. 1871, 200, 419), wobei man Säure bis 1,7 specif. Gew. erhalten soll; oder bei 260°, wobei man gar ganz concentrirte Säure erhalten soll, ist praktisch wohl noch nie im Großen versucht, oder jedenfalls bald wieder aufgegeben worden. Bode (Dingl. polyt. Journ. 201, 45) kritisiert dasselbe ausführlich, in der Meinung, daß es im Großen ausgeführt werde, aber noch viel zu milde; es ist gar nicht abzusehen, was für ein Vortheil durch den Luftstrom von gewöhnlicher Temperatur erreicht werden soll, dessen abkühlende Wirkung weit mehr schadet, als die Fortführung von Dämpfen nützt, welche durch Oberfeuer viel besser erreicht wird, von dem Verspritzen gar nicht zu reden. Daß das Blei bei 260° nicht lange aushalten würde, ist allbekannt. Galletly (Chem. News 24, 106) billigt zwar das, von ihm unabhängig von Stoddart angewendete Princip, ist aber aufrichtig genug, anzuführen, daß er nur mit einem 50 × 30 cm großen Bleikasten gearbeitet habe, worin er aus Säure von 1,745 specif. Gew. 22½ Liter Säure von 1,830 machte, indem er bei 205° C. eine Stunde lang Luft durchblies, und zwar 0,568 cbm (roh gemessen). Dabei entwich natürlich viel Säure (11,2 Proc.), welche man nicht, wie er es will, in den Kammern wieder gewinnen kann, da man dort nicht die große Menge von Luft gebrauchen könnte. Er giebt auch zu, daß man in einer Fabrik in Glasgow sein Verfahren im Großen versucht habe und nicht dazu gelangt sei, es mit Erfolg zu thun.

Rationeller ist es, heiße Luft zum Durchblasen zu nehmen. Goffage (Patent von 1850, Hofmann's Report of the Juries 1862, p. 17; Muspratt's Chemistry 2, 1047; Muspratt-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., 6, 344) läßt die Säure in einer mit Kieselsteinen gefüllten Kammer einem heißen Luftströme begegnen. Sein Apparat besteht aus zwei Theilen (Fig. 350 und 351 a. f. S.), wovon einer zur Erhitzung der Luft, der andere zur Verdampfung dient. Zu dem ersten Zwecke dienen 16 eiserne Röhren *aa*, unten und oben offen, und rings von den Flammen des Feuers in *b*, das durch den Zug *c* hineingelangt, umspült. Das Feuer geht in der Richtung der Pfeile abwärts und entweicht durch *d* in den Schornstein. Die kalte Luft tritt durch ein Gewölbe *e* in die Röhren *aa* unten ein und, stark erhitzt, bei *f* aus, und gelangt durch *g* in den Concentrationsapparat. Dieser besteht aus zwei concentrischen Cylindern *hh* aus 13 mm star-

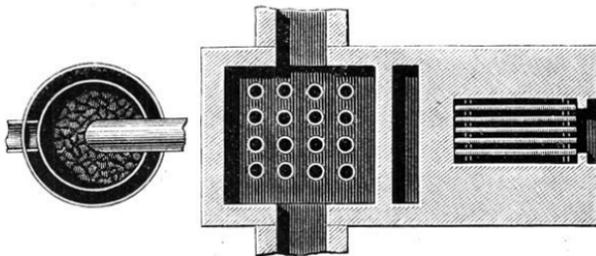
fem Blei, welche einen Zwischenraum *ii* zwischen sich lassen. Am Boden sind sie auf einer Bleiplatte festgelöthet. Der innere Cylinder ist oben verschlossen und nur in der Mitte durch das Rohr *j* durchbrochen. Der innere Raum ist mit Kieseln gefüllt. Nachdem die eisernen Röhren zum Rothglühen erhitzt sind, läßt man die zu concentrirende Säure auf den Deckel des inneren Cylinders laufen;

Fig. 350.



sie füllt zuerst den Raum zwischen beiden Cylindern und fließt dann durch die, mit Schalen lose bedeckten Röhren *kk* in den inneren Cylinder, wo sie sich über die Kiesel ausbreitet. Die heiße Luft, welche durch *gj* eintritt, und in unmittelbarer Berührung mit der Schwefelsäure steht, verdunstet letztere schnell; mit

Fig. 351.



Wasserdampf (und Säure) beladen, geht die Luft durch *L* in den Schornstein. Die Säure wird immer concentrirter, je weiter sie nach unten gelangt, und bei richtigem Verhältnisse zwischen der Temperatur der Luft und dem Zustrome der Säure kann man letztere ganz concentrirt durch das Rohr *M* abziehen. Der Raum *ii* hat den Vortheil, die Schwefelsäure vorzuwärmen und zugleich die Ueberhitzung des

Bleichlinders zu vermeiden. — Dieser Apparat ist nie praktisch geworden; seine Fehler sind folgende: Die Luft muß bis beinahe zum Rothglühen erhitzt werden, und dabei schmilzt das obere Bleirohr immer ab; die mit Wasserdämpfen beladene Luft macht denselben Weg wie die Säure, und giebt daher ihre Dämpfe wieder an letztere ab, wenn sie concentrirter wird; auch verliert man sämmtliche durch die heiße Luft verdampfende Schwefelsäure zugleich mit ihr im Kamine. Obwohl einige dieser Fehler durch veränderte Constructions sich vermeiden ließen, so hat man doch nie gehört, daß eine solche je in praktischen Betrieb gekommen wäre.

Gossage's Verfahren mit erhitzter Luft ist von Cotelle noch einmal, ohne alle Zusätze, „erfunden“ worden (Journ. de Pharm. et de Chim. Juli 1869; Chem. News 20, 107).

S. T. McDougall (Amer. Pat. Nr. 289293) verwendet einen von außen geheizten Thurm, im Inneren mit Schalen gefüllt, über welche Säure herabfließt, während heiße Luft in dem Thurne aufsteigt (vergl. Nobel's Patent, S. 672).

Ähnlich im Princip, aber im Einzelnen sehr abweichend ist der von dem Internationalen Vacuum-Eismaschinenverein patentirte Heißluft-Concentrationsapparat (Deutsch. Pat. Nr. 33172). Er scheint sich nicht bewährt zu haben, da dieselbe Firma ein Jahr später ein Patent (Nr. 38015) für einen ganz und gar verschiedenen, mit Dampf arbeitenden Apparat erhalten hat, welcher schon S. 611 erwähnt worden ist.

Finch (Engl. Pat. Nr. 2207, 1886) verbindet einen Abdampfosen mit zwei mit säurebeständigem Material gefüllten Thürmen. Die Ofensohle wird durch einen Bleitrog gebildet, welcher mit Asbestgewebe und darüber mit Quarzziegeln gesütert ist. Die Ofendecke ist aus Quarzziegeln gewölbt und außen mit Blei überzogen. Die dünne Säure geht zuerst durch die Thürme und dann in den Ofen; die Feuergase streichen in entgegengesetzter Richtung. [Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ein solcher Apparat irgend längere Zeit aushalten könnte.]

Fontenille (Deutsch. Pat. Nr. 37713) läßt heiße Luft durch ein mit Löchern versehenes Rohr auf den Boden eines mit Schwefelsäure gefüllten Gefäßes (aus was für einem Material?) ausströmen; die Dämpfe gehen im Zickzack über einige Platten, über die die frische Säure herabfließt. (Dieser, übrigens bisher noch nirgends ausgeführte Vorschlag ist viel zu wenig constructiv ausgebildet, um etwas nützen zu können, und jedenfalls wird dabei die Hitze sehr unvollkommen ausgenutzt.)

Das Princip, die Concentration der Schwefelsäure durch heiße Luft zu bewerkstelligen, scheint schließlich doch durch die neueste Erfindung von L. Kessler in Clermont-Ferrand (Engl. Pat. Nr. 19215, 1891; andere Patente 1891 und 1892) in zufriedenstellender Weise durchgeführt worden zu sein. Die folgenden Mittheilungen beruhen theils auf den mir darüber gemachten Angaben des Erfinders (dessen Güte ich auch die folgenden Zeichnungen verdanke, die den Apparat ungleich besser als die den Patenten beigelegten verdeutlichen), theils auf meinen persönlichen Beobachtungen in Clermont-Ferrand.

Um die gestellte Aufgabe zu lösen, muß man verschiedene Bedingungen erfüllen. Man muß den heißen Luftstrom sofort in innigste Berührung mit einer

genügend großen Flüssigkeitsoberfläche bringen, und dadurch seine Temperatur so schnell wie möglich ganz erheblich reduciren, wobei selbstverständlich gleichzeitig eine entsprechend energische Concentrationswirkung ausgeübt wird. Die Luft soll sich hierbei vollständig mit Wasser- und Säuredampf, entsprechend der gewünschten Concentration, sättigen. Diese Wirkung muß aber in einem Apparate vor sich gehen, der nicht nur der Wirkung der heißen Gase und der heißen Säure Widerstand leistet, sondern der auch so construirt ist, daß die unvermeidlich an dieser Stelle eintretenden Absätze von Sulfaten u. s. w. keine Verstopfungen hervorrufen können. Man findet bei richtiger Construction, daß unter diesen Umständen die Säure weit unterhalb ihres Siedepunktes concentrirt, bezw. abgedampft wird. Um z. B. auf Säure von 95 Proc., vom Siedepunkt 284°, zu kommen, braucht in diesem Theile des Apparates die Säure nur auf einer Temperatur von 170 bis 180° gehalten zu werden; für allerconcentrirteste Säure, vom Siedepunkt 320°, reicht 200 bis 230° aus. (Analogien für eine Verdampfung weit unterhalb des Siedepunktes einer Flüssigkeit vermittelt eines heißen Gas- oder Dampfstromes giebt es ja sehr viele.)

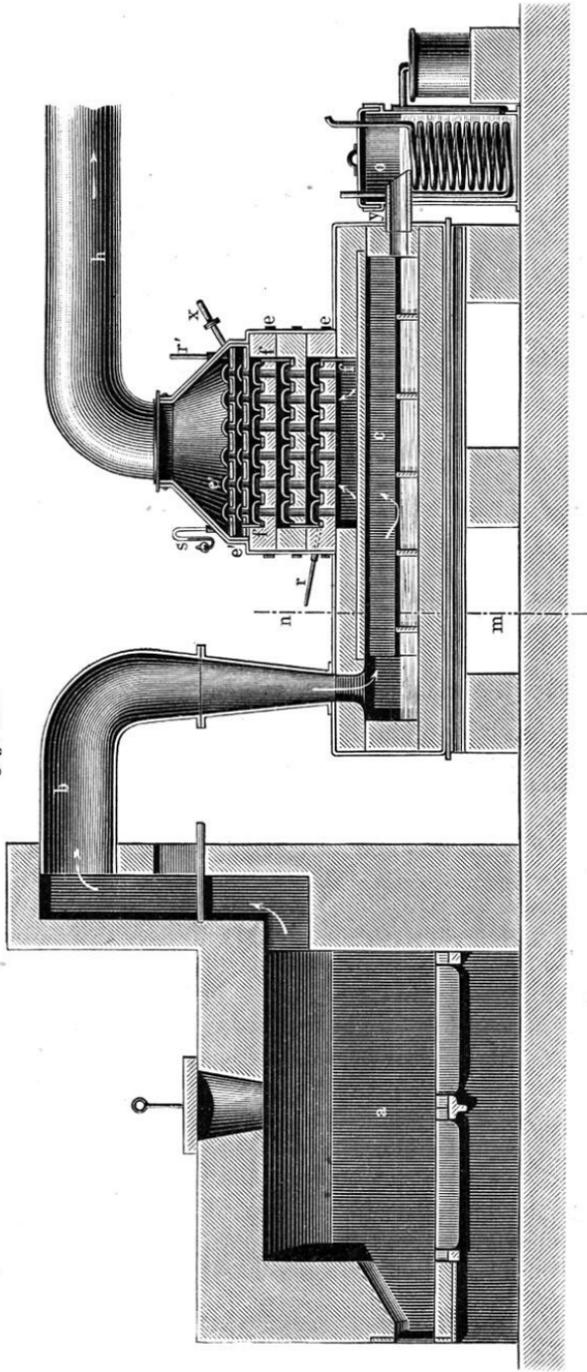
Um die beiden Functionen dieses Theiles des Apparates, der in den Zeichnungen bei c (Fig. 352 u. 353) sichtbar ist, gleich durch seinen Namen zu bezeichnen, nennt ihn Kessler „Saturex“; er sättigt nämlich das Feuer gas mit Dämpfen („saturateur“) und entzieht ihnen den größten Theil ihrer Wärme („extincteur“, Auslöcher). Die mit 300 bis 450° eintretenden Gase verlassen den „Saturex“ auf circa 150° abgekühlt. Da sie nun aber noch massenhaft Säuredämpfe enthalten, so läßt man sie durch einen zweiten, unmittelbar über dem „Saturex“ stehenden Apparat hindurchstreichen, der als „Recuperator“ bezeichnet wird und der zugleich zur Vorwärmung der frischen Säure dient. Dieser zweite Apparat ähnelt im Princip durchaus einer Rectificationscolonne für Spiritus. Von oben fließt Kammerfäure ein, die zweckmäßig vorher schon dadurch etwas vorgewärmt ist, daß man sie zum Kühlen der aus dem „Saturex“ abfließenden concentrirten Säure benutzt hat. Diese Säure vertheilt sich auf einer mit vielen Löchern versehenen Platte, gelangt durch einen Ueberlauf auf eine zweite Platte u. s. w. durch die fünf Platten, aus denen der Recuperator besteht. Die mit Wasser- und Säuredampf beladene Feuerluft streicht durch die zahlreichen Löcher der Platten in die Höhe, muß aber dabei in Folge der speciellen Construction ganz dicht an der Flüssigkeitsoberfläche oder sogar durch die flüssige Säure hindurch streichen, was natürlich nur durch entsprechend starke Saugung am Ende des Apparates zu bewerkstelligen ist. Hier wird, da zugleich auch die Temperatur oben bis auf etwa 85° sinkt, aller Säuredampf verdichtet und verstärkt die herabfließende Säure. Dagegen findet keine nennenswerthe Condensation von Wasserdampf oder aber Bildung von solchem aus der frischen Säure statt, da für das Erstere die Temperatur noch immer zu hoch bleibt, das Letztere aber aus dem Grunde nicht eintreten kann, weil die Feuer gas e aus dem „Saturex“ schon mit Wasserdampf gesättigt ankommen. Hier auf ist großer Werth zu legen; würde es nämlich schon in dem Recuperator zu einer zu starken Concentration oder gar Abdampfung der Säure kommen, so würden sich hier Absätze bilden und die Oeffnungen der Platten nach kurzer Zeit verstopft werden.

Aus dem Recuperator entweicht nun ein Strom von etwa 85° C. warmen Rauchgasen, gesättigt mit Wasserdampf, vollständig frei von Säuredampf (der ja bei dieser Temperatur nicht bestehen kann), aber doch erfüllt von Säurenebel; auch ist ein wenig Dampf von Schwefelsäureanhydrid aus dem Saturer dabei. Man läßt dieses Gemenge durch zwei mit Koks gefüllte, aber nicht mit Wasser und dergl. berieselte Kästen streichen, wo der Säurenebel durch die Reibung an den Koks zurückgehalten wird, mit etwas sich hier condensirendem Wasser, das auch das SO_3 in SO_4H_2 umwandelt. Hier verdichtet sich also etwas dünne Säure, die man mit der Kammer Säure durch den Recuperator gehen lassen kann. Schließlich treten die Rauchgase nur mäßig warm und vollständig frei von Säure an die freie Luft, natürlich beladen mit allem aus der Kammer Säure fortgeführten Wasserdampf. Man hat also völlige Condensation der Destillat Säure ohne Anwendung von Kühlwasser erreicht, theils im Recuperator, theils in den Koks Kästen.

Die Zeichnungen Figuren 352 bis 354 machen das Gesagte deutlicher. Fig. 352 (a. f. S.) ist ein Längsschnitt durch die Mittellinie *JK*, Fig. 353 (a. S. 679) ein Querschnitt durch den „Saturer“ nach Linie *mn*, Fig. 354 (a. S. 679) ein vergrößerter Schnitt durch einige der Platten des Recuperators. *a* ist der Feuerherd, der hier ganz einfach gezeigt ist, aber am besten als Gasregenerator mit gleich darüber durch Secundärluft stattfindender Verbrennung construirt wird. Als Brennmaterial dient Koks klein von Gaskoks. Die Feuergase ziehen durch das Gußeisenrohr *b*, dessen unteres Ende flach gedrückt ist, so daß es die Breite des Saturers einnimmt. Diesen selbst zeigt *c*. Es ist ein aus säurefesten Steinplatten zusammengesetzter Trog, der von einem dicken Bleimantel umgeben und auf einer Unterlage ganz frei aufgestellt ist. Der Stein muß der heißen Säure und der hohen Temperatur Widerstand leisten, wie es z. B. die Lava von Bolvic (ganz in der Nähe von Clermont-Ferrand selbst, vergl. S. 530) thut; er kann aber porös sein, da etwa durchsickernde Säure durch den Bleimantel zurückgehalten wird, zwischen welchem und dem Stein sich etwas Sand befindet. Der Bleimantel fühlt sich nur ganz mäßig warm an. Zwischen dem Boden und dem Deckel des Saturers befinden sich eine Anzahl von dünnen Seitenwänden *dd*, welche bewirken, daß die mit 300 bis 450° C. eintretenden Feuergase in mehrfachen Windungen über den Spiegel der Säure in *c* hin- und herstreichen müssen, wobei sie beim Uebergange aus einem dieser Züge in den anderen dicht an oder selbst unter die Säure gezwängt werden. Gerade dadurch wird bewirkt, daß die Gase ihre Temperatur schnell auf circa 150° erniedrigen, während die Säure ebenso schnell ihr Wasser abgibt und zum Theil selbst verdampft; bei *y* fließt sie continuirlich in concentrirtem Zustande in den Kühler *o* ab.

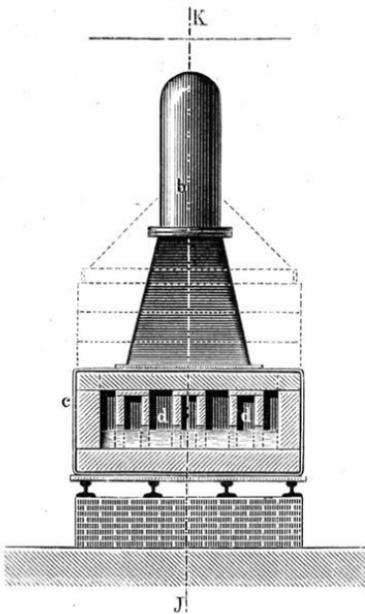
Der „Recuperator“ setzt sich aus drei unteren Platten *eee* von Stein und zwei oberen *e'e'* von Blei zusammen, alle von derselben Einrichtung, wie sie aus Fig. 352 deutlich erhellt. Jede Platte hat etwa 100 Löcher mit etwas aufstehendem Rande, so daß zwischen ihnen eine dünne Säureschicht stehen bleibt. Die Deckel *gg* aus Porcellan, mit ausgezackten Rändern, bewirken einen hydraulischen Verschuß oder doch eine sehr große Einengung der Oeffnungen für den Durchgang der Luft. Die Säure kommt als Kammer Säure von 53° B. (58° D.)

Fig. 352.



durch das Rohr *x* an und fließt durch die Ueberläufe *ff* von einer Platte zur anderen, zuletzt in den Saturex. Die aus diesem kommenden Gase werden mittelst eines Injectors durch die Löcher, unter den Porcellandeckeln *gg* hinweg, gefaßt und kommen so in innigste Berührung mit der Flüssigkeit. *rr'* sind Thermometer, nach denen der ganze Gang der Operation geregelt wird; das untere, *r*, soll etwa 150°, das obere, *r'*, etwa 85° C. zeigen. *s* ist ein Manometer zur Beobachtung der Saugwirkung, *h* das zu den Koksästen führende Rohr.

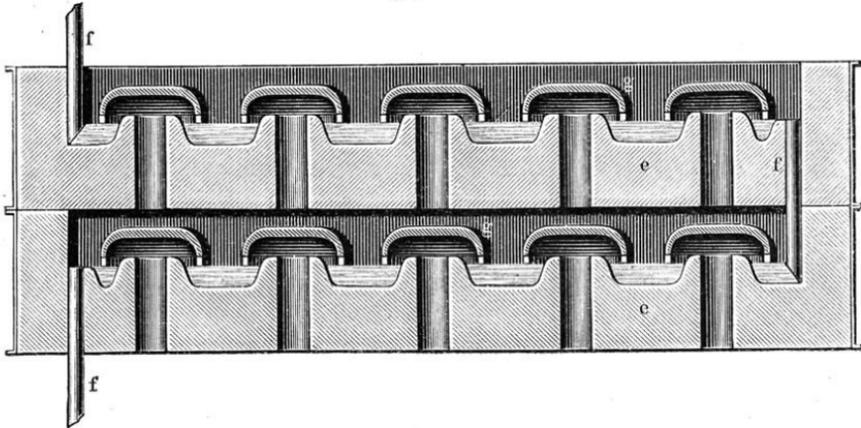
Fig. 353.



Man concentrirt in dem Kefler'schen Apparate ohne Schwierigkeit bis auf beliebige Stärke, also selbst auf 98 Proc. und darüber, was bei Platinapparaten ja eine so unverhältnißmäßige Abnutzung hervorruft (vergl. S. 661). Hierzu kann man selbst sehr unreine Säure, z. B. die des Gloverthurmes, verwenden, da in dem Recuperator noch keine Abdampfung, also auch keine Ausscheidung von Sulfaten stattfinden kann; auf dem Boden des Saturex *c* können sich die Abfälle fast beliebig lange ansammeln, ehe sie den Proceß irgendwie stören, und können

von Zeit zu Zeit durch passende Oeffnungen in den Stirnseiten fast ohne Störung des Betriebes entfernt werden. Durch die ganz directe und vollständige

Fig. 354.



Ausnutzung der Hitze ist der Verbrauch von Brennmaterial sehr gering, nämlich nur 8 kg Gasfoks (klein) zur Erzeugung von 100 kg 66gräd. Säure aus 53gräd. Kammerensäure; hierzu kommen dann noch 3 bis 4 kg Kohle für Dampf

zum Betriebe des Injectors, der möglicherweise durch einen kräftigen Schornstein erspart werden könnte [was wohl kaum angehen wird]. Dünne Destillatssäure kommt gar nicht in Abfall; Kühlwasser dafür braucht man gar keines, und dasjenige für die concentrirte Säure kann durch Benutzung der Kammerensäure zu diesem Zwecke erspart werden. Die Abnutzung des Apparates ist eine äußerst geringe und bildet keinen fühlbaren Factor der Kosten. Der von ihm eingenommene Raum ist sehr gering und der Arbeitslohn für Bedienung ganz unbedeutend. Der Gasgenerator bedarf nur einmaligen Nachfüllens in 24 Stunden.

Die von dem Apparate gelieferte Säure ist vollkommen wasserhell und da sie mit einem, von dem Koks her schweflige Säure enthaltenden Gasstrom gründlichst behandelt worden ist, so muß sie auch frei von Stickstoffsäuren sein. Daß ein Gehalt an diesen bei der anzuwendenden Kammerensäure, der bei Platinapparaten so schädlich wirkt, hier ganz gleichgültig ist, versteht sich von selbst.

Eine sehr interessante, mit Fiedl'schen Röhren arbeitende Concentrationsmethode bildete einen Theil eines sinnreichen, aber allzu complicirten Systems der Schwefelsäurefabrikation, welches von De Hemptinne in Brüssel erfunden worden und in unserer 1. Auflage, Bd. 1, S. 470 bis 475 beschrieben und abgebildet ist, worauf wir hier verweisen müssen. Dieses System ist nie voll ausgeführt worden und ist entschieden unbrauchbar. Ein anderes sinnreiches Verfahren desselben Erfinders, welches a. a. O. S. 475 bis 478 beschrieben und abgebildet ist, sucht ein übrigens schon mehrfach vorher (z. B. schon 1844 von Kuhlmann) vorgeschlagenes Princip durchzuführen, nämlich die Concentration der Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, wobei die Temperatur niedrig genug gehalten werden kann, um in Bleigesäßen arbeiten zu können. Da dieses Verfahren, welches eine Zeit lang wirklich im Betriebe stand, sich auf die Länge nicht bewährt hat, müssen wir dafür ebenfalls auf die 1. Auflage verweisen. De Hemptinne hat noch eine weitere Abänderung seines Projectes in dem Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique, Januar 1882, beschrieben.

Schwefelsäure-Monohydrat.

Für manche Zwecke braucht man eine fast oder gar kein Wasser enthaltende, der Formel H_2SO_4 möglichst nahe entsprechende Säure. Eine solche ist sehr nützlich bei gewissen Nitrirungs- und Sulfurirungsarbeiten, wie sie namentlich bei der Fabrication von Sprengstoffen und gewissen Farbstoffen vorkommen. Der Bedarf daran ist oft so groß gewesen, daß viele Fabrikanten sich ein solches Monohydrat aus gewöhnlicher 66grädiger Säure und rauchendem Oelum zusammensetzten, in welchem Falle das im Oelum enthaltene SO_3 sich mit dem in der 66grädigen Säure enthaltenen Wasser zu H_2SO_4 verbindet. Dies ist aber ein kostspieliges Verfahren, wie folgende Berechnung zeigt, welche sich auf die in Liverpool 1889 herrschenden Marktpreise gründet, nämlich 57 Mk. für 1000 kg 95 procentiger Schwefelsäure und 266 Mk. für Oelum mit 50 Proc. SO_3 . Die 5 Proc. Wasser in der 95 procentigen Säure brauchen

$$\frac{40 \times 5}{9} = 22,2 \text{ Proc. } SO_3, = 44,4 \text{ Proc. Oelum.}$$

Wir haben also:

1000 kg 66 grädige Säure zu 57 Mk.	Mk. 57,00
444 „ Oleum zu 266 Mk.	„ 118,00
1444 kg Monohydrat.	Mk. 175,00
1000 „ „	„ 121,00

Dies zeigt, daß die Umwandlung von 95 procentiger Schwefelsäure in Monohydrat bei obigen Preisen den Preis der Säure mehr als verdoppelt.

Messel (Engl. Pat. Nr. 1201, 1878) hat vorgeschlagen, Schwefelsäure-Monohydrat dadurch darzustellen, daß man Pyritofengase durch concentrirte Schwefelsäure durchstreichen läßt, welche das in den Gasen enthaltene SO_3 absorbiert. Aber in diesem Falle wird auch viel SO_2 aufgenommen, die Röstgase werden geschwächt und die erzeugte Säure wird durch ihren Gehalt an SO_2 für viele Zwecke unbrauchbar. Man muß auch bedenken, daß man die ganze Operation in der Kälte ausführen muß, und daß ein Strom von indifferenten Gasen selbst bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur schon etwas SO_3 aus wirklichem H_2SO_4 wegführt, wie schon Marignac bewiesen hat. Within dürfte Messel's Vorschlag kaum ausführbar sein.

Mein eigener Vorschlag, das Monohydrat aus guter concentrirter Säure durch Ausfrieren zu gewinnen (Deutsch. Pat. Nr. 24402) ist in mehreren Fabriken in verschiedenen Ländern mit Erfolg ausgeführt worden. Die hierzu anzuwendende Säure muß, um genügende Ausbeute zu erzielen, mindestens 97 Proc. stark sein; je stärker, desto besser für das Ausbringen an Monohydrat.

Folgende Beschreibung und Figuren 355 bis 358 zeigen das Verfahren in der Gestalt, welche es durch Director Stroof in Griesheim gewonnen hat.

Die concentrirte Säure wird wie gewöhnlich in einem bei der Platinblase angebrachten Kühler abgekühlt und durch Luftdruck oder in sonst passender Weise in das Vorrathsgesäß *A* gebracht, welches etwas höher als der Füllkasten *B* des Gefrierapparates aufgestellt ist. Statt die Säure direct aus *A* nach *B* laufen zu lassen, führt man sie erst in einer Leitung *C* nach abwärts, mit Einschaltung einer Kühlschlange oder anderweitigen Kühlapparates *D*. Das Rohr *C*, mit dem darin eingeschalteten Abschlußhahn *E*, erhebt sich etwas über den Füllkasten *B* und steigt dann wieder durch dessen Deckel hinab. Der Zweck des Hahnes *E* ist der, während der Zeit, daß eine Füllung aus *B* herausgeblasen wird, die Verbindung zwischen *A* und *B* abzusperrern.

Der Füllkasten *B* ist aus Eisen und so geformt, daß er über den die Gefrierzellen enthaltenden Kasten quer hinüberreicht. Er ist durch senkrechte Scheidewände in ebenso viele Abtheilungen getheilt, als eiserne Gefrierzellen *G G* in einer Reihe vorhanden sind, und jede Abtheilung ist gerade von der richtigen Größe, um beim Ausblasen des Inhaltes eine der Zellen *G* bis zu passender Höhe zu füllen. Die Scheidewände reichen nicht ganz bis zum Deckel des Füllkastens *B*, so daß alle Abtheilungen durch das aus dem Behälter *A* kommende Speiserohr *C* gefüllt werden, und ihr Inhalt bei der Wirkung der durch das Rohr *K* im Deckel des Füllkastens eintretenden comprimirtcn Luft gleichzeitig herausgeblasen wird. Das Rohr *K* steigt über den Deckel des Behälters *A* auf,

Fig. 104.

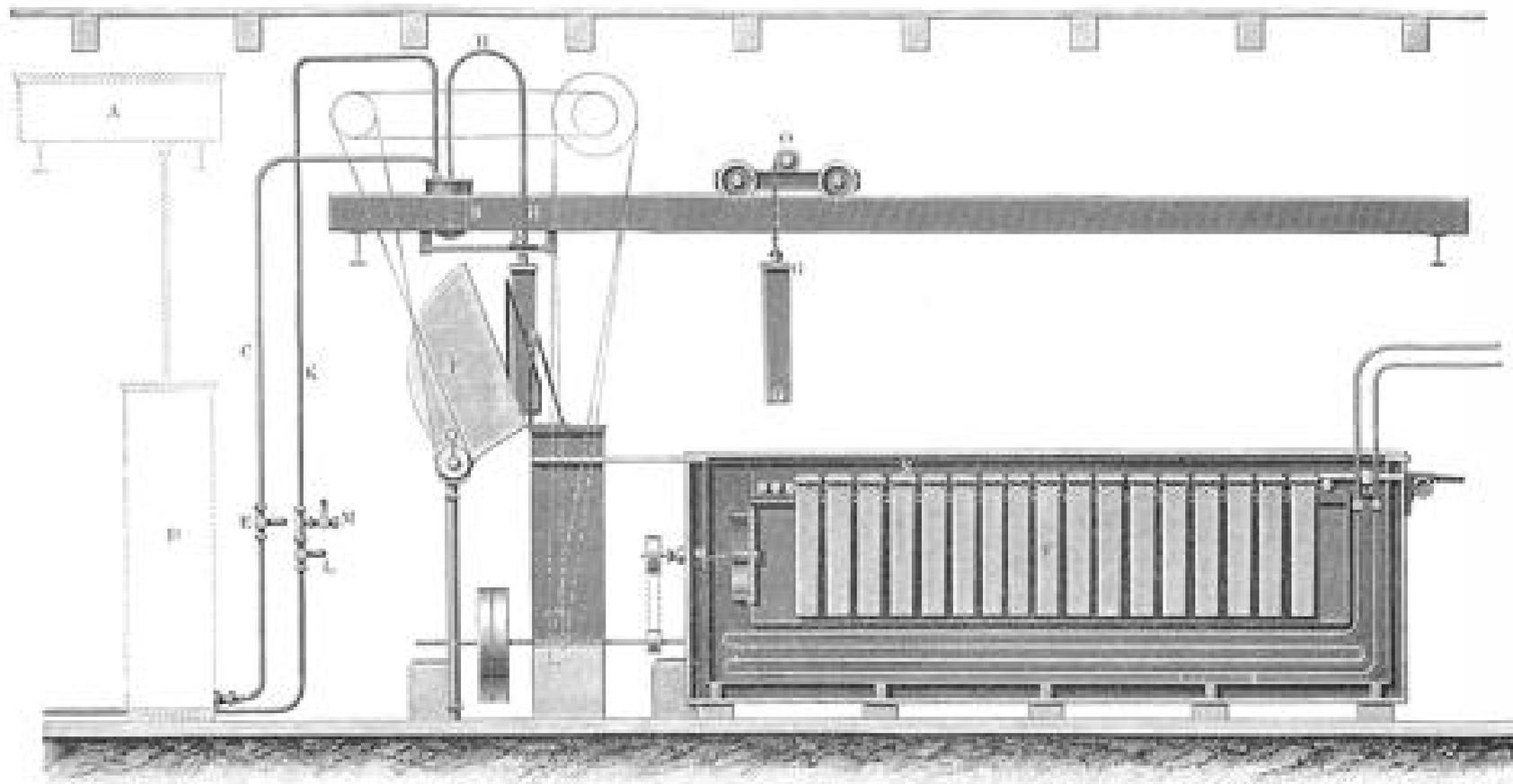
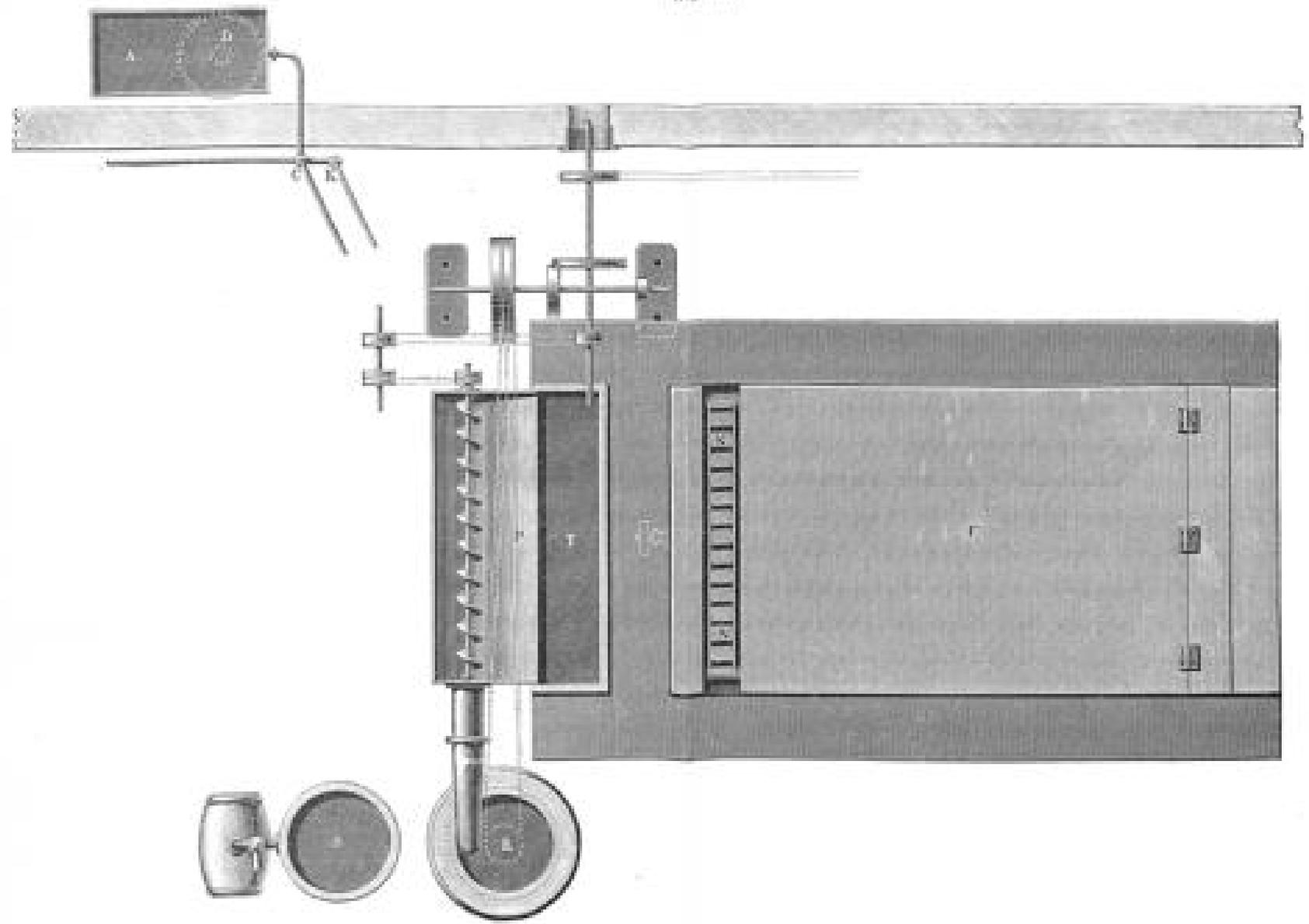


Fig. 107.



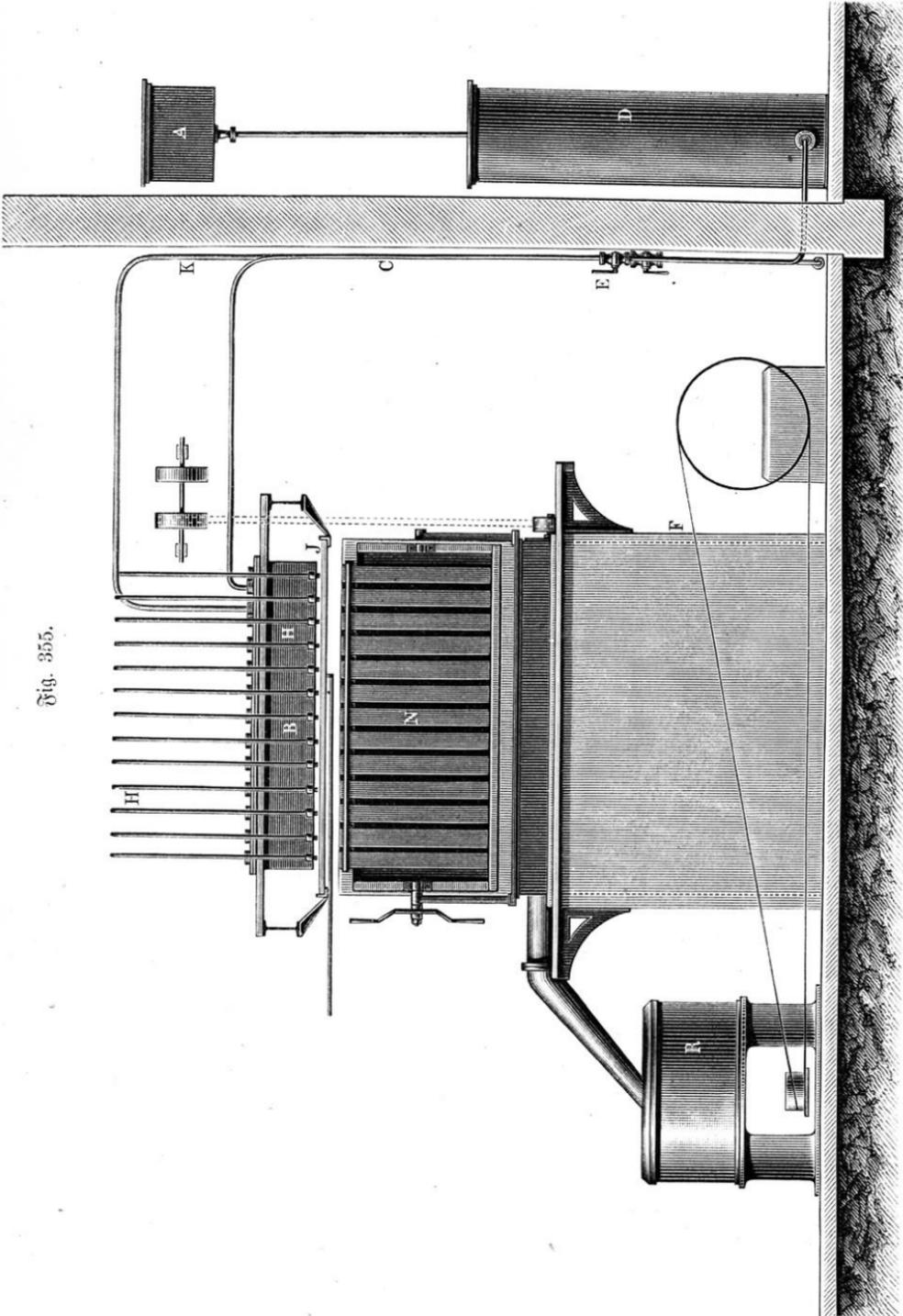
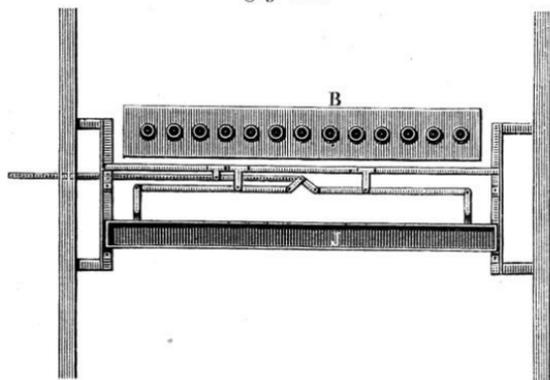


Fig. 355.

ehe es zur Luftpumpe hinabsteigt; wenn daher *A* mit *B* in Verbindung gesetzt wird, so füllt die Säure den ganzen Kasten *B* und steigt in dem Luströhr *K* bis zum Niveau des Behälters *A* auf, kann aber nicht nach der Luftpumpe überfließen. Das Röhr *K* hat zwei Hähne: *L* zur Verbindung mit der Luftpumpe, und *M* zum Herauslassen der Luft, während der Füllkasten mit Säure besetzt wird.

Jede der Abtheilungen des Kastens *B* besitzt ein Entleerungsröhr *H*, welches unmittelbar über dem gekrümmten Boden beginnt, durch den Deckel hindurchgeht und so hoch aufsteigt, daß während der Füllung von *B* aus *A* keine Säure überfließen kann. Von da steigen die Entleerungsröhren *HH* neben einander abwärts, in der Art, daß ihr unteres Ende über je eine der Gefrierzellen *G G* mündet. Wenn daher die comprimirt Luft auf die Oberfläche der Säure in *B* zu wirken beginnt, so treten alle Entleerungsröhren gleichzeitig in Thätigkeit, und füllen alle zu einer Reihe gehörigen Zellen auf einmal. Sobald dies geschehen ist, wird eine bleierne Rinne *J* unter die Enden der Röhren gebracht, um die abtropfende

Fig. 358.



Säure aufzufangen und abzuführen. Die in dem Eisenrahmen *N* hängende Reihe von Gefrierzellen wird nun mittelst eines Laufkranes *O* nach dem anderen Ende des Gefrierkastens *F* bewegt, welcher 10 bis 15 solcher Zellenreihen enthält. Der übrig bleibende Raum von *F* ist mit einer Lösung von Chlorcalcium gefüllt, deren Temperatur mittelst einer Kälteerzeugungsmaschine auf

etwa -20° C. gehalten wird. Jedesmal, wenn eine frische Zellenreihe gefüllt worden ist, werden die die anderen Reihen enthaltenden Rahmen, welche auf Rollen gehen, gegen das vordere Ende des Gefrierkastens hin bewegt, um hinten für die letzte Reihe von Zellen Platz zu machen.

Wenn diejenige Zellenreihe, welche am längsten in dem Gefrierkasten verweilt hat, genügend abgekühlt ist, wird sie mittelst des Laufkranes *O* herausgehoben. Die Zellen werden dann einige Secunden in ein warmes Wasser enthaltendes Gefäß getaucht, um die gefrorene Masse durch oberflächliche Schmelzung von den Wänden der Zellen abzulösen; sobald dies geschehen ist, werden die Zellen in einen Trog *P* umgestürzt, wobei man Sorge trägt, daß kein außen an den Zellen hängendes Wasser in den Trog hineingelangen kann. Dieser Trog *P* enthält eine archimedische Schraube *Q*, welche die gefrorene Masse zermahlt und sie in eine eiserne Centrifuge *R* schafft, welche daneben aufgestellt ist. Die Zellen *G* werden darauf wieder aufgerichtet, und sind nun wieder zur Aufnahme einer neuen Füllung von starker Säure bereit. Durch die Wirkung der Centri-

füge *R* wird die gefrorene Masse schnell in eine krystallisirte Masse von Schwefelsäure-Monohydrat und eine Mutterlauge von weniger concentrirter Säure getrennt. Letztere ist noch immer stark genug zum Verkauf als gewöhnliche 66 grädige Schwefelsäure; man kann sie aber natürlich durch Eindampfen wieder auf 97 Proc. bringen. Das feste Monohydrat wird aus *R* in einen aus emaillirtem Eisen bestehenden Kessel *S* gebracht, welcher mit einem Heißwassermantel umgeben ist; hier kommt es zum Schmelzen und wird mittelst eines Hahnes in Glasballons oder anderweitige Versandtgefäße abgelassen.

Verpackung und Versendung der Schwefelsäure.

Die Versendung der Schwefelsäure erfolgte früher fast allgemein in gläsernen Ballons von circa 70 Liter Inhalt, welche meist in Weidenkörben mit Stroh verpackt, und deren herausragende Hälse noch weiter durch Strohseile geschützt werden. Sie sind durch irdene Stöpsel verschlossen, welche in geschmolzenen Schwefel getaucht und rasch aufgesetzt werden, damit der Schwefel erst nachher erstarrt; meist legt man noch einen Wulst von feuchtem Thon darum und überbindet das Ganze mit einem leinenen Lappen. Dester's, namentlich für geringere Entfernung, läßt man auch den Schwefel fort. Die Körbe halten nur kurze Zeit, wenn sie dem Wetter und der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt sind, namentlich aber, wenn irgend welche Säure an sie kommt, und letzterer Fall ist sehr häufig schwer zu vermeiden; schon bei einmaligem Gebrauche, nach dem Ausleeren des Ballons, fließen leicht einige Tropfen Säure am Halse hinab und finden ihren Weg auf den Boden des Korbes, und auch der Fußboden des Locales, in welchem sie stehen, ist oft schwer von Säure ganz frei zu halten. Daher werden denn auch die Böden der Körbe zu allererst schadhast, und beim Heben der Ballons drückt dann der durch die Säure beschwerte Glaskörper den Boden durch und stürzt heraus. Man sollte darum nie aus unzeitiger Sparsamkeit einen irgend wie beschädigten Korb versenden, und manche Fabriken haben den Grundsatz, die ihnen zurückgesendeten leeren Ballons unter allen Umständen in frische Körbe zu packen. Bedeutend länger halten die Körbe, wenn man sie, was namentlich in England häufig geschieht, zu zwei Dritteln ihrer Höhe in Steinkohlentheer taucht. Auch findet man jetzt vielfach Körbe aus einem Geflechte von starkem Eisendraht, oder aus einem Gerüste von dünnem Bandeisen, geschützt vor Rosten durch einen starken Theerüberzug. In Nord-England kommen auch sehr viele „carboy-tubs“ in Anwendung; das sind kleine, vom Rißer gefertigte, nach oben sich erweiternde Bottiche aus Holzdauben, mit eisernen Reifen gebunden, von solcher Höhe, daß nur 3 bis 5 cm des Ballonhalbes heraussehen; der Ballon wird, wie gewöhnlich, mit Stroh eingesetzt, und dann ein rundes Stück Holz, das mit einem Loch für den Ballonhals versehen ist, als Deckel auf den Bottich aufgelegt und festgemacht. Diese Bottichballons sind freilich sehr schwerfällig und etwas theurer, aber bedeutend haltbarer als die Korballons, und sie gewähren den großen Vortheil, daß die Eisenbahnen es erlauben, dieselben in zwei Reihen über einander zu stellen, was bei Korballons nie gestattet wird. Solche Holzverpackung (Kübel) für Glasballons wird neuerdings auch in Deutschland an-

gewendet. In Amerika werden cubische Kisten angewendet, durch ein eisernes Band zusammengehalten, in welche die Glasballons mit Seggras eingesetzt werden; die Kosten derselben belaufen sich auf $\frac{1}{3}$ Dollar pro Centner. In Frankreich (auch in Rußig) benutzt man oft Thonkrüge von derselben Masse, aus der die Bombonnes gemacht werden; diese können in der Fabrik selbst ohne Korbverpackung aufgestellt werden, müssen aber zum Versandt ebenfalls in Körbe gepackt werden. An Ort und Stelle (in Beauvais) kosten solche Krüge von der Größe gewöhnlicher Schwefelsäureballons $1\frac{1}{2}$ Franken.

Zuweilen werden die Glasballons mit Kieselguhr umgeben, welches im Falle eines Bruches die Säure aufsaugt, während sie bei Strohverpackung ausläuft und die Arbeiter verletzten oder die Eisenbahnwagen beschädigen kann. (Diese Verpackung ist besonders für Salpetersäure zu empfehlen, welche bei Berührung mit Stroh eine Entzündung veranlassen kann.)

Fig. 359.

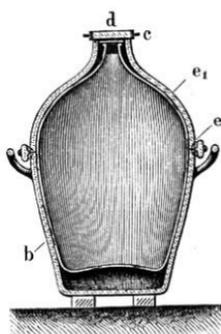
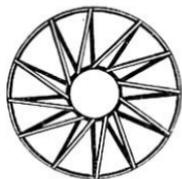


Fig. 360.



Garner's Ballonkorb (Engl. Pat. Nr. 3190, 1883) ist aus zahlreichen dünnen, elastischen Holzstäben aufgebaut. Die Basis besteht aus zwei dünnen, conischen, concentrischen Ringen, 5 bis 6 cm weit. Die Stäbe werden in gleich weiten Abständen zwischen den beiden conischen Ringen befestigt und Holzreifen werden daran auswendig und inwendig in geeigneter (aber sehr unklar beschriebener) Weise befestigt.

Schleicher (Deutsch. Pat. Nr. 18112) nimmt dicht passende Weidenkörbe, deren oberer Theil mit dem unteren durch Drahtbefestigungen verbunden und abnehmbar ist (Fig. 359).

Die Marple Chemical Company zu Marple bei Stockport verkauft „Ballonschützer“ (Carboy-Protectors) von der Fig. 360 gezeigten Form, welche, oben auf den Ballon gelegt, ihn in der Art schützen, daß man ohne Bruchgefahr vier Reihen auf einander stellen kann.

Verschiedene Vorrichtungen sind zur Entleerung von Säureballons erfunden worden. Einige derselben bestehen aus eisernen Rahmen, welche zum Umkippen eingerichtet sind, andere in Apparaten, welche in dem Halse der Ballons angebracht werden und in der Art einer Laboratoriums-Spritzflasche functioniren; eine Beschreibung und Zeichnung davon haben wir schon auf S. 358 f. gegeben. Hierbei wird der erforderliche Luftdruck vermittelst einer kleinen Druckpumpe oder einer Kautschukugel mit Treuvorrichtung hervorgebracht. Diese und weitere Vorrichtungen der Art beschreibt Doppler in seinem Berichte über die Berliner Unfall-Verhütungs-Ausstellung (Chem. Industr. 1889, S. 528).

Die Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation hat einen Apparat zum Transporte von Säureballons patentirt, bei welchem keinerlei Zug auf die Handgriffe oder andere Theile der Körbe ausgeübt wird, so daß man die Ballons selbst in schadhafte Körbe handhaben kann (Deutsch. Pat. Nr. 8305; Fischer's

Jahresber. 1880, S. 236). Andere Vorrichtungen bestehen in Handwagen, auf denen man die Ballons in Ketten aufhängt (Fig. 361).

Trotz aller Vorsicht kommt es sehr häufig vor, daß die Ballonflasche einen Sprung bekommt, sei es beim Manipuliren oder beim Rütteln in den Eisenbahnwaggons, und die ausfließende Säure geht dann nicht allein verloren, sondern richtet häufig auch großen Schaden an. Die Bahndirektionen, Dampfschiffsgesellschaften zc. nehmen daher Säuren (dies gilt natürlich von allen in Ballons verschickten Mineralsäuren) nur auf Risiko des Versenders, oder zu enorm erhöhten Frachten an, befördern sie meist nur mit bestimmten Zügen, und müssen unter allen Umständen, wegen der „sperrigen“ Natur der Waare, einen viel höheren Frachtsatz auf solche Ballons legen, als dem Gewichte der Waare entspricht. Ein Wagon, welchen man mit 10 Tonnen von Waaren in Fässern be-

Fig. 361.



legen könnte, nimmt nur etwa $2\frac{1}{2}$ Tonnen Schwefelsäure in Ballons auf. Es steigern sich also die Kosten für Verfrachtung in sehr hohem Grade, je mehr todes Gewicht und Volumen man mitschicken muß, und als solches todes Gewicht ist das Wasser zu bezeichnen, welches die 60 grädige Schwefelsäure noch im Vergleich zu 66 grädiger Säure enthält.

Auch die Kosten der Verpackung selbst kommen sehr erheblich in Anschlag; sie sind freilich ungemein verschieden, je nach dem billigeren oder theureren Bezuge von Glasballons zc., dürften aber kaum unter 4 Mk. pro 100 kg Säure herabgehen, und betragen also bei 60 grädiger Säure (71° D.), welche nur 78 Proc. SO_4H_2 enthält, erheblich mehr als bei 66 grädiger Säure (84° D.) mit 93 Proc. SO_4H_2 . Freilich werden die leeren Ballons meistens zurückgesendet, aber es ist dabei immer sehr viel Bruch, und auf längere Entfernungen wird die Rückfracht zu theuer.

Es geht aus Obigem hervor, daß es nur bis zu einer gewissen, nach Localverhältnissen sehr verschiedenen Entfernung lohnen wird, Schwefelsäure von nur 60° B. (71° D.) oder allenfalls 62° (75° D.) zu versenden; wenn die Entfernung größer wird, so wiegen die Mehrkosten der Verpackung und des Transportes die Extra-Concentrationskosten auf oder überschreiten sie gar, und die Consumenten ziehen es daher vor, die 66 grädige Säure zu beziehen, weil sie ihnen schließlich billiger zu stehen kommt. Es ist freilich nicht zu leugnen, daß in vielen Fällen es nur Gewohnheit, oder richtiger gesagt, Unkenntniß der Consumenten ist, welche sie bewegt, 66 grädige Säure zu beziehen, wo die 60 grädige Säure sich in der That schon billiger stellen würde.

Für große Abnehmer und besonders bei größeren Entfernungen zu Lande sind Glasballons für den Transport von Schwefelsäure fast ganz abgekommen. Schon längere Zeit wurden Blei- oder Kupfergefäße für diesen Zweck benutzt, aber diese sind durch schmiedeeiserne Gefäße, besonders „Kesselwagen“, ersetzt worden. Balmain u. Menzies patentirten 1869 die Anwendung von Schmiedeeisen für diesen Zweck; doch scheint es schon vor ihnen hier und da im Gebrauche gewesen zu sein, während es erst von 1880 allgemein geworden ist. Die Säure wirkt um so weniger auf das Eisen, je stärker sie ist, aber man kann selbst Kammerjäure in Eisen transportiren, vorausgesetzt, daß sie frei von Verunreinigungen, z. B. Salpetersäure, ist, und daß keine Luft Zutreten kann — letzteres, weil sich Feuchtigkeit auf der Oberfläche condensirt, eine Schicht von dünner Säure bildet und an dieser Stelle das Eisen zerfrisst.

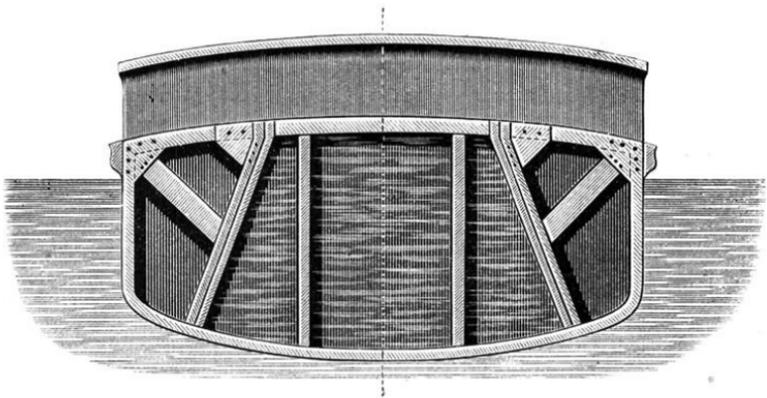
Man macht die eisernen Säurebehälter zuweilen von eckigem Querschnitt, wie gewöhnliche Frachtwagen; aber diese sind fast ganz durch cylindrische, kesselförmige Behälter von 10 Tons Fassungsraum verdrängt worden. Ein großer Vortheil der letzteren ist der, daß sie größerem Drucke widerstehen können; man kann sie daher am Verbrauchsorte mit einer Einrichtung zum Ausblasen der Säure in einen Vorrathsbehälter versehen, so daß man die Kesselwagen sofort entleeren und zurücksenden kann. Kleinere Behälter dieser Art mit 2 bis 2½ Tons Inhalt kann man für Nachtransport benutzen.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln wird in den eisernen Kesselwagen gewöhnlich ein wenig Gas erzeugt, welches beim Oeffnen derselben ein Herumspritzen von Säure verursacht und dadurch Menschen verletzen kann. Dies wird durch eine von Vorster u. Grüneberg getroffene und von Dypker a. a. D. beschriebene Einrichtung vermieden. Oben auf dem Kesselwagen befindet sich ein Rohr und innerhalb desselben ein anderes, welches am Boden geschlossen und oben offen ist. Der so gebildete ringförmige Raum ist oben geschlossen und unten offen. Das innere Rohr hat unten seitliche Oeffnungen, durch welche das im Kesselwagen erzeugte Gas zuerst in das innere Rohr und dann nach außen entweicht, während die mitgerissene Säure sich in dem ringförmigen Raume sammelt und zurückläuft.

Wo man die Säure auf Canälen transportirt, kann man die Boote gleichfalls als Behälter einrichten, indem man sie zu diesem Behufe mit Blei füttert, welches sich hierzu besser als für Eisenbahnwagen eignet; auch Eisen kann man hierzu anwenden. Nach Kuhlmann Sohn (Soc. industr. du Nord de la France, 1878) bringt man dabei, um die unangenehmen und selbst gefährlichen

Bewegungen des Schwerpunktes bei Schwankungen des Säurespiegels zu verhindern, Längsscheidewände an, welche zu beiden Seiten einen sich nach oben

Fig. 362.



erweiternden Luftraum herstellen, und dadurch bei Schwankungen ein Umkippen unmöglich machen. Fig. 362 zeigt den Durchschnitt eines solchen Rahnes, und

Fig. 363.

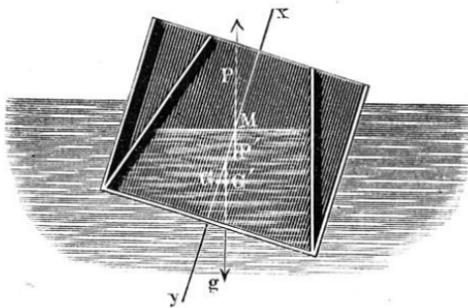


Fig. 364.

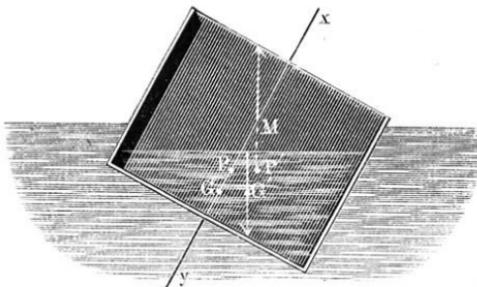


Fig. 363 die geringe Verschiebung seines Schwerpunktes G nach G' bei Schwankungen, gegenüber der großen Verschiebung bei einem gewöhnlichen Gefäße, wie es Fig. 364 zeigt.

Holden (Engl. P. Nr. 3805, 1877) bewahrt Säuren in hölzernen Gefäßen auf, welche (nach vorheriger Erwärmung) mit Paraffin überzogen sind. Die Fugen werden mit einer Lösung von Guttapercha in Naphtha gedichtet.

Für Seetransport nimmt man meist mit Blei ausgekleidete Holzlisten; Eisen würde vermuthlich auch hier besser sein. Das hierzu angewendete Blei sollte ein wenig Antimon enthalten, um nicht durch Wasserstoffentwicklung ein Aufblasen hervorzurufen (vergl. im „Nachtrage“ über Wirkung von Schwefelsäure auf Blei).

Vorster u. Grüneberg (Deutsch. Pat. Nr. 24748) schlugen folgendes Verfahren mit besonderer Rücksicht auf Seetransport vor. Trockener und fein

gemahlener Kieselguhr wird mit einem drei- bis vierfachen Gewichte starker Schwefelsäure gesättigt. Das Product behält selbst bei einem Gehalte von 75 Proc. Säure seine Pulverform und kann in mit Blei gefütterten Eisenblechgefäßen transportirt werden. Am Verbrauchsorte wird es mit Wasser verdünnt und die Säure vom Guhr getrennt, oder es wird wie es ist verbraucht. (Dieses Verfahren hat keinen Anklang gefunden, da man die Säure ebenso gut im flüssigen Zustande in eisernen Gefäßen transportiren kann.)

White u. Rickmann (Deutsch. Pat. Nr. 45723) mischen zu ähnlichem Zwecke Schwefelsäure mit wasserfreiem Natrium- oder Magnesiumphosphat (Salzsäure mit Chlorcalcium oder Magnesiumchlorid), indem sie das Salz in der Säure durch Erwärmen auflösen und das Gemenge durch Abkühlung erstarren lassen. In vielen Fällen wird beim späteren Gebrauche das Salz nicht schaden; das Verfahren ist aber dennoch augenscheinlich nicht praktisch brauchbar.

Zwölftes Capitel.

Anordnung der Apparate einer Schwefelsäurefabrik.

Obwohl, wie es sich von selbst versteht, keine festen Regeln für die Art der Anlage einer Schwefelsäurefabrik aufgestellt werden können, so sind doch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand erforderlich. Zunächst muß bei einem Entwurfe darauf Rücksicht genommen werden, ob die Fabrik nur Kammer säure, oder 60 grädige Säure, oder aber concentrirtere Säure liefern soll. Im ersteren Falle, also bei Düngerfabriken, Fabriken von schwefelsaurer Thonerde u. dgl. m., sind gar keine Concentrationseinrichtungen erforderlich. Früher besaßen solche Fabriken sogar keine oder nur kleine Gay-Lussac- und Gloverthürme. Aber obwohl die letzteren in diesem Falle nicht mehr starke Säure, als für den Betrieb des Gay-Lussacthurmes erforderlich ist, zu liefern brauchen, und, da sie mehr als diese Menge liefern, man sie sogar manchmal mit Wasser speisen muß, um die Säure nicht allzu stark werden zu lassen, so ist es doch im Hinblick auf den Salpeterverbrauch, das Ausbringen an Säure und selbst das Entweichen von sauren Gasen durchaus unrichtig, ohne Gay-Lussac- und Gloverthürme, oder mit unzureichenden Apparaten der Art zu arbeiten.

Wo man eine Säure von 60 bis 62° B. (71 bis 75° D.), aber nicht von besonderer Reinheit, braucht, also allgemein zur Sulfatfabrikation und für einige andere Zwecke, kann man ohne alle Schwierigkeit mittelst des Gloverthurmes sämtliche erzeugte Säure auf diesen Stärkegrad bringen. Wo man aber für