

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Sechzehntes Kapitel. Der Sodarückstand

Der Aufschwung der deutschen Fabrication von kaustischer Soda geht sehr deutlich aus folgenden Angaben von Hasenclever hervor, welche den Ueberschuß der Einfuhr von kaustischer Soda (120° deutsch) über die Ausfuhr anzeigen.

Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
1872	1331	1880	9373
1873	1858	1881	5266
1874	3751	1882	6134
1875	5980	1883	4748
1876	7831	1884	1973
1877	7915	1885	2299
1878	9275	1886	676
1879	6887		

Sechszehntes Capitel.

Der Sodarückstand.

Bei der Beschreibung der Auslaugung der Rohsoda ist der in Wasser unlösliche Rückstand erwähnt worden, der nach Beendigung der Auslaugung aus den Kästen herausgeschafft werden muß, um Raum für neue Rohsoda zu machen. Dieser Rückstand giebt eine Quelle von so großen Unannehmlichkeiten für den Sodafabrikanten ab, daß die meisten Vorschläge zu anderen Verfahren, als demjenigen von Leblanc, dadurch veranlaßt worden sind. Das Aussehen, welches der Rückstand (Sodaätscher, Sodakalk, Sodaschlamm, mares de soude, charrée de soude, tank waste oder vat waste) zeigen soll, wenn er aus den Kästen kommt, ist oben S. 511 beschrieben worden. Er ist in diesem feuchten Zustande eine dunkelgraue bis schwarze Masse, wesentlich bestehend aus Einfach-Schwefelcalcium, mit überschüssigem Calciumcarbonat und -hydrat, sowie einer ganzen Anzahl anderer Bestandtheile, wie es die unten folgende Tabelle zeigt. Sein dunkles Aussehen wird theils durch die ihm beigemischte unverbrannte Kohle, theils durch Schwefeleisen bedingt.

In der ersten Auflage 2, S. 558 ff., ist eine Anzahl von Analysen von Sodarückständen wiedergegeben, aber dabei S. 558 bemerkt, daß die meisten derselben im Lichte der neueren Untersuchungen als durchaus unrichtig erscheinen, übrigens auch größtentheils mit Rückständen ungewissen Alters angestellt waren. Nur eine der Analysen, die ich selbst von ganz frischem Rückstande mit 31,5 Proc. Feuchtigkeit gemacht hatte, kann als einwandfrei gelten; sie zeigte auf Trockensubstanz berechnet:

Na ₂ CO ₃ (löslich und unlöslich)	3,95
CaS	39,42
Ca(OH) ₂	9,95
CaCO ₃	22,64
CaSiO ₃	3,19

Uebertrag 79,15

	Uebertrag	79,15
CaSO ₄		Spur
MgSiO ₃		Spur
FeS		3,07
Al ₂ O ₃		0,76
KoFs		2,36
Sand		13,72
		<hr/> 99,06

Die S. 704 angeführten Analysen, welche Chance im Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 266, veröffentlicht, mögen hier wiedergegeben sein, weil sie neueren Datums sind und namentlich auch das Product von rotirenden Defen umfassen, ferner weil sie augenscheinlich größtentheils in frischem Zustande angestellt wurden und in dieser Beziehung, so wie in anderen (z. B. der Ausführung des Natrons), die von mir a. a. O. gerügten Fehler vermeiden; endlich auch weil fast überall die entsprechenden Sodaschmelzmischungen mit angeführt sind, wodurch erst eine fruchtbare Vergleichung der einzelnen Resultate unter einander möglich wird. Man sieht deutlich, wie bei Revolvern an Kalk und Kohle gespart wird (Zarrow arbeitet mit Kreide); nur bei Radcliffe trifft ein Maximum von Kalk auf ein Minimum von Kohle, was sich auch in der Analyse des Rückstandes ausdrückt.

Noch neueren Datums sind Rückstands-Analysen von Handöfen, die Chance 1888 anführt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 171). Die Feuchtigkeit war durch Trocknen in Stickstoffgas bestimmt:

Mischung:	Von kauflicher Soda		Von calcinirter Soda	
Sulfat	100	—	100	—
Kalkstein	55	—	100	—
Kaufl. Kalkschlamm	100	—	—	—
Kohle	65	—	70	—
CaS	23,76	26,46	30,17	31,56
CaCO ₃	28,29	24,16	19,88	25,15
Ca(OH) ₂	1,43	6,33	1,22	—
CaSO ₄	Spur	—	Spur	—
Na ₂ O	1,63	1,18	0,84	1,30
Al ₂ O ₃	0,87	0,87	0,91	1,16
FeS	0,94	0,49	0,67	0,85
MgO	0,35	0,30	0,43	0,33
SiO ₂ (chemisch gebunden)	1,37	1,73	1,29	1,27
S frei	0,36	0,15	0,47	0,17
KoFs	6,90	3,84	8,46	7,21
Sand	1,06	0,61	1,34	0,88
Feuchtigkeit	33,34	34,69	35,01	30,50
	<hr/> 100,30	<hr/> 100,81	<hr/> 100,69	<hr/> 100,38
Gesammtschwefel in Form von CaS und FeS	10,90	11,94	13,65	14,34

Eine Reihe von Einzelbestimmungen des Sulfidschwefels zeigten im Rückstande von der Natronfabrikation 9,16 bis 12,48, im Durchschnitt 11,44; in solchem von der calcinirten Soda 11,30 bis 14,07, im Durchschnitt 12,68 Proc. Sulfidschwefel.

Für den Betrieb der Schwefelregeneration macht man kaum je vollständige Analysen von Sodarückstand und begnügt sich meist mit folgenden Bestimmungen, abgesehen von den schon S. 542 für Sodarückstand angegebenen Methoden.

1. Bestimmung des Sulfidschwefels im Sodarückstande. Man benutzt einen Kolben mit Hahntrichter und Gasrohr, das letzte verbunden mit einem Absorptionsapparat, welcher mit Kalilauge gefüllt und am besten mit einem Aspirator verbunden ist. In den Kolben giebt man etwa 2 g Sodarückstand und etwas Wasser und läßt aus dem Hahntrichter Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, allmählig einlaufen, bis die Zersetzung beendigt ist. Man kocht zur Austreibung alles Gases, wobei viel Wasser in den Kugeln des Absorptionsapparates verdichtet wird. Wenn etwa zwei Drittel der Kugeln siedend heiß geworden sind, öffnet man den Trichterhahn, läßt den Apparat abkühlen, bringt den Inhalt des Absorptionsapparates in eine $\frac{1}{2}$ -Literflasche, füllt zur Marke und entnimmt einen aliquoten Theil davon, den man mit ziemlich viel gut ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisirt und mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung titirt, wovon jedes Cubikcentimeter = 0,0016 g S.

2. Sulfidschwefel + CO_2 im Sodarückstande. Zu dieser nur ausnahmsweise ausgeführten Bestimmung braucht man einen kleinen Kolben mit Hahntrichter, verbunden mit einem mit Natriumsulfat gefüllten U-Rohr (für Absorption von HCl) und genügend vielen Chlorcalciumröhren, um das Gas gut zu trocknen. Auf letztere folgen zwei gewogene Kalifugel-Apparate und schließlich wieder gewogene Chlorcalciumröhren. Der Kolben wird mit 2 g Rückstand und etwas Wasser beschickt und ein Strom Stickstoffgas durch den Apparat geleitet. (Man bereitet dieses Gas am besten aus Kalkofengasen, die man durch Natronlauge, dann durch ein mit Kupferspänen gefülltes rothglühendes Rohr und dann wieder durch Kalilauge und Barytwasser leitet.) Nun zersetzt man den Rückstand mit Salzsäure, kocht und leitet längere Zeit einen Strom von Stickstoffgas hindurch, um alles H_2S und CO_2 aus dem Kolben in die Kaliapparate und Trockenröhren zu treiben. Durch Rückwägen der letzteren erfährt man die Menge von $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$. Durch Behandlung der Kalilauge nach Nr. 1 erfährt man die Menge des H_2S , und diejenige der CO_2 aus dem Unterschiede beider Bestimmungen.

Den Gesamtschwefel im Sodarückstande bestimmt Kobukow (Bericht der deutsch. chem. Ges. 1885, S. 1861) durch Reduction mit Zink und Salzsäure im Wasserstoffströme und Auffangen des H_2S in Jodlösung. Dabei sind verschiedene, im Original erwähnte Vorsichtsmaßregeln zu beachten. Nach Friedheim (ebendasselbst 1886, S. 1120) ist dieses Verfahren ungenau. Auch das Verfahren von Weil (Compt. rend. 102, 1487), wobei der H_2S in Fehling'sche Lösung geleitet und das nicht gefällte Kupfer durch Zinnchlorür zurückeritirt wird, hat keinen Werth.

Namen der Firmen und Art des Ofens	Gastell, Deacon and Co. Revolber	Zerthig Metall Revolber	Metzham Revolber	Kladcliffe Revolber	Musspratt (Sibons) Revolber	Saron Chemical Co. Revolber	Zennants (Blagow) Revolber	Gamble et. Gylens Revolber	Ehance Broffers Revolber	
									a	b
Sulfat	100,0	100,0	100,0	100,0	—	100,0	—	100,0	100,0	100,0
Kalkstein	86,0	86,0	95,5	105,0	—	100,0	—	105,0	105,0	105,0
Rohe	40—42	40,0	53,4	33,33	—	57,0	—	57,5	65,0	65,0
Schwefel:										
Gesamtgehalt des Rückstandes	25,33	24,29	23,52	22,66	20,73	17,94	18,84	19,47	17,22	18,01
Wieder gewinnbar	25,28	23,87	23,10	21,30	19,87	17,83	17,59	17,17	15,59	16,83
Proc. wieder gewinnbarer	96,02	98,27	98,21	94,00	95,85	99,39	93,36	88,19	90,53	93,29
Na ₂ CO ₃	3,16	2,57	—	0,45	—	—	—	3,69	1,63	1,97
Na ₂ O	—	—	1,47	—	—	—	1,17	—	—	—
NaOH	—	—	20,07	—	—	1,88	—	—	—	—
CaCO ₃	21,19	28,10	—	38,14	35,26	27,92	28,41	23,64	38,81	36,92
Ca(OH) ₂	Epur	—	5,92	7,62	—	8,60	4,90	8,89	9,53	8,85
CaS	56,89	53,77	52,03	47,97	44,75	40,16	39,62	38,67	35,12	37,90
CaS ₂ O ₃	1,07	—	—	—	—	—	1,19	2,85	1,49	0,68
CaSO ₃	Epur	—	Epur	—	—	—	—	—	—	—
CaSO ₄	Epur	—	—	—	—	2,96	2,13	4,19	—	0,20
CaSiO ₃	3,53	1,47	—	—	—	12,33	8,03	5,86	6,27	7,04
Rohe	7,20	9,62	13,69	0,30	—	—	1,35	0,98	—	—
MgCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	0,60	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1,02	0,74	1,98	—	—	2,13	8,62	1,01	0,13	Epur
FeS	1,65	1,16	1,16	3,74	—	0,29	0,70	2,46	2,76	2,44
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂ (chemisch gebunden)	—	—	1,50	—	—	—	—	—	—	—
Sand	2,82	0,89	2,09	2,51	6,00	0,66	3,98	7,41	1,21	1,34
Summe	98,53	98,32	100,51	100,73	100,00	99,06	100,10	100,56	99,56	99,47
Wassergehalt des frischen Rückstandes	29,20	29,41	27,50	—	—	—	—	—	30,40	29,96

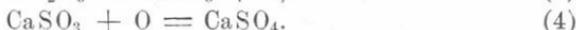
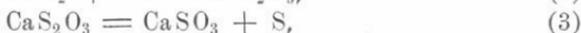
Der feuchte Rückstand verändert sich an der Luft sehr bald unter dem Einflusse des Wassers, des Sauerstoffes und der Kohlensäure, je nach den Umständen mehr oder weniger rasch. Bei größeren Mengen steigert sich die Hitze in einem losen Haufen des Rückstandes schon nach einigen Tagen so sehr, daß er ins Glühen kommt; da inzwischen schon Schwefel ausgeschieden worden ist, so verbrennt dieser dabei und man gewahrt den Geruch nach schwefeliger Säure. Daneben tritt, in Folge der Einwirkung der Luftkohlenensäure auf das löslich gewordene Schwefelcalcium, weit mehr aber derjenigen der schwefeligen Säure und Schwefelsäure, eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Schon auf S. 488 ist es auseinandergesetzt worden, wie die Drydationsvorgänge bei Kohlsoda aufzufassen sind, und welche Rolle namentlich auch das stets vorhandene Eisenoxyd bei ihnen spielt. Es entsteht aus dem unlöslichen Schwefelcalcium das lösliche Calciumsulfhydrat, Calciumpolysulfide, Calciumthiosulfat, sowie auch die entsprechenden Natriumverbindungen, daneben auch unlösliches Calciumsulfid und Gyps. Letzterer setzt sich mit vorhandenem Natriumcarbonat zu Natriumsulfat (das man öfters efflorescierend findet) und Calciumcarbonat um. Die oxydirbaren Schwefelverbindungen des Calciums und Natriums oxydiren sich dann weiter, das Thiosulfat unter Ausscheidung von Schwefel, welcher sich theils in Krystallen als solcher, wie in Solfataren, ausscheidet, theils neues CaS durch Bildung von Polysulfureten in Lösung bringt. Kuhlmann fand in sich oxydirenden Haufen von Sodarückstand schön goldgelbe Krystalle von $\text{CaSO}_3 + 2\text{CaS} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Am Ende der Zersetzung sollte nur vorhanden sein: Gyps, Calciumcarbonat, Natriumsulfat, Aluminium- und Kalksilicate, Eisenoxyd, Kohle und andere indifferentere und völlig unschädliche Stoffe. Aber es dauert in der That viele Jahre lang, ehe bei größeren Haufen die Drydation wirklich beendet ist. Selbst nach 30 bis 40 Jahren findet man unoxydirten Schwefel im Innern solcher Haufen vor, welcher sogar dann noch gelbe Laugen (s. u.) geben kann.

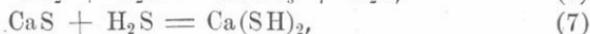
Naville (in Lunge und Naville, Fabr. de la Soude 3, 112) giebt folgende von ihm ausgeführte Analysen von Sodarückstand aus dem Inneren einer etwa 60 Jahre alten Halde zu Plan d'Aren, die durch einen Eisenbahndurchstich ange schnitten worden war:

	Tiefe von		
	0,5 m	1 m	1,5 m
CaCO_3	53,14	59,00	52,77
CaSO_4	17,87	14,24	11,11
CaSO_3	0,65	1,33	3,10
CaS_2O_3	0,80	1,00	2,89
CaS	—	0,06	0,04
Unlösliches in HCl	10,10	8,17	10,91
Wasser	10,26	8,64	8,14
Al_2O_3 , Fe_2O_3 zc. und Verlust . . .	7,18	7,56	11,04

Die Vorgänge bei der Verwitterung des Sodarückstandes wurden früher allzu einseitig auf die Wirkung des Luftsaurestoffes und der Kohlensäure zurückgeführt. Nach Schaffner's Annahme treten bei der Wirkung von Luft (ohne Kohlensäure) folgende Reactionen hinter einander auf:

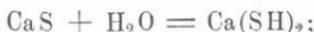


Bei gleichzeitiger Einwirkung der Kohlensäure treten hinzu:



Der freie Schwefel bildet dann Polysulfide. Die obigen Reactionen sind zum Theil wohl richtig, zum Theil jedoch nur hypothetisch oder sogar direct unrichtig, wie Divers nachgewiesen hat (s. u.). CaS_2 existirt überhaupt gar nicht (vergl. weiter unten Stahlschmidt's Untersuchung).

Kraushaar (Polyt. Journ. 226, 412) ist durch eine eingehende Arbeit über die Zersetzung der Sodarückstände zu einem von Schaffner abweichenden Resultate gekommen. Er fand, daß sich im Inneren des Haufens wesentlich Calciumhydrogensulfid, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, bildet, wahrscheinlich durch eine einfache Umsetzung zwischen Schwefelcalcium und Wasser:



diese Reaction muß man gerade befördern, indem man die Oberfläche des Haufens möglichst glatt hält und Risse und Spalten vermeidet, welche der Luft Zutritt in das Innere verschaffen. Auf diese Weise kommt viel mehr von dem Schwefel der Sodarückstände in Lösung. Erst später wird die Luft einwirken, und dann anfänglich Mehrfach-Schwefelcalcium entstehen:



später auch unterschwefligsaures Calcium (Thiosulfat); entweder:



oder wahrscheinlicher:



In der That nimmt nach Kraushaar im weiteren Verlaufe der Oxydation die Menge des Mehrfach-Schwefelcalciums schnell ab, während das Thiosulfat rasch zunimmt. Wenn man aber die Oxydation überstürzt, so bildet sich Thiosulfat neben sehr wenig Mehrfach-Schwefelcalcium und gar keinem Calciumsulfhydrat. Der gesammte lösliche Schwefel nimmt nach Kraushaar's Versuchen im weiteren Fortschritte der Oxydation (natürlich erst nach Erreichung eines gewissen Maximums) ab, in Folge der weiteren Oxydation von unterschwefligsaurem zu schwefligsaurem und schwefelsaurem Calcium. Deshalb zieht Kraushaar dem Oxydationsverfahren von Schaffner und Mond ein anderes, später zu beschreibendes vor, bei dem fast aller Schwefel durch Dampf und Wasser als Sulfhydrat in Lösung gebracht werden soll.

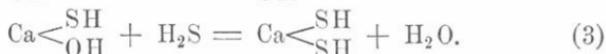
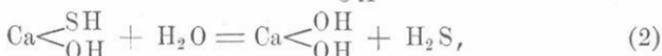
Kraushaar's Ansichten haben sich in ihrem Hauptpunkte, nämlich dem, daß bei der Verwitterung der Sodarückstände die Hydratation des Schwefelcalciums

eine Hauptrolle, und zwar zeitlich die erste, spielt, als jedenfalls richtig bewährt. Die sich hier abspielenden Vorgänge sind aber von Divers, z. Th. in Gemeinschaft mit Shimidzu, bedeutend genauer verfolgt und aufgeklärt worden (Journ. Chem. Soc. 1884, 45, 270 und 296; Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 550), und muß hier ein kurzer Bericht darüber gegeben werden.

Schwefelcalcium wird durch trockenen Sauerstoff nicht, wie Schaffner meint, zu Polysulfid und Thiosulfat, sondern nur zu Sulfit und Sulfat oxydirt; trockenes Kohlenoxyd wirkt gar nicht darauf ein. Vielmehr muß erst eine Hydratisirung stattfinden, worauf dann O und CO₂ allerdings schnell einwirken. Der Vorgang der Hydratisirung ist aber keineswegs ein leichter und schneller, und ist erst recht verständlich geworden, seitdem Divers und Shimidzu das Calciumhydrogensulfid und andere hierher gehörige Verbindungen isolirt haben. Calciumhydrogensulfid, Ca(SH)₂, 6H₂O, ist ein farbloses, krystallinisches Salz, das nur bei gewöhnlicher Temperatur und in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff existiren kann; an der Luft zerfließt es rasch, indem es die Hälfte des H₂S verliert und in das Hydroxyhydrogensulfid und freies Wasser übergeht. Auch eine concentrirte Lösung des Hydrogensulfids verhält sich ganz ebenso, wobei Sauerstoff oder Kohlenäure gar nicht ins Spiel kommen. Jenes Salz ist schon in einem Viertel seines Gewichtes an Wasser löslich, und giebt Lösungen vom specif. Gew. 1,3 bis 1,35. Man kann es in dieser Concentration nur indirect aus Kalk und H₂S mit wenig Wasser darstellen; wenn man CaS, in Wasser suspendirt, mit H₂S behandelt, so geht die Umwandlung in Ca(SH)₂ nur langsam vor sich.

Calciumhydroxyhydrogensulfid, Ca$\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}> 3 \text{ aq.}$, würde von manchen Chemikern vielleicht als „hydratisirtes Schwefelcalcium“, CaS 4 aq., angesehen werden, was aber nicht zutrifft, denn bei seiner Bildung ist nicht nur eine Hydratisirung, sondern auch eine Hydrolyse (d. h. Zersetzung unter Wasseraufnahme) durch Wasser) eingetreten. Berzelius bemerkte schon kleine nadelförmige Krystalle dieses Salzes; größere Krystalle kann man nur schwierig erhalten. Das Salz ist farblos und löst sich in mäßiger Menge in Wasser, zersetzt sich aber dabei fast sofort in unlösliches Kalkhydrat und leicht lösliches Hydrogensulfid. In einer starken Lösung von Hydrogensulfid ist es unlöslich und wird durch diese nicht zersetzt; es bildet sich im Gegentheil aus fein vertheiltem Kalk und concentrirter Hydrogensulfidlösung. Der Luft ausgesetzt, verliert es H₂S und nimmt CO₂ und O auf, letzteren wahrscheinlich nur indirect (s. u.). Hitze zersetzt es, ebenso wie das vorige Salz. Es bildet sich auch durch die Vereinigung von H₂S mit gelöschtem Kalk, und ist jedenfalls in dem „Kalk“ enthalten.

Das Schwefelcalcium des Sodarückstandes geht jedenfalls zuerst in das Hydroxyhydrogensulfid über, und secundär bildet sich dann aus diesem Schwefelwasserstoff, sowie auch das Sulfhydrat, das man in den gelben Laugen findet:

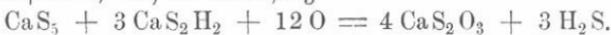


Kolb's und Kraushaar's Untersuchungen (S. 488 und 706) haben gezeigt, daß die Hydratisirung des Schwefelcalciums unter gewöhnlichen Umständen nur langsam vor sich geht; concentrirte Laugen kann man so nicht bekommen, da das Hydroxyhydrofufid, wie wir oben gesehen haben, in Hydrofufidlösung unlöslich ist und durch diese auch nicht in Kalkhydrat und Hydrofufid zerfetzt wird. Die viel raschere Lösung des Schwefels in Form von Pentafufid und Thiofufat, die beim Durchblasen von Luft erfolgt, ist jedenfalls eine Wirkung der durch die Drydation hervorgebrachten höheren Temperatur. Die erwähnten Löslichkeitsverhältnisse erklären auch die Schwierigkeit, die man bei dem Versuche gefunden hat (vergl. später), den Schwefel des Sodarückstandes vollständig und schnell in Form von Calciumhydrofufid in Lösung zu bringen; eine weitere Erklärung dafür liegt in der Zersezbarkeit jenes Salzes durch Verlust von H_2S an der Luft, unter Bildung von Kalkhydrat. Selbst schwache Lösungen riechen schon in der Kälte nach H_2S , ohne daß die Luftbestandtheile dabei einwirken. (Divers leitet aus diesen Thatfachen das Mißlingen der später zu besprechenden Verfahren von Dpl, und von Dpl und Miller ab.) Schließlich wird also das Ergebniß der Wasserwirkung, getrennt von den Drydationsvorgängen, dies sein, daß Schwefelcalcium + Wasser in Kalkhydrat + Schwefelwasserstoff übergehen.

Die Drydations-Vorgänge, durch die aus dem CaS des Sodarückstandes Polyfufid und Thiofufat entstehen, sind nach Divers durch die oben S. 706 gegebenen Gleichungen Schaffner's durchaus irrig und im Gegensatz zu den Thatfachen interpretirt worden. Feuchter, verwitterter Sodarückstand enthält neben einander unverändertes Schwefelcalcium, Hydroxyhydrofufid, Hydrofufid, Kalkhydrat und stets auch etwas freien Schwefelwasserstoff. Directe Versuche zeigten, daß ein lebhafter Luftstrom aus Lösungen der drei erstgenannten Körper, auch von Pentafufid, nur Spuren von Thiofufat, und aus dem Hydrofufid nur Spuren von Pentafufid bildet, dagegen fortwährend H_2S austreibt, während sich im Rückstand viel Kalkhydrat und freier Schwefel vorfindet. Die directe Drydation jener Körper ist also eine äußerst langsame und tritt vielleicht überhaupt nur indirect ein; die einzige directe Drydation durch die Luft trifft eben nur den Schwefelwasserstoff, der übrigens bei frischem Rückstand ohne alle Mitwirkung von Kohlensäure frei wird. Divers behauptet geradezu, daß die gesammte Drydation des Sodarückstandes nur eine solche des daraus frei werdenden Schwefelwasserstoffs sei, der dabei in H_2O und S übergeht. Der nascirende freie Schwefel wirkt dann auf Kalkhydrat in derselben Art, wie es beim Kochen von Schwefel mit Kalkmilch allgemein angenommen wird:



Doch giebt Divers zu, daß diese Reaction wohl nicht die einzige sein möge, und dem muß auch so sein, da, wie wir später sehen werden, man das Blasen beim Mond'schen Verfahren so leiten kann, daß mehr oder weniger Pentafufid oder Thiofufat entsteht, während nach Obigem immer das gleiche Verhältniß beider entstehen müßte. Allerdings kann das Pentafufid selbst später zu Thiofufat oxydirt werden, vollständig, nach Divers, nur in Berührung mit dem Kalk des Rückstandes, nach der Gleichung:



Die Arbeit von Beley (Journ. Chem. Soc. Ind. 1885, p. 478) hat nichts wesentlich Neues für unseren Zweck gebracht.

In der Praxis ist es wegen der beschriebenen Drydationsvorgänge völlig unzulässig, den Sodarückstand einfach auf die Halde zu stürzen, etwa gar vermischt mit Kiesabbränden, Asche, Schutt u. dergl. Die Umgegend würde dadurch bald verpestet und namentlich die Verunreinigung der Wasserläufe durch die durch einsickerndes Regenwasser und Auslaugung der löslichen Schwefelverbindungen entstehenden gelben Laugen völlig unerträglich sein. Einigermaßen, aber auch nur als Palliativmittel, ist diesem Uebelstande abzuhelpfen, wenn die Rückstände ganz für sich (nicht gemischt mit anderen Abfällen) in dünnen Schichten auf der Halde ausgebreitet und mit Schaufeln u. dergl. so fest wie möglich zusammengeschlagen werden. Auf diese Schicht kommt später eine neue und so fort. So wie sich Risse zeigen, müssen sie sofort mit der Schaufel zugeschlagen werden. Durch dieses, früher bei den meisten Sodafabriken angewendete Verfahren wird, indem die Oberfläche erhärtet, die Zersetzung bedeutend verlangsamt und weniger intensiv gemacht.

Eine andere Methode, die oft leichter und billiger auszuführen ist, ist die, daß man am Fuße der Halde eine senkrechte Mauer aus Rückstand formt, am besten zwischen Brettern, wie Pisé. Der neu zugefahrene Rückstand wird hinter dieser Mauer von den Arbeitern immer wieder zusammengetreten, und die groben Stücke werden in diesem Falle natürlich nicht, wie bei den gewöhnlichen Halden, nach außen rollen, wo sie eine poröse, der Drydation nur zu sehr ausgesetzte Schicht bilden. Sowie die Halde ansteigt, wird natürlich jene Mauer immer weiter erhöht.

So haben sich in der Nähe von größeren Sodafabriken ganze Hügel erhoben; man hat daraus Eisenbahndämme, Grenzmauern u. dergl. gemacht. Es kommt aber bei diesen Halden vor, daß sie ins Brennen kommen, indem die Drydation von innen, anfangs ganz unbemerkt, so heftig wird, daß sich Klüfte öffnen, durch welche man dann das glühende Innere sieht; zugleich entwickelt sich sehr viel schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. Ein solches Feuer ist ungemein schwer zu löschen und kann bei Zuleitung von Wasser sogar Detonationen verursachen.

Ein Haldenbrand dieser Art wird von Brandt beschrieben (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 258). In Schalke versank ein Arbeitspferd plötzlich in eine glühende, oben nur mit einer Kruste bedeckte Grube. Brandt schreibt das Entstehen jenes großen Brandes der ungewöhnlichen Kälte zu, durch die der Haufen locker gehalten wurde.

Vallard (Engl. Alkali Act. Reports 21, 33) hat eine größere Anzahl Temperaturbeobachtungen an alten und frischen Halden gemacht, in etwa 1 m Tiefe. Ein keine Erhitzung verrathender Rückstand zeigte im Durchschnitt 48°, ein unter den Füßen hohl erscheinender 77°, ein schon oberflächlich Zeichen von Erhitzung gebender 79 $\frac{1}{2}$ °. Sehr gut niedergelegter und in Mauern eingeschlossener Rückstand zeigte nach einem Tage 43°, nach drei Wochen 59°, nach acht Wochen 28°; gut niedergeschlagener nach einem Tage 71°, nach drei Wochen 79°, nach acht Wochen 29°; schlecht zusammengeschlagerener nach acht Wochen 79°, lose hingestürzter 69°; Mond's entschwefelter nach einem Jahre 49°.

Wenn man nach eingetretener Erhitzung, die sich durch Auswitterung von Schwefel und Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen giebt, den Rückstandshaufen aus einander wirft und die heiße, selbst schon glühende Stelle, bloßlegt, so kann man den Brand durch die Luftkühlung meist löschen. Oft wird man suchen, durch Verstreichen aller Ritze mit irgend welchem Fabrikflamm ihn zu ersticken, was aber bei einem aus groben Stücken gebildeten, porösen Fuße der Halde nicht gelingt (vergl. a. v. S.). Hat einmal ein Brand überhand genommen, so helfen diese Mittel nichts mehr.

Schon der Raum, den die Rückstandshalde einnehmen, ist ein großer Uebelstand. In Widnes werden täglich mehr als 1000 Tonnen davon niedergelegt; dort sind schon 200 ha damit 3,6 m tief bedeckt, und schätzt man die Gesamtmenge von altem Sodarückstande auf 10 Mill. Tonnen mit 1½ Mill. Tonnen Schwefel.

Die Beanspruchung von Bodenraum ist aber lange nicht so schlimm, als die Belästigung der Nachbarschaft. Zwar riechen bei trockenem Wetter diese Haufen (wenn sie nicht brennen) meist sehr wenig oder gar nicht; zuweilen jedoch kann man den schlimmen Geruch auch dann nicht vermeiden, und bei feuchtem Wetter verpestet der Schwefelwasserstoff die Luft auf weite Entfernung. Widnes ist besonders berüchtigt hierdurch, aber auch so mancher andere Ort weiß davon zu sagen. In einem englischen Blaubuche (Eighth. Ann. Rep. Local Govern. Board. Suppl. Report of the Medical Officer for 1876, p. 206 ff.) sind darüber ausführliche Erörterungen gegeben. Die Meinungen der Aerzte an den verschiedenen Orten stimmen allerdings nicht ganz überein, bezeugen aber im Ganzen doch, daß die sonstigen „chemischen“ Verunreinigungen der Atmosphäre nur bei Krankheiten der Athmungsorgane schädlich wirken, während die Bevölkerung im Allgemeinen durchaus normalen Gesundheitszustand zeigt. In Bezug auf den, namentlich für die daran nicht Gewöhnten, so ekelhaften Geruch nach Schwefelwasserstoff, der an Orten, wo große Sodahalden vorhanden sind, meist vorherrscht, waren zwar die Aerzte darüber einstimmig, daß dieser Geruch „gesundheitsschädlich“ sei, und wollte man namentlich eine übermäßige Kindersterblichkeit bemerkt haben. Aber etwas Greifbares kam dabei nicht heraus, und bei einer von dem Regierungscommissar Dr. Ballard persönlich vorgenommenen Untersuchung von Haus zu Haus konnte er nirgends, weder durch Nachfragen, noch durch Anschauung, irgend einen Beweis von der allgemein angenommenen Gesundheitschädlichkeit finden. Selbst die ganz auf Sodahalden erbauten Häuser erwiesen sich meist als völlig unbedenklich, doch nur dann, wenn die Fundamente nicht eingesunken waren (wie dies namentlich in Liverpool öfters vorgekommen ist) und wenn sie ganz trocken gehalten wurden; sonst kam allerdings darin Geruch nach H_2S zum Vorschein, wenn auch nicht mit nachweisbarer Gesundheitschädigung verbunden.

Dem Uebelstande des schlimmen Geruches kann man bei älteren, tiefen Haufen dadurch größtentheils vorbeugen, daß man obenauf eine Schicht frische Erde, oder noch besser Kiesabbrände anbringt; bei neueren würde man aber dazu eine enorme Bodenfläche gebrauchen. Aber viel schlimmer als der Geruch der Haufen selbst ist die Flüssigkeit, welche sich durch Einwirkung des Regenwassers auf die löslichen Schwefelverbindungen des Haufens bildet und an dessen Fuße herauskommt. Es

ist dies eine gelbe, stinkende Lauge, welche schon durch die Kohlenäure der Luft zu starker Schwefelwasserstoffentwicklung veranlaßt wird, noch weit mehr aber durch die viel kohlenäurereichere Luft von Abzugscanälen, oder erst gar durch anderweitige, in diesen mit abgeführte saure Abfallwässer der Fabrik. Dieser gelben Laugen kann man nur unter ganz besonders günstigen Umständen Herr werden; wo sie immer hin gelangen, bringen sie Unheil. In fließende Wässer gelassen, machen sie diese völlig untauglich zu Trinkwasser; da, wo dies nichts schadet, tödten sie die Fische, und können selbst Fundamente von Mauern zc. beschädigen. Wenn sie in Abzugscanäle gelangen, welche mit bewohnten Häusern ebenfalls in Communication stehen, so überwindet das in Menge entweichende Gas manchmal den ja stets geringen Druck der Wassererschlässe und dringt in die Häuser selbst ein, welche es dann fast unbewohnbar macht. Selbst im allgünstigsten Falle, wenn die Flüssigkeit sich ganz oxydirt hat, macht sie durch ihre Kalksalze das Brunnenwasser übermäßig hart.

Auf die mit der Ausspeicherung der Sodarückstände verbundenen Uebelstände ist man erst in neuerer Zeit aufmerksam geworden, seitdem auf der einen Seite die Zahl und der Umfang der Sodafabriken sich enorm gesteigert hat, und seit auf der anderen Seite die Aufmerksamkeit des Publicums und der Behörden auf die Reinhaltung des Bodens, des Wassers und der Luft viel größer geworden ist.

Es kann sich bei dieser Sache um zwei Fragen handeln: was man mit schon bestehenden alten Haufen thun soll, und wie man mit dem täglich neu ankommenden Rückstand verfahren soll. Selbst wenn man über den letzteren schon disponirt hätte, so bliebe noch das erstere, nämlich die Behandlung der Drainage aus denselben. Wir werden später sehen, was für Verfahren zur Beseitigung der gelben Laugen aus alten Sodahalden angewendet worden sind, die noch nach 25 Jahren zu großer Belästigung der Nachbarschaft dienen können (Alkali Reports 30, 15).

Wo es sich um Verfügung über den täglich neu entstehenden Sodarückstand handelt, schlägt man sehr verschiedene Wege ein. Am radicalsten ist derjenige, welchen fast alle Fabriken am Tyne befolgen, der aber nur an den wenigen Localitäten möglich ist, die mit dem Meere in unmittelbarer naher Communication stehen. Man stürzt dort den aus den Auslaugekästen in kleine Waggons ausgeschaukelten und auf einer Eisenbahn an das Werft gefahrenen Rückstand vermittelst einer großen, auf- und abstellbaren Rinne aus starkem Eisenblech in eigens gebaute Schiffe, welche ihn dann mindestens 5 km ins Meer hinaus fahren und daselbst versenken. Der ganze Mitteltheil dieses Schiffes wird von einem nach unten verjüngten Raum, also in der Form eines enormen Mühlrumpfes (daher der englische Namen: hopper) eingenommen, welcher mit dünnem Eisenblech ausgeschlagen ist und dessen Boden von einer Anzahl von in Angeln gehenden Fallthüren gebildet wird, welche sich in dem Wasser selbst befinden. Sie werden durch Ketten und Winden aufgezogen, und bilden dann einen freilich nicht wasserdichten Boden für den Rumpf, so daß das Wasser stets in diesem steht. Der Rumpf ist außen ganz dicht in dem übrigen Schiffsraume eingelassen, so daß das Vorder- und Hintertheil und die seitlich an dem Rumpf vorbeiführenden Gänge die nöthige Schwimmkraft gewähren. Der Sodaächer wird in das Mittel-

theil gestürzt und verdrängt dabei das Wasser durch die Fugen der Bodenthüren, natürlich nicht ganz vollständig. Auf hoher See angelangt, löst man den Vorstecker, welcher die aufgewundenen Fallthüren an ihren Ketten emporhält; sie fallen dann herab und lassen den Rückstand in das Meer stürzen, wobei man mit Stangen nachhilft; die nach unten conische Form des Kumpfes und dessen Auskleidung mit Eisen sind ebenfalls dabei behülfslich. Darauf windet man die Thüren auf und kehrt nach dem Flusse zurück. Ein solcher „hopper“ faßt 140 bis 300 Tonnen Sodarückstand; kleinere Fabriken werden von einer Gesellschaft bedient, welche mehrere derselben besitzt; größere Fabriken haben ihre eigenen Schiffe. Sie sind ziemlich theuer (von 20 000 bis 40 000 Mk., je nach Inhalt).

Das Wegschaffen des Sodarückstandes in das Meer ist stets eine ziemlich kostspielige Operation, welche, selbst wenn man die Kosten bis zum Werst nicht rechnet, noch ungefähr eine Mark pro Tonne calcinirter Soda kostet; bei stürmischem Wetter können überdies die Schiffe nicht in See gehen, und es entstehen große Unannehmlichkeiten. Aber ohnehin ist ja dieses Mittel, sich der Rückstände zu entledigen, den meisten Fabriken völlig verschlossen, und sie müssen andere Wege dazu auffuchen. In einem dem Verfasser bekannten Falle, wo der Besitzer einer mäßig großen Fabrik viel Land in deren Umgebung besaß, wurde ein Stück desselben bis auf ziemliche Tiefe ausgegraben, der Boden bei Seite gelegt, das Loch bis 1 m unter der Oberfläche mit Sodarückstand ausgefüllt, der Boden wieder darauf gegeben und von Neuem angepflanzt; dann ging man zu einer neuen Stelle des Feldes über, und so fort. Man erhielt ganz gute Ernten von dem neugemachten Boden, und wurde auch durch die Drainage nicht belästigt, weil das Niveau des Rückstandes unterhalb desselben lag. Aber selbstverständlich ist auch dieses Verfahren nur ausnahmsweise anwendbar.

Ganz unzureichende Verwendungen des Sodarückstandes sind auch die von einigen Seiten vorgeschlagenen: von Junker als Mittel gegen Hausschwamm, wozu er sich außerordentlich gut eignen soll (Polyt. Journ. 184, 543); von Lieschning gegen die Kartoffel- und Traubenkrankheiten (Polyt. Centralbl. 1863, S. 1242); von Deacon zum Banen, gemischt mit Sand (Polyt. Journ. 162, 279); von Kuhlmann ebenso zusammengemahlen mit Schwefelrückständen (Polyt. Journ. 162, 46; Wagner's Jahresb. 1861, S. 175); von Barrentrapp zur Herstellung von Fußwegen, als Unterlage für den Schotter der Chaussees, an Stelle des Schotters selbst zur Ausfüllung zwischen den Eisenbahnschienen u. dergl. (Polyt. Journ. 158, 420); vom Verfasser für Flaschenglas (Polyt. Journ. 216, 375). Die Verwendung des Rückstandes in den Fabriken selbst zu Fußböden u. dergl. ist wohl schon längst vor diesen Vorschlägen geschehen; man mischt ihn aber dazu nicht mit irgend einem anderen Materiale, sondern breitet ihn in ganz dünnen Schichten aus, giebt viel Wasser zu, so daß er einen Brei bildet (zuweilen setzt man diesem etwas Salz zu) und schlägt diesen mit Schaufeln ganz dicht und flach zusammen; er muß einige Tage nicht betreten werden, um hinreichend durch Drying zu erhärten. Solche Fußböden werden allerdings hart genug für gewöhnlichen Gebrauch, vermögen aber schon den Verkehr mit Schiebekarren nicht zu ertragen, und sind ausschließlich unter Dach brauchbar; im Freien werden sie durch den Regen bald in eine kothige Masse verwandelt, in welcher gelbe und braune

Lachen von Schwefellaugen stehen. Auch frei stehende Mauern daraus, welche man leicht wie Pisé zwischen Brettern aufzuführen kann, verwittern bald und werden baufällig. Aus diesem Grunde können sie auch zu den oben vorgeschlagenen Verwendungen oft nicht benutzt werden; am wenigsten zu eigentlichen Bauten. Auch zu Aufschüttungen dürfen sie nur an solchen Stellen benutzt werden, wo eine Verunreinigung der Wasserläufe durch Schwefellauge nicht zu befürchten steht; wenn dies ausgeschlossen ist, so kann man selbst Wohnhäuser darauf errichten, da bei Schutz vor dem Wetter die einmal erhärteten Rückstände völlig unschädlich sind. Wenn man aber darauf baut, ehe die Drydation weit genug vorgeschritten ist, so können durch die Ausdehnung in Folge von Gypsbildung unangenehme Hebungen des Baugrundes eintreten, welche die Stabilität der Gebäude gefährden.

Als Dünger kann man frischen Sodarückstand überhaupt nicht verwerthen; im Gegentheil tödtet er die Pflanzen. Erst nach völliger Drydation, wenn er in hellgelben oder weißen Sodagyps verwandelt ist, kann man ihn aufs Feld bringen, wo er auch dann von sehr geringem Werth ist.

Nach einem englischen Patente von A. Smith (23. October 1845) soll man verwitterten Sodagyps statt Kreide in dem Sodaschmelzproceß anwenden. Mit irgend welchem Erfolg ist dies nur mit den entschwefelten Rückständen, und auch da nur in sehr beschränktem Maßstab gelungen (s. u.).

Nicht unbedeutende Mengen von Sodarückstand ließen sich vielleicht als Mörtel verwenden, worüber schon Band I, S. 309, gesprochen worden ist. Man erhält nach meinen eigenen Erfahrungen einen sehr guten, festen, ziemlich hydraulischen Mörtel durch Vermahlen von 20 Thln. Sodarückstand mit 40 Thln. Steinkohlenasche, 6 bis 8 Thln. Kalkhydrat und so viel Wasser, bis das Ganze zu einer zähen Masse von der Consistenz des Glaserkittes geworden ist. Dieser Mörtel, der ohne Vermischung mit Sand gebraucht wird, kann einige Tage aufbewahrt werden, ehe man ihn verwendet. Gegenüber dem gewöhnlichen Kalkmörtel hat er den Vorzug eines schnellen Erhärtens, großer Festigkeit und hydraulischer Eigenschaften, aber den Nachtheil einer schwarzgrauen Farbe und längere Zeit wiederkehrender Auswitterungen von Salzen, die seine Anwendung denn doch sehr beschränken.

Man hat ferner vorgeschlagen, den Sodarückstand nach dem Glühen, Auswaschen und Mahlen als Beimischung zu Thon für Portland-Cement zu brauchen. Aber das käme nicht nur durch obige Behandlung zu theuer, sondern ein brauchbarer Cement läßt sich mit solchem Material überhaupt gar nicht machen; nicht einmal mit dem nach Schaffner oder Mond entschwefelten (s. u.).

Kingzett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 81) will Sodarückstand an der Luft trocknen, fein mahlen und mit geschmolzenem Steinkohlentheerpech zu Asphaltpflaster verarbeiten.

Brock (Engl. Pat. Nr. 473, 1882) will den Sodarückstand in Flammöfen rösten, dann pulverisiren und als Dünger verwenden.

Hanson (Engl. Pat. Nr. 9587, 1884) will Sodarückstand oder eine „Abkochung“ davon, oder „gelbe Lauge“ zur Deodorisation von Sauche verwenden!

Zur Bekämpfung von Traubenkrankheiten, wie des Oidiums, der Peronospora und der Phylloxera, sind Sodarückstände in fein vertheilter Form

oder auch die daraus dargestellten Laugen mehrfach vorgeschlagen worden, aber ohne größeren Erfolg. Vergl. z. B. Duponchel (Compt. rend. 101, p. 898) und das französische Patent von Lunge und Dettli Nr. 166 021, vom 19. December 1884.

Die rationellste Verwendung des Sodarückstandes ist jedenfalls die, welche sich auf seinen Gehalt an Schwefel gründet. Der sämmtliche Schwefel, welcher in den Cyclus der Sodafabrikation als gediegener (sicilianischer) Schwefel oder Schwefelkies eingetreten ist, geht im Laufe der Fabrikation verloren; abgesehen von dem, was während der Schwefelsäurefabrikation in die Luft gehen mag, erscheint der kleinere Theil desselben in der calcinirten Soda und den anderen Handelsformen der Soda als Sulfat wieder, welches daselbst nur als Verunreinigung anzusehen ist; der größere Theil aber, 80 Proc. oder bei Cylinderöfen bis 90 Proc. des Schwefels, findet sich im Auslaugerrückstande, wo ja eben alle beschriebenen Unannehmlichkeiten durch die Gegenwart des Schwefels hervorgebracht werden. Nichts liegt also näher, als das Streben, den Schwefel im Sodarückstande wieder nützlich zu verwerthen, und dies kann in verschiedener Weise geschehen, theils so, daß Schwefelverbindungen oder daß Schwefel selbst daraus erhalten wird.

Wir werden die verschiedenen Verfahren in folgende Klassen eintheilen:

I. Verwerthung des Schwefels durch Bindung an Eisen (künstlicher Pyrit) oder auf anderen, nicht unter die folgenden Klassen zu bringenden Wegen.

II. Theilweise Gewinnung des Schwefels durch absichtlich beschleunigte Verwitterung („Drydation“) der Sodarückstände, Auslaugung und Zersetzung der Laugen mit Säuren. Hieran schließt sich auch die Gewinnung von Natriumthiosulfat („Antichlor“) aus oxydirten Rückständen.

III. Verwandlung des Schwefels in Schwefelwasserstoff und Verwerthung des letzteren.

I. Verschiedene Vorschläge zur Verwerthung des Schwefels der Sodarückstände.

Interessant, obwohl praktisch nicht erfolgreich, ist der Versuch von J. L. Bell, aus Sodarückständen und Pyritabbränden einen künstlichen Pyrit zu erzeugen (Patent vom 17. Nov. 1852; ausführliche Mittheilung in Transact. Newcastle Chem. Soc. 1869, p. 117). Die beiden Materialien wurden in einem eigens erbauten Hochofen mit Koks als Brennmaterial und mit gewöhnlichem Thon als Zuschlag (um mit dem Kalk der Sodarückstände eine leichtflüssige Schlacke zu bilden), unter Anwendung von auf 350° erhitzter Gebläseluft geschmolzen; man konnte sogar einen Theil des Thones und der Koks durch die Asche von den Sodaschmelzöfen zc., welche beides enthält, ersetzen. Man erhielt auch in der That ein Schwefeleisen, welches ganz ebenso, wie das Roheisen in einem gewöhnlichen Hochofen, von Zeit zu Zeit abgestochen wurde; aber Schwierigkeiten in der Anwendung von feuchten, pulverigen Sodarückständen, deren Trocknung der Kostenpunkt nicht gestattete, und vor allem die schnelle Zerstörung der Hochofenraut und des Gestelles

führten nothgedrungen dazu, das Verfahren einzustellen. Man stellte übrigens damit längere Zeit 70 Tonnen künstlichen Pyrit pro Woche dar, mit einem Aufwande von 75 Proc. Koks vom Gewichte des Pyrits, und Gesamtkosten (wenn alles gut ging) von $12\frac{1}{2}$ bis 15 Th. pro Tonne. Bei der Operation entwickelte sich selten schweflige Säure, öfters jedoch Schwefelwasserstoff, aus der Gicht. Die erhaltene Schlacke war meist stark eisenhaltig, da man den Ofen mit ziemlich starken Gichten von Sodarückstand und Pyritabbrand, und mithin nicht sehr heiß gehen lassen mußte, um nicht neben dem Pyrit viel weißes Roheisen mit 2 bis 2,9 Proc. Schwefel, also unbrauchbar als solches, zu bekommen. Der „künstliche Pyrit“ selbst war auswendig stets schwarz, auf dem Bruche aber oft dunkel bronzefarbig mit metallischem Glanz und etwas krystallinischer Structur. Sein Schwefelgehalt schwankte zwischen 25,5 und 33,2 Proc.; im Durchschnitt war er 30,63 Proc. Daneben war auch stets Sauerstoff (etwa 4 Proc.) zugegen, weil man den Ofengang nicht bis zu völliger Reduction treiben durfte. Man erhielt auf diese Weise 62 Proc. des in den Sodarückständen und Abbränden zusammen enthaltenen Schwefels als „künstlichen Pyrit“. Dieser zeigte sich jedoch keineswegs sehr brauchbar in den Pyritöfen, in Folge seiner dichten Textur, und heutzutage würde man ein solches Product sicher nicht einmal brennen wollen, wenn man es umsonst hätte; man konnte kaum die Hälfte des Schwefels darin verbrennen und mußte „coal brasses“ (Markasit aus der Steinkohle) mit dazu nehmen. An der Luft zerfiel der „künstliche Pyrit“ in Pulver und mußte auf ganz besondere Weise behandelt werden. Nachdem 4000 bis 5000 Tonnen davon dargestellt worden waren, wurde die ganze Sache aufgegeben, weil der Preis des natürlichen Pyrits von seinem früheren hohen Stande gefallen war und man nicht mehr mit ihm concurriren konnte.

Delanoue (Compt. rend. 60, 702; Wagner's Jahresber. 1854, S. 60) schlug vor, die Sodarückstände mit Wasser und Schwefel zu kochen, um das unlösliche Schwefelcalcium in lösliches CaS_2 zu verwandeln und die Lösung in der Heilkunde zur Bereitung von Schwefelwässern, zum Schwefeln des Weinstockes gegen die Traubenkrankheit (S. 713), zum Ausfällen des Kobalts und Nickels bei deren Verhüttung u. zu verwenden.

Ward (Patent vom 11. Sept. 1862; Wagner's Jahresb. 1863, S. 246) will aus Sodarückstand durch Glühen mit gewöhnlichem Natriumsulfat eine Doppelverbindung von Natrium und Calcium darstellen, welche in manchen Fällen die Soda ersetzen könne.

Löwig hat nach einer undatirten Mittheilung von Gundelach an Scheurer-Kestner (Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, 28. févr. 1868) vorgeschlagen, die Sodarückstände mit einer Lösung von Eisenchlorür zu behandeln; das Schwefeleisen wird in Ziegelformen gepreßt und der Luft ausgesetzt, wobei sich eine Mischung von Eisenoxyd und Schwefel bildet; das Product wird mit Zusatz von metallischem Eisen in Salzsäure aufgelöst, um wieder Eisenchlorür zu bilden, und der Schwefel im Rückstande erhalten.

D. B. Hewitt (englisches Patent vom 20. Februar 1877) mischt die Sodarückstände mit Kieselsäure und erhitzt die Mischung in einem Ofen mittelst eines heißen Luftstromes. Es bildet sich ein Calciumsilicat und der Schwefel

wird in Form von schwefliger oder Schwefelsäure ausgetrieben, welche auf geeignete Weise aufgefangen und verwendet werden.

Vornträger (Deutsch. Pat. Nr. 15 757) will die Sodarückstände mit Wasser und Kiesabbränden unter Dampfdruck behandeln und das entstehende Schwefeleisen durch Abrösten auf reine Schwefelsäure verwerthen (vergl. Bell, S. 714).

Coof (Engl. Pat. Nr. 7731, 1884) will Sodarückstände zur Zerstörung der schwefligen Säure im Hüttenrauch verwenden, indem er diesen durch mit Sodarückstand beschickte Kammern leitet. (Augenscheinlich wird hierbei, neben ein wenig Schwefel, viel freier H_2S entstehen, und wird somit die Calamität sicher nur vergrößert werden.)

Schwefelnatrium wird aus Sodarückstand nach folgenden Verfahren erhalten. Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim (Deutsch. Pat. Nr. 20 907) behandelt sie mit der dem CaS äquivalenten Menge von Natriumsulfat und wenig Wasser unter einem Dampfdruck von fünf Atmosphären und trennt die Na_2S -Lauge von dem gebildeten Gyps. Helbig (Deutsch. Pat. Nr. 20 948) kocht Rohsoda oder Sodarückstand mit einer dem CaS äquivalenten Menge von Soda oder Rohsoda. Das englische Patent dafür (Nr. 1753, 1882) ist in Weldon's Namen entnommen worden. Man kann in der That auf diesem Wege leicht beliebige Mengen von Schwefelnatrium gewinnen, die krystallisirt erhalten und in der Gerberei verwendet werden.

Die Verwendung des Leblanc-Sodarückstandes zur Austreibung von Ammoniak aus den Mutterlauge der Ammoniakfodafabrikation bildet den Gegenstand vieler Patente und sehr ausgedehnter, im größten Maßstabe angestellter Versuche von Parnell und Simpson, worüber erst im nächsten Bande berichtet werden kann, da dies mit der Ammoniakfodafabrikation innig zusammenhängt.

II. Gewinnung von Schwefel (und Natriumthiosulfat) aus verwittertem Sodarückstand.

Das erste Patent dieser Art scheint dasjenige von T. H. Leighton (April 1836) zu sein; er überließ die Sodarückstände längere Zeit der freiwilligen Oxydation an der Luft, laugte sie dann aus und fällte aus der erhaltenen Lauge den Schwefel durch Salzsäure (siehe unter anderen Wagner's Jahresb. 1868, S. 176, wo aber durch einen Druckfehler 1863 statt 1836 steht). In dieser rohen Weise konnte kein großer Erfolg erzielt werden.

W. S. Posh patentirte am 6. Juli 1852 die Darstellung von Natriumthiosulfat aus oxydirten Sodarückständen. Sein Verfahren, sowie die übrigen zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium werden bei der Behandlung dieses Salzes näher besprochen werden.

E. Kopp veröffentlichte 1858 (Bull. Soc. industr. Mulhouse 1858, p. 143; Wagner's Jahresber. 1858, S. 92) ein Verfahren, um aus Sodarückständen durch Einwirkung von schwefliger Säure Thiosulfate zu gewinnen (siehe später bei diesem).

Townsend und Walker (Patent vom 11. December 1860; Wagner's Jahressb. 1861, S. 172) benutzen zunächst die oxydirten Rückstände auch zur Thiosulfatfabrikation; außerdem aber lassen sie schon auf die gelben Schwefellaugen die sauren Manganrückstände der Chlorfabrikation einwirken und geben überhaupt die Grundzüge der sämmtlichen späteren, besser ausgearbeiteten und erfolgreicherer Schwefelregenerationsverfahren; auch beschreiben sie die Vorgänge bei der Drydation des Sodarückstandes und die allmähliche Bildung verschiedener Producte in ganz richtiger Weise.

Jullion (Patent vom 9. Februar 1861) geht einen bedeutenden Schritt weiter; er sättigt die gelben Laugen mit schwefliger Säure und die entstehende Lösung von Calciumthiosulfat mit Salzsäure; auch schlägt er vor, die gelben Laugen mit Pyritstaub einzudampfen und dann das Ganze im Pyritofen zu verbrennen.

Koble (Patent vom 6. Juli 1861; Wagner's Jahressb. 1862, S. 201) beschreibt ebenfalls die Drydation der gelben Laugen, die Behandlung derselben in einem Scrubber mit schwefliger Säure und die Verwerthung der daraus resultirenden Lösung von Calciumthiosulfat entweder auf Natriumthiosulfat durch Soda oder auf Schwefel durch Zusatz von Salzsäure, wobei er auch schon vor schreibt, daß man hinreichend frische gelbe Schwefellaugen zusetzen solle, um die entstehende schweflige Säure zu sättigen.

Mawdsby und Macfarlane (Engl. Pat. Nr. 11 178, 1885) wollen die aus oxydirtem Sodarückstand erhaltenen gelben Laugen mit den Eisenchlorür-Mutterlaugen von der nassen Kupferextraction (Bd. I, S. 761) behandeln. Der aus 70 Proc. FeS und freiem 30procentigem Schwefel bestehende Niederschlag soll gewaschen und getrocknet werden, worauf man zuerst bei Luftabschluß den freien Schwefel abdestillirt, dann bei Luftzutritt das Schwefeleisen zu SO_2 verbrennt, die wie gewöhnlich verwerthet wird und im Rückstande ein als Farbe verwerthbares Eisenoxyd erhält.

Geradezu ergötzlich ist ein 1887 (!) genommenes englisches Patent von Hanson (Nr. 10 818), wonach man Sodarückstand an der Luft liegen lassen soll, bis das Schwefelcalcium in Sulfit oder Thiosulfat übergegangen ist, worauf man den Rückstand mit Salzsäure behandelt und das sich entwickelnde Schwefeldioxyd in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet (vergl. auch den Vorschlag desselben „Erfinders“, den Sodarückstand zur Deodorisation von Sauche anzuwenden, S. 713).

Das einzige Verfahren der Art, das neben demjenigen von Schaffner und Mond (und erst einige Jahre nach diesen) in praktische Verwendung gekommen ist, ist dasjenige von E. Kopp, Buquet und P. W. Hofmann, das dem letzteren im Jahre 1866 patentirt wurde und eine Reihe von Jahren zu Dieuze (sonst anscheinend nirgends) ausgeführt worden ist. Es ist in der ersten Auflage dieses Werkes 2, 605 bis 611 ausführlich beschrieben, mit Quellenangaben, kann aber hier nicht genauer behandelt werden, da es darauf beruhte, daß damals die sauren Manganlaugen von der Chlordarstellung als werthloser und gesundheits-schädlicher Abfall betrachtet werden mußten und deshalb ihre Mitwirkung bei der Schwefelregeneration ohne Wiedergewinnung des Mangans angängig erschien.

Man beförderte nämlich die Drydation der Sodarückstände in Haufen durch Befuchtung mit neutralisirten Manganlaugen, erhielt daraus „gelbe Laugen“ von verschiedener Beschaffenheit und behandelte diese mit weiterer Manganlauge; das dabei entstehende Schwefelmangan wurde verbrannt und die Gase in Schwefelsäurekammern geführt. Dabei sollte man, in sehr complicirter Weise, freien Schwefel, Schwefelsäure und regenerirten Braunstein bekommen, in allen Fällen aber nur aus einem Theile der ursprünglich angewendeten Materialien. Dieses Verfahren hat einige Jahre lang in Dierze gearbeitet, ist aber auch dort schon etwa vor 20 Jahren aufgegeben worden.

Obwohl, wie wir gesehen haben, von Leighton an eine ganze Anzahl von Patenten genommen worden waren, welche die Regeneration des Schwefels der Sodarückstände zum Zwecke hatten, so vermochte doch keine der vorgeschlagenen Methoden dies auf ökonomischem Wege zu thun. Dies gelang erst ungefähr zu gleicher Zeit (um 1861) M. Schaffner und L. Mond, welche unabhängig von einander arbeiteten und zu einem im Einzelnen ziemlich verschiedenen Verfahren kamen. Von den englischen Patenten ist das früheste das von Mond (13. Aug. 1862) für die Drydation auf Horden; dann dasjenige Mond's für Drydation durch einen Luftstrom in den Auslaugefäßen selbst (8. Sept. 1863); dann folgt das von Schaffner (23. Sept. 1865); zuletzt das von P. W. Hofmann (8. Oct. 1866). Das Mond'sche Verfahren war lange Zeit das in England ausschließlich (übrigens nur von wenigen Fabriken) angewendete; in Deutschland war gewöhnlich eine Combination seines Verfahrens mit dem Schaffner'schen in Gebrauch.

In der ersten Auflage dieses Werkes (S. 576) sind die Belege dafür angeführt, daß Schaffner schon ein Jahr vor Mond die Beschreibung seines Verfahrens nach England geschickt hatte; ebenso dafür, daß es ganz und gar unberechtigt ist, Mond's Erfindung seinem vormaligen Vorgesetzten Guckelberger zuzuschreiben. Guckelberger's eigene (nie veröffentlichte) Versuche haben augenscheinlich kein brauchbares Ergebniß geliefert.

Obwohl Schaffner und Mond nicht nur, worüber nicht der mindeste Zweifel herrscht, ihre Ideen ganz unabhängig von einander gefaßt und entwickelt haben, sondern auch dabei auf den ersten Blick sehr verschiedene Wege eingeschlagen haben, so besteht doch eine enge Verwandtschaft zwischen ihrem Verfahren, was sich am besten dadurch ausweist, daß wohl nirgends auf die Länge genau nach dem einen oder dem anderen gearbeitet worden ist, daß man vielmehr die besten Züge beider zu combiniren gesucht hat. Dies ist gerade dadurch ermöglicht worden, daß die Grundideen denn doch beiden Verfahren gemeinschaftlich sind und sich in folgenden auf einander folgende Operationen unterbringen lassen:

1. Künstliche Beförderung der Verwitterung („Drydation“) des Sodarückstandes.
2. Gewinnung von „gelben Laugen“ aus den verwitterten Rückständen.
3. Doftere Wiederholung der beiden obigen Proceffe.
4. Zerfetzung der Schwefellaugen durch Säure in der Art, daß ihr sämmtlicher Schwefel (außer dem der Sulfate) als solcher frei wird.
5. Reinigung dieses Schwefels von Gyps und Schmelzen desselben.

Die Operationen 1 bis 3 wurden in England ausschließlich nach Mond, in Deutschland meist als Combination beider Verfahren ausgeführt. Für Nr. 4, die Zersetzung der Schwefellaugen mit Säure, hat sich das Mond'sche Verfahren allgemein eingeführt, für Nr. 5 dagegen das Schaffner'sche.

Es wird sich empfehlen, im Folgenden nicht die beiden Verfahren, so wie sie ursprünglich patentirt waren, für sich zu beschreiben, sondern die einzelnen Operationen nach einander zu behandeln und nur so weit näher zu beschreiben, als das eine oder das andere Verfahren auf die Länge zur allgemeinen Ausfühung gekommen ist. Wir werden uns aber hierbei auch viel kürzer fassen müssen, als dies in der ersten Auflage S. 577 bis 605 geschehen war, weil inzwischen durch das Verfahren von Claus und Chance die Wiedergewinnung des Schwefels in ein ganz anderes Stadium getreten ist und die Verfahren von Mond (und Schaffner) aus England und Frankreich ganz verdrängt hat, während auch in Deutschland dieselben an Bedeutung sehr verloren haben.

1. Drydation und Auslaugung der Sodarückstände.

Obwohl wir durch die Untersuchungen von Divers (S. 708) wissen, daß der erste und wesentlichste Vorgang bei der Verwitterung des Sodarückstandes eine Hydratation ist, so werden wir doch den Ausdruck „Drydation“ hier beibehalten, nicht nur, weil die Erfinder ihn nach den damaligen Anschauungen für den allein richtigen hielten und ihn in die Technik bleibend eingeführt haben, sondern auch darum, weil in der That bei der praktischen Ausfühung neben der Hydratation auch sofort die Wirkung des Luftfauerstoffs zur Erscheinung kommt, und der an sich zutreffendere Ausdruck „Verwitterung“ für so beschleunigte Prozesse, wie hier zu beschreiben, nicht üblich ist.

Schaffner (Polyt. Journ. 193, 42) war zuerst, um 1859, auf die Idee gekommen, aus den oxybirten Sodarückständen, wie ja die Engländer schon vor ihm, unterschwefligsaures Natrium darzustellen (s. d.), indem er dieses an heißen Sommertagen als Auswitterung daran bemerkte, welche sich nach dem Abschaulen wieder erzeugte, und die Sammlung und Reinigung des Salzes lohnend erscheinen ließ. Um geringe Mengen vorhandener Sulfide zu entfernen, setzte er etwas Salzsäure zu, da er fand, daß die Sulfide früher als das Thiosulfat angegriffen wurden. Als man nun, bei erhöhter Nachfrage, die Masse selbst auslaugte und mit Salzsäure versetzte, so zeigte sich, daß viel mehr Polysulfide darin waren, was zu reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Schwefel führte. Dies brachte dann Schaffner auf den Gedanken, den Schwefel zur Hauptsache zu machen, und die besten Bedingungen für dessen Gewinnung zu studiren. Sehr bald kam er auf die für die Schwefelregeneration durchschlagende Thatfache, daß die Rückstände nach dem Auslaugen bei erneuter Drydation und Auslaugung wieder brauchbare Laugen lieferten, und daß man diesen Proceß mehrmals wiederholen kann. Die erste Drydation führte Schaffner immer in den Haufen auf der Halde aus, wozu etwa ein Monat nöthig war; die zweite und dritte Drydation zuerst in Gruben, um die Wärme besser zusammenzuhalten, dann aber in den Auslaugekästen für das Product von der ersten Drydation mit

Hülfe warmer Kamingase, wobei man nur sechs bis acht Stunden braucht. Man erspart dadurch viel Raum und Arbeitslohn, erhält aber Laugen, welche weniger reich an Polysulfiden als die bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden sind, und mithin auch eine etwas geringere Schwefelausbeute ergeben.

Es ist möglich, daß Schaffner die Idee, die zweite und folgende Behandlung der Sodarückstände in den Auslaugekästen selbst vorzunehmen, dem inzwischen entwickelten Mond'schen Verfahren entnommen hat. Was aber die erste Drydation betrifft, so ist er nicht nur selbst bei der freiwilligen Verwitterung auf der Halde geblieben, sondern auch einige der tüchtigsten deutschen Fabrikanten sind hierbei stehen geblieben, weil sich dabei bessere Laugen ergeben, als wenn man nach Mond gleich von vornherein den Sodarückstand „bläst“; für so große Verhältnisse und dabei oft beschränkte Räume, wie sie in den englischen Fabriken obwalten, wäre dies freilich kaum durchzuführen gewesen. Umgekehrt kann man bei sehr schlammigen Rückständen, wie sie z. B. durch sehr gründliches Auslaugen entstehen (S. 512), die erste Drydation nur nach Schaffner vornehmen.

Das Schaffner'sche Verfahren ist im Einzelnen folgendes (nach Schaffner's eigener Beschreibung in Wagner's Jahreshb. f. 1868, S. 185, besonders aber nach dessen persönlichen Erläuterungen bei einem Besuche des Verfassers in Aufsig im September 1877 und seither erhaltenen freundlichen Mittheilungen). Die erste Arbeit ist die Drydation der Sodarückstände und Darstellung der schwefelhaltigen Laugen. Die Sodarückstände werden aus den Auslaugekästen für Nohsoda feucht abgefahren und über eine etwa 3 bis 4 m hohe Mauer gestürzt, welche sich entlang dem Fabrikgebäude im Freien hinzieht, mit einer parallel der Mauer verlaufenden Hundebahn, an welcher Mauer die Rückstände also, mit ihrer natürlichen Böschung nach außen gekehrt, in großen Haufen zu liegen kommen. Durch die Einwirkung der Luft und die dabei eintretende Drydation des Schwefelcalciums erwärmt sich der Haufen nach einiger Zeit. Zuerst bilden sich hauptsächlich Polysulfüre, später mehr Thiosulfat. Wie lange man dieses Stadium andauern lassen soll, ist Sache der Erfahrung; als praktisches Kennzeichen, ob der Haufen „reif“ ist, dient es, wenn derselbe im Innern eine gelbgrüne Farbe angenommen hat. Gewöhnlich wird dieses Stadium in etwa drei Wochen erreicht; man läßt während dieser Zeit die Masse ruhig liegen, ohne sie umzuwenden. Erst wenn sie „reif“ ist, wird sie aufgehackt, die größeren Stücke zer schlagen, und das Ganze zur besseren Drydation noch 24 Stunden liegen gelassen, worauf es zum Auslaugen kommt. Da übrigens inzwischen schon durch das Regenwasser eine unfreiwillige theilweise Auslaugung eingetreten ist, so ist der Boden so angelegt, daß alle atmosphärischen Niederschläge sich in einer tiefen Grube sammeln müssen, aus welcher die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit aufgepumpt und statt frischen Wassers zum Auslaugen der oxydirten Masse verwendet wird. Dieses selbst findet in eisernen Behältern statt, welche ähnlich denjenigen für rohe Soda durch Uebersteigröhren mit einander verbunden sind, so daß je drei zusammen arbeiten, und man nur starke Laugen erhält.

Es ist eine große Anzahl solcher Systeme vorhanden, welche sich in einer langen Reihe parallel der oben erwähnten Wand und den sich oxydirenden Haufen hinziehen, aber so niedrig liegen, daß man die oxydirte Masse direct hineinstürzen

kann. Die hier gewonnenen Laugen kommen zur weiteren Verarbeitung; der unlösliche Rückstand wird aber noch weiter oxydirt. Früher geschah dieses in Gruben, welche neben den Laugereibassins angelegt waren, und da die Wärme daselbst besser zusammengehalten wird, so ging die Drydation bedeutend schneller vor sich als das erste Mal. Jedoch verursachte dieses Verfahren sehr viel Arbeit, indem man immer wieder die Masse in die Laugereikästen zurückbringen mußte, u. s. f. Schaffner ging daher dazu über, ähnlich wie Mond dies von vornherein gethan hatte, die späteren Drydationen gleich in den Auslaugkästen selbst vorzunehmen, wozu diese sämmtlich vermittelst Zweigröhren mit einer Luftleitung in Verbindung stehen, in welche durch ein Ventilatorgebläse ein starker Luftstrom eingeblasen wird. Zur Beförderung des Processes entnimmt Schaffner in der kälteren Jahreszeit die Luft nicht der Atmosphäre, sondern benutzt ziemlich (aber nicht zu sehr) warme Kamingase, deren Kohlsäure den Proceß gleichfalls fördert. Nach acht- bis zehnstündigem Einblasen von Luft geht die Drydation nicht mehr weiter; man hält jetzt damit inne, laugt wieder aus, oxydirt die rückständige Masse von Neuem durch einen Luftstrom und wiederholt überhaupt den Proceß des Drydirens und Auslaugens sechs mal. Trotzdem wird in allen sechs Operationen mit künstlich beförderter Drydation nur ein Drittel des gewinnbaren Schwefels erhalten; zwei Drittel erhält man bei der ersten Drydation in Haufen.

Es entstehen nämlich bei der freiwilligen, langsamen Drydation viel mehr Polysulfüre, dagegen bei der forcirten Drydation mehr Thiosulfat, daneben auch namentlich mehr Sulfit und Sulfat, deren Schwefel ganz verloren geht. Schon aus diesem Grunde zieht Schaffner es vor, die erste Drydation nicht gleich in den Auslaugkästen der Kohlsoda vorzunehmen, weil man eben dabei bedeutend weniger Schwefel als beim Drydiren an freier Luft gewinnt; namentlich aber auch um die Auslaugung der Soda nicht zu compliciren und die Gefahr einer Verunreinigung der Sodalaugen mit Schwefellaugen zu vermeiden. Auch können nur sehr wenige Fabriken den Platz erübrigen, um die Behälter für die Sodalaugerei so zu vermehren, daß darin außer der Sodalaugerei selbst noch sechs oder sieben Drydationen und Auslaugungen des Rückstandes vorgenommen werden können; man wird also lieber den Rückstand ein- für allemal ins Freie schaffen, dort in Haufen langsam oxydiren lassen, was keine Arbeit kostet, und dann die Drydationen und Laugerei für Schwefellaugen in besonderen Apparaten vornehmen, welche gleichfalls im Freien stehen, wobei man also meist mit dem Raume nicht zu geizen braucht.

Mond hatte anfangs versucht (Tiemann in Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung I, 480), die Drydation des Sodarückstandes dadurch zu beschleunigen, daß er ihn in Fässern mit durchlöcherter Boden einem aufsteigenden Luftströme aussetzte. Später breitete er ihn in dünnen Schichten auf Horben aus; dieses Verfahren ließ er sich 1861 in Frankreich patentiren und führte es auch in Utrecht aus. Dann aber fand er, daß die in England nach dem sogenannten Shanks'schen Verfahren (oben S. 500 ff.) erhaltenen Rückstände wegen ihrer porösen Beschaffenheit sich zum directen Durchpressen mittelst eines Ventilators eigneten und nahm hierauf am 8. September 1863 ein englisches Patent.

Die wichtigsten Mittheilungen über sein Verfahren sind in folgenden Publicationen enthalten: Chem. News 16, 27, 41; 18, 157; Mond, On the Recovery of Sulphur from Alkali Waste (Transactions on the Newcastle Chemical Society, May 1869).

Die hier gegebene Beschreibung basiert aber mehr auf der praktischen Ausführung des Verfahrens, welches der Verfasser unter Mond's Leitung in seiner Fabrik einrichtete und mehrere Jahre lang in Betrieb stehen hatte¹⁾.

Der augenfälligste Unterschied des Mond'schen Verfahrens von denjenigen von Schaffner und Hofmann ist der, daß bei dem ersteren die Sodarückstände gleich in den Auslaugekästen verbleiben und in diesen selbst der Drydation ausgesetzt werden, daß also die Rückstände die Fabrik erst verlassen, wenn sie entschwefelt sind, und der ganze Proceß zu einem continuirlichen, mehr fabrikmäßigen als die Drydation in Halben wird. Die Zahl der Auslaugekästen muß zu diesem Zwecke mindestens um das 1 $\frac{1}{2}$ -fache vermehrt (also z. B. von vier auf zehn gesteigert) werden; besser wird man noch mehr als dieses Verhältniß haben, wie wir unten sehen werden. Außerdem müssen die Kästen auch noch mit gewissen anderen Einrichtungen für diesen Zweck versehen sein. Sie haben nämlich jetzt drei Functionen hinter einander zu versehen: 1. die gewöhnliche Sodalaugerei; 2. die Drydation der bei dieser verbleibenden Rückstände; 3. die Auslaugung der gebildeten Schwefelverbindungen; die Functionen 2 und 3 müssen abwechselnd dreimal, besser viermal oder noch öfter hinter einander ausgeführt werden.

Zunächst ist es nöthig, die Kästen so einzurichten, daß man die in ihnen enthaltene Flüssigkeit völlig ablassen kann; etwa in ihnen zurückbleibende Schwefellaugen würden die darauf folgende Sodalaugerei im höchsten Grade verunreinigen. Wenn also die Böden der Kästen nicht schon von vornherein nach der Hahnseite geneigt und die Hähne so angelegt sind, daß man sämmtliche Flüssigkeit durch sie abziehen kann, so muß man einen geneigten falschen Boden von Ziegeln in Cement hineinlegen, welcher dieselbe Wirkung hat. Nach jedesmaliger Beendigung der Schwefellaugerei müssen die Siebböden aufgehoben und dieselben sowie der ganze Kasten durch einen kräftigen Wasserstrahl und Scheuern mit Besen und dergleichen bis auf alle Ecken und Winkel gereinigt werden. Da dies etwas umständlich ist und man sich doch nicht stets auf die völlige Reinigung der Kästen verlassen kann, wie man an der Qualität der Soda bald merkt, so sind manche Fabriken dazu übergegangen, die Sodalaugerei von der Regenerirungsarbeit ganz zu trennen, in der Art, daß die Soda-Auslaugekästen über diejenigen für den Schwefelproceß aufgestellt werden und in ihrem Boden eine große Oeffnung angebracht wird, durch eine von unten zugängliche Fallthür wasserdicht verschließbar, mit welcher eine von oben herausnehmbare Siebplatte des Siebbodens correspondirt; nach Beendigung der Sodalaugerei und Ablassen des Wassers öffnet man die Fallthür

¹⁾ Ein von Mond in Widnes beschäftigter Arbeiter, B. Jones, nahm am 25. Mai 1864 ein Patent auf eine „Verbesserung“, welche jedoch keinen Erfolg hatte. Sie bestand darin, statt Luft in den Sodarückstand Dampf einzublasen, bis dessen Temperatur auf 93° käme, dann mit Wasser und Dampf auszulaugen, wieder dem Dampf und der Luft auszuweichen und so fort.

im Boden, entfernt die lose Siebplatte und schaufelt die Rückstände hinunter in die Schwefel-Laugereikästen.

In diesem Falle braucht man natürlich die eigenthümlichen Einrichtungen der letzteren in den oberen Kästen nicht anzubringen; wo aber alle Kästen (wie früher immer und jetzt noch meistens) auf einem Niveau stehen, muß man sämtliche Kästen mit allen Einrichtungen versehen.

Außer der vollständigen Ausstattung der englischen Sodalaugerei, so wie sie auf S. 503 ff. beschrieben worden ist, also Doppelboden, Uebersteigröhren, Aus-

Fig. 286.

Fig. 288.

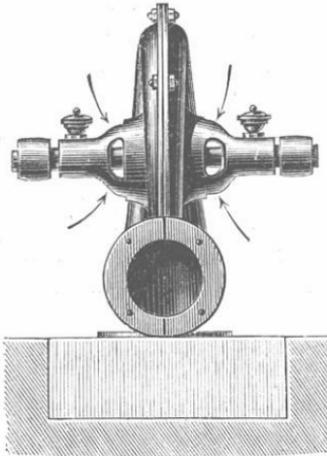


Fig. 287.

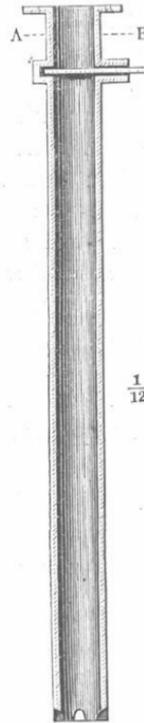
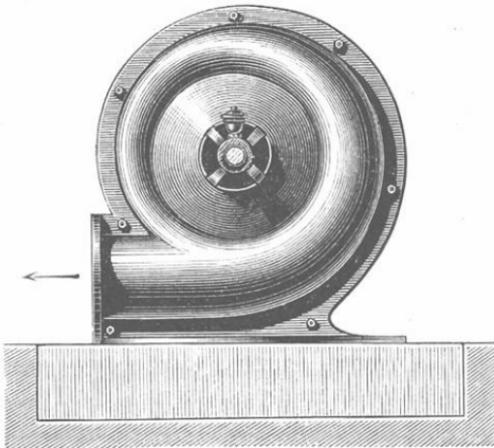


Fig. 289.



laufröhren, Bodenhähne und Wasserröhren, haben die Mond'schen Gefäße noch folgende Theile: eine Einrichtung zum Einblasen der Luft und eine solche zum Auslaugen der Schwefellaugen. Zum Erzeugen eines gepreßten Luftstromes dient ein Schiele'scher geräuschloser Ventilator, wie ihn die Figuren 286 u. 287

von vorn und von der Seite zeigen; ein solcher von 0,61 m Durchmesser genügt für kleinere, einer von 0,91 m Durchmesser für die größten Fabriken; die Triebkraft dafür ist höchst unbedeutend (eine bis zwei Pferdestärken). Der höchste erforderliche Druck ist in der Praxis etwa 100 mm Wasser, aber 25 mm genügen schon in den meisten Fällen. Von dem Ventilator geht ein 0,204 m weites Rohr von ganz dünnem Eisenblech aus, welches am besten nach seiner Herstellung durch Vernietung verzinkt (galvanisirt) wird, wodurch die Fugen sich gasdicht schließen; dieses Hauptrohr geht hoch genug über den Auslaugekästen hin, um deren Bedienung nicht zu hindern, und sendet in jeden derselben ein Zweigrohr von 0,101 m Durchmesser ab. Es darf jedoch nur der obere Theil des Zweigrohres aus dünnem Blech sein; der in dem Kasten selbst stehende Theil muß von Gußeisen sein, um den Druck der Masse, die rauhe Behandlung mit Schaufeln u. vertragen zu können, und man macht gleich das Gußeisenrohr lang genug, um auch das Absperrventil darin anbringen zu können. Dieses selbst ist von höchst einfacher Construction, wie sie durch die Figuren 288 und 289 erläutert wird; da es auf einen kleinen Luftverlust hier nicht ankommt, so braucht man keine kostspieligere Art von Ventil als diese. Es ist einfach eine kastenartige Erweiterung des Rohres, in welche ein kleiner Schieber von Gußeisen eingesteckt wird; durch mehr oder weniger weites Hineinschieben desselben wird der Zutritt der Luft beliebig abgesperrt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß eine weitere Verzweigung dieses Luftstromes unter dem Doppelboden nicht nöthig ist; der letztere genügt an sich völlig als Vertheilungsapparat.

Um zu beurtheilen, wie weit man in jedem einzelnen Kasten den Luftschieber öffnen solle, wendet man ein Anemometer an.

Der Fortgang der Dxydation wird übrigens auch nach äußeren Kennzeichen verfolgt: die Masse wird warm (bis 90°), stößt Dämpfe aus, und es zeigen sich erst grünliche, dann gelbe Flecken, bis allmählig die ganze Oberfläche davon bedeckt ist und bis die ganze Masse trocken geworden ist. Wollte man zu weit gehen, so würde sie sogar ins Glühen kommen. Ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff ist öfters zu bemerken. Die Dauer der Dxydation richtet sich theils nach diesen Kennzeichen, theils nach der in jeder Fabrik zu machenden Erfahrung darüber, bei welcher Art der Arbeit das Verhältniß zwischen Sulfuret und Thio-sulfat gerade das richtige wird; es hat sich gezeigt, daß 14 bis höchstens 16 Stunden genügen, um die volle Wirkung der Luft hervorzurufen, und daß bei weiterem Einblasen nicht mehr Schwefel in Lösung geht, indem nur mehr Thio-sulfat entsteht, daneben jedenfalls Sulfit und Sulfat.

Die Einrichtung zum Auslaugen der gebildeten löslichen Schwefelverbindungen ist, wenn für die Schwefelregeneration besondere Kästen vorhanden sind, ganz genau derjenigen von Sodaauslaugekästen gleich. Wenn aber die Soda-laugerei und die Schwefelregeneration in einem und demselben Systeme betrieben werden, so findet die Auslaugung bei der letzteren Operation in der Weise statt, daß man die Laugen durch den Bodenhahn abläßt und auf ein anderes Gefäß aufpumpt. Zu diesem Zwecke sind im Bereiche des Bodenhahnes drei mit einander parallel und an allen Kästen entlang laufende Rinnen angebracht, welche in ebenso viele Behälter führen; davon dient einer für die schwache Sodalaugere

bei Beendigung der gewöhnlichen Laugeerei; die zweite für schwache Schwefellauge, die dritte für starke Schwefellaugen. Die schwache Schwefellauge wird vermittelst einer Pumpe auf einen eben oxydirten, noch trockenen Kasten gepumpt, verstärkt sich, indem sie dessen Inhalt auslaugt, und fließt unten als starke Lauge ab. Dann setzt man die Auslaugung weiter mit frischem Wasser fort und fängt die resultirende Flüssigkeit als „schwache“ Schwefellauge auf, wenn ihre Gräbigkeit unter 8° B. fällt; wenn die Lauge nur noch 1° B. zeigt, so stellt man den Zufluß von Wasser ein.

Es liegt auf der Hand, daß dieses Verfahren viel umständlicher ist als die gewöhnliche Sodalaugerei, und theilweise darum, ganz besonders aber wegen der größeren Reinlichkeit, zieht man es neuerdings vor, die Schwefelregeneration in ganz besonderen Gefäßen vorzunehmen, wodurch freilich mehr Handarbeit verursacht wird, wodurch man aber von dem Betriebe der Sodalaugerei verhältnißmäßig unabhängig wird.

Man sollte mindestens dreimal abwechselnd oxydiren und auslaugen, besser aber viermal, und noch besser sechsmal, um möglichst viel Schwefel zu gewinnen; das Oxydiren dauert jedesmal etwa 14 bis 16 Stunden, das Auslaugen 10 bis 12 Stunden, und man kann danach für jede Fabrik die Größe und Anzahl der nöthigen Gefäße berechnen. Bei dreimaligem Oxydiren wird man factisch für den Schwefelregenerationsproceß an sich doppelt so viel Auslaugekästen als für die Sodalaugerei brauchen, und bei öfterer Oxydation im Verhältniß mehr. Mond giebt für dreimalige Oxydation und Auslaugung 72 Stunden Gesamtzeit an, was nur $1\frac{1}{2}$ mal so viel Kastenraum bedeuten würde, als für die gewöhnlich in 48 Stunden beendete Sodalaugerei an sich; im Ganzen also $2\frac{1}{2}$ mal so viel Kästen als ohne den Regenerationsproceß. Ich habe jedoch gefunden, daß man dabei zu sehr beeilt wird und oft in Verlegenheit kommt, und würde jedenfalls wie oben zweimal so viel Kästen für die Regeneration mit dreimaliger Oxydation als für die Sodalaugerei vorschlagen.

Die schließlich bleibenden Rückstände sind völlig unschädlicher Natur und werden z. B. von Eisenbahnen als Ausfüllungsmaterial zwischen den Schwellen u. gebraucht. Ein verhältnißmäßig kleiner Theil davon wurde zuweilen als Ersatz für den Kalkstein in der Sodamischung gebraucht. Immerhin wußte man nie recht, was man mit diesen Rückständen, welche im Wesentlichen aus Calciumcarbonat, Calciumsulfat (stets auch noch etwas Calciumsulfid) mit etwas Eisenoxyd, Sand, Thon und Kohle bestehen, anfangen solle. Man könnte sie jedenfalls in der oben S. 713 beschriebenen Weise als Zusatz zu Kalk brauchen, um damit einen festen, ziemlich hydraulischen und höchst billigen Mörtel darzustellen. Es ist aber häufig angestrebt worden (vgl. oben S. 713, was schon über frischen Rückstand in dieser Beziehung gesagt ist), durch Brennen dieser Rückstände direct einen Cement darzustellen, welcher, nach Analogie des Scott'schen Selenit-Mörtels, den Portland-Cement ersetzen soll. Nach Mittheilungen von Mond solle man die möglichst entschwefelten Rückstände, gemischt mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes von Steinkohlenaschen, welche Thon und etwas Koks geben, feucht, wie sie aus den Kästen kommen, in einen Schachtofen nach Art eines Kalkofens, abwechselnd mit Brennmaterial, aufgeben und brennen. Ein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt

sich beim Aufgeben, aber während des Brennens gar kein Gas. Besser wäre noch ein Schachtofen mit separater Feuerung, am besten mit Gasheizung. Man wird jedenfalls bei dieser Operation ein Gemenge von CaO und CaSO_4 erhalten, also ein dem Scott'schen Selenitmörtel sehr ähnliches Product. In der That soll man nach Mond durch Pulvern des Brennproductes einen sehr guten Cement erhalten, welcher schon nach acht Tagen vollständig erhärtet und eine sehr bedeutende Tragkraft besitzt; ein Würfel von 37 mm Seite aus dieser Substanz kann ein Gewicht von etwa 100 kg ertragen. Für Fundamente in feuchtem Grunde, Kunststeine zc. sei er sehr brauchbar. Ein Uebelstand dabei sind allerdings die starken Auswitterungen von Glaubersalz, welche dieser Cement zeigt, und welche sich erst nach mehrfachem Auswaschen durch den Regen verlieren.

Schaffner (Privatmittheilung) hat ähnliche Versuche angestellt und ebenfalls einen anscheinend vorzüglichen Cement erhalten, gab jedoch weitere Versuche damit auf, als ein daraus probeweise geformtes Tempelchen mit sehr dünnen Säulchen, nachdem es längere Zeit ausgezeichnet ausgehalten hatte, plötzlich zu Pulver zerfiel. Er schreibt diesen Umstand der Oxydation des Calciumsulfits zu, welches sich dabei ausdehnt und die Masse lockert. Freilich war der Versuch absichtlich unter möglichst schwierigen Bedingungen angestellt und dürften sich nach seiner Ansicht bei Benutzung des Cementes als Verbindungsmittel keine erheblichen Schwierigkeiten zeigen. Es muß jedoch constatirt werden, daß die Benutzung der Mond'schen oder Schaffner'schen entschwefelten Sodarückstände zu Cement nie in die Praxis eingedrungen ist.

2. Die gelben Laugen und deren Zersetzung.

Die beim Auslaugen gewonnenen gelben Schwefellaugen enthalten im Wesentlichen Calciumpolythiosulfurete, Calciumsulfhydrat, Calciumthiosulfat und ein wenig (entsprechend dem nicht ausgelaugten Natron) von den entsprechenden Natronsalzen. Anfangs entstehen mehr die sauerstoffreichen Verbindungen, im späteren Stadium mehr die Thiosulfate. Am günstigsten ist das Verhältniß, wenn, wie Mond dies vorschreibt, 2 Mol. der Verbindungen, welche mit stärkeren Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln, auf 1 Mol. unterschwefligsaures Salz kommen. Jedenfalls läßt man aber alle Laugen in einen gemeinschaftlichen Behälter fließen und unterwirft sie alle zusammen der nächst zu beschreibenden Operation.

Folgendes ist eine im Laboratorium des Verfassers ausgeführte Analyse einer aus der Fabrik zu Ausfig stammenden Schwefellauge vom Vol.-Gew. 1,065.

Es waren im Liter enthalten:

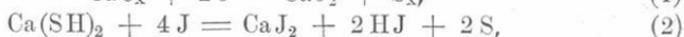
5,440 g Schwefel als Sulfhydrat entspricht	1,70 Aeq. v. Basis
8,208 „ „ „ Sulfür	„ 5,13 „
1,653 „ „ „ Sulfat	„ 1,03 „
16,064 „ „ „ Thiosulfat	„ 5,02 „
<hr/> 31,365 g	<hr/> 12,88 Aeq. v. Basis.
17,946 g als Polythiosulfurete.	

25,430 g Kalk (CaO), entsprechend 9,08 Aeq. Schwefel,

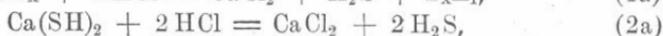
12,896 „ Natron „ 4,16 „

13,24 Aeq. v. Schwefel.

Da, wie Mond zuerst erkannt zu haben scheint, es von ungemein großer Wichtigkeit ist, daß die Schwefellaugen die richtige Zusammensetzung haben, so wird bei Mond gerade die Stärke des Luftstromes dem entsprechend regulirt, während man die Dauer der Oxydation in der Regel gleichförmig macht. Mond hat diesem Gegenstande besondere Aufmerksamkeit geschenkt und auch einfache analytische Methoden zur Untersuchung der Schwefellaugen ermittelt. Die Zusammensetzung der Laugen ist die theoretisch richtige, wenn beim Zusammenbringen mit stärkeren Säuren daraus genau $2 \text{H}_2\text{S}$ auf 1SO_2 entwickelt werden, welche im Augenblicke der Entwicklung sich gegenseitig zu $2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}$ zersetzen, also nur Schwefel und Wasser, ohne alle Gasentwicklung, geben. Man ermittelt nun einmal, wie viel Jodlösung (Zehntel-Normallösung) ein bestimmtes Volum der Schwefellaugen braucht, bis, nach Zusatz von Stärkelösung, eine Bläuung eintritt; zweitens, wie viel Jodlösung für dasselbe Volum gebraucht wird, nachdem man ein Zinksalz (am besten Zinkacetat) zugefügt und den Niederschlag von ZnS abfiltrirt und ausgewaschen hat (zweckmäßiger nimmt man das doppelte Volum, setzt die Zinklösung zu, verdünnt auf 100 ccm, filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet 50 ccm zur Titrirung mit Jod). Im ersteren Falle bestimmt man also das Calcium- (und Natrium-)Polysulfid und Sulfhydrat, sowie das Thioisulfat, im zweiten Falle nur das letztere. Die dabei vor sich gehenden Reactionen sind folgende:



Wenn wir diese Gleichungen mit denen zusammenstellen, welche die Zersetzung durch Säuren veranschaulichen, so finden wir:



Es entspricht also sowohl nach (1) als nach (2) je ein H_2S zwei J; dagegen nach (3) kommt auf ein SO_2 nur ein J. Da nun nach dem Obengefügten das theoretisch richtige Verhältniß in den Schwefellaugen zwei H_2S auf ein SO_2 ist, so folgt daraus, daß man auf vier J für das Polysulfid und Sulfhydrat nur ein J für das Thioisulfat brauchen soll. Folglich sollte das zur Titrirung der ersten Laugenprobe gebrauchte Jod fünfmal so viel betragen, als das nach der Fällung mit Zinksalz gebrauchte Jod. Genau wird dieses Verhältniß natürlich nur ganz ausnahmsweise erreicht werden; man sollte sich ihm aber stets so weit als möglich annähern; und sollte, um später ein Entweichen von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, immer eher etwas zu viel Thioisulfat in den Laugen haben als zu wenig; also die zweite Ziffer für Jod sollte eher etwas mehr als ein Fünftel von der ersten betragen.

Man kann auch leicht die Gesamtmenge des in der Lauge enthaltenen Schwefels finden und daraus die Menge der zur Fällung nöthigen Salzsäure berechnen, und zwar auf folgende Weise. Man setzt zu einer bestimmten Menge der Lauge, z. B. 3,2 ccm ($= \frac{1}{10}$ Aeq. des Schwefels in Cubikcentimetern) etwas Stärkелösung und dann Zehntel-Normaljodlösung bis zur Bläuung. Die Flüssigkeit wird durch einen Tropfen Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt, mit etwas Lackmüstinetur versetzt, was sie roth färben wird, und bis zur Bläuung mit Zehntel-Normalnatronlauge titrirt. Nach der obigen Gleichung (2) entspricht die frei gewordene Jodwasserstoffsäure und folglich die bei der letzten Titrirung gebrauchte Menge von Normalnatron der Menge des Sulfhydrates. Das Thiosulfat wird durch eine besondere Titrirung nach Fällung mit Zinklösung für sich ermittelt und nach Abrechnung beider bleibt dann nur noch das Polysulfid zurück. Wenn wir für beide Jodtitrirungen je 3,2 ccm Schwefellauge anwenden und mit Mond annehmen, daß das Polysulfid wesentlich als CaS_2 vorhanden sei (wahrscheinlich ist diese Annahme nicht richtig, wie man weiter unten sehen wird, aber für praktische Zwecke völlig ausreichend), so berechnen wir wie folgt. Wir addiren die Cubikcentimeter Jodlösung, welche für beide Titrirungen gebraucht worden sind, ziehen die gebrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Normalnatron davon ab und dividiren durch 10; dies giebt den Procentgehalt von Schwefel in der Flüssigkeit. Es liefert nämlich CaS_2 für jeden Cubikcentimeter Zehntel-Normaljodlösung 0,0032 Schwefel; $\text{Ca}(\text{SH})_2$ nur die Hälfte davon, weshalb man die zur Neutralisation der entsprechenden HJ-Menge nöthige Natronmenge abzieht; CaS_2O_3 dagegen das Doppelte, weshalb man die bei der Titrirung für Thiosulfat allein gebrauchte Menge Jodlösung zu der für die ursprüngliche Lauge gebrauchten Menge hinzuzählt. Der gewöhnliche Gehalt der Schwefellaugen ist 4 bis 7 Proc. Schwefel.

Ein anderes Verfahren von Wähler, welches Richters beschrieben hat (Polyt. Journ. 192, 63), gestattet zwar den Schwefel der Polysulfide zu bestimmen, erfordert aber fast ebenso viele Stunden, als dasjenige von Mond Minuten zu seiner Ausführung. Er zerlegt die Lauge durch einen anhaltenden Strom Kohlenensäure bis zur völligen Zersetzung der Sulfurete, bestimmt im Niederschlage den Schwefel gewichtsanalytisch nach Auflösung des Calciumcarbonats und im Filtrate das Thiosulfat durch Jodlösung. In einer besonderen Probe bestimmt er dann noch durch ammoniakalische Silberlösung die durch Säuren als H_2S entstandene Menge Schwefel.

Einige Abänderungen an den analytischen Methoden für Schwefellaugen, die jetzt kein großes Interesse mehr besitzen, giebt Jurisch (Chem. Znd. 1880, S. 159).

Nach Stahlschmidt (Polyt. Journ. 205, 229) findet sich in den gelben Laugen kein Bisulfid, überhaupt kein Polysulfid mit weniger als 4 At. Schwefel, sondern hauptsächlich, neben CaS_2 , das von Rose und von Schöne beobachtete Doppelsalz $4\text{CaO}, \text{CaS}_4, 18\text{aq.}$ (das auch ich in prachtvollen orangerothern Spießen in Schwefellaugen auskrystallisirt fand), daneben $\text{CaSO}_4, \text{CaSO}_3, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{NaHS}, \text{Ca}(\text{SH})_2$ und aufgelöster freier Schwefel. (Daß bei Stahlschmidt's Analysen viel Natron vorkam, daß er sämmtliches Thiosulfat und einen Theil des

Hydrofulfids als Natriumsalze annehmen konnte, ist natürlich nur ein Zufall.) Andere Angaben über die Dryfulfide des Calciums macht Genthner (Ann. Chem. 224, 178; auszüglich Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 413). Man vergleiche auch die Ausführungen von Divers (S. 707 ff.).

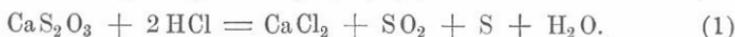
Sehr wichtig für das Verständniß und die weitere Durcharbeitung von Mond's Verfahren sind die von Schäppi gemachten Untersuchungen (Polyt. Journ. 245, 341), deren Schlufsergebnisse folgende waren:

Man soll die Lauge und den oxydirten Rückstand möglichst lange in Berührung lassen; dann löst sich mehr Sulfid und man kann um so stärker oxydiren, ohne für eine bestimmte Stärke „überblasene“ Laugen zu erhalten, da das specifische Gewicht fast nur durch das Thiofsulfat, aber nicht durch das Sulfid beeinflusst wird. Je niedriger also bei starker Drydation das specifische Gewicht der Laugen, desto weniger Thiofsulfat enthalten sie, und desto weniger überblasen sind sie. Man soll also so stark wie möglich oxydiren, so lange wie möglich auslaugen (höchstens zwei bis drei Stunden) und die Lauge nur ganz wenig überblasen halten. Letzteres ist sehr wichtig, da das Thiofsulfat durch die Salzsäure später so gut wie gar nicht zersetzt wird. Für jeden Sodarückstand, das heißt für jede Fabrik, giebt es ein bestimmtes specifisches Gewicht der Laugen als das günstigste, abhängig von der Zeit der Drydation der Luftmenge und der Zeit des Auslaugens.

Die Anwendung von heißem Wasser, die in den Fabriken sonst nicht geschieht, hat sich sehr vortheilhaft gezeigt. Der Rückstand kühlt sich dabei nicht ab, und kann sofort nach dem Laugen wieder oxydirt werden. Wenn man auch fünf- bis sechsmal hinter einander oxydirt und ausgelaugt hat, so sind doch von den ursprünglichen 16 bis 20 Proc. Schwefel noch 9 bis 12 Proc. übrig. Man kann für gewöhnlich nicht weiter gehen, weil der Rückstand dann zu hart und undurchdringlich wird; schaufelt man ihn aber vorher in andere Kästen ein, so kann man nochmals 3 bis 4 Proc. Schwefel herausbekommen. Dies kostet freilich zu viel Arbeit und Raum; vielleicht wären niedrigere Kästen in dieser Beziehung besser.

Frischer Rückstand sollte vor dem Auslaugen nahezu die doppelte Zeit wie sonst oxydirt werden, da es lange dauert, bis er heiß genug wird; thut man dies, so bleibt er für die ganze Behandlung in besserem Zustande. Die stets zum Blasen angewendete trockene Luft macht die Rückstände zu trocken und hart, durch ein Dampfgebläse angefeuchtete warme Luft wäre jedenfalls besser (vergl. das Patent von Jones, S. 722).

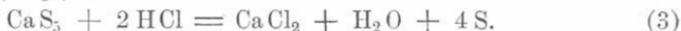
Die Zersetzung der Schwefellaugen mit Salzsäure geschah bei Schaffner früher nach einem sehr sinnreichen Principe, welches auf folgenden Thatsachen beruht. Thiofsulfat wird durch Salzsäure unter Austreibung von schwefliger Säure und Fällung von Schwefel zersetzt:



Ferner wird durch schweflige Säure das lösliche Schwefelcalcium (also im Zustande von Calciumpolyfsulfuret oder Calciumhydrofulfid) in Thiofsulfat verwandelt:



Läßt man nun auf die Schwefellauge Salzsäure wirken, so wird diese zuerst auf das Polysulfuret und Sulfhydrat wirken, ehe das Thioisulfat zersetzt wird; es entwickelt sich also zunächst nur Schwefelwasserstoff, welchen man im Beginne der Operation ins Freie gehen läßt. Daneben wird natürlich der überschüssige Schwefel als solcher gefällt:



Wenn nun aber alles Polysulfuret (und Sulfhydrat) zersetzt ist, so wird bei einem weiteren Zusatz von Salzsäure auch das Thioisulfat zersetzt, unter Fällung von Schwefel und Austreibung von SO_2 :



Die schweflige Säure wird dann wie in Gleichung (2) benutzt.

Schaffner hatte für Ausführung obiger Reactionen einen sehr zweckmäßigen Apparat construirt, dessen Abbildung und Beschreibung in der ersten Auflage dieses Werkes I, 584 ff. gegeben ist. Das Verfahren ist jedoch von Schaffner selbst als zu complicirt aufgegeben worden, und man ist allgemein zu der directen Zersetzung der Schwefellaugen nach Mond übergegangen. Es sei also auf die erste Auflage verwiesen, auch in Bezug auf die jetzt gegenstandslose Controverse, ob man bei jenem Verfahren mehr oder weniger Schwefel als bei demjenigen von Mond erhalte. Nur so viel sei erwähnt, daß nach Mond ein Verlust durch Bildung von Gyps aus intermediär entstehender Trithionsäure eintritt, was von Schaffner gesehnet wurde, und auch mit den von mir erhaltenen Resultaten (Polyt. Journ. 228, 252) nicht stimmt, während Stahlschmidt (Polyt. Journ. 205, 229) für Mond eingetreten war. Daß dem gefällten Schwefel stets Gyps beigemischt ist, will Schaffner nur auf den Schwefelsäuregehalt der Salzsäure zurückführen. Meine eigenen Versuche mit reiner Salzsäure ergaben in der That einen gypsfreien Schwefel; doch war wahrscheinlich dabei Calciumsulfat in die saure Lösung gegangen.

Jedenfalls wurde später überall nach Mond die Zersetzung der Schwefellaugen direct durch Salzsäure bewerkstelligt, wozu aber ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, wenn man nicht ein schlechtes Ausbringen und Gasverluste haben will. Sein Verfahren beruht darauf, eine Lauge zu erhalten, die der auf S. 727 als theoretisch richtig erwähnten Zusammensetzung, bei der durch Salzsäure gerade $2\text{H}_2\text{S}$ auf 1SO_2 entwickelt werden würden, möglichst nahe kommt, und diese dann durch Salzsäure zu zersetzen, um die Gleichung:



durchzuführen. Das Verfahren ist folgendes: Man setzt etwas Schwefellauge zu ein wenig von der Säure, bis ein kleiner Ueberschuß von Sulfuret vorhanden ist; dann gießt man hinreichend Säure ein, um das ganze vorhandene Calcium zu sättigen, setzt wieder eine der letzten Säure äquivalente Menge Schwefellauge zu, dann wieder Säure, dann Lauge und so fort, bis das ganze Gefäß gefüllt ist. Zuletzt setzt man nur die Hälfte der nöthigen Säure zu, und bläst Dampf ein, bis die Temperatur auf 60° gestiegen ist. Ueber 60° soll man nicht gehen, weil sich sonst mehr Gyps bildet; wenn man andererseits unter 40° geht, so ist ein Verlust von H_2S zu befürchten, und der Schwefel setzt sich weniger gut ab. In

der Praxis gestaltet sich dies freilich viel einfacher: Man nimmt nämlich die Operation in einem großen hölzernen, mit mechanischem Rührwerk und mit einem Dampfrohre zum directen Einblasen von Dampf versehenen Bottich vor, in welchen von Anfang an so viel Flüssigkeit gegossen wird, um ihn etwa ein Viertel oder ein Drittel voll zu füllen. Am besten läßt man von der letzten Operation gleich entsprechend viel Chlorcalciumlauge und Schwefel darin, und bringt diese durch Dampf auf 60°. Dann läßt man einen Strom von Salzsäure und einen solchen von Schwefellauge zu gleicher Zeit einfließen, und zwar unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit, regulirt aber das Einfließen so, daß ein ganz geringer Ueberschuß von Säure in der Flüssigkeit bleibt. Man erkennt dies daran, daß, wenn zu einer Probe der milchigen, hellgelben bis weißen Flüssigkeit einige Tropfen Schwefellauge gesetzt werden, dieselben im ersten Augenblicke noch nicht eine Aenderung der Farbe hervorrufen; erst die nächsten Tropfen müssen (weil dann die freie Säure völlig gesättigt ist) die milchige Flüssigkeit grau färben, indem etwas Schwefeleisen aus dem stets vorhandenen Eisenschlorür gefällt wird. (Früher schrieb Mond umgekehrt einen kleinen Ueberschuß von Schwefellauge vor.) Die Salzsäure kann in beliebiger Verdünnung, wenigstens bis 3 oder 4^o B. hinab, angewendet werden; man kann also z. B. die schwache Salzsäure von den Waschkondensatoren, wenn solche vorhanden sind, verwenden, wird sie aber meist mit starker Säure mischen müssen. In der Anwendbarkeit der schwachen Säure liegt ein großer Vorzug des Mond'schen Verfahrens mit continuirlichem Säureeinfluß. Wo die Lauge einströmt, wird die Flüssigkeit natürlich deren Farbe, also gelb oder dunkelgrün, haben; von da ab gegen den Zulauf der Säure hin wird sie schwarzgraue, milchweiße, endlich dicht bei dem Säurerohr buttergelbe Farbe zeigen. Wenn das Verhältniß zwischen Säure und Lauge das richtige ist, so werden diese Farben ihren Platz constant behaupten und z. B. das Grau der Säure nicht näher kommen oder weiter abrücken.

Der Bottich muß mit einem Deckel versehen sein, durch dessen Mitte das Rührwerk geht und in welchem ein großes Mannloch und ein Abzugsrohr angebracht ist; letzteres steht in Verbindung mit einem Ramin, um etwa entwickelte Gase abzusaugen; es sollten aber, bei richtig geleiteter Operation, solche gar nicht entweichen. Nur zu Anfang der Operation kann leicht etwas Schwefelwasserstoff entweichen, was aber größtentheils verhindert wird, wenn man, wie beschrieben, mit einem gewissen Quantum Flüssigkeit anfängt, und wenn man (entgegen der ursprünglichen Vorschrift Mond's) sofort die Temperatur auf 60° bringt, wobei sie während der ganzen Arbeit erhalten werden und keinesfalls über 65° steigen soll; auch ist es in dieser Beziehung nützlich, mit einer an Thiosulfat reicheren Lauge anzufangen.

Wenn der Bottich ganz voll gelaufen ist, so läßt man, bei fortwährender Thätigkeit des Rührwerkes, durch Lüftung eines großen Stopfens im Boden etwa zwei Drittel seines Inhaltes, bestehend aus Chlorcalciumlösung mit wenig freier Säure und darin suspendirtem Schwefel und Gyps, vermittelst einer großen Rinne auf die Filter laufen. Man kann auch in der Weise arbeiten, daß etwa 30 cm über dem Boden ein Thonrohr in die Seite des Bottichs eingelassen ist, welches mit einem Hahn, oder mit Kautschuckschlauch und Klemme, versehen ist;

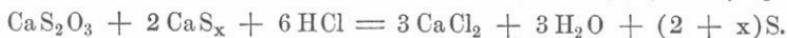
durch dieses läßt man, wenn der Bottich einmal voll ist, so viel der trüben Flüssigkeit ablaufen, als oben zuläuft; dann muß man aber die frische Lauge und Säure nur wenig unter der Oberfläche einlaufen lassen, damit die Zersetzung vollständig ist, ehe die Mischung bis zu dem Ablaufrohre gelangt. Um darüber sicher zu gehen, müssen in verschiedenen Höhen Proberöhre angebracht sein. Noch besser, und entschieden am empfehlenswerthesten, dürfte die von Kraushaar (Polyt. Journ. 226, 415) in der Fabrik zu Thann gemachte Einrichtung sein. Dort befindet sich eine hölzerne Kufe von 2 m Durchmesser und 1,5 m Höhe, mit einem Mührwerk aus Holz und Eisen; die Lauge tritt durch ein außerhalb derselben liegendes eisernes Rohr dicht über dem Boden, und die Salzsäure durch ein hölzernes Rohr im Innern der Kufe ein, so daß Lauge und Säure an demselben Punkte am Boden zusammentreffen. Das Erwärmen geschieht durch ein seitlich eintretendes Dampfrohr. Man beginnt, indem man die Kufe halb mit Wasser füllt, auf 70° erwärmt und das Mührwerk in Bewegung setzt. Dann läßt man Salzsäure und Lauge derart zufließen, daß die Lösung sauer bleibt, eine Probe derselben aber nach dem Klären bei Zusatz von Salzsäure¹⁾ nur eine ganz geringe Trübung mehr giebt; dies ist ein Zeichen, daß keine freie HCl vorhanden ist und die saure Reaction nur von SO₂ herrührt. 30 cm unter ihrem oberen Rand hat die Kufe ein seitliches Ausflußrohr, durch welches Chlorcalciumlösung und Schwefel ausfließen, wenn sie bis dahin gestiegen sind. Bis dahin bleibt also die Kufe immer voll, auch wenn man in der Nacht mit der Arbeit aufhört, und Schwefelwasserstoff kann sich dabei, wie mehrjährige Praxis gezeigt hat, nie entwickeln, da er bei dem Aufsteigen in der Flüssigkeit Zeit hat, mit der stets überschüssig vorhandenen schwefligen Säure in Wechselwirkung zu treten. Die ablaufende Flüssigkeit riecht gewöhnlich nach schwefliger Säure, weil man, wie oben bemerkt, bei der Drydation des Sodarückstandes eher einen kleinen Ueberschuß von Thiosulfat zuläßt, um eher schweflige Säure, als den viel lästigeren Schwefelwasserstoff im Ueberschuß zu haben.

Die Trennung des Schwefels von der Mutterlauge, welche hauptsächlich Chlorcalcium, daneben geringe Mengen von Calciumthiosulfat, freier schwefliger Säure zc. enthält, kann entweder auf die Weise vorgenommen werden, daß man die trübe Flüssigkeit auf ein Filter von Holz laufen läßt, dessen falscher Lattenboden mit Segeltuch überzogen ist, oder man läßt die trübe Lauge durch eine Reihe von Absetzkästen laufen, in welche sie oben an einer Seite ein- und an der entgegengesetzten Seite oben auch wieder austritt. Auf dem Wege quer durch den Kasten setzt sich der größte Theil des Schwefels schon in dem ersten Kasten zu Boden, und drei Kästen werden meist genügen, um eine völlig klar abfließende Lauge zu erhalten. Das letztere Verfahren gestattet zwar kein gleichzeitiges Auswaschen (was bei Anwendung des Schaffner'schen Schmelzverfahrens gar nicht nöthig ist), ist aber weniger umständlich als die Anwendung der sich oft verstopfenden Segeltuchfilter, welche außerdem stets einen Theil höchst fein suspen-

1) So im Original; es ist dies wohl aber nur ein Schreib- oder Druckfehler für „Schwefellaug“.

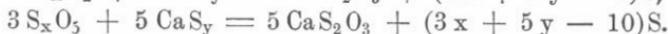
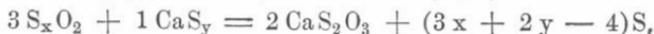
birten Schwefels mit durchlassen und, wenn man diesen nicht verlieren will, doch zu besonderen Absetzkästen nöthigen.

Mo nd drückt das Endresultat der Reactionen, welche in seinem Mischungs-
bottich vor sich gehen, durch folgende (in neuere Formeln übersetzte) Gleichung aus:



(Es sollte heißen: $(2 + 2x)\text{S}$.)

Im Einzelnen verlaufe jedoch die Reaction sehr verschieden von obiger Formel, indem vermuthlich alle Säuren des Schwefels dabei gebildet würden; die unterschweflige Säure und die aus ihrer Zersetzung resultirende schweflige Säure gebe dazu namentlich Anlaß; alle diese Polythionsäuren werden aber durch das Schwefelcalcium der weiter zugefügten Laugen wieder in Thiosulfat verwandelt:



Wenn nun wieder Salzsäure dazu kommt, so entsteht nur Thioschwefelsäure und ihre Zersetzungsproducte, welche wiederum ohne Gasentwicklung in Schwefel und Thiosulfat verwandelt werden, von dem zuletzt also etwas Ueberschuß bleibt. Dieser wird durch einen ungenügenden Zusatz von Salzsäure in Sulfat und Schwefel verwandelt. In der Praxis brauche man etwa 90 Proc. von der berechneten Menge Salzsäure, um eine Lauge von richtiger Zusammensetzung vollständig zu zersetzen; wenn aber ein Ueberschuß von Thiosulfat vorhanden ist, so braucht man natürlich weniger Säure (d. h. in anderen Worten, man verliert mehr Schwefel in Form von Gyps). So erhalte man 90 Proc. des in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefels in fast reinem Zustande, welchen man nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Chlorcalciums einfach in einem eisernen Kessel zusammenschmelzen solle, um einen Artikel mit nur 0,1 bis 1 Proc. Verunreinigungen zu erhalten. Wenn man statt gewöhnlicher Salzsäure die sauren Manganelaugen von der Chlorbereitung mit Braunstein nimmt, so bekommt man einen dunkelfarbigem Schwefel mit 5 Proc. Verunreinigungen. (Im Großen hat man diesen Weg selbst früher, ehe die Regenerirung des Braunsteins allgemein üblich war, nicht eingeschlagen.)

Obige Beschreibung von Mo nd (1867) bezieht sich auf seine erste Vorschrift, wonach man immer einen kleinen Ueberschuß von Schwefellauge anwenden solle, während er es später vortheilhafter fand, zu verfahren, wie früher angegeben, nämlich mit einem kleinen Ueberschuß von Säure. Wie man aber auch arbeiten möge, so findet man stets viel zu viel Gyps im gefällten Schwefel, als daß man ihn durch eine einfache Schmelzungsoperation reinigen könnte, und sämtliche Fabriken, welche nach Mo nd's Verfahren arbeiten, haben daher die Schaffner'sche Schmelzung unter Wasser bei Dampfdruck angenommen. Man bedient sich dazu sehr verschiedener Apparate, von denen aber keiner, so weit sie mir bekannt sind, den Schaffner'schen an Leichtigkeit der Manipulation erreicht. Ich will daher nur den letzteren beschreiben und in Bezug auf einen anderen von mir selbst benutzten Apparat auf die erste Auflage dieses Bandes 2, 603 bis 604 verweisen.

Die Reinigung des gefällten Schwefels von dem mitgefällten Gyps u. ist von Schaffner durch eine eigene Methode erreicht worden, welche wegen ihrer

großen Zweckmäßigkeit auch von den anderen Erfindern zur Reinigung ihres Schwefels angenommen worden ist. Man erhält dadurch so gut wie chemisch reinen Schwefel, welcher als raffinirter Schwefel in den Handel gehen kann und regelmäßig als solcher verkauft wird. Es ist nämlich nicht leicht möglich, den auf nassem Wege erhaltenen Schwefel durch Umschmelzen oder gar durch Destillation zu reinigen; er ist sehr leicht und porös und dadurch und namentlich auch in Folge seiner Verunreinigung mit Gyps so schlecht wärmeleitend, daß die Wandungen der Schmelzkessel hellglühend werden können, während im Inneren der Schwefel noch kaum warm ist. Schaffner fand nun, zunächst zufällig, daß man den Zweck der Reinigung des Schwefels durch Schmelzen in einer concentrirten Lauge von Thiosulfat oder Chlorcalcium erreichen kann, deren Siedepunkt über dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt; doch war dieses Verfahren immerhin etwas kostspielig und unreinlich. Das von Schaffner schließlich als völlig zufriedenstellend gefundene Verfahren beruht auf dem Schmelzen des Schwefels unter Wasser, ermöglicht durch Anwendung eines geschlossenen Kessels und eines Ueberdruckes von $1\frac{3}{4}$ Atmosphären, um der Flüssigkeit eine den Schmelzpunkt des Schwefels ($111,5^{\circ}$) übersteigende Temperatur zu geben. Dabei wird nämlich nicht allein von dem Wasser die dem Schwefel noch anhängende Chlorcalciumlauge aufgenommen, sondern der Gyps wird zugleich als feines Krystallpulver in dem Wasser suspendirt und der geschmolzene Schwefel sammelt sich an der tiefsten Stelle des Kessels an, von wo man ihn ablassen und in Formen gießen kann. Erst nach dem Schwefel, und scharf von ihm getrennt, fließt das gypshaltige Wasser ab. Gleichzeitig mit dem Schwefel giebt man stets eine kleine Menge Kalkmilch mit in den Apparat; einmal um etwa noch vorhandene freie Säure zu neutralisiren und das Metall des Apparates vor ihr zu schützen; zweitens um alles etwa vorhandene Arsen zu entfernen. Der überschüssige Kalk giebt nämlich mit dem Schwefel Schwefelcalcium, mit welchem sich das Schwefelarsen in lösliches Calciumsulfarseniat umwandelt und dadurch in das überstehende Wasser geführt wird. Das Schmelzen unter Wasser gewährt daher eine ganze Reihe von Vortheilen: Man braucht den gefällten Schwefel nur wenig auszuwaschen und gar nicht zu trocknen, befreit ihn zugleich von Arsen und gewinnt ihn gleich in raffinirtem Zustande ohne Destillation. Auch ist es für das Gießen in Formen von Vortheil, daß bei dieser Art des Schmelzens der Schwefel nur bis zur dünnflüssigen Consistenz erhitzt werden kann.

Das Schmelzen unter Wasser mit Dampfdruck ist, um Schaffner's Apparat zu umgehen, namentlich in England in sehr verschiedenen Formen von Apparaten ausgeführt worden. Jedoch hat sich die von Schaffner selbst ursprünglich angegebene Construction in der That als die beste bewährt und wird auch von der Mehrzahl der Fabriken angewendet. Sie ist durch die Zeichnungen Fig. 290 veranschaulicht, welche mir durch die Güte des Herrn Director Schaffner selbst zugekommen sind.

Ein innerer gußeiserner Cylinder liegt in einem äußeren schmiedeisernen Cylinder; der erstere hat keine Stirnseiten, sondern reicht an beiden Enden bis zu den Stirnseiten des letzteren hin und ist mit diesen durch Flanschen verschraubt. Das Ganze ist nach einer Seite hin geneigt, damit der geschmolzene Schwefel sich

im tiefsten Theile ansammeln kann. In den inneren Cylinder wird durch das Mannloch des äußeren Cylinders *M* und einen daran anschließenden offenen Stutzen der Schwefel aus den Filtern mit etwas Kalkmilch im Zustande von Schlamm oder Brei eingebracht. Der aus einem Dampfkessel entnommene Dampf strömt durch das Ventil *V* in den ringförmigen Raum zwischen beiden Cylindern ein und tritt durch den offenen Stutzen *C'* in den inneren Cylinder; ein Rührwerk, dessen Achse mit Stopfbüchsen durch die beiden Stirnseiten des Kessels geht und vermittelt der Antriebscheibe *R* durch Maschinenkraft bewegt wird, dient dazu, den Dampf mit dem Brei von Schwefel und Wasser zusammenzupeitschen und die Hitze gleichmäßig zu vertheilen. *X* sind abgedrehte gußeiserne Hülfsen, welche auf die Rührwelle aufgeschoben sind und nach der Abnutzung leicht erneuert werden können. *V'* ist ein Ventil zum Ablassen des Condensationswassers, *V''* ein solches zum Ablassen des Dampfes am Ende der Operation, *S* eine Stange mit conischem Stift zum Ablassen des Schwefels, *P* eine wegnehmbare Rinne, um das Spritzen des Schwefels beim Ablassen zu verhindern; *T* ein Gefäß, in welches der geschmolzene Schwefel fließt. Der Dom *C* ist aus dem Grunde angebracht, weil beim Ablassen des Dampfes durch das Ventil *V* die innere Flüssigkeit mit Heftigkeit aufkocht, und ohne Dom die Flüssigkeit des inneren Kessels in den äußeren geschleudert wird.

Die Ausbeute an geschmolzenem Schwefel in der Außiger Fabrik beläuft sich auf 14 Thle. für jede 100 Thle. reines Natriumcarbonat (in Form von Sodafalz).

Der nach Schaffner's Verfahren geschmolzene Schwefel war zwar von Anfang an so gut wie ebenso rein als gewöhnlicher raffinirter Schwefel, vermochte aber mit diesem anfangs nur schwer zu concurriren, weil er eine etwas dunklere Farbe (von Spuren organischer Substanz) und den oben erwähnten eigenthümlichen unangenehmen Geruch (herrührend von Wasserstoffpersulfid, dessen Auftreten von A. W. Hofmann in den Ver. d. deutsch. chem. Ges. I, 82, beschrieben worden ist) hatte; auch war er specifisch leichter als der sicilianiſche Schwefel. Die Farbe lernte man bald durch erhöhte Reinlichkeit in der Manipulation richtig zu treffen; dagegen konnte man den üblen Geruch nicht gut los werden. Schaffner ist nun auch dies durch folgendes Verfahren gelungen. Der Schwefel wird in einem offenen gußeisernen Kessel umgeschmolzen und vermittelt einer Gebläsemaschine ein kräftiger Luftstrom einige Stunden durch ihn geleitet. Dadurch wird nicht allein das Wasserstoffpersulfid völlig entfernt, sondern auch etwa mechanisch eingeschlossenes Wasser; ferner scheidet sich auch auf dem Boden des Schmelzkessels etwas schwarzes Schwefeleisen aus, was sonst den Schwefel grünlich-gelb färbt; er wird dadurch also rein gelb. Es war gerade das eingeschlossene Wasser, welches den Wiedergewinnungs-Schwefel zu porös, mithin specifisch leichter machte und das Vorurtheil der Zündholzfabrikanten erregt hatte. Nach dieser Behandlung wird er in Formen gegossen und ist von dem raffinirten sicilianiſchen Schwefel an Farbe, Volumgewicht &c. nicht mehr zu unterscheiden.

Nach L. Schneider (Fischer's Jahressb. 1884, S. 267) enthält der in Gruschan, wohl jedenfalls nach Schaffner's Verfahren gewonnene, umgeschmolzene Schwefel 99,985 Schwefel, 0,015 Kalk, Spuren von Eisen und

Thonerde, kein Arsen; ein „Schmutzschwefel“ von Petrowitz 85,50 S, 0,047 As (als arsenigsaures Eisen oder Kalk), 5,43 Gyps, 2,16 Fe₂O₃, 6,11 in Salzsäure Unlösliches, 0,75 organische Substanz.

Zur Befreiung des regenerirten Schwefels von Arsen will Robinson (Engl. Pat. Nr. 494, 1885) denselben mit kalten Laugen digeriren. Dies ist aber unnöthig, wenn man im Schaffner-Apparate etwas Kalk zugelegt hat (S. 734), und das in Form von Salzen der arsenigen oder Arsenensäure vorhandene As wird dadurch doch nicht entfernt.

Mond giebt 1867 die Ausbeute an Schwefel nach seinem Verfahren auf 10 bis 11 Proc. von dem zur Sodamischung verwendeten Sulfat, also gleich der Hälfte des darin enthaltenen Schwefels, oder auf 60 Proc. (1868 spricht er nur von der Hälfte) von dem in dem Sodarückstand enthaltenen Schwefel an. (Die Differenz von 10 Proc. kommt auf Rechnung des in dem Sodasalz enthaltenen Natriumsulfats.) Man muß aber diese Zahl als ein Maximum ansehen, welches nur bei vielmaligem Drydiren und Auslaugen der Masse, ähnlich wie bei dem Schaffner'schen Verfahren, erreicht wird. In Stolberg erhielt man allerdings 16 Proc. Schwefel von der calcinirten Soda, was obigem Ausbringen etwa gleich kommt; gewöhnlich aber weniger. Die Kosten des Verfahrens giebt Mond auf 20 Sh. pro Tonne Schwefel an; doch schließt dies nur Arbeitslohn und Brennmaterial ein, und ist darin nichts für die Salzsäure berechnet, von welcher man mindestens 3 Thl. stärkster Säure für 1 Thl. Schwefel braucht. Auch ohne Berechnung der Säure constatirt Mactear als Gestehungspreis des Schwefels nach dem Mond'schen Verfahren in der Tennant'schen Fabrik das Dreifache der von Mond angegebenen Summe.

Chance (Journ. Soc. of Arts 1882, p. 726) giebt folgende von den fünf englischen Fabrikanten, die damals noch Mond's Verfahren anwendeten, selbst gemachte Angaben über die damit erhaltenen Resultate:

Firmen	Wiedergewonnener Schwefel Tonnen	Procente vom Gesamtschwefel des Sodarückstandes	Verbrauch an Salzsäure pro Tonne Schwefel	
			Tonne	Specif. Gew.
1	6690	30	3,5	1,14
2	1500	27 bis 30	4	1,125
3	3200	25 bis 30	4 bis 4,5	1,14
4	3000	?	4	1,15
5	3223	17	?	?
	17613			

Hiernach gewann man in der Praxis doch bestenfalls nur 30 Proc. des Schwefels (vergl. Schäppi, S. 729), und zwar mit bedeutendem Aufwand an Salzsäure. Bei dem alten Verfahren von Schaffner (ausschließlicher wiederholter freier Verwitterung) soll man in Außig bis 60 Proc., und bei dem neueren dort eingeschlagenen Verfahren (S. 719 u. 720) auf 58 Proc. gekommen sein; anderwärts hat man solche Ergebnisse nirgends constatiren können.

Daß man bei Mond nicht höher als angegeben kommt, ist aus Schäppi's Untersuchung (S. 729 f.) leicht zu verstehen.

Im Jahre 1890 arbeiteten in Widnes noch zwei Fabriken nach Mond und gewannen 1550 Tonnen Schwefel, d. i. 4,3 Thle. auf 100 Thle. Sulfat, gegenüber 13 Thle. bei dem Claus=Chance=Verfahren; 1891 sind auch diese beiden eingestellt worden.

Verarbeitung alter Sodarückstände und der Laugen davon.

Es ist sehr natürlich, daß man sich nicht nur mit der Wegschaffung oder Unschädlichmachung der Tag für Tag erzeugten Sodarückstände beschäftigt hat, sondern auch mit denjenigen Massen von Rückständen, welche sich an manchen Orten seit vielen Jahren in enormen Haufen angesammelt haben, und welche noch 30 und 40 Jahre, nachdem die Ablagerung aufgehört hat, zu den größten Belästigungen der Nachbarschaft führen können (S. 710 f.). Die stinkenden gelben Laugen, welche von diesen Haufen abfließen, kann man nicht unmittelbar nach Mond's oder Schaffner's Verfahren behandeln, weil sie stets im Verhältniß viel zu viel Polysulfide enthalten, wohl aber dann, wenn man diesen Fehler dadurch corrigirt, daß man schweflige Säure, am besten in wässriger Lösung, z. B. erhalten durch Absorption in einem Koksthurme, in genügender Menge hinzufügt. Am einfachsten läßt man zugleich mit dem Strome von Schwefellaugen und Salzsäure einen solchen von wässriger schwefliger Säure in den Mischbottich einfließen und regulirt das Verhältniß aller drei Flüssigkeiten so, daß wesentlich nur Chlorcalciumlösung und Schwefel entsteht, aber kein Gas entweicht. Ob das Verhältniß richtig ist, merkt man theils daran, daß kein Geruch nach Schwefelwasserstoff sich zeigt, theils genau in derselben Weise, wie es Mond vorgeschrieben hat, durch Probiren mit einigen Tropfen Schwefellauge, welche die Mischung nicht sofort dunkel färben soll. Dieses Verfahren, nach welchem jährlich 1500 Tonnen Schwefel in Glasgow dargestellt werden, ist von dem damaligen Director der Tennant'schen Fabrik, Mactear, als das seinige patentirt (8. Sept. 1871) und vom Verfasser dieses Werkes im Polyt. Journ. 224, 202 beschrieben worden; es war übrigens, wie in der ersten Auflage 2, 611 nachgewiesen ist, schon 1866 von Schaffner der dortigen Fabrik vorgeschlagen worden.

Zur Darstellung der wässrigen schwefligen Säure benutzt Mactear einen mit Koks gefüllten Condensationsturm von Holz (welcher nach fünfjährigem Gebrauche sich noch ganz gut gehalten haben soll), in dem Wasser herunterfließt, während das Gas von der Verbrennung von Pyrit oder von dem Abfalle des bei dem Verfahren selbst erhaltenen Schwefels durchströmt. Die Lösung kommt auf 1,010 specif. Gew. In einem neuen Patente (Engl. Pat. Nr. 815, 15. Februar 1878) schlägt Mactear noch eine andere Form des Verfahrens für sehr verdünnte oder in geringer Menge auftretende Schwefellaugen vor. Man soll eine stärkere Lösung von schwefliger Säure in Form von Calciumbisulfid anwenden, und letzteres durch Mahlen von alten (oxydirten) Sodarückständen mit Wasser zu einer Milch und Einleiten von schwefliger Säure darstellen; dadurch gewinnt man das im Rückstande enthaltene Calciumsulfid ebenfalls. Auch frischen Rückstand kann man anwenden, muß aber dann mit der schwefligen Säure erwärmen. In beiden Fällen geht das Calciumbisulfid in Lösung und wird getrennt von den unlöslichen

Berunreinigungen (Sand, Kohle Gyps etc.) angewendet. Bei gelben Laugen von 1,055 specif. Gew. ist das erste, bei solchen von 1,025 bis 1,040 das zweite Verfahren vorzuziehen.

Eine solche gelbe Lauge zeigte z. B. in 100 cem:

	Vor der Behandlung	Nach der Behandlung
	g	g
S als $\text{Ca}(\text{SH})_2$	3,15	1,16
S „ CaS_2O_3	0,75	2,40
S „ Polysulfide	0,23	1,40
Specif. Gew.	1,065	1,110

In einem weiteren Patente (Engl. Pat. Nr. 5545, 1882) will Mactear diese Behandlung mit derjenigen von frischem Sodarückstand durch Kohlen säure oder Hitze und Druck verbinden.

In dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 522 findet sich folgende (mit aller Vorsicht aufzunehmende) Kostenberechnung der Darstellung von 1 Tonne Schwefel nach Mactear's Verfahren, wobei aber von der Salzsäure nicht die Rede ist.

Pyritschwefel	8 Ctr. 0 Dr. 25 Pf. zu 39 Sh. =	16,03 Sh.
Salz	35 „ 1 „ 18 „ „ 16 „ =	28,33 „
Schwefelsäure	29 „ 3 „ 27 „ „ 30 „ =	45,00 „
Kohlen	114 „ 2 „ 7 „ „ 4,4 „ =	25,20 „
Reparaturen		= 4 „
Löhne		= 38,50 „
		<hr/>
		157,06 „
Abzüglich Sulfat	39 „ 0 „ 21 „ „ 49 „ =	96,01 „
Netto Kosten von 1 Tonne Schwefel		= 61,05 Sh.

In Salindres wird, wie ich selbst gesehen habe, die Aufarbeitung der Laugen in viel einfacherer Weise ausgeführt (Polyt. Journ. 246, 520). Man bläst mittelst eines Körting'schen Injectors Luft bis zu dem Punkte ein, wo bei der Behandlung mit Säuren weder H_2S noch SO_2 abgegeben werden; dann wird erst die Säure zugefügt, vorher aber noch die Lauge filtrirt, da bei der Drydation etwa ein Viertel des Kalkes sich in sehr dichtem Zustande niederschlägt und leicht getrennt werden kann, so daß man entsprechend an Salzsäure spart. Vielleicht wird das Rose'sche Salz, S. 728, hierbei zerfällt, was die Ausfällung von Kalk erklären würde. Divers, in der S. 707 erwähnten Abhandlung, leitet die Fällung des Kalkes von der Zerlegung der Verbindung $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH})$ her.

Simpson (Engl. Pat. Nr. 3624, 1883) bläst ebenfalls Luft in gelbe Laugen ein und digerirt sie dann mit frischem Sodarückstand, um auch dessen Schwefel dadurch aufzulösen.

Es giebt Fälle, wo die Anwendung des Verfahrens von Mactear, Péchiney u. s. w. aus verschiedenen Gründen nicht angeht, oder wo man die Kosten für besondere Apparate scheut. In einem solchen Falle hat der Verfasser (um 1875) die gelben Laugen, welche vorher unzählige Klagen hervorriefen, da=

durch beseitigt, daß er sie vor dem Ablauf in die städtischen Abzugscanäle erst reinigte. Dies geschah in drei Gruben, welche die Laugen abwechselnd vor ihrem Abfluß passieren mußten; in diesen wurden sie mit dem wesentlich aus Eisenhydroxyd, etwas Mangansuperoxyd, Calciumsulfat und Calciumcarbonat bestehenden Klärschlamm der neutralisirten Manganlauge von der Weldon'schen Braunsteinregenerirung vermischt, wodurch sie vollkommen entfärbt und entschwefelt wurden; die klare Flüssigkeit konnte dann abgelassen werden, und der wieder ausgeschaufelte Rückstand wurde nach einigem Aussetzen an der Luft wieder brauchbar, indem der Luftsaurestoff, wie bei der Gasreinigungsmasse, unter Schwefelausscheidung die Metallhydroxyde regenerirte. Man könnte dies zu einem continuirlichen Proceß machen, wenn man die Lauge mit Eisen- oder Manganoxydhydrat mischte und Luft durchleitete, wodurch das gebildete Metallsulfid immer wieder zu Oxydhydrat und Schwefel oxydirt würde.

Der Generalinspector der englischen Sodafabriken, Angus Smith, nahm f. Z. dieses Verfahren sehr günstig auf und suchte es weiter auszubilden, worüber ich im Polyt. Journ. 236, 132 berichtet habe. Es kommt dies auf dieselbe Reaction wie die (erst später patentirte) Entschwefelung der Sodarohtlaugen nach Pauli's Verfahren (S. 531) heraus. Auch ohne diese weitere Ausbildung, in seiner ursprünglichen Gestalt, hat sich das Verfahren seinem Zwecke vollkommen entsprechend gezeigt, wie der Regierungsinspector im Jahre 1876 fand (Local Governm. Report, p. 226). Eine erhebliche Menge Schwefel fand sich in den Gruben niedergeschlagen.

A. M. und J. F. Chance haben die Anwendung des unten zu beschreibenden Verfahrens der Behandlung des Sodarückstandes mit Kohlenäure auch für die gelben Laugen von alten Rückstandshaufen patentirt (Engl. Pat. Nr. 3182, 1888).

III. Austreibung des sämmtlichen Sulfid=Schwefels der Sodarückstände in Form von Schwefelwasserstoff.

Alle Methoden, welche darauf abzielen, „oxydirte“ Sodarückstände zu verwerthen, leiden an dem Grundfehler, daß bei der Oxydation eine große Menge des Schwefels in Calciumsulfid und Sulfat übergeht und dadurch vollständig verloren geht, so daß man bestenfalls nur 40 bis 50 Proc. des Schwefels wieder erhalten kann (meist weniger, S. 737). Außerdem ist dies nur möglich durch Anwendung einer sehr großen Menge von Salzsäure, nämlich 3 bis 4 Thle. auf 1 Thl. Schwefel, was bei den heutigen Werthverhältnissen die Rentabilität des Verfahrens fast überall ausschließt, ausgenommen da, wo man große Mengen von verdünnter, sonst nicht verwerthbarer Salzsäure erhält, was aber eben in einer gut geleiteten Sodafabrik heute nicht mehr vorkommt.

Es ist begreiflich, daß man sich unter diesen Umständen bei dem Schaffner'schen und Mond'schen Verfahren nicht beruhigen konnte, und die früher schon gemachten Versuche aufnahm, sämmtlichen Schwefel des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefelcalciums zu gewinnen, was wohl nur in Form von Schwefelwasserstoff denkbar ist. Diese früheren und einige spätere Versuche sollen nur kurz

angeführt werden, während die Verfahren von Schaffner und Helbig, von Dpl und Miller und von Claus und Chance mit den sich an diese eng anschließenden Modificationen ausführlicher betrachtet werden sollen.

Das grundlegende (englische) Patent ist das von Gossage, vom Jahre 1837 (Nr. 7416). Er mischt Sodarückstand mit etwas Wasser und zersetzt mit Salzsäure; oder breitet den nassen Rückstand auf durchbrochenen Platten aus und läßt Kohlensäure darüber streichen; das Schwefelwasserstoffgas soll durch Streichen über Sodarückstand von Kohlensäure befreit, in einen Gasbehälter gesammelt und zu Schwefelsäure verbrannt werden; das bei Anwendung von Kohlensäure entstehende Calciumcarbonat sollte immer wieder in den Sodaproceß zurückgehen. Von Salzsäure konnte ohnehin für diesen Zweck nie ernstlich die Rede sein; selbst wenn diese gar nichts werth wäre, müßte man von ihr absehen, da die Zersetzung des im Sodarückstande enthaltenen Sulfids, Carbonats und Aetzkalks mehr Salzsäure beansprucht, als man bei der Fabrikation des Glaubersalzes vorher erhalten hat. Gossage wollte aber auch in der That nur Kohlensäure zu diesem Zwecke anwenden, nachdem er nachgewiesen hatte, daß dieselbe das Schwefelcalcium Aequivalent für Aequivalent mit Bildung von CaCO_3 und H_2S zersetzt. Ein Ueberschuß von Kohlensäure sollte in der Praxis dadurch vermieden werden, daß man das Gas immer systematisch durch frischen Rückstand gehen ließ, wozu zwei Thürme mit mehreren Kosten über einander angelegt waren. Noch im Jahre 1854 war Gossage so fest von der Durchführbarkeit dieser Idee überzeugt, daß er mit einer ganzen Anzahl von Sodafabrikanten in Widnes einen Vertrag auf eine Reihe von Jahren abschloß, um ihren Rückstand auf diese Weise zu behandeln. Aber es stellte sich bei der praktischen Ausführung heraus, daß die erzeugte Schwefelsäure nicht entfernt die Kosten deckte, und obwohl, mit einer Ausnahme, sämtliche Fabrikanten Gossage seines Contractes entbanden, so mußte er doch fast sein ganzes Vermögen zur Entschädigung der einen Firma hergeben, welche an dem Contracte festhielt. Der Versuch, den Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure zu verbrennen, um das Gas in Bleikammern zu verwerthen, mißglückte völlig, und auch ein späterer Vorschlag von Gossage, das Schwefelwasserstoffgas durch Eisenoxyd zu absorbiren und das Schwefeleisen in Riesöfen zu verbrennen (s. u.), hatte im Großen keinen Erfolg. Nach einem anderen Vorschlage von Gossage sollte man das H_2S -Gas in Eisenchloridlösung leiten, welches dadurch unter Schwefelausscheidung in Eisenchlorür übergeht, und letzteres sollte durch Einwirkung der Luft wieder in Chlorid übergeführt werden; aber das ging eben im Großen sehr schwer mit hinreichender Vollständigkeit an.

Später ist dieser Vorschlag mehrmals wieder aufgenommen worden (vergl. unten). Was aber einem so erfinderiichen Kopfe und zugleich praktisch erfahrenen Manne wie Gossage so völlig mißlang, daran mußten auch die Bemühungen vieler Anderen scheitern. Die Schwierigkeit lag eben in der Verwerthung eines so verdünnten, und zwar ungleichmäßig verdünnten, Schwefelwasserstoffes, und ist erst dadurch überwunden worden, daß spätere Erfinder ein concentrirteres und gleichmäßiger zusammengesetztes Gas dargestellt haben. Die Verwerthung des Schwefelwasserstoffes wird weiter unten im Zusammenhange beschrieben werden.

In Fowler's englischem Patente (Nr. 7831, 1838), das ebenfalls feuchte Sulfide mit Kohlensäure zersetzen will, ist unreine Kohlensäure (aus Feueergasen) zu diesem Zwecke erwähnt. Dies wird in einem späteren Patente von Gossage (391, 1852) weiter ausgeführt, und namentlich auch Kalkofen-Kohlensäure als wichtigstes Mittel zu dem Zwecke erwähnt. Blair (Pat. Nr. 319, 1858) nimmt die Sache auf und will die Oberfläche des Rückstandes durch Umrühren erneuern.

Gossage und die meisten Anderen, die den Sodarückstand mit Kohlensäure zersetzen wollten, mußten schon darum einen Mißerfolg erleiden, weil sie in dem verfehlt gerichteten Bestreben nach billiger Arbeit den Rückstand nur in Pulverform, mehr oder wenig angefeuchtet, anwendeten, wobei das Gas nur ganz oberflächlich wirken konnte. Erst als man sich entschloß, den Rückstand in Form eines dünnen, feingemahlten Breies anzuwenden und die Kohlensäure trotz der viel höheren dazu erforderlichen Kraft hindurchzupressen, konnte man dahin kommen, einerseits das Schwefelcalcium vollständig zu zersetzen und andererseits die CO₂ fast ganz gegen H₂S auszutauschen.

Kawes (Engl. Pat. Nr. 1393, 1882; Deutsch. Pat. Nr. 25 571) beschreibt die Zersetzung von mit Wasser zu Brei angemachtem Sodarückstand durch eingepresste Kohlensäure, wobei er die Zersetzung dadurch befördern will, daß er Natriumcarbonat als „Leberträger“ zusetzt, in der, allerdings ganz irrigen, Ansicht, daß das Natriumsulfid leichter als das Calciumsulfid durch Kohlensäure zersetzt werde. (Im Gegentheil braucht man zur Zersetzung von CaS nur ein Mol. CO₂ : $\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$, während bei Na₂S zwei Mol. CO₂ gebraucht werden: $2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$; vergl. S. 526, sowie auch das später zu erwähnende neue Patent von Davidson und Davis, wonach man umgekehrt Chlorcalcium zusetzt, um das schon von vornherein vorhandene Schwefelnatrium auch sicher in CaS umzuwandeln!) Die Versuche von Kemp (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 144) sollten das Verfahren von Kawes stützen, haben aber gar keinen Werth, da er gleich von vorn herein dem Sodarückstande Natriumbicarbonat zusetzte und keinen Gegenversuch ohne solchen Zusatz machte.

Grouven (Deutsch. Pat. Nr. 29 848) will frischen oder alten Rückstand mit 10 Proc. Sägespänen und 10 bis 25 Proc. heißem Wasser mischen, durch Pressen in Röhren formen, diese an der Luft trocknen, wobei sie bald erhärten, und mit überhitztem Wasserdampf in einem Retortenofen erhitzen, wobei sie entschwefelt werden und einen 87 bis 90 Proc. CaO enthaltenden Rückstand geben, der als Mörtel oder Dünger verwerthet werden kann. Das H₂S-Gas sollte jedenfalls ebenfalls verwerthet werden, obwohl in dem Patente davon nicht die Rede ist, sondern dort nur die Austreibung sämtlichen Schwefels in Form von H₂S beschrieben wird, ohne zu sagen, was man mit diesem anfangen solle.

Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. Nr. 1371, 1888) wollen in ganz analoger Weise den Sodarückstand mit so viel Thon mischen, daß später Cement entstehen kann, in Ziegeln formen und in einer Reihe von Kammern mit überhitztem Wasserdampf behandeln, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben; schließlich wird so weit erhitzt, bis wirklich Cement entsteht. Wenn der Soda-

rückstand schon verwittert ist, so mischt man ihm zugleich mit Thon auch noch Kohle zu. Man kann auch den H_2S durch CO_2 austreiben, indem man den Rückstand in einem mit Zwischenböden versehenen Thurme durch mechanische Mittel von oben nach unten fortbewegt, dem Gasströme entgegen.

Schaffner und Helbig's Verfahren.

Großes Aufsehen machte einige Zeit lang das Verfahren von Schaffner und Helbig (Deutsch. Pat. Nr. 2621, 4610, 6895; Engl. Pat. vom 9. März 1878). Dieses Verfahren ist in der ersten Auflage dieses Werkes 2, 612 bis 622 ausführlich beschrieben und durch Abbildungen erläutert worden. Es wurde zwar in Aufzig selbst immer nur als Versuchsverfahren behandelt, aber von Chance in Oldbury im großen Maßstabe durchgeführt und vollständig in allen Einzelheiten ausgearbeitet. Diese neue Form des Verfahrens ist von Chance selbst in dem Journal of the Society of Arts, 19. Mai 1882 und in dem Journal of the Society of Chemical Industry 1882, p. 264, und von mir im Polyt. Journ. 246, 521 genau beschrieben worden. Da es sich aber als nicht ökonomisch durchführbar gezeigt hat, so kann hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden.

Das Verfahren von Schaffner und Helbig zur Verarbeitung von Sodarückständen behufs Gewinnung von Schwefel und Kalk aus denselben basiert hauptsächlich:

a) auf der bisher noch nicht in der Technik benutzten und zuerst von ihnen erkannten Anwendbarkeit des Chlormagnesiums zum Zersetzen des Schwefelcalciums nach der Formel:



während der kohlen saure Kalk vom Chlormagnesium nicht zersetzt wird;

b) auf der Wiedergewinnung des angewandten Chlormagnesiums, indem der Rückstand von der Einwirkung des Chlormagnesiums auf Schwefelcalcium nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs, aus Magnesia, Chlorcalcium und den übrigen Bestandtheilen des Sodarückstandes bestehend, der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird, wodurch kohlen saurer Kalk und Chlormagnesium entstehen, nach der Formel:



Die nämlliche Wirkung des Chlormagnesiums tritt auch ein, wenn man, statt mit Chlormagnesium allein zu arbeiten, mit nur einem Theile der erforderlichen Menge so arbeitet, daß man gleichzeitig oder abwechselnd Salzsäure mit einfließen läßt, wodurch die ausgeschiedene Magnesia sofort wieder gelöst wird und von Neuem ihre Wirkung ausübt. Diese Art der Zersetzung des Schlammes ermöglicht da, wo Salzsäure im Ueberfluß vorhanden, diese verwenden zu können, und bietet gleichzeitig eine bequeme Art der Darstellung des, wie weiter unten ersichtlich, im weiteren Verlaufe des Verfahrens erforderlichen Chlorcalciums, wo solches sonst nicht als Nebenproduct auftritt. Man läßt dann vor der weiteren Bearbeitung des ausgekochten Schlammes denselben sich absetzen und zieht einen

entsprechenden Theil der klaren Chlorcalciumlösung ab. Natürlich erhält man durch Carbonisation auch nur soviel kohlensauren Kalk wieder, als dem angewandten Chlormagnesium entspricht.

c) Der nach der Formel (1) entweichende Schwefelwasserstoff wird mittelst schwefliger Säure in Schwefel übergeführt nach der Formel:



Hierbei entsteht nebenbei auch Pentathionsäure, so daß stets ein Verlust an Schwefel eintritt. Noch mehr geht dabei aber auf anderem Wege verloren, nämlich durch die milchige Beschaffenheit des ausgeschiedenen Schwefels. Diesen Uebelstand vermeiden die Erfinder dadurch, daß sie statt Wasser eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium (auch verschiedene andere Salze) anwenden, in der der Schwefel sich nicht in milchiger, sondern in flockiger, leicht filtrirbarer Form abscheidet. Ist ein Ueberschuß des einen oder anderen Gases vorhanden, so ist dies ohne Einfluß auf die Zersetzung; derselbe findet sich unverändert in der Flüssigkeit. Welche Function diese Chlorverbindungen bei der Reaction einnehmen, konnten Schaffner und Helbig nicht ergründen, stellten aber fest, daß auf den vorhandenen Gesamtschwefel ca. 1 Aeq. Chlorcalcium oder Chlormagnesium erforderlich ist.

Das nach Formel (2) wiedererhaltene MgCl_2 wird zur Zersetzung neuer Mengen von Sodaschlamm und der erhaltene kohlensaure Kalk wieder zur Sodafabrikation verwendet.

Die Verarbeitung des Sodarückstandes im Großen zerfällt nach dem neuen Verfahren in folgende Operationen:

- I. Zersetzung der Sodarückstände mit Chlormagnesium.
- II. Beseitigung der Schlacken und sonstigen Unreinigkeiten der Sodarückstände aus dem Rückstände von I.
- III. Regeneration des Kalkes und des Chlormagnesiums.
- IV. Zersetzung des bei I gewonnenen Schwefelwasserstoffs mittelst schwefliger Säure.

ad I. Hierzu bedient man sich am zweckmäßigsten großer, eiserner, dicht geschlossener Behälter, die mit einem Rührwerk versehen sind, außerdem mit Zu- und Ableitungsvorrichtungen für die Materialien, sowie Gasableitungsröhren etc. In diesen Behältern (Entwicklern) wird der frische Sodarückstand mit Chlormagnesiumlösung in geeigneter Weise und Menge versetzt und erhitzt. Man arbeitet dabei entweder so:

- a) daß der Sodarückstand nach und nach in die gesammte, zur Fällung eines Entwicklers erforderliche Menge MgCl_2 zugeführt wird, oder
- b) daß man umgekehrt das MgCl_2 zum ganzen Sodarückstände fließen läßt, oder
- c) daß beide Stoffe in ihren äquivalenten Mengen gleichzeitig nach und nach in die Entwickler eingeführt werden.

Die Sicherheit des Betriebes und der Arbeiter erfordert vor Allem, daß der Betrieb der Entwickler in kürzester Zeit eingestellt werden kann, was nur durch eine oder die andere der angegebenen Arbeitsmethoden zu erreichen ist. Außer-

dem ist zu demselben Behufe nöthig, daß an keiner Stelle des ganzen Apparates Schwefelwasserstoff entweichen kann, was dadurch erreicht wird, daß man dafür sorgt,

1. daß in den Entwicklern und den Zersetzungsgefäßen und Apparaten des Schwefelwasserstoffs kein Druck entstehen kann, was durch Kamine, Ventilatoren, Pumpen *z.*, die an geeigneten Punkten angebracht sind, leicht erreicht wird;

2. daß in den Schwefelwasserstoffzersettern stets eine größere Menge von schwefeliger Säure vorrätzig gehalten wird, als dem zuströmenden Schwefelwasserstoff aus den Entwicklern entspricht, so daß nie Gefahr vorhanden ist, daß Schwefelwasserstoff im Ueberschuß auftreten oder entweichen kann.

ad II. Da in den Sodarückständen, von den Materialien und Defen herrührend, eine gewisse Menge Kieselerde und Thonerde (Schlacken) enthalten ist, die, wenn sie bei dem regenerirten Kalk verbleiben, sich in kurzer Zeit darin so anreichern würde, daß derselbe zur Sodafabrikation ganz ungeeignet wäre, so ist es durchaus nöthig, diese Unreinigkeiten an irgend einer Stelle zu beseitigen.

Man erreicht diesen Zweck entweder durch Abschlämmen, oder dadurch, daß man die Zersetzungsrückstände durch ein feines Sieb passieren läßt. Die schlackigen Theile des Sodarückstandes und der Kohle *z.* sind nämlich schwerer und gröber, als die durch die Zersetzung ausgeschiedene Magnesia. Die auf die eine oder die andere Art abgeschiedenen Massen betragen 25 bis 30 Proc. des gesammten trockenen Sodarückstandes und enthalten sämmtliche den Sodaschmelzproceß benachtheiligenden Unreinigkeiten — Schlacken — desselben und einen Theil des beim Schmelzen der Kohlsoda zugesetzten Kalksteins.

ad III. Die Regeneration des Chlormagnesiums und des Kalkes aus den von den Schlacken befreiten Zersetzungsrückständen erfolgt einfach durch Einleiten von Kohlenensäure oder kohlenensäurehaltiger Luft (Feuergasen *z.*) in dieselben.

ad IV. Der von den Entwicklern kommende Schwefelwasserstoff wird mittelst mechanischer Vorrichtungen, wie unter ad I schon erwähnt, in geeigneter Weise mit schwefeliger Säure und einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium zusammengebracht, wozu sich sowohl Bottiche als auch Thürme sehr gut eignen. Bei letzteren, den Thürmen, ist die Anordnung so zu treffen, daß der Schwefelwasserstoff unten, die schwefelige Säure etwas höher im Thurme eingeführt wird. Der abgeschiedene Schwefel, der sich durch die eigenthümliche Wirkung des zugesetzten Chlorcalciums oder Chlormagnesiums nun auffallend rasch absetzt, wird durch Decantiren oder Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, und letztere immer wieder in den Proceß zurückgenommen, wodurch sich der Verlust der erforderlichen Chlorverbindungen auf ein Minimum reducirt. Die Gasleitungsröhren sind derart angeordnet, daß sie von außen jeder Zeit leicht zugänglich sind und schnell gereinigt werden können.

(Die Anlage mit den einzelnen Apparaten ist in der ersten Auflage a. a. D. gezeichnet und näher erklärt.)

Die erforderliche schwefelige Säure wird entweder aus Schwefelerzen oder Schwefel oder durch Verbrennung eines Theiles des Schwefelwasserstoffs erzeugt, oder irgend welchen SO_2 haltigen Hüttengasen entnommen und entweder direct

in die Zersetzungsapparate geleitet, oder erst zu einer Lösung von SO_2 in Wasser oder einer Lösung von CaCl_2 oder MgCl_2 verdichtet.

Man sollte auf diesem Wege nach Angabe der Erfinder 90 bis 95 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels und 80 Proc. des Kalkes als kohlenfauren Kalk, geeignet zum Sodaschmelzen, zurückerhalten, ohne wesentlichen Verlust an Chlormagnesium; die Rückstände würden auf $\frac{1}{5}$ der bisherigen herabgemindert und wären ganz unschädlicher Natur.

Bei Chance (genaue Beschreibung a. a. D.) wurde die erste Reaction in stehenden, mit Rührwerk versehenen Cylindern ausgeführt, die vier Tonnen Sodarückstand faßten. Der Rückstand wurde ganz frisch von der Laugerei durch mechanische Vorrichtungen mit heißer Chlormagnesiumlauge von 1,20 specif. Gew. (enthaltend 25 Proc. MgCl_2) unter Erwärmung durch indirecten oder besser durch directen Dampf verrührt, wobei reiner Schwefelwasserstoff in Strömen entweicht. Durch Anwendung mehrerer, abwechselnd beschickter Gefäße kann man einen Strom von fast gleichbleibender Stärke erzeugen, wie er für die Verwerthung des Schwefelwasserstoffs weitaus am günstigsten ist. Der Schwefelwasserstoff wurde zur Schwefelsäurefabrikation verwendet, da man trotz aller Bemühungen das von Schaffner und Helbig vorgeschriebene Verfahren (Verbrennung eines Drittels des H_2S zu SO_2 , und Zusammenbringen von 1 Vol. SO_2 mit 2 Vol. H_2S in Gegenwart von Chlorcalciumlösung) im Großen nicht durchführen konnte. Statt 90 Proc. erhielt man nur 75 bis 80 Proc. des Schwefels in Folge der Bildung von viel Schwefelsäure; augenscheinlich traten auch noch andere Uebelstände auf.

Für das zweite Hauptstadium des Verfahrens, die Wiedergewinnung von Chlormagnesium und Calciumcarbonat aus dem brei förmigen Gemisch von Magnesia und Chlorcalcium durch Einleiten von Kohlenensäure, ist die billige Beschaffung der Kohlenensäure natürlich der Angelpunkt. Man kann dabei nur an Rauchgase oder Kalkofengase denken, die bestenfalls zur Hälfte ausgenützt werden und nicht unerhebliche Kosten für Pumpen verursachen. Man bewirkte bei Chance die Carbonisirung des Productes von zwei Tonnen Sodarückstand durch sechsstündige Behandlung mittelst eines Stromes von 15 bis 20procentigen Kalkofengasen, welcher durch eine Luftpumpe von 0,4 m Cylinderdurchmesser, 0,9 m Hub und 60 Umdrehungen in der Minute geliefert wurden. Für die Beendigung der Operation hatte man ein sehr wichtiges Kennzeichen darin aufgefunden, daß nach Fällung alles Kalkes in Form von CaCO_3 Eisen in Lösung geht und darin nachgewiesen werden kann.

Der dabei erhaltene kohlenfaure Kalk, dessen Analyse a. a. D. gegeben ist, war viel zu unrein zum Sodaschmelzen, und seine weitere Reinigung hätte wohl zu viel Kosten gemacht. Chance macht darauf aufmerksam (a. a. D. S. 208), daß er sich vielleicht besser zur Cementfabrikation eignen würde.

Ein sehr wichtiger Punkt war natürlich die Wiedergewinnung des Chlormagnesiums, das zwar in Staßfurt sehr wenig werth ist, aber anderweitig unmöglich verloren gegeben werden kann. Bei den Versuchen von Chance soll man etwa 4 Proc. des Chlormagnesiums verloren haben. Schon dies würde nicht übermäßig erscheinen, und dieser Verlust hätte sich vielleicht noch herab-

mindern lassen. Freilich muß die Chlormagnesiumlauge immer wieder durch Eindampfen concentrirt werden.

U. a. D. werden von Chance u. N. auch ausführliche, allerdings zum Theil recht hypothetische Kostenberechnungen angeführt, die von 1 Penny bis $3\frac{1}{3}$ Pence pro „Unit“ Schwefel im Pyrit schwanken, entsprechend 4 bis $13\frac{1}{3}$ Mk. pro Tonne 48 procentigem Schwefelkies. Augenscheinlich muß man die höhere der beiden Grenzzahlen als richtig annehmen, und damit vergleichen, daß damals spanischer Kies 6 d. pro Unit = 24 Mk. pro Tonne kostete. Daher schickte sich auch eine Anzahl von großen englischen Fabriken dazu an, das Verfahren einzuführen, stand aber davon ab, als die Pyritgesellschaften den Preis des Schwefels auf die Hälfte herabsetzten; seitdem ist der Preis noch weiter gesunken (vergl. I, 41) und war mithin an eine Durchführung des Schaffner-Helbig'schen Verfahrens als Concurrrenz mit Schwefelkies nicht mehr zu denken. Anders wäre es gegangen, wenn nach der ursprünglichen Idee der Erfinder der Schwefel im freien Zustande, also wie der sicilianische, gewonnen worden wäre, aber das hatte sich eben als unausführbar gezeigt.

Eine sehr vollständige Untersuchung der Vorgänge bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren, wie sie in solcher Gründlichkeit noch wenigen technischen Processen zu Theil geworden ist, haben Stingl und Morawski geliefert (Journ. f. prakt. Chem. 20, 76 ff.; auszüglich Wagner's Jahrb. 1879, S. 274). Da obiges Verfahren nur noch historischen Werth hat, so muß ich auf jene auch rein chemisch sehr interessante Abhandlung im Original verweisen, und kann hier nur wenige Worte darüber sagen. Die Verfasser weisen historisch nach, wie die einzelnen jenes Verfahren ausmachenden Reactionen allmählig entstanden sind; schon Gossage war der Sache ganz nahe, kam aber nicht ganz zum Ziele. Die Reaction zwischen CaS , MgCl_2 und H_2O beruht auf der intermediären Bildung von Schwefelmagnesium, das sich sehr leicht zersetzt. Bei der Einwirkung von SO_2 auf H_2S und H_2O entsteht immer Pentathionsäure; die Gegenwart von CaCl_2 zc. hat darauf keinen Einfluß, und die Pentathionsäure hindert auch gar nicht die Abscheidung des Schwefels. Uebrigens werden nur einige Procent des Schwefels auf diesem Wege verloren. Die Wirkung des Chlorcalciums auf die Ausscheidung des Schwefels ist eine rein mechanische (physikalische), indem die kleinen Bläschen des letzteren durch Diffusion der Salzlösung in das Innere der Bläschen in flockige Massen verwandelt werden.

Seit der Untersuchung von Debus über die Wackenroder'sche Flüssigkeit (Liebig's Annalen 1888, 244, 76) wissen wir, daß bei der Einwirkung von H_2S auf SO_2 ein Theil des Schwefels in wirkliche Lösung übergeht, aus der er durch Chlorcalcium und die meisten anderen Salze „ausgefalzen“ wird. Hiernach sind die Ausführungen von Stingl und Morawski zu erweitern.

Harland (Polyt. Journ. 239, 47) wollte das Schaffner-Helbig'sche Verfahren dadurch billiger machen, daß an Stelle des Chlormagnesiums Chlorcalcium angewendet würde. Rickmann (Chem.-Ztg. 1880, S. 254) konnte durch Kochen der Rückstände mit concentrirter Chlorcalciumlösung keine Zersetzung erzielen. Ich habe nachgewiesen (Polyt. Journ. 243, 159), daß eine solche Zersetzung bei anhaltendem Kochen mit Chlorcalciumlösung allerdings stattfindet, und

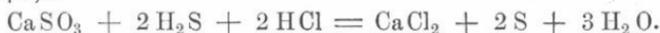
in höherem Grade, als durch Kochen mit Wasser allein, aber doch viel zu unvollständig, um das Verfahren praktisch ausführbar zu machen.

Weldon (Engl. Pat. Nr. 99, 1883) will für das Schaffner-Helbig'sche Verfahren die Magnesiumchloridlauge anwenden, die bei der Fabrikation von chlorsaurem Kali mittelst Magnesia statt Kalk (nach Muspratt und Eschellmann) übrig bleiben.

Kynaston (Deutsch. Pat. Nr. 34825; Engl. Pat. Nr. 2473, 1885) will den Rückstand auf Schwefel und Calciumsulfit verarbeiten. Er setzt auf 1 Mol. CaS je $1\frac{1}{2}$ Mol. Magnesiumchlorid als Lösung von 1,20 bis 1,225 zu, wobei sämmtliches CaS seinen Schwefel als H_2S abgibt (also wie bei Schaffner und Helbig). Das zurückbleibende Gemisch von $CaCl_2$ und $Mg(OH)_2$ wird mit SO_2 behandelt, erzeugt durch Verbrennung von Pyrit oder von H_2S . Hierdurch geht folgende Reaction vor:



Das Calciumsulfit scheidet sich unlöslich aus, während das regenerirte $MgCl_2$ immer von Neuem wie oben benutzt wird. Das Calciumsulfit wird gewaschen, mit Wasser angerührt und von dem wie oben gewonnenen H_2S so viel eingeleitet, daß auf 1 Mol. $CaSO_3$ 2 Mol. H_2S kommen; gleichzeitig werden auch 2 Mol. HCl als Flüssigkeit oder in Gasform eingeführt, so daß folgende Reaction entsteht:



Hierbei sollen angeblich keine Thionsäuren entstehen, weil man keine freie SO_2 hat [?]. Der Rest des $CaSO_3$ soll in Bisulfit umgewandelt und verworthen werden (vgl. später über dasselbe Verfahren).

Ueberführung des Schwefels der Sodarückstände in Calciumsulfhydrat.

Nach Kraushaar (Polyt. Journ. 226, 412) kann man bis 90 Proc. alles Schwefels der Sodarückstände als Calciumsulfhydrat, CaS_2H_2 , in Lösung bringen, wenn man diese mit Wasser versetzt und der Einwirkung des Dampfes bei fünf Atmosphären in einem mit Rührwerk versehenen Eisencylinder aussetzt. Das Calciumsulfhydrat ließe sich in der Gerberei zum Enthaaren der Felle verwenden (vgl. Polyt. Journ. 218, 355), oder auch in der Weise auf Schwefel verarbeiten, daß man die mit Dampf von fünf Atmosphären behandelten und dann filtrirten Sodarückstände, welche von schleimiger Beschaffenheit sind, flach ausbreitet; nach 24 Stunden sind sie schon so weit getrocknet, daß man sie mit der Schaufel zer schlagen kann; sie bedecken sich dabei an der Oberfläche mit der grüngelben Färbung, welche für oxydirte Sodarückstände charakteristisch ist, erwärmen sich und das $Ca(SH)_2$ geht in CaS_2 und CaS_2O_3 über. Die an letzterem reichen Lauge werden mit der vorher erhaltenen Lösung von $Ca(SH)_2$ in solchen Mengen vereinigt, daß die drei Schwefelverbindungen das richtige Verhältniß für die Niederschlagung mit Salzsäure erhalten. Die vermehrten Kosten für Dampf sollen durch die verminderten Kosten für Arbeit, namentlich aber

durch die Mehrausbeute reichlich aufgewogen werden. (Versuche, ob man dabei wirklich bedeutend mehr Schwefel als bei dem gewöhnlichen Verfahren, als solchen, erhalte, sind a. a. D. nicht angeführt; nach Privatmittheilungen von M. Schaffner ging im Gegentheil bei in Aufzig nach Kraushaar's Methode angestellten Versuchen mit fünf Atmosphären Dampfdruck nur ein kleiner Theil des Schwefels in Lösung und dabei schien das CaS_2H_2 bei der herrschenden Temperatur wieder zerlegt zu werden, da, sobald der Druck nachließ, massenhaft Schwefelwasserstoffgas entwich. Keinesfalls könnten auch nur entfernt 9 Proc. des Schwefels gewonnen werden; aber nur bei einem wesentlich höheren Schwefel- ausbringen als dem heutigen habe das Verfahren einen Werth, weil die Arbeits- löhne u. viel höher kämen und die Zerlegung der erhaltenen Laugen Umstände mache. Man vergleiche jedoch weiter unten die im Großen nach Miller und Opel erhaltenen Resultate.)

Von dieser Reaction macht auch Weldon Gebrauch (Engl. Pat. Nr. 99 u. 100 von 1883). Simpson beschreibt einen Apparat zur Behandlung des Sodarückstandes mit Wasser oder Salzlösungen unter Hochdruck (Engl. Pat. Nr. 739, 1883).

Dpl (Deutsch. Pat. Nr. 23 142) schlug vor, das Schwefelcalcium der Soda- rückstände durch Behandlung der letzteren mit Schwefelwasserstoff in Calcium- sulfhydrat umzuwandeln und so in Lösung zu bringen, wobei aller Sulfid- schwefel, außer demjenigen des Schwefeleisens, in Lösung geht. Dies geschieht durch Mischen der Rückstände mit 2 bis 3 Thln. Wasser und Durchtreiben von Schwefel- wasserstoff durch diesen Schlamm in eisernen Cylindern mittelst eines Gebläses. Die von dem neuen, unschädlichen Rückstand getrennte Lauge enthält doppelt so viel Schwefel als der erste Rückstand und kann nach Moud u. verarbeitet werden, besser aber wie folgt. Man zerlegt die eine Hälfte der Lauge durch Ein- pressen von kohlenensäurehaltigen Feuegasen, so daß reines Calciumcarbonat ge- fällt wird, während H_2S entweicht und zur Löslmachung des CaS in neuem Sodarückstand verwendet wird. Die andere Hälfte der Lauge wird mit Luft so weit oxydirt, daß normale Schwefellauge entsteht (also wie in Salindres u. a. D., S. 738), und dann wird durch Salzsäure daraus Schwefel gefällt. Wenn man auf die Gewinnung von reinem Calciumcarbonat verzichtet, so läßt man einfacher beide Vorgänge in einem Apparate eintreten, indem man CO_2 direct auf in Wasser suspendirten Sodarückstand einwirken läßt. Dabei entsteht zuerst H_2S , der auf das noch übrige CaS wirkt und daraus $\text{Ca}(\text{SH})_2$ bildet; die Lauge wird dann wie oben mit Luft oxydirt und der Schwefel daraus mit Säure gefällt; der Rückstand enthalte 95 Proc. CaCO_3 und sei zum Sodaschmelzen brauchbar [?]. Man gewinne so 98 Proc. des Rückstandschwefels [?] mit $\frac{1}{3}$ der bei dem Pro- cesse erzeugten Salzsäure [?].

Nach einem neueren Patente von H. v. Miller und Dpl (Deutsch. Pat. Nr. 28067; Engl. Pat. Nr. 2334, 1884) verbindet man das Dpl'sche Ver- fahren mit demjenigen von Kraushaar, indem die Lauge von Calcium- sulfhydrat, die man aus Sodarückstand durch CO_2 , H_2S oder hochgespannten Wasser- dampf erhalten hat, durch Erhitzen in Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff zerlegt:



Zu diesem Zwecke wird die Lauge in einem geschlossenen eisernen Kessel mit Rührwerk erhitzt; der entweichende Schwefelwasserstoff wird durch Abkühlung von Wasserdampf befreit und zur Hälfte verwendet, um frischen Sodarückstand in CaSH_2 umzuwandeln, zur anderen Hälfte in einen Gasbehälter geführt und auf Schwefelsäure oder freien Schwefel verwerthet.

Dieses Verfahren ist, wie Hagenclaver berichtet (Chem. Ind. 1889, S. 434) in der chemischen Fabrik Rhénania im Großen gründlich durchprobt worden, da es vor demjenigen von Chance den Vorzug bietet, reines H_2S und Kalk (statt CaCO_3) zu liefern, so wie auch eine billigere Anlage zu erfordern. Der Sodarückstand wurde mit Wasser aufgeschlämmt (I) und in horizontalen cylindrischen Apparaten mit Rührwerk (II und III) durch Schwefelwasserstoff das CaS in Sulphydrat umgewandelt. Die dieses enthaltende Lauge wird in einem anderen Rührer (IV) mit Dampfmantel vorgewärmt und tritt nach einander in eine Batterie von drei anderen ähnlichen Rührwerken V, VI, VII ein, wo das Sulphydrat durch Wasserdampf zersetzt wird, der zuerst über die Flüssigkeit in den unteren Cylinder VII und dann in gleicher Weise durch VI und V einströmt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff mit dem überschüssigen Wasserdampf gelangt in den Mantel des Vorwärmers IV, wo der Wasserdampf sich theilweise condensirt und dabei die Sulphydratlauge für die Zersetzer V bis VII vorwärmt. Der Rest des Wasserdampfes wird in einem Röhrenkühler VIII verdichtet und der davon befreite Schwefelwasserstoff durchstreicht nun die mit Rückstandsschlamm beschickten Röhrcylinder III und II, wo er zur Hälfte für Umwandlung von CaS in $\text{Ca}(\text{SH})_2$ verwendet wird, während die andere Hälfte zur Verfügung bleibt.

Es zeigte sich, daß die Umwandlung des sämmtlichen CaS der Rückstände in lösliches Sulphydrat leicht vor sich geht, und zwar unter Wärmeentwicklung, so daß man die Absorptionsrührer II und III mit Wasser kühlen muß. Man erhält dabei Laugen bis zu 28°B. , mit 212 g Schwefel im Liter. Dagegen tritt die Zersetzung der Lauge durch Wasserdampf nur anfangs genügend stark ein, und die Entschwefelung findet um so langsamer statt, je weiter sie fortschreitet. Zwar kann man den größten Theil des Schwefelwasserstoffs wirklich austreiben, aber mit enormem Kohlenverbrauch für Dampferzeugung (etwa der 90fachen der thermochemisch berechneten Menge, was meine wiederholte Warnung vor dem unvorsichtigen Gebrauche thermochemischer Daten für technische Zwecke rechtfertigt!) Hierdurch werden die allzu sanguinischen Behauptungen Weldon's über diesen Gegenstand (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 171) allerdings gründlich widerlegt.

Hagenclaver macht hierbei mit allem Rechte darauf aufmerksam, daß der Vortheil, reinen Schwefelwasserstoff gegenüber 33procentigem zu bekommen, kein so gar großer ist. Die Berechnung ergibt für Schwefelsäurefabrikation bei reinem H_2S ein Röstgas mit 8,8 Vol.-%Proc., bei 33procentigem H_2S ein solches mit 7,2 Vol.-%Proc. SO_2 . Dies kommt auf dasselbe heraus, was durch die von Chance gegebene Curve (s. u.) illustriert wird, und wird am besten dadurch bestätigt, daß, wie wir sehen werden, man sogar mit 25procentigem H_2S recht gut arbeiten kann.

Die in der chemischen Fabrik Rhénania angestellten Versuche sind von Deutecom und Rothe genauer beschrieben worden (Chem. Ind. 1890, S. 25), wo auch der angewendete horizontale Rührzylinder abgebildet ist. Es zeigte sich dabei, daß die Austreibung des H_2S aus den Sulfhydratlaugen bei directem Einleiten des Wasserdampfes viel mehr Kohlen kostete, als bei Umgebung des Rührers mit einem Mantel, in den Wasserdampf von 150 bis 160° eintrat und sich dort unter Druck condensiren konnte, während zugleich im Innern noch Dampf zur mechanischen Wegführung des H_2S angewendet wurde. Man brauchte dann in 19 Stunden für einen Rührer 900 bis 1200 kg Heizdampf von fünf bis sechs Atmosphären Ueberdruck und inwendig 250 kg directen Dampf, womit 120 bis 140 kg S als H_2S ausgetrieben wurden. Im Durchschnitt brauchte 1 kg S 10 kg Dampf für diesen Zweck, und ebenso viel im ersten Stadium der Operation (Behandlung des Sodarückstandes), entsprechend $\frac{20}{6,4} = 3,1$ kg Kohlen, was viel

zu hoch ist. Auch der langsame Verlauf der Reaction, der die Anwendung vieler und großer Apparate bedingt, ist ein großer Uebelstand. Das ausgeschiedene Kalkhydrat aus unfiltrirten Laugen ist ein graues, sandiges Pulver; auch bei filtrirten Laugen aus Eisengefäßen ist es nie weiß. Es enthält nach dem Trocknen 72,55 Proc. CaO_2H_2 , 6,92 Proc. H_2O , 20,11 Proc. $CaCO_3$, 0,42 Proc. $CaSO_4$, und könnte als theilweiser Ersatz des Kalksteins beim Sodaschmelzen angewendet werden. Zur Chlorkalkdarstellung ist es ganz unbrauchbar und beim Kausticiren von Soda zeigt es nur $\frac{1}{3}$ der Wirksamkeit von gewöhnlichem Kalkhydrat. Die schmiedeisernen Apparate, Rührer u. s. w. werden in hohem Grade angegriffen. — Hiernach versteht man den Mißerfolg des Verfahrens, das an sich sehr geistreich erdacht ist.

Nach einem weiteren englischen Patente (Nr. 7847, 1884) will v. Miller die Sulfhydratlaugen durch Kohlensäure zersetzen, was in systematischer Weise durch eine Batterie von Apparaten geschehen soll. [Wenn man einmal Kohlensäure anwenden will, so ist das Claus=Chance=Verfahren gewiß billiger, da man dabei die vorgängige Behandlung der Rückstände mit Dampf und Wasser umgeht.]

Gladysc (Fischer's Jahresb. 1885, S. 248) verbindet die Verwerthung des Sodarückstandes mit der Düngerfabrikation. Er behandelt, wie Dpl und Claus=Chance, die Rückstände mit Kohlensäure bis zur Bildung von Calciumsulfhydrat und bringt dieses in Lösung, die er nun mit einer Lösung von natürlichen Phosphoriten und dergleichen in schwacher Salzsäure versetzt. Hierbei fällt Bicalciumphosphat aus und wird als Düngemittel verwerthet, während Schwefelwasserstoff entweicht und, wie bei Dpl, zur Hälfte verwendet wird, um aus seinem Sodarückstand $Ca(SH)_2$ zu machen; zur anderen Hälfte wird er auf Schwefelsäure oder Schwefel verarbeitet.

Hiermit vermuthlich identisch ist das Verfahren von Lombard (patentirt von Weldon in England Nr. 3384, 1883). Eine genauere Beschreibung davon giebt Weldon im Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 173, aus der hervorgeht, daß man den gesammten Schwefelwasserstoff hinter einander durch drei Rührgefäße saugt, wo er auf Sodarückstand wirkt, und daß man den noch verbleibenden Ueberchuß dann zu SO_2 verbrennt.

Newhall (Engl. Pat. Nr. 3933, 1885) will die durch Behandlung von Sodarückstand mit H_2S erhaltenen Sulphydratlauge durch ein Gemisch von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ zersetzen, und die in der Rückstandslauge suspendirt bleibende Magnesia zur Herstellung basischer Steine verwerthen.

Kenyon (Engl. Pat. Nr. 3824, 1883) will den getrockneten Sodarückstand durch überhitzten Wasserdampf direct so zersetzen, daß alles H_2S entweicht und der Kalk als kaustischer oder kohlenaurer zurückbleibt.

Haddock und Leith (Engl. Pat. Nr. 11296 und 15648, 1890) verbinden die Verwerthung des Leblanc=Sodarückstandes mit der Fabrication von Soda aus Glauberzalz. Sie stellen eine Calciumsulphydratlösung aus Sodarückstand durch Behandlung mit H_2S oder CO_2 her, versetzen diese mit Natriumsulfatlösung, trennen vom Gyps, zersetzen das Natriumsulphydrat durch Kohlen säure und verwenden den entweichenden Schwefelwasserstoff zur Umwandlung von neuem CaS aus Sodarückstand in CaS_2H_2 . (Hierbei werden sie so viel CO_2 anwenden müssen, daß $NaHCO_3$ entsteht, also doppelt so viel wie bei der Zersetzung von CaS_2H_2 , vgl. S. 526.)

Verfahren von Claus und Chance.

Gerade ein halbes Jahrhundert, nachdem Gossage die Verwerthung des Schwefels der Sodarückstände durch Zersetzung des Schwefelcalciums mittelst Kohlen säure vorgeschlagen hatte, womit er trotz aller Anstrengungen keinen ökonomischen Erfolg erzielte (S. 740), gelang es C. F. Claus und, auf Grund seiner Idee, A. M. Chance in Oldbury bei Birmingham, dieses Ziel zu erreichen. Gossage selbst hatte, nach seinem eigenen Aussprüche, 30 Jahre seines Lebens und sein ganzes Vermögen daran gesetzt, den Sodarückstandschwefel zu regeneriren, ohne ans Ziel zu kommen; aber noch 1861 sprach er es vor der British Association aus, daß er die einzige Möglichkeit zur Verwirklichung jener Idee in der Anwendung der Kohlen säure sehe.

In der That hatten auch viele andere Erfinder denselben Weg verfolgt, wie wir S. 741 gesehen haben, aber keiner von ihnen war glücklicher gewesen. Am nächsten daran schien um 1880 das Verfahren von Schaffner und Helbig (S. 742 ff.), das ja auch Kohlen säure anwendet, aber indirect, nämlich zur Regeneration von Chlormagnesium aus Chlorcalcium in Magnesia, und welches gerade darin einen Vortheil erblicken ließ, weil man in Folge davon mit ganz unreiner Kohlen säure arbeiten konnte. Wie wir oben sahen, wurde das Verfahren zwar nicht von den Erfindern selbst, aber von Chance Brothers in Oldbury 1881 bis 1883 im Großen durchgeführt, und führte dahin, den Schwefel in Form von H_2S zum Preise von etwa 24 Mk. pro 1000 kg zu liefern. Da aber die Pyritgesellschaften den Pyritschwefel auf denselben Preis, und später noch weiter heruntersetzten, so mußte man das Verfahren einstellen, nachdem circa 200000 Mk. darauf verwendet worden waren. Da nun die Apparate einmal vorhanden waren, so experimentirte A. M. Chance, wie er berichtet, weiter, kam auf das Gossage'sche Verfahren zurück und gelangte endlich dazu, den bis dahin stets vorhandenen größten Fehler dieses Verfahrens, die zu große und vor allem zu

ungleichförmige Verdünnung des Schwefelwasserstoffs, zu beseitigen. Allerdings mußte zur wirklich endgültigen Lösung der Aufgabe noch das Verfahren von Claus zur Behandlung des Schwefelwasserstoffs (s. unten) mit herangezogen werden.

Claus kommt übrigens weit mehr Verdienst, als das eben erwähnte, zu. Am 31. December 1883 hatte er ein englisches Patent genommen (Nr. 5958), in dem die Grundzüge des gewöhnlich als Chance=Claus'sches bezeichneten Verfahrens fast vollständig niedergelegt sind. Es fehlt dabei nur die von Chance später eingeführte Trennung der Gase in der Art, daß ein Theil des Stickstoffs der Luft zurückgegeben wird, was freilich ein reicheres Schwefelwasserstoffgas ergibt, aber gleichzeitig eine viel größere Complication des Apparates und Verfahrens herbeiführt, auch nicht frei von der Gefahr eines Entweichens von Schwefelwasserstoff ist, und deshalb, wie wir sehen werden, von vielen Fabrikanten wieder verlassen worden ist. Die letzteren sind also eigentlich ganz zu dem ursprünglich Claus'schen Verfahren zurückgekehrt; aber auch dann bleibt Chance noch das Verdienst, das Verfahren technisch durchgearbeitet und mit großen Geldopfern durch seine ausgezeichnet ausgestattete Fabrik erst wirklich ins Leben gerufen zu haben.

Das eben erwähnte Patent von Claus schreibt vor, den Sodarückstand mit Wasser zu mischen und das Gemisch in einer Reihe mit einander verbundener geschlossener Gefäße (die der Beschreibung nach schon als stehende Cylinder gedacht waren) mit Kohlensäure, am besten in Form von Kalkofengasen, zu behandeln, in systematischer Art, so daß die CO_2 ganz ausgenutzt und schließlich ganz durch H_2S ersetzt wird, und daß eines der Gefäße nach dem anderen als erstes, mittleres und letztes fungirt. Das H_2S -haltige Gas wird dann mit Luft im Verhältniß von 1 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. H_2S gemischt und durch eine heiße (durch die Reaction selbst auf dieser Temperatur erhaltene) Schicht von Eisenoxyd u. dergl. geleitet, wobei die Reaction $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ vor sich geht. Hier finden sich in der That alle wesentlichen Züge des jetzt üblichen Verfahrens vor.

Das Verfahren von Chance ist in einem Patente (Engl. Pat. Nr. 8666, 1887) und in einem Vortrage (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 162) näher beschrieben worden. Der Grundzug desselben besteht darin, daß man die Wirkung der Kohlensäure auf das Schwefelcalcium zunächst nur so leitet, daß Calciumsulfhydrat entsteht und kein H_2S entweicht; in Folge davon kann man die die unreine Kohlensäure begleitenden Gase, wesentlich aus Stickstoff bestehend, in die Luft gehen lassen. Sobald sich aber diesen Gasen, in Folge der weiteren Einwirkung des CO_2 auf das $\text{Ca}(\text{SH})_2$, Schwefelwasserstoff beimengt, läßt man sie in frischem Sodarückstand eintreten, wo der H_2S wieder absorhirt und $\text{Ca}(\text{SH})_2$ gebildet wird. Jetzt aber läßt man das an H_2S reiche Gas, das aus einem vorher in der Reihe kommenden Apparate (dem drittletzten) austritt, in einen Gasbehälter strömen, bis sich ihm wieder zu viel Kohlensäure beimengt, worauf man das Gas vom Gasometer absperrt und wieder durch neuen Rückstand gehen läßt. So erreicht man es, unter Voraussetzung einer recht guten Kalkofen-Kohlensäure, daß man einen großen Theil des in dieser enthaltenen Stickstoffs der Luft zurückgeben und dabei ganz regelmäßig ein Gas mit etwa 33 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoffgas erhalten

kann, das sich, wie wir sehen werden, sowohl zur Fabrication von Schwefelsäure, wie auch zu derjenigen von freiem Schwefel vorzüglich eignet. Seit 1887 ist der Proceß noch erheblich verbessert worden, und bekommt man jetzt regelmäßig Gas mit 36 bis 38 Proc. H_2S .

Eine unerläßliche Vorbedingung für das Gelingen der Operation ist die Beschaffung einer Kohlen säure von möglichst guter, gleichmäßiger Qualität, zugleich aber auch von möglichst billigem Preise. Schon Gossage hatte erkannt, daß in diesem Falle nur das aus Kalköfen entweichende Gas brauchbar sein werde, bei dem die aus dem Brennmaterial (meist Koks) gebildete CO_2 durch die aus dem Calciumcarbonat ausgetriebene verstärkt wird. Indessen ist doch gewöhnlich auch dieses Gas zu wenig reichhaltig und namentlich zu ungleichmäßig zusammengesetzt, um für den vorliegenden Zweck zu genügen, und das Ziel wäre wohl kaum erreicht worden, wenn nicht die Ammoniak soda fabrication, bei der ja die Verwendung von möglichst starker Kohlen säure ebenfalls unbedingt nothwendig ist, alle Vorarbeiten in dieser Hinsicht geliefert hätte¹⁾. Aus den sehr großen und hohen, mit Koks ganz regelmäßig betriebenen Kalköfen, wie sie dort eingeführt sind, gewinnt man ein Gas von 30 Vol.=Proc. CO_2 und fast vollkommen sauerstofffrei, wie es hier nothwendig ist, man muß nur die Defen unten kalt halten, die Hitze nicht zu hoch hinauf steigen lassen und überhaupt ganz regelmäßig beschicken und entleeren. (Hierin soll, wie mir glaubwürdig versichert worden ist, das „Geheimniß“ zur Erzeugung reichhaltiger Kalkofen-Kohlen säure im Wesentlichen bestehen.) Das Gas wird natürlich durch einen Scrubber gewaschen und gekühlt und mittelst eines Luftcompressors der Cylinderbatterie zugeführt. Chance giebt z. B. folgende Durchschnitte von je vier alle drei Stunden gemachten Kohlen säurebestimmungen an:

8. Febr. 1888, Tagesarbeit	28,1,	Nachtarbeit	26,6,
9. „ „ „	27,0,	„	29,0,
10. „ „ „	28,6,	„	28,1,
11. „ „ „	29,6,	„	29,1.

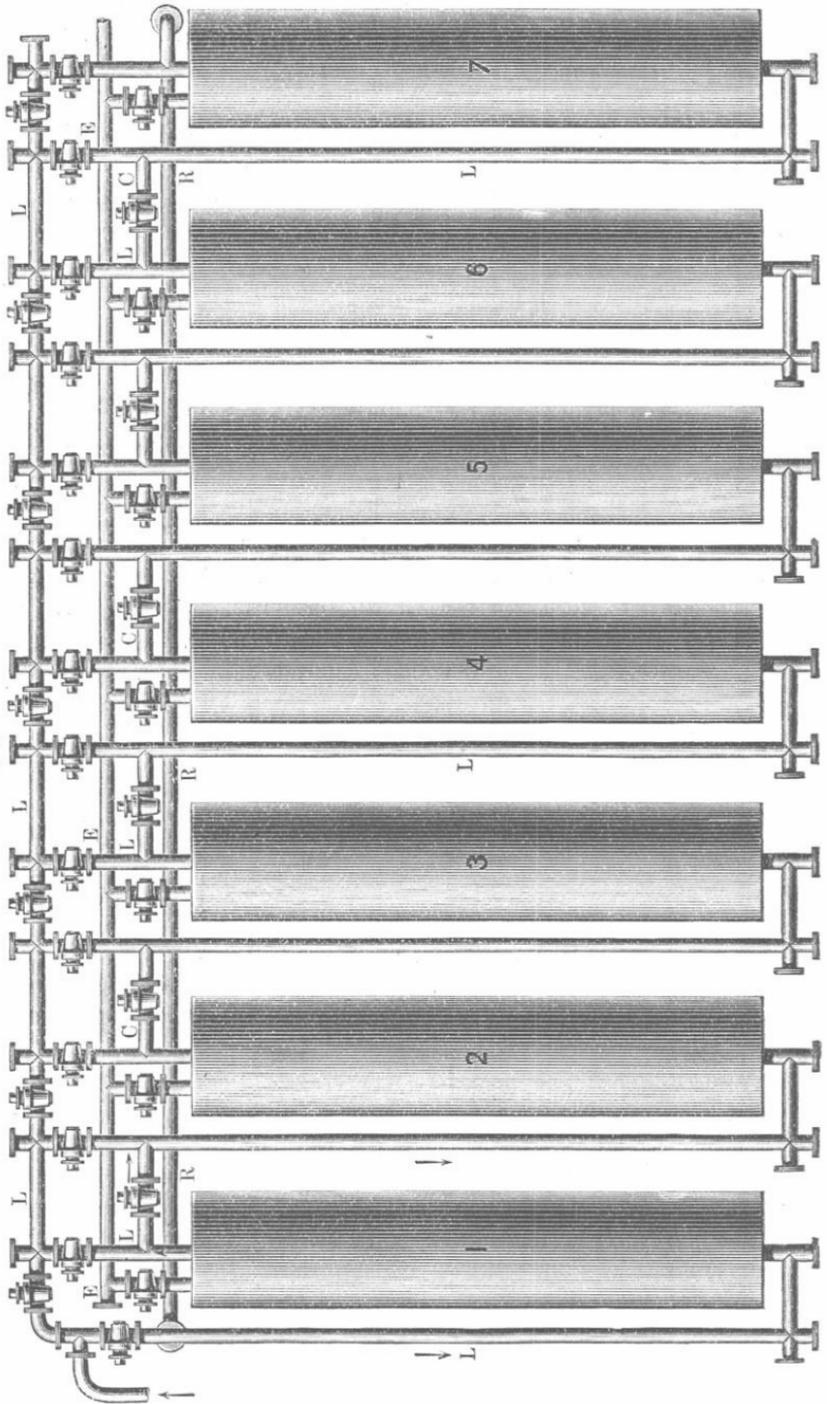
Heutzutage kommt man regelmäßig auf 30 Proc. CO_2 .

Wir werden im nächsten Bande, im Capitel Ammoniak soda, die speciellen Vorschläge Anderer zur Darstellung besonders reiner Kohlen säure zusammenstellen.

Der Sodarückstand wird möglichst frisch (siehe Analysen für diesen Zweck, S. 702 u. 704) mit Wasser zu einem dünnen Brei vermengt, wozu für jede Batterie drei runde Mührwerke von 3,6 m Durchmesser und 2,1 m Tiefe dienen; der Brei wird von den gröbereren Stücken durch einen Rost getrennt und in eine Batterie von stehenden Cylindern gepumpt, die durch Röhren mit einander verbunden und mit anderen Röhrenleitungen in der Art versehen sind, daß man Gase nach Belieben in jeden derselben ein- und wieder ableiten kann. Das Gemisch von etwa 30 Proc. CO_2 und 70 Proc. N wird in das erste Gefäß ein-

¹⁾ In seinem Vortrage erkennt Chance mit Dank den Beistand Mond's in dieser Beziehung an.

Fig. 291.



gepumpt und muß den Brei von Sodarückstand und Wasser durchstreichen. Hier wird zuerst das Kalkhydrat in Calciumcarbonat umgewandelt, dann aber sofort das Schwefelcalcium unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt:



Der Schwefelwasserstoff wird von den Gasen mitgenommen und wird anfangs schon in demselben, später in dem nächsten Cylinder von dem dort vorhandenen Schwefelcalcium unter Bildung von Calciumsulfhydrat absorbiert:



Indem also zuerst die Kohlensäure und darauf der Schwefelwasserstoff absorbiert wird, enthalten die weiter fortgehenden Gase nur noch „Spuren“ (?) beider Körper und bestehen fast nur aus Stickstoff; man läßt sie jedoch zur Vorsicht durch einen Eisenoxyd- oder Kalkreiner gehen, um das H_2S zurückzuhalten. (Freilich gelingt dies in der Praxis oft nicht genügend; aber wohl nur bei unzureichender Sorgfalt, vgl. unten.) Auf diesem Wege wird man eine große Menge von unthätigem, verdünnend wirkendem Stickstoff los. Während dieser Proceß fortgeht, und der Schwefelwasserstoff noch in den letzten Gefäßen von CaS absorbiert wird, ist in den mittleren Gefäßen der Batterie eine andere Reaction eingetreten. Die Kohlensäure wird nämlich in den ersten Gefäßen nur noch unvollständig absorbiert, da man sie einwirken läßt, bis in diesen ersten Gefäßen alles in CaCO_3 übergeführt ist; mithin entweicht aus diesen ersten Gefäßen, neben ein wenig H_2S , viel CO_2 und diese wirkt nun auf das inzwischen in den mittleren Gefäßen gebildete $\text{Ca}(\text{SH}_2)$ folgendermaßen ein:



Das heißt: die Kohlensäure wird auch hier noch fixirt, treibt aber nun ihr doppeltes Volum von Kohlenwasserstoff aus, und giebt dadurch ein hieran sehr reiches Gasgemisch.

Wenn man findet, daß das aus einem der mittleren Gefäße entweichende Gas genügend reich an H_2S ist, um mit Vortheil für letzteren ausgebeutet zu werden, so schließt man den Auslaß des hintersten Gefäßes ab, der bis dahin wesentlich Stickstoff an die atmosphärische Luft abgab und leitet nun das an H_2S reiche Gas aus dem mittleren Gefäße in einen Gasbehälter, so lange, bis der Gehalt an H_2S wieder zu sehr abgenommen hat, und zu viel CO_2 dem Gase beigemischt ist. Jetzt ist auch sicher in dem ersten Gefäße alles CaS in CaCO_3 umgesetzt. Man schließt nun den Gasstrom gegen den Gasbehälter hin ab, und läßt ihn wieder durch die hinteren Gefäße gehen, leert aber jetzt das erste Gefäß aus, füllt es mit frischem Sodarückstand und läßt den Gasstrom, der natürlich jetzt zuerst in das Gefäß Nr. 2 eintritt, schließlich auch noch durch das Gefäß Nr. 7 gehen, wo das frische CaS von neuem H_2S aufnimmt und nur N an die äußere Luft abgiebt. So geht man also systematisch weiter.

Fig. 291 zeigt die Batterie von sieben gußeisernen Cylindern mit den dazu gehörigen Gasleitungen (Schmiedeeisen wird zu stark angegriffen, vgl. S. 750). LL ist die Leitung für das Kalkofengas, die in jeden Cylinder von unten eintritt, und oben wieder austritt; durch Stellung der Hähne kann man das Gas

in jeden beliebigen Cylinder eintreten lassen und von diesem durch alle übrigen, immer von unten nach oben, weiter leiten. Die Uebergangsstücke von jedem Cylinder nach der Gasleitung für den nächsten sind mit *CC* bezeichnet. Aus jedem Cylinder führt, außer dem in die Gasleitung *LL* führenden, noch ein besonderes Rohrstück in die Austrittsleitung *EE*, die man weiterhin entweder durch einen Eisenoxydreiniger ins Freie oder in den Gasbehälter führt. Endlich ist noch die Rückleitung *R* vorhanden, durch die man das Gas, wie sonst durch die Stücke *CC*, vom Cylinder Nr. 7 nach Nr. 1 zurückführen kann. Außer den 34 gezeichneten großen Hähnen sind noch Auslaphähne für den Schlamm und andere Zwecke vorhanden.

Weit besser als Hähne, die zu fortwährenden Klagen über Lecken Veranlassung geben, haben sich mit Hautschuf gedichtete Niederschraubventile bewährt, die im Laufe der Jahre 1892 und 1893 sehr allgemein eingeführt wurden.

Die Cylinder werden jetzt, um dem Drucke besser Widerstand zu leisten, in zwei Hälften gegossen, die in der Mitte der Höhe durch Flanschen mit einander verbunden sind.

Zwei Batterien von sieben Cylindern, jeder davon 1,8 m im Durchmesser und 4,5 m hoch, genügen zur Behandlung des Sodarückstandes von einer täglichen Verarbeitung von 70 Tonnen Sulfat. Man errichtet stets zwei Batterien, die man in der Art betreibt, daß abwechselnd die eine immer Schwefelwasserstoffgas abgibt, während die andere Stickstoff fortgehen läßt. Die Batterien sollten, um Transportkosten zu sparen, recht nahe bei der Sodalaugerei errichtet werden.

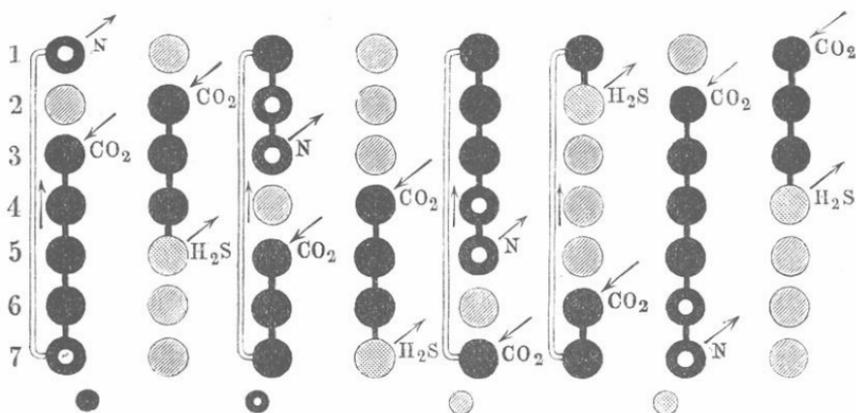
Für Behandlung des Rückstandes von der Verarbeitung von 300 Tonnen Sulfat pro Woche braucht man einen schmiedeisernen Gasbehälter nach Art der Leuchtgasbehälter von 15 m Durchmesser, 4,2 m wirksamer Höhe, und etwa 620 cbm Inhalt. Man darf ihn natürlich nicht einfach mit Wasser absperrern, das sich bald mit Schwefelwasserstoff sättigen und durch dessen Drydation bald auch schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten würde. Am besten hat sich zur Absperrung die Bedeckung des Wassers innerhalb und außerhalb der Glocke mit einer Schicht von schwerem Steinkohlentheeröl („Kreosotöl“) bewährt, welches jedes Entweichen von Gas verhütet und nie erneuert zu werden braucht; natürlich muß ein „Schweröl“ gewählt werden, dessen spezifisches Gewicht immer noch ein wenig unter dem des Wassers ist. Man stellt den Gasbehälter an beliebiger Stelle im Freien auf. Während an einigen Orten, wie bei Chance selbst, solche eiserne Schwefelwasserstoffgasbehälter, natürlich mit einem guten Anstrich versehen, sich sehr gut gehalten haben, sind sie an anderen Orten nach wenigen Monaten zerfressen worden und hat man sie gar nicht mehr erneuert, indem man sich mit öfteren Gasanalysen behilft. Nach dem 29. Alkali Acts' Report sind im Widnes-District zwei der schon errichteten Gasbehälter außer Betrieb gesetzt worden und arbeitet man also ganz ohne solche.

Andererseits kann ich folgende Thatsache berichten. Im Jahre 1893 wurde wegen einer zufälligen Ursache einer der seit 1888 ununterbrochen functionirenden Gasbehälter in der Chance'schen Fabrik entleert, der nie irgend welche Reparaturen als ein Theeren der Außenseite empfangen hatte. Es zeigte sich, daß die Innenfläche ganz gesund und frei von Corrosion war. Dieser Wider-

spruch mit den Erfahrungen in Lancashire ist vermuthlich dadurch zu erklären, daß man dort einen Eisenoxyd-Leinölanstrich anwendete, während bei Chance mit Steinkohlentheer angestrichen wurde. Das Leinöl wird bald zerstört sein, und das Eisenoxyd wird sich im Innern theilweise in Schwefeleisen verwandelt haben, worauf eine Oxydation zu Sulfat und Angriff des metallischen Eisens eintreten konnte; ein Theerfirniß dagegen bietet dauernden Schutz.

Der oben geschilderte Proceß wird durch das Schema Fig. 292 klarer werden. Wir sehen hier eine Batterie von sieben Gefäßen in acht verschiedenen Stadien. Die Pfeile zeigen es an, wo Kalkofengase eingeleitete werden (bezeichnet mit CO_2), wo unbrauchbares Gas in die Luft geblasen wird (bezeichnet mit N) und wo genügend reiches Gas in den Gasbehälter abgeliefert wird (bezeichnet mit H_2S). Die ganz schwarz gezeichneten Kreise bedeuten solche Gefäße, in denen die Wirkung der Kohlensäure zuerst eintritt; die in der Mitte weiß gelassenen sind die zuletzt mit frischem Rückstand beschickten, in denen also alles H_2S zurückgehalten wird; die

Fig. 292.



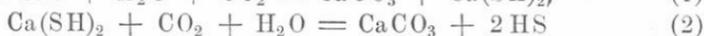
einfach schraffirten sind zur Entleerung und Neubeschickung ausgeschaltet. Die doppelt schraffirten sind diejenigen, aus denen starkes Schwefelwasserstoffgas abgelassen werden kann (oben als die „mittleren“ bezeichnet).

Die Zeiten für Füllung und Entleerung schwanken einigermaßen je nach dem Zustande des Sodarückstandes und der Beschaffenheit der Menge der Kalkofengase. Verfolgen wir eine Operation durch die hier angedeuteten acht Stadien. Um sieben Uhr Vormittags waren Nr. 1 und 7 mit frischem Rückstand gefüllt; Kalkofengas ging direct nach Nr. 3, von da durch 4, 5, 6, 7 und 1, und von dort durch den Eisenoxydreiniger in die Luft. Dies dauerte 1 Stunde 40 Minuten. Um 8 Uhr 40 Minuten zeigt eine Gasprobe aus Nr. 5 über 30 Proc. H_2S , aus Nr. 1 nur 1 Proc. H_2S . Jetzt wird das Gas aus Nr. 5 in den Gasbehälter abgeleitet; die inzwischen frisch gefüllte Nr. 2 wird eingeschaltet und das Kalkofengas dort angesetzt, so daß es durch 2, 3, 4 und 5 geht. Dies geht 2 Stunden 25 Minuten fort, worauf das Gas in 5 unter 30 Proc. H_2S zeigt, während eine Probe des Filtrates von dem Schlamm aus 2 und 3 Bleipapier nicht mehr schwärzt, worauf diese beiden Gefäße zur Entleerung und Neu-füllung

ausgeschaltet werden. Um 11 Uhr 5 Minuten stellt man das Kalkofengas auf Nr. 5 ein, und läßt es durch 6, 7, 1, 2 und 3 gehen; aus 3 geht das unbrauchbare Gas durch den Eisenoxydreiniger in die Luft, und zwar bis 12 Uhr 25 Minuten. Alsdann pumpt man das Kalkofengas nach Nr. 4, und durch 5, 6, 7; aus 7 entnimmt man reiches H_2S -Gas bis 3 Uhr 30 Minuten. Dann werden 4 und 5 wieder beschickt, Kalkofengas nach 7 und weiter durch 1, 2, 3, 4, 5 geleitet, von 5 durch den Reiniger in die Luft bis 4 Uhr 35 Minuten. Hierauf geht bis 8 Uhr 20 Minuten Kalkofengas durch 6, 7, 1, 2 und aus 2 in den H_2S -Gasbehälter. Um 8 Uhr 20 Minuten wird 6 und 7 neu beschickt, und bis 9 Uhr 20 Minuten CO_2 -Gas durch 2, 3, 4, 5, 6, 7 und von da ins Freie geleitet. Von da bis 1 Uhr 5 Minuten geht Kalkofengas durch 1, 2, 3, 4 und dann in den H_2S -Gasbehälter.

Insgesamt finden wir, daß 5 Stunden 5 Minuten lang nutzloses Gas in die Luft und 13 Stunden lang Schwefelwasserstoffgas in den Gasbehälter ging, wobei jedoch 45 Minuten für die Entleerung und Füllung der Gefäße und Umstellung der Hähne abgerechnet werden müssen.

Die Menge des auf diesem Wege zu entfernenden Stickstoffs ist sehr bedeutend. Der Theorie nach könnte man, wenn man die beiden Stadien wie folgt betrachtet:



den Stickstoff, der den Sauerstoff in dem ersten Stadium begleitet, also die Hälfte des Gesamtstickstoffs entfernen. Dazu kommt dann noch, daß bei der jenen beiden vorangehenden Reaction, wobei der Kalkfalk durch Kalkofenkohlensäure in Calciumcarbonat übergeführt wird, ebenfalls viel Stickstoff aus den Kalkofengasen disponibel wird, der mit dem aus obiger Reaction (1) stammenden zusammen entweichen wird. In der Praxis wird da, wo man überhaupt dieses Verfahren einschlägt, vielleicht 60 Proc. des mit den Kalkofengasen ankommenden Stickstoffs auf diesem Wege ausgeschalten, und der gewonnene Schwefelwasserstoff entsprechend concentrirter; aber die damit verbundenen Uebelstände haben in der Mehrzahl der Fabriken zu der Abschaffung der Ausscheidung von Stickstoff geführt (s. unten).

Natürlich wird der Proceß durch Gasanalysen fortwährend verfolgt. Die Gasanalyse wird für CO_2 (in Kalkofengasen) oder CO_2 und H_2S zusammen (für Gase aus den Cylindern) durch einfache Absorption mit Kalilauge in einer beliebigen Gasbürette ausgeführt. Außerdem wird aber der Schwefelwasserstoff für sich in einer weithalsigen Flasche von genau bekanntem Inhalt (etwa 500 ccm) mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen bestimmt. Ein Glasrohr geht fast bis auf den Boden, ein anderes endet dicht unter dem Korke; beide sind außen mit Hähnen versehen. Man läßt Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft hindurchstreichen, läßt durch einen der Hähne 20 oder 25 ccm Normalnatronlauge einlaufen, schüttelt gut um, bringt die Lauge in eine Meßflasche, spült nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Theil davon wird mit luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit Essigsäure angeäuert und mit Jod titirt. Am besten verwendet man eine Lösung von 11,43 g Jod im Liter, welche pro Cubicentimeter 1 ccm H_2S von 0° und 760 mm anzeigt.

Auch ohne Gasanalyse können die Arbeiter an der Entflammbarkeit des Gases leicht merken, ob es auf 25 bis 26 Proc. H_2S angekommen ist. Sie lassen es aus einem Bunsen-Brenner mit geschlossenen Luftlöchern ausströmen, der neben einem anderen, mit gewöhnlichem Leuchtgas brennenden, aufgestellt ist. Wenn sich der erstere an dem letzteren entzündet und mit ruhiger Flamme brennt, so ist das H_2S -Gas stark genug; sobald das Gas schwächer wird, d. h. wenn es weniger als 25 Proc. H_2S enthält, so flackert es nur in dem Gasströme des ersten Brenners hin und wieder auf, ohne daß es zu einer richtigen Flamme kommt; so lange dieses Zeichen anhält, darf man das Gas nicht in den Gasbehälter gehen lassen.

Die Gefahr einer Vergiftung der Arbeiter und Verpestung der Umgegend mit Schwefelwasserstoff ist bedeutend geringer, als bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren, da bei diesem die heißen Gefäße noch lange Gas ausgeben, nachdem man den Proceß unterbrochen hat, während bei Chance ein Stillstehen der Kohlen säurepumpe oder das Schließen des Ventils auf dem Kohlen säureleitungsrohre augenblicklich die Entwicklung von H_2S in den Carbonatoren unterbricht. Leider sind in der Praxis auch bei letzterem Verfahren sehr viel Klagen durch Undichtheit von Hähnen, zufällige falsche Stellung derselben u. dergl. entstanden, wie die Alkali Acts' Reports seit 1888 beweisen. Doch war man 1892 nach dem 28. Berichte, S. 46, schon dahin gekommen, daß solche Klagen nur noch sehr selten begründet waren, soweit es diesen Theil des Processus betrifft; und dies wurde 1893 bestätigt (30. Report, S. 13). Namentlich hat die Ersetzung der Hähne durch mit Kautschuk gedichtete Niederschraubventile (S. 756) sehr gute Dienste geleistet.

Das Abfallgas aus diesem Stadium des Chance-Verfahrens (S. 753) sollte der Theorie nach nur aus Stickstoff bestehen. Da ihm jedoch unvermeidlich etwas Schwefelwasserstoff beigemischt ist (im Durchschnitt ein bis zwei Grains pro Cubikfuß = $2\frac{1}{2}$ bis 5 g pro Cubikmeter), so lautet die oben gegebene Vorschrift darauf, das Gas nicht direct, sondern nur durch Eisenoxyd-Reiniger, wie die für Leuchtgas angewendeten, in die Luft gehen zu lassen. Ohne Frage kann man den Schwefelwasserstoff auf diesem Wege bei gehöriger Aufsicht so gut wie vollständig entfernen; aber dies ist allerdings etwas mühsam und auch kostspielig und wurde häufig durchaus nicht genügend durchgeführt. Allmählig gingen deshalb viele Fabriken dazu über, auf die theilweise Entfernung des Stickstoffs zu verzichten, also zu dem ursprünglichen Claus-Verfahren zurückzukehren, und alles Gas in den Schwefelwasserstoffgas-Behälter und dann in den Claus-Ofen zu leiten, was dessen Schwefelwasserstoffgehalt auf 25 Proc. H_2S herabbringt und die Menge der zu behandelnden Gase erheblich vermehrt. Trotzdem waren nach dem 28. Alkali Acts' Report, p. 45, alle Fabriken im Widnes-District zu großer Freude des Inspectors zu diesem Verfahren übergegangen. Nach dem 30. Report, S. 57, verhielt sich dies 1893 noch immer so.

Den Vorschlag von Kynaston, der auf der Anwendung von Kalkreinigern beruht, werden wir bei Betrachtung der Claus-Ofengase besprechen.

Der aus den Carbonator-Cylindern weglauende Brei wird meist durch Vacuumfilter oder auch durch Filterpressen von dem überschüssigen Wasser getrennt,

eine speciell dafür geeignete Presse ist von Brock und Minton patentirt worden; eine solche bewältigt vier Tonnen in zwei Stunden. Der Rückstand enthält dann noch etwa 35 Proc. Wasser; er wiegt mehr als der ursprüngliche Sodarückstand, ist aber, wie die Analysen zeigen, vollkommen unschädlich und kann an beliebigen Orten abgelagert werden.

Der entschwefelte Rückstand soll so weit erschöpft sein, daß das davon abfiltrirte Wasser beim Zusatz eines Bleisalzes sich nicht mehr schwärzt. Seine Zusammensetzung erhellt aus der hier gegebenen Tabelle, bei der A und C aus den „Carbonators“ (Cylindern der Batterie, Fig. 291), und B von den Vacuumfiltern entnommen sind. Die Sulfide wurden im nassen Schlamm bestimmt und auf den trockenen berechnet.

	A	B	C
CaCO ₃	84,79	87,16	86,32
CaSO ₄	0,36	0,49	0,36
CaSiO ₃	1,94	2,30	2,35
MgCO ₃	1,34	1,03	1,07
Na ₂ CO ₃	0,45	0,55	0,63
Na ₂ SO ₄	0,07	0,21	0,07
Na ₂ SiO ₃	1,47	1,42	1,00
Al ₂ O ₃	1,19	1,47	1,35
FeS	1,06	0,71	0,90
Koks	4,06	2,06	2,98
Sand	0,97	0,56	0,85
Schwefel (freier)	0,45	0,54	0,40
Feuchtigkeit (bei 100°)	0,58	0,39	0,34
Chemisch gebundenes Wasser und Verlust	1,31	1,11	1,29
	100,00	100,00	100,00
SiO ₂ chemisch gebunden	1,71	1,89	1,72
SO ₃	0,25	0,41	0,25
S als Sulfid	0,38	0,26	0,36
S frei	0,45	0,54	0,40
Na ₂ O löslich	0,26	0,32	0,37
Na ₂ O unlöslich	0,75	0,72	0,51

Anderweitig hat man doch weit mehr Schwefel, namentlich in Form von Sulfaten, in diesen Rückständen gefunden, was auf ihre weitere Verwendung sowohl zum Sodaschmelzen (die wohl nirgends durchgeführt ist), als auch für Cement von Einfluß ist. Uebrigens enthält guter, frischer Rückstand äußerst wenig Sulfat; größere Mengen davon können nur durch schlechte (lufthaltige) Kohlen säure oder durch längere Wirkung der Luft auf den carbonisirten Rückstand entstehen, wobei aus dem Schwefeleisen etwas Eisensulfat gebildet werden wird.

Dieser Rückstand ist viel besser, als der früher bei Chance nach Schaffner und Helbig gewonnene, wie a. a. D. durch Analysen nachgewiesen ist. Das in ihm enthaltene Natron sollte ihn zum Sodaschmelzen besser tauglich machen (vergl. jedoch S. 651). Auch muß er sich zur Cementfabrikation gut eignen, wie Chance

schon für den Schaffner'schen Rückstand vorgeschlagen hatte (S. 745). Steedman (Engl. Pat. Nr. 14 026, 1888) will ihn für diesen Zweck durch Kochen mit Kalk tauglicher machen, wodurch die Schwefelverbindungen entfernt werden sollen. Hargreaves, Robinson und Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 94, 1889) behandeln den Rückstand zu demselben Zwecke erst mit Luft oder Chloralkali u. dergl. und lösen dann den freigewordenen Schwefel durch Kalk, durch Calciumsulfhydrat, oder durch Natriumcarbonat oder Soda auf, worauf Auswaschen und Filtriren in einem eigens dazu beschriebenen Filter folgt.

Rigby (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 254) hat Chance-Rückstand mit ausgezeichnetem Erfolge zur Portland-Cement-Fabrikation benutzt. Ein solcher Cement zeigte im Durchschnitt nach sechstägigem Erhärten 440 Pfd. Bruchgewicht auf den Quadratzoll, gegenüber 480 Pfd. bei gewöhnlichem Londoner Cement; er hatte sich nach $1\frac{1}{2}$ Jahren vollkommen gehalten und auf 650 Pfd. Bruchgewicht verstärkt. Der Gehalt an CaSO_4 war 2,85 Proc. gegenüber 1,80 Proc. bei Londoner Cement (480 Pfd. Bruchgewicht), 2,20 Proc. bei kaustischem Schlamm (468 Pfd., vergl. S. 649 f.) und 1,60 Proc. bei Solvay-Schlamm (467 Pfd.). Rigby giebt a. a. O. eine längere Auseinandersetzung über den Einfluß des Calciumsulfats auf das Erhärten des Cements, und beschreibt eine verbesserte Methode der Cementfabrikation, bei der das Brennmaterial als Kohlen- oder Kokslein schon vor dem Formen mit dem Cementschlamm gemischt, mit diesem zusammen in Ziegel geformt und so Alles zusammen gebrannt wird, was großen Vortheil gewähren soll.

Eine weitere wichtige Arbeit über diesen Gegenstand ist die von Spackman (Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 497). Dieser findet, daß ein Cement im fertigen Zustande allerhöchstens 5 Proc. CaSO_4 enthalten dürfe; darüber macht sich der Einfluß des nie fehlenden CaS höchst ungünstig geltend. Der Chance-Rückstand enthält aber oft zu viel Gyps (Spackman fand darin 4,75 Proc. CaSO_4), als daß im fertigen Cement obiges Maximum eingehalten werden könnte, und giebt dann einen ganz schlechten Cement. Man kann aber einen ganz vorzüglichen Cement daraus bekommen, wie näher dort nachgewiesen ist, wenn man den Gyps dadurch vermindert, daß man den Rückstand in passender Weise mit Wasser auswäscht.

Trotz dieser günstigen Berichte über die Qualität des mit Chance-Rückständen fabricirten Cementes constatirte doch Rhynaston (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 319), daß damals nur unbedeutende Mengen davon für diesen oder auch für andere Zwecke verarbeitet worden waren. Aber im Laufe des Jahres 1893 ist dies anders geworden. Im December 1893 fabricirte die Chance'sche Fabrik schon regelmäßig 30 Tonnen Cementklinker pro Woche und bereitete eine Anlage für 300 bis 400 Tonnen Cement pro Woche vor; die Qualität dieser Waare soll durchaus zufriedenstellend sein.

Das von dem Rückstande ablaufende Wasser kann immer wieder zum Mischen mit frischem Rückstand oder sonst irgendwie benutzt werden, da es für die meisten technischen Zwecke unschädlich ist. A. a. O. ist eine Anzahl von Analysen gegeben, wonach es enthält:

	Gramm im Liter
Alkalinität (herrührend von NaHCO_3), berechnet als Na_2O	6,642 bis 8,623
Calcium- und Magnesiumcarbonat (als CaCO_3)	1,444 „ 2,159
Gesamt-Schwefel	0,215 „ 1,110
S als Thiosulfat	0,051 „ 0,230
S als Sulfat	Spuren „ 0,014
S als Sulfid	0
SiO_2	0 bis 0,080

Ueber die Zusammensetzung des im Gasbehälter sich ansammelnden Gases giebt Chance folgende Halb-Tagesanalysen (A Vormittags, B Nachmittags):

	A		B	
	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2
8. Februar	33,4	1,6	34,0	2,0
9. „	32,3	1,7	33,0	2,0
10. „	34,0	1,0	33,4	1,6
11. „	34,0	2,0	34,0	2,0

Mithin zeigt das Gas eine große Gleichförmigkeit und konnte damals schon ein Mittelgehalt von 33,5 Proc. H_2S mit nur $\pm 0,5$ Proc. Schwankung als normal angesehen werden. Seitdem (1893) ist man durch Verbesserung in der Qualität der Kohlenäure (S. 753) und Vervollkommnungen in der Anlage auf einen regelmäßigen Gehalt von 36 bis 38 Proc. H_2S gekommen.

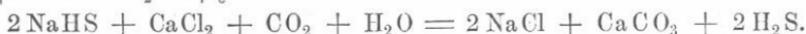
Die Verwerthung dieses Schwefelwasserstoffs geschieht entweder zur Schwefelsäurefabrikation oder durch theilweise Verbrennung in einem Claus-Ofen auf freien, reinen Schwefel. Das erstere Verfahren ist äußerst einfach und leicht auszuführen, wie weiter unten näher nachgewiesen werden wird; von dem Gesamtschwefel der Sodarückstände wird dabei nach Chance 90 Proc. wiedergewonnen, indem 5 Proc. in den groben abgeseihten Stücken (die man auch noch verwerthen kann) und 5 Proc. als Schwefeleisen, als H_2S in den Eisenoxyd-Reinigern u. s. w. verloren gehen. Nach Lequin (Franz. Ver. d. Pariser Ausst. 1889, S. 103) würde man sogar nur 3 Proc. des Schwefels in dem Rückstände und 3,3 Proc. mit dem Stickstoffgase verlieren; doch ist dieses, vermuthlich in Chauny erhaltene, Resultat auf die Länge nicht zu erreichen.

Ungleich vortheilhafter ist aber die Verwerthung nach Claus auf reinen Schwefel, die weiter unten beschrieben werden wird.

Vorschläge zur Abänderung des Chance-Verfahrens.

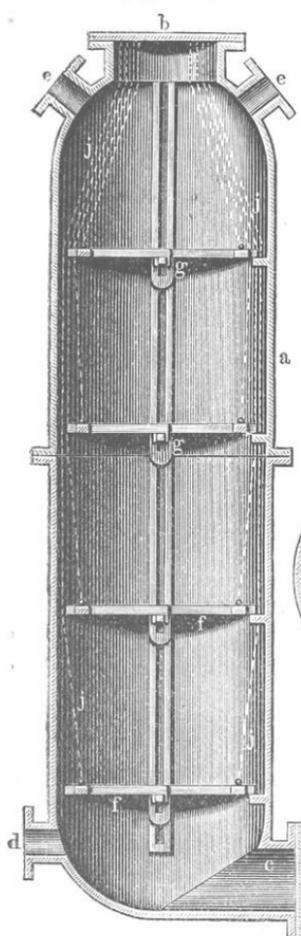
Da die Gegenwart von Soda im Sodarückstände, sei sie im löslichen oder unlöslichen Zustande, für das Chance-Verfahren ungünstig ist, einen unregelmäßigen H_2S -Strom ergiebt und die vollständige Entfernung der Sulfide erschwert, in Folge der Bildung von schwer zersetzlichem Natriumsulfhydrat (vergl. S. 526 und 741), so wollen Davidson und Davis (Engl. Pat. Nr. 8901, 1891) dem Sodarückstände Chlorcalcium (vom Weldon-Verfahren) zusetzen und

so aus diesem und den Natronverbindungen NaCl und CaCO_3 erzeugen. Der 27. Alkali Acts' Report, p. 57, urtheilt günstig über dieses Verfahren. Die Reaction ist wohl so zu verstehen, daß das aus dem NaHS gebildete Na_2CO_3 sich sofort mit CaCl_2 umsetzt:



Einen Apparat für Sodalaugerei und Carbonisirung des Rückstandes in denselben Gefäßen patentirten Hargreaves, Robinson und

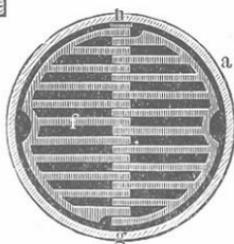
Fig. 293.



Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 6968, 1889). Er besteht aus Cylindern, Fig. 293 und 294, in denen die Nohsoda auf beweglichen Kisten *ff* liegt, die auf Trägern *g* ruhen, welche in Ruthen *h* gehen und durch die Ketten *j* gehoben und gesenkt werden können. Die Thüre *b* dient zur Beschickung, *c* zur Entleerung; bei *d* tritt das Gas ein, bei *e* aus.

Man kann solche Cylinder einzeln oder in Batterien anwenden. Nachdem die Soda angelaut ist, bis auf $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Na_2O , die man darin läßt, um später die Schwefelverbindungen auszuziehen, bläst man zunächst

Fig. 294.



unter einem Drucke von $\frac{2}{3}$ Atmosphären Kohlen- säure durch den feuchten Rückstand, wobei man die Gase wie nach Chance behandeln kann, um reicheres H_2S zu erhalten. Man kann jedoch auch verdünntes H_2S auf S oder SO_2 verwerthen, muß aber dann dieses H_2S und die Ver-

brennungsluft vorher auf etwa 200° erhitzen, was durch die Verbrennungswärme selbst geschieht. Darauf bläst man zur Drydation der noch vorhandenen Schwefelverbindungen erhitze Luft durch die Masse, setzt dann Wasser zu und bläst Dampf ein, wodurch das Natriumcarbonat kaustificirt und der Schwefel herausgelöst wird. Das

rückständige Calciumcarbonat wird mit Thon gemengt und in Cement verwandelt. Dieses Verfahren scheint nicht praktisch ausgeführt zu werden.

Verwerthung des Schwefelwasserstoffs.

Selbstverständlich müssen alle diejenigen Verfahren, bei denen der Schwefel des Sodarückstandes direct oder indirect in Form von Schwefelwasserstoff abge-

schieden wird, mit einem Verfahren zur Verwerthung des letzteren abschließen. Dieses Gas hat einen so penetranten, widerwärtigen Geruch und ist in concentrirter Form ein so intensives Gift, daß es ganz ausgeschlossen ist, es ohne weiteres der Atmosphäre zu übergeben.

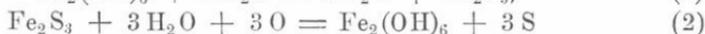
In concentrirter Form wirkt der Schwefelwasserstoff erstickend und ruft bei der Einathmung plötzlichen Tod hervor; aber auch schon in sehr verdünnter Form, wie er bei der freien Verwitterung von Sodarückstandshalben auftritt, bewirkt er eine unerträgliche Verpestung der ganzen Umgegend, wobei immerhin eine eigentliche Gesundheitschädigung nicht nachzuweisen ist (S. 710).

Es sei hier auf einen Umstand hingewiesen, welchen der Verfasser schon 1859 persönlich bemerkt hatte und der später vielfach anderweitig publicirt worden ist: daß nämlich die Arbeiter, welche anhaltend an Orten zu thun haben, wo sich viel Schwefelwasserstoff entwickelt, meist von sehr unangenehmen Augenentzündungen befallen werden, die jedoch durch Umschläge von Bleiwasser ohne Schwierigkeit behoben werden und auch von selbst bald fortgehen, wenn der Betreffende der fortgesetzten Einwirkung des Gases entzogen wird.

Da, wo der Schwefelwasserstoff nur als Nebenproduct auftritt, bei dem es sich gar nicht um nützliche Verwerthung, sondern nur um Befreiung der Nachbarschaft von seiner ekelhaften und gesundheitschädlichen Anwesenheit handelt, sind verschiedene Methoden am Plage, die im vorliegenden Falle, wo ja stets eine ökonomisch vortheilhafte Verwerthung angestrebt werden muß, nicht angewendet werden können. In manchen Fällen wird allerdings ein ursprünglich nur zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs angewendetes Verfahren später so ausgeführt, daß es (mit mehr oder weniger Erfolg) auch eine Ausnützung desselben erreichen soll.

Ueber die nur zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs dienenden Verfahren ist in meiner „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniacs“ 3. Aufl., S. 534 ff., bei Gelegenheit der Verarbeitung des Ammoniakwassers ausführlich berichtet worden, und sei darauf verwiesen. Es ist kaum nöthig zu sagen, daß Verfahren, wie das einfache Ausströmenlassen aus einem hohen Kamin, oder selbst die Verbrennung des (am besten vorher durch Abkühlung getrockneten) Gases durch ein Feuer und Abführung der Verbrennungsproducte in die freie Luft hier ganz außer Frage stehen.

Auch die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Kalk, wie sie in Gasfabriken früher allgemein und jetzt noch zuweilen ausgeführt wird, ist hier natürlich ganz ausgeschlossen. Selbst die Absorption durch Eisenoxydhydrat, die heute in den Gasfabriken ganz allgemein und in den Ammoniumsulfat-Fabriken sehr vielfach ausgeführt wird („Steinkohlentheer“ etc., S. 541 ff.), ist hier nicht gut anzuwenden, obwohl bei dieser der Schwefel ja in verwerthbarer Form erscheint, indem das bei der Absorption gebildete Schwefeleisen beim Liegen an der Luft in Eisenhydroxyd und freien Schwefel übergeht und die so regenerirte Masse sehr oft wieder gebraucht werden kann, bis sich der freie Schwefel in ihr zu sehr angehäuft hat, worauf er dann durch Verbrennung in Schwefelsäure übergeführt, oder vielleicht sogar direct extrahirt werden kann (letzteres ist wegen des beigemengten Theers nicht leicht). Man kann durch Wiederholung der Reactionen:



schließlich auf 50 bis 60 Proc. Schwefel kommen.

Zu diesem Zwecke eignet sich freilich das nächstliegende Material, die Pyritabbrände der Schwefelsäurefabriken, sehr wenig, weil bei ihnen auch nach langer Verwitterung die Absorption des H_2S zu träge vor sich geht; die Gasfabriken benutzen dafür gewisse Abarten von sehr fein vertheiltem Brauneisenstein und namentlich einige Arten von Sumpferz (in England wird dazu der „bog ochre“ aus dem Norden von Irland gebraucht), und auch die Schwefelsäurefabrikation aus H_2S würde sich wohl zu diesem oder einem ähnlichen Materiale bequemen müssen. Die Anwendung solcher Eisenhydroxyde zur Absorption des bei der Zersetzung von Sodarückständen, namentlich aber auch bei der Sodafabrikation aus Schwefelnatrium und Kohlensäure und anderen ähnlichen Processen entstehenden Schwefelwasserstoffs ist ungemein häufig vorgeschlagen worden, und alle möglichen Formen von Absorptionsapparaten sind dafür angegeben worden. Auch ist es öfters vorgeschlagen worden (z. B. Wilson's Patent vom 3. Juni 1859), das in den Absorptionsapparaten unwirksam gewordene Eisenoxyd durch Durchleiten eines Luftstromes zu regeneriren, bis es, ähnlich demjenigen der Gasfabriken, mit Schwefel zu sehr gesättigt ist, worauf dieser abgebrannt werden kann. Weldon (vergl. Polyt. Journ. 224, 319), kommt 1871 ganz auf dasselbe zurück, nur daß er das Eisenoxyd (als Raseneisenerz oder Eisenchlorid mit Kalk) in wässriger Suspension anwendet und abwechselnd H_2S und Luft durchleitet. Arrott patentirte am 3. Juni 1859 für England die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch rothglühendes Eisenoxyd oder Manganoxyd — wie es scheint, ohne allen Erfolg. Von mir selbst sind in meinem englischen Patente vom 20. April 1866 eine Anzahl von analogen und noch activeren Absorptionsarten vorgeschlagen worden (Mischung von Kreidemilch und Eisenvitriol- oder Manganchlorürlösung, angewendet in Rührgefäßen mit Druck oder in Scrubbern ohne Druck); aber dies ist im Großen noch nie probirt worden, und der „trockenen“ Reinigungsmethode, wie sie in den Gasfabriken ausgeübt wird, steht der ganz enorme Umfang der Reinigungsapparate entgegen, welchen sie bei einigermaßen bedeutender Fabrikation annehmen würden.

Spencer (Patent vom 9. April 1859; Wagner's Jahressb. 1860, S. 182) will aus Sodarückständen mit Salzsäure oder Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickeln, diesen durch ein niedrigeres Oxyd als Fe_2O_3 , also Magneteisenstein, oder durch Glühen mit Kohle theilweise reducirte Pyritrückstände, oder ähnlich behandelten Brauneisenstein, absorbiren und nach öfterer Regeneration durch die Luft (nach Hill's Erfindung von 1857) und Anhäufung des Schwefels den letzteren durch Destillation gewinnen oder zu schwefliger Säure abrösten. Die Patentbeschreibung zeugt von großer Verworrenheit in den chemischen Anschauungen des „Erfinders“.

In dem Verfahren von Gibb und Gelstharp (siehe Bd. I, 746) zur nassen Verhüttung von Pyritabbränden wurde freilich der Schwefelwasserstoff vollständig absorbirt, indem man ihn zur Fällung von Kupfersalzen gebrauchte; aber gerade die Schwierigkeiten der Verhüttung des gebildeten Kupfersulfids, wobei

von einer Verwerthung des Schwefels gar nicht einmal die Rede war, führten hauptsächlich mit zur Einstellung des im Großen einige Zeit ausgeübten Verfahrens, welches an und für sich an jene beschränkte Industrie gebunden war. Noch viel weniger bewährte sich der Vorschlag von Hall, Gibb und Gelstharp (Engl. Pat. vom 21. November 1871; Deutsch. Chem. Ges. Ber. 5, 652), den Schwefelwasserstoff in eine Lösung von eigens dazu angekauftem Kupfervitriol zu leiten, wobei man verdünnte Schwefelsäure und einen Niederschlag von Schwefelkupfer erhält, welcher durch Trocknen und Rösten wieder in Sulfat überzuführen ist. Hierbei ist der Werth der erzeugten Schwefelsäure lange nicht so groß, wie die Kosten ihrer Verdampfung und der Sammlung, Trocknung und Röstung des Schwefelkupfers. Auch Wallace und Claus patentirten noch einmal (25. Juni 1877) die Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Fällung von Kupfer, Silber und Blei aus ihren Lösungen sowie auch zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen. Das letztere Verfahren ist bekanntlich schon längst üblich (vergl. Bd. I, 579), kann aber nur verhältnißmäßig höchst geringe Mengen von Schwefelwasserstoff verwerthen.

Es ist auch öfters vorgeschlagen worden (z. B. von Gossage, siehe oben S. 740; von Claus, Engl. Pat. vom 17. März 1869; von Weldon, Engl. Pat. vom 18. August 1871), den Schwefelwasserstoff dadurch zu absorbiren, daß man das Gas durch eine Eisenoxydsalzlösung (resp. Eisenchlorid) leitet, welche in einem Kofsthurme heruntersickert; dabei wird das Drydsalz unter Abscheidung von Schwefel in Drydsulfat resp. Chlorid in Chlorür verwandelt:



man soll alsdann wieder Luft durch den Thurm blasen und dadurch das Drydsalz resp. Chlorid regeneriren. Später (vergl. Bd. III) nahm Weldon diesen Vorschlag in Verbindung mit seinem Schwefelnatrium-Sodaverfahren von 1876 wieder auf und schrieb einen speciellen, sehr rationell scheinenden Apparat zur Absorption des Schwefelwasserstoffs vor; die Regenerirung des Eisenoxyds soll durch einen Drydationsthurm von ganz derselben Art, wie er bei seinem Braunstein-Regenerationsverfahren dient, geschehen. Da das ganze Sodaverfahren nach kurzem Betriebe wieder eingestellt worden ist, so fehlt es an längeren maßgebenden Erfahrungen über den den Schwefelwasserstoff betreffenden Theil desselben.

Wigg (Engl. Pat. Nr. 5620, 1885) will das H_2S in Ammoniak auffangen, das Schwefelammonium mit den Eisenchlorür-Laugen vom Kupferproceß versehen, das ansfallende FeS abrösten und das Ammoniak zur Ammoniakfabrikation benutzen.

Das Eisenoxydverfahren, das einzig von allen erwähnten praktische Wichtigkeit besitzt, ist in der Gasfabrikation allgemein und in der Ammoniumsulfatfabrikation sehr stark (im Jahre 1883 in 27 englischen Fabriken) verbreitet, und hat daher erwiesen, daß es für diese Zwecke sehr geeignet ist, wo H_2S mit vielen anderen Gasen verdünnt ist, und nur irgendwie beseitigt werden soll, ohne daß man auf einen Gewinn daraus rechnet. Wo aber mit Gewinn gearbeitet werden soll, scheint es bisher zu theuer zu sein, und für Verhältnisse, wie bei der Sodafabrikation, zu große Räume und Apparate zu erfordern. Dasselbe gilt jedenfalls

auch für alle anderen eben erwähnten Verfahren der Auffangung von H_2S durch Metallsalze; jedenfalls ist kein einziges derselben für die Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen je in wirklichen Betrieb gekommen.

Für den vorliegenden Zweck kann es sich, soweit wenigstens die bisherige Erfahrung geht, im Ernste nur um zwei Arten der Behandlung des Schwefelwasserstoffs handeln, nämlich erstens um dessen vollständige Verbrennung zu Wasser und schwefliger Säure und darauf folgende Ueberführung in Schwefelsäure, oder zweitens um unvollständige Verbrennung, bei der nur der Wasserstoff in Wasser übergeht, der Schwefel aber in Freiheit gesetzt wird. Wir werden diese beiden Verfahren nunmehr näher beschreiben.

Verwendung von Schwefelwasserstoff zur Schwefelsäurefabrikation.

Reines Schwefelwasserstoffgas läßt sich mit größter Leichtigkeit verbrennen und in Schwefelsäure umwandeln; in Cookson's Bleihütte bei Newcastle ist dies schon seit etwa 1840 oder 1850 geschehen (Journ. Soc. Arts 1882, p. 735), ohne daß ein Rückschlagen der Flamme vorkam; die entwickelte Hitze konnte zur Entwicklung des Kammerdampfes benutzt werden.

Bei Chance (ebendasselbst; Polyt. Journ. 246, 523, vergl. S. 745) wurde der bei dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren erzeugte, mit viel Wasserdampf beladene, aber sonst reine Schwefelwasserstoff durch Einspritzen von kaltem Wasser genügend von Dampf befreit und dann in einem 10 cm-Eisenrohre mit Wasser-verschluss zur Verhütung eines Rückschlagens der Flamme (was bei normalen Verhältnissen ganz unnöthig ist!) in einen gußeisernen, mit Wasser abgesperrten Kasten geleitet, aus welchem eine Anzahl von 25 mm weiten Gasröhren in einen Ziegelofen gingen, und zwar durch eine mit Lufteinlaßlöchern versehene Eisenplatte. Das Gas brennt ebenso leicht wie gewöhnliches Leuchtgas, mit Entwicklung von viel Hitze; der dabei entstehende und in die Kammern gehende Wasserdampf stellt an sich eine Ersparniß vor. Man kann auch einen Gloverthurm damit verbinden. Die gebildete Schwefelsäure ist sehr rein, völlig frei von Arsen und giebt bei der Concentration für jeden Zweck brauchbares Vitriolöl. Man will dabei 90 bis 95 Proc. des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt haben, mit einem Salpeterverbrauch von 5,5 Thln. auf 100 Thle. Schwefel.

Selbst der verdünnte Schwefelwasserstoff, wie er z. B. bei der Ammoniumsulfatfabrikation und auch schon bei früheren Versuchen zur Zersetzung von Sodarückständen mit Kohlensäure erhalten worden ist, läßt sich noch unter günstigen Umständen in Bleikammern in Schwefelsäure umwandeln. Gamble (Journ. Soc. Arts 1882, p. 736) führt an, daß man dies im Jahre 1839 und einige Jahre später in wenigstens vier Fabriken in Lancashire gethan habe. Das Gas strömte einfach aus Röhren von 75 mm Weite aus und wurde dort angezündet. Die Röhren befanden sich unter einem durchbrochenen Gewölbe von $1,2 \times 1,5$ m Grundfläche, bedeckt von einem mit einem Ziegelgitter ausgefüllten Thurme von 1,5 m Höhe, so daß unverbrannt ausströmendes Gas sich an den rothglühenden Ziegeln wieder entzünden mußte. — Das bei Illingworth, bei Spence und anderen Ammoniak-sodafabrikanten angewendete Verfahren ist in meinem „Stein-

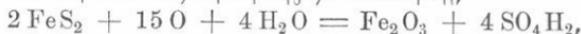
kohlentbeer“, S. 536, beschrieben; im Jahre 1883 verbrannten im Ganzen sechs englische Ammoniakfabrikanten den Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure.

In manchen Fabriken, z. B. Kunheim in Berlin (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 73), leitet man den verdünnten Schwefelwasserstoff in Schwefelkiesöfen ein, wo er in Berührung mit dem Kies vollständig verbrennt. Dieses Verfahren scheint zuerst von Favre (Engl. Pat. vom 7. Juni 1855) vorgeschlagen worden zu sein. Auch Cookson (oben S. 767) scheint dieses Verfahren anzuwenden.

Diesen günstigen Erfahrungen früherer Zeit steht aber der Umstand entgegen, daß denn doch die Verbrennung von Schwefelwasserstoff im Allgemeinen unter Fachmännern früher für ein in ökonomischer Beziehung ungelöstes und sogar unlösbares Problem galt, und man dessen Umwandlung in Schwefelsäure stets als eine Verlust bringende Operation ansah, die man nur hier und da ausführte, um jenes Gas los zu werden. Dieser Ansicht giebt kein Anderer als der berühmte Erfinder des Gloverthurms, einer der anerkannt tüchtigsten Praktiker früherer Zeit, folgenden Ausdruck (Journ. Soc. of Arts 1882, p. 736). Nach Glover's Meinung würde die Erzeugung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff bei der Behandlung der Sodarückstände mit einem vollständigen Fehlschlagen endigen. Er habe viele Jahre lang ganz reinen Schwefelwasserstoff, erzeugt durch Wirkung von Salzsäure auf Schwefelmetall, zu Schwefelsäure verbrannt und sich die größte Mühe dabei gegeben, aber die ökonomischen Ergebnisse seien höchst enttäuschende gewesen. Die Flamme sehe ja sehr schön aus; aber damit sei es doch nicht gethan. Er habe sich überzeugt, daß man bei Cookson (S. 767) doch den Schwefelwasserstoff nur in kleinen Mengen zusammen mit Pyrit brenne, und daher gar nicht wissen könne, wie viel Säure man aus dem ersteren erhalte.

Man muß nun doch nach den Gründen suchen, warum die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure, deren Möglichkeit ja schon seit 1839 feststeht, noch 1882 als ein unökonomischer Proceß hingestellt werden konnte. Die manchmal auch hier angeführte Bildung von Polythionsäuren kann in einem glühenden Ofen sicher keine Schwierigkeiten verursacht haben, wie sie allerdings bei der kalten Reaction zwischen H_2S und SO_2 auftritt (s. u.).

Als eine große Schwierigkeit für die Verwendung des Schwefelwasserstoffs in der Schwefelsäurefabrikation wird oft die angeführt, daß man dabei viel mehr unwirksame Gase in die Kammern einführen müsse, als bei der Verbrennung von Schwefel oder selbst von Schwefelkies. Der Unterschied gegenüber dem letzteren ist aber doch nicht sehr groß. Bei Schwefel braucht man, abgesehen von dem stets erforderlichen Ueberschusse an Luft, für jedes Atom Schwefel drei Atome Sauerstoff und den entsprechenden Stickstoff. Bei Schwefelkies braucht man auf vier Schwefel fünfzehn Sauerstoff,



bei Schwefelwasserstoff nur ein Sechszehntel mehr, nämlich auf ein Schwefel vier Sauerstoff ($H_2S + 4 O = SO_4 H_2$); dieses Sechszehntel würde aber gegenüber dem großen Ueberschusse von Sauerstoff, welcher in der Kammer normalerweise vorhanden sein muß, wohl nicht viel ausmachen. Daß sich bei der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs Wasser bildet, und zwar genügend, um $SO_4 H_2$ zu bilden,

ist ja gerade angenehm und erspart einen großen Theil des Wasserdampfes. Auch die von A. Rose (Graham-Otto's Chemie 2, 2, 335) angeführte Schwierigkeit, daß die Temperatur bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu hoch steige, fällt nicht ins Gewicht; man könnte ja das Gas abkühlen und dürfte gar nicht einmal in der Abkühlung so weit gehen, wie er es vorschlägt, nämlich bis zur Condensation von flüssigem Wasser, sondern würde dieses dampfförmig lassen; am einfachsten würde man das Gas durch einen Gloverthurm gehen lassen und dabei seine Wärme dabei nützlich verwenden, zur Denitrirung und Concentrirung der erzeugten Schwefelsäure.

Wenn also kein anderes Hinderniß vorläge, so sollte man den Schwefelwasserstoff sehr gut für Kammerbetrieb verwenden können. Man muß aber constatiren, daß bis vor wenigen Jahren kein Versuch dieser Art irgend welchen ökonomischen Erfolg gehabt hat. Eine englische Fabrik setzte die Fabrikation von Schwefelsäure aus ziemlich concentrirtem Schwefelwasserstoff längere Zeit fort, nur um letzteren los zu werden, mußte aber schließlich den Versuch aufgeben, weil die erhaltene Schwefelsäure nicht einmal Arbeitslohn, Kohlen- und Reparaturkosten bezahlte.

Um nun die Schwierigkeit der directen Verwendung der beim Verbrennen von H_2S entstehenden SO_2 in den Bleikammern zu vermeiden, hat Gossage (Patent vom 6. October 1857; vergl. auch Wagner's Jahresb. 1858, S. 95) die Absorption der schwefligen Säure in Wasser und deren nachherige Oxydation durch Luft empfohlen; siehe über das Mißlingen dieses Versuches Bd. I, 802. Nicht besser ist es mit seinem anderen in demselben Patente enthaltenen Vorschlage gegangen, die schweflige Säure aus ihrer wässerigen Lösung durch Erwärmung mit Dampf auf 65° auszutreiben und dann das reine SO_2 -Gas in eine Bleikammer zu leiten.

Einige andere Verwendungen der durch Verbrennung von Schwefelwasserstoff entstehenden schwefligen Säure sind von Wallace und Claus vorgeschlagen worden (Engl. Pat. vom 25. Juli 1877); z. B. Einleiten in Schwefelammonium, um daraus Ammoniumthiosulfat darzustellen, welches darauf mit Schwefelsäure zersetzt wird; die jetzt entweichende (unverdünnte) schweflige Säure soll zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Der Hauptgrund, warum eine vortheilhafte Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure früher nicht möglich war, ist jedenfalls der, daß man es in den seltensten Fällen mit reinem Schwefelwasserstoff oder auch nur mit verdünntem Gase von einigermaßen constanter Zusammensetzung, sondern fast immer mit Gemischen von äußerst wechselnder Zusammensetzung zu thun hatte, die bei der Verbrennung bald zu viel, bald zu wenig Sauerstoff vorfanden, so daß der Bleikammer-Betrieb unerträglich unregelmäßig und mit großem Salpetersäureverlust verbunden sein mußte. Bei allen Verfahren, die das Schwefelcalcium mit unreiner Kohlenäure zersetzten, war dies durch die ganz ungleichmäßige, stets aber übermäßige Verdünnung der Kohlenäure mit Stickstoff u. s. w. schon von selbst bedingt. Gerade hieraus erklärt es sich, warum bei dem Claus-Chance-Verfahren, wo man mit Kohlenäure von fast constantem Verdünnungsgrade arbeitet (S. 753) eine ganz regelmäßige Schwefelsäurefabrikation, und zwar mit

verhältnißmäßig geringem Salpeterverbrauch, eingerichtet werden konnte. Hierüber vergleiche man oben, S. 762 und 767 und Bd. I, 255, wo die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs beschrieben ist.

Selbst im günstigsten Falle ist freilich die Schwefelsäurefabrikation aus Schwefelwasserstoff doch kein so billiger und vortheilhafter Proceß, als er neuerdings wieder hingestellt worden ist. Wir haben schon S. 746 gesehen, daß die schweflige Säure aus dem nach Schaffner's und Helbig's Verfahren entwickelten reinen Schwefelwasserstoff nach (vermuthlich ziemlich sanguinischen) Schätzungen sich so hoch stellte, wie aus Pyrit bei einem Ankaufspreise des letzteren von über 13 Mk. die Tonne (in englischen Häfen). Billiger sollte sie sich bei Anwendung des etwa 33 proc. Schwefelwasserstoffs aus dem Claus=Chance=Verfahren (S. 762) stellen. Chance giebt an, daß er mit den Gasen von seinem Verfahren, die mit großer Regelmäßigkeit 33 bis 34 Proc. H_2S enthalten, ein besonderes Kammerhystem betreibe, mit Gay=Lussac's und Gloverthurm. Die Hitze des brennenden Gases genügt nicht nur vollkommen zum Betriebe des Gloverthurmes, sondern außerdem noch zur Concentration einer erheblichen Menge von Säure in einer offenen, auf dem Verbrennungssofen stehenden Pfanne. Der Kammerraum ist der normale für spanischen Kies und der Salpeterverbrauch geringer als bei diesem, nämlich 1,15 bis 1,44 Thle. auf 100 Thle. SO_2 (d. h. also 2,88 bis 3,8 Thle. auf 100 S). Man finde 98 bis 99 Proc. des Schwefels, der als H_2S verbrennt, in Form von Schwefelsäure wieder (Lequin, im französischen Bericht über die Pariser Ausstellung 1889, S. 103, giebt nur 96,2 Proc.). Die Analysen der Austrittsgase zeigen zwischen 0,10 und 4,00 (letzteres ganz ausnahmsweise) Grains SO_3 pro Cubikfuß. Dies ist = 0,23 bis 9,14 g pro Cubikmeter (vergl. Bd. I, S. 341).

Man sollte meinen, daß hier eine geradezu ideale Fabrikation vorliege. Statt der immerhin stoßweise auf- und abgehenden Zufuhr von SO_2 aus den Pyritöfen hat man einen continuirlich gleich brennenden Gasstrom; von Störungen durch falsche Luft beim Abschladen, Ausziehen von Rückständen zc. ist gar keine Rede. Flugstaub, also Verunreinigung durch Eisen und Arsen, fällt ganz weg. Die in Chance's Abhandlung gegebene Curve der SO_2 -Gehalte aus Röstgasen zeigt, daß man bei 32½ Proc. H_2S und 6 Proc. O im Austrittsgase einen regelmäßigen Gehalt von 6,75 Proc. SO_2 im Röstgase haben wird, während für ganz reines H_2S auch nur 8,2 Proc. erreicht werden.

Chance stellt die Sache so hin, daß man in Bezug auf die Kosten der Schwefelsäurefabrikation, statt des Ankaufspreises, der Fracht und Anfuhr des Kiefers, des Zerkleinerns und der Bedienung der Defen und Abfuhr der Abbrände, bei seinem Verfahren nur die Kosten für den Dampf zum Pumpen der (aus Kalköfen umsonst zu habenden) Kohlenensäure und zum Betriebe der Maschinerie nöthig habe. Die Abnutzung der Anlage sei sehr gering. Die Lizenzgebühr betrug 1 sh. für jede Tonne Sulfat, die in den Sodaofen ging. Hiernach müsse man selbst bei einem Pyritpreise von 3 d. pro Unit = 24 Mk. pro 1000 kg Schwefel im Pyrit (ab Seehafen) bei seinem Verfahren noch einen erheblichen Vortheil haben.

Die Berechnungen von Chance waren jedenfalls zu sanguinisch. Schon bei der Discussion bemerkte Newall, daß er viel mehr Salpeter brauche. Nach

mir vorliegenden, allerdings wohl ziemlich düster gefärbten, genauen Anschlägen aus einer englischen Fabrik rechnete man dort die Kosten der Schwefelgewinnung nach *Chance*, zuzüglich Reparaturen, Amortisation, Mehrkosten für eigenes Kalkbrennen gegenüber Ankauf von fertigem Kalk, und abzüglich der sonst auf den Pyrit fallenden Arbeitskosten, auf $4\frac{3}{4}$ d. pro Unit = fast 40 Mk. pro 1000 kg, wovon nur 10 Mk. für Dampferzeugung. Demnach wäre schon bei obigem Preise von 24 Mk. pro Tonne Pyritschwefel die Erzeugung von Schwefelsäure nach dem *Claus-Chance*-Verfahren ganz unökonomisch. Mag auch dieser Anschlag vielleicht zu ungünstig gefärbt sein, so steht doch fest, daß bei einem Pyritschwefelpreise von 24 Mk. keine Fabrik ihre Rechnung bei der Fabrikation von Schwefelsäure aus dem Sodarückstand gefunden hat, und seitdem ist der Preis des Pyrits sogar noch gesunken, wobei übrigens zu bedenken ist, daß dieses Sinken sicher größtentheils der Existenz des *Claus-Chance*-Verfahrens zu danken ist.

Claus (Engl. Pat. Nr. 4922, 1886) will die durch Verbrennung des H_2S entstehenden Gase mit genügendem Luftüberschuß durch einen *Hargreaves*-Apparat gehen lassen und sie dort entweder unter Anwendung von Kochsalz in Sulfat überführen, oder auf mit Koks vermengtes Kochsalz wirken lassen, das nach der Umwandlung in Sulfat durch Erhitzen mit Wassergas (CO und H) zu Sulfid reducirt wird, worauf man das Sulfid durch CO_2 in Natriumcarbonat umwandelt und das frei werdende H_2S von Neuem wie oben benutzt.

Viel günstiger stellt sich die Sache, wenn man den Schwefel der Sodarückstände in freiem Zustande gewinnen kann, wo er dann nicht mehr mit dem Pyritschwefel, sondern mit dem jetzt vier bis fünf Mal theuereren sicilianischen Schwefel zu concurriren hat. Daher sind die jetzt zu beschreibenden Verfahren sehr wichtig.

Abcheidung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure.

Daß beim Zusammentreffen von H_2S mit SO_2 , wenn beide im Status nascendi sind, der Schwefel beider Verbindungen im freien Zustande abgetrennt wird, haben wir bei Betrachtung des *Mond'schen* Verfahrens (S. 730) gesehen. Anders liegt aber die Sache, wenn man es mit fertigem Schwefelwasserstoff zu thun hat und aus diesem den Schwefel durch Zusammenbringen mit schwefliger Säure gewinnen will. Allerdings entsteht, wie längst bekannt, hierbei viel freier Schwefel, nach der Reaction:



Einer der Ersten, der diese Reaction technisch zur Regeneration von Schwefel aus Sodarückständen ausnützen wollte, war *Gossage*, der dafür verschiedene Apparate construirte (Engl. Pat. Nr. 518, 1857; 488, 1859). Später bringt *Favre* denselben Vorschlag (*Wagner's Jahresb.* 1862, S. 70).

Brunfant (*Journal des Mines* 1861, *Polyt. Journ.* 152, 372) will die Gase als solche in einer Reaktionskammer, deren Wände mit Wasser benetzt sind, auf einander wirken lassen und dann noch durch eine Wasserfäule leiten, ehe sie in die Esse gehen, um die Reaction zu vollenden. Eine Verdünnung der Gase mit

indifferenten Gasen solle nach ihm die Reaction nicht beeinträchtigen; dies ist aber an sich unwahrscheinlich und wird durch die Untersuchung von Rosenstiehl (f. u) direct widerlegt. Selbst 1871 wollte Weldon (Patent vom 28. August 1871, vergl. auch Polyt. Journ. 224, 319) dieses Verfahren noch anwenden, indem er glaubte, die Bildung der Pentathionsäure dadurch verhindern zu können, daß man nicht SO_2 in H_2S , sondern H_2S in SO_2 in wässriger Lösung leite (was man schon von vornherein meist gerade so gemacht hatte!).

Bei allen diesen Vorschlägen waren aber zwei Umstände übersehen worden: Erstens scheidet sich der Schwefel beim Zusammentreffen von H_2S und SO_2 in äußerst fein vertheilter Form aus, geht hartnäckig durch alle Filter und will sich auch durch längere Ruhe durchaus nicht absetzen; dieser Umstand, welcher schon beim Arbeiten im Laboratorium es unmöglich macht, quantitativ zu arbeiten, setzte der Abscheidung und Verwerthung des Schwefels im großen Maßstabe unübersteigliche Schwierigkeiten entgegen. Zweitens aber ist gar nicht daran zu denken, daß sich aller Schwefel nach jener Reaction: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ glatt absetze, sondern eine erhebliche Menge desselben bleibt gelöst, wesentlich in Form einer Säure, welche schon von Dalton 1812 bemerkt worden ist. Pelouze (1842; Ann. Chim. Phys. (3) 4, 85) hielt sie für unterschweflige Säure; aber Wackenroder (Archiv der Pharmacie 57, 272; 58, 140) erklärte sie 1847 für eine neue Polythionsäure, die Pentathionsäure, welcher er die (natürlich in neuere Atomgewichte übertragene) Formel $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ gab, und deren Bildung er durch die seither allgemein angenommene Gleichung:



erklärte. Im Jahre darauf glaubten Jordos und Gelis (Ann. Chim. Phys. (3) 22, 66) dieselbe Säure auf anderem Wege erhalten zu haben und Niemand zweifelte längere Zeit daran, daß Wackenroder's Erklärung die richtige sei. Spring (Bull. de l'Acad. royale de Belgique (2) 65, 579) brachte starke Gründe dafür bei, daß weder die eben genannten Chemiker, noch die späteren Untersucher dieses Gegenstandes eine Pentathionsäure in den Händen gehabt haben, welche überhaupt bis jetzt noch nicht dargestellt worden sei; daß vielmehr in allen diesen Fällen Tetrathionsäure, $\text{S}_4\text{O}_5\text{H}_2$, gebildet worden sei. Neuere Untersuchungen haben jedoch dargethan, daß die von Spring in einer Reihe von weiteren Abhandlungen 1879 bis 1881 als nicht existirend bezeichnete Pentathionsäure doch besteht, und sich auch in der Wackenroder'schen Flüssigkeit wirklich befindet, so u. A. die von Stingl und Morawski (vergl. S. 746), Watson Smith und Takamatsu (Journ. Chim. Soc. 37, 592 und 41, 162; 43, 355), Lewes (ebendasselbst 39, 68 und 41, 300), Shaw, ebendasselbst 43, 351, Curtius (Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 225); Debus (Lieb. Ann. 244, 76).

Auf alle Fälle ist die Bildung von Pentathionsäure, vielleicht auch von anderen Polythionsäuren, beim Zusammentreffen von H_2S und SO_2 in Gegenwart von Wasser stets beobachtet worden.

Nachdem man erkannt hatte, daß die Bildung dieser Säuren unter gewöhnlichen Umständen unvermeidlich sei, hat man sich vielfach bemüht, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen ihre Bildung vermieden oder doch sehr be-

beschränkt werden könne; denn man konnte sonst nur etwa die Hälfte alles Schwefels gewinnen, zumal da eben sehr viel von diesem in der Lösung in feinsten, milchiger Form suspendirt blieb. Gossage glaubte durch eine hohe Temperatur bei Berührung der Gase ans Ziel zu kommen. De Luca und Ubaldini (Compt. rend. 64, 1200; Polyt. Journ. 185, 392) stellten auch eine Untersuchung über diesen Gegenstand an, welche aber beim Mangel von Zahlenangaben wenig nützt. Welton's irrige Meinung ist schon oben a. v. S. erwähnt. Nach Rosenstiehl (Bull. Soc. ind. Mulh. 1870, p. 127; Polyt. Journ. 148, 68) soll um so weniger Pentathionsäure auftreten, je trockener die Gase sind; wenn die Reaction einmal begonnen hat, so ist das entstandene Wasser zur Fortdauer derselben hinreichend. Auch könne die Menge der Pentathionsäure auf ein Minimum beschränkt werden, wenn man das Schwefelwasserstoffgas in geringem Ueberschuß halte. Die Reaction gehe aber nur dann gut von statten, wenn die schweflige Säure nicht, wie die durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies an der Luft erhaltene, mit Stickstoff und Sauerstoff verdünnt, sondern nur, wenn sie rein sei. Rosenstiehl schlägt daher vor, sie in reinem Zustande durch Glühen von Schwefelkies mit basischem Ferrisulfat, oder mit Eisenoxyd, oder am besten durch Auswaschen der schwefligen Säure aus Röstgasen in einem Scrubber und Erhitzen der so gewonnenen wässerigen Lösung zu erhalten (was Gossage schon 1859 vorgeschlagen hatte). Freilich wird dadurch das Verfahren sehr vertheuert und ist daher nicht zur praktischen Ausführung gekommen.

Wie schon S. 746 erwähnt wurde, hat Debus gefunden, daß auch Schwefel als solcher bei der Reaction von H_2S auf SO_2 in einer wasserlöslichen Modification gebildet wird.

Die Lösung der aus diesen Verhältnissen entspringenden Schwierigkeit schien endlich 1878 Schaffner und Helbig gelungen zu sein, welche, wie wir S. 743 sahen, glaubten, gezeigt zu haben, daß man fast sämmtlichen Schwefel, welcher in 2 Mol. H_2S und 1 Mol. SO_2 enthalten ist, in Form einer krümeligen, leicht filtrirbaren Masse erhalten könne, wenn man die Gase nicht mit reinem Wasser, sondern mit Salzlösungen, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium und dergleichen, zusammenbringt. Eine Erklärung dafür vermochten Schaffner und Helbig nicht zu geben; dies scheint Stingl und Morawski besser gelungen zu sein (S. 746).

Leider muß man constatiren, daß auch das Verfahren von Schaffner und Helbig die Abscheidung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff mittelst schwefliger Säure zu keiner technisch vortheilhaften Operation gemacht hat. Wenigstens steht fest, daß die energischen, von Chance 1882 gemachten Versuche keinen Erfolg gehabt haben, und auch in Auszig scheint man jene Operation nicht im wirklich fabrikmäßigen Maßstabe durchgeführt zu haben. Seit längerer Zeit scheinen die Versuche in dieser Richtung aufgehört zu haben, ohne daß ich glauben möchte, daß schon das letzte Wort in dieser Sache gesprochen worden sei.

Kynaston (Engl. Pat. Nr. 2473, 1885; vergl. S. 747) glaubt, die Bildung von Polythionsäuren bei der Wirkung von SO_2 auf H_2S dadurch verhindern zu können, daß er die Reaction folgendermaßen vornimmt. Man suspendirt Calcium- oder Magnesium-Sulfid in einem thönernen Gefäße mit hölzernem

Rührwerk in Wasser, läßt einen Strom von H_2S durch ein Bleirohr auf den Boden des Gefäßes eintreten und sobald die Flüssigkeit mit Gas gesättigt ist, läßt man schwache Salzsäure (1,04 bis 1,05) in solchen Verhältnissen einlaufen, daß immer gerade 2 Mol. HCl auf je 2 Mol. des eingeleiteten H_2S kommen, also immer genau 1 Mol. SO_2 frei wird und die SO_2 nie im Ueberschusse ist. Der Erfolg des Verfahrens hängt davon ab, daß die Temperatur immer so niedrig wie möglich gehalten wird. — Heutzutage, wo man keine Salzsäure für diesen Zweck verwenden kann, hat dieses Verfahren wenig Aussichten.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 14 364, 1885) wollen die Reaction zwischen H_2S und SO_2 in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (1,075 bis 1,100), die man ihnen in einem Kieselstein-Thurm entgegenführt, vor sich gehen lassen. Der frei werdende Schwefel wird abfiltrirt. Die Thionsäuren häufen sich in der Schwefelsäure an; beim Kochen derselben werden sie zersetzt, unter Freiwerden von SO_4H_2 , S und SO_2 , welche letztere man zur Zersetzung von mehr H_2S verwendet.

Verbrennung des Wasserstoffs in H_2S durch den Sauerstoff von $CaSO_4$. Diese lange bekannte Reaction wollte die österreichische Sodafabrik in Gruschnau (Deutsch. Pat. Nr. 30 746; Engl. Pat. Nr. 10 743, 1884) anwenden. Sie will den Schwefelwasserstoff durch Leiten über auf Rothgluth erhitztes, in Stücke zer Schlagenes Calciumsulfat zerlegen, wobei der Wasserstoff des H_2S zu H_2O verbrennt und der Schwefel frei wird, während Schwefelcalcium zurückbleibt; dieses wird durch Einblasen von Luft in der Hitze wieder in Sulfat verwandelt und kann somit immer wieder von Neuem dienen. Die Reaction ist: $CaSO_4 + 4H_2S = CaS + 4H_2O + 4S$. Während der ersten Operation verhütet man die Bildung von SO_2 durch Ueberschuß von H_2S , der immer wieder in die zur Bildung dieses Gases erhitzten Calciumsulfhydrat-Laugen geleitet wird (S. 748). Ist aller Gyps in CaS übergeführt, so wird dieses dann wie oben durch heiße Luft wieder zu $CaSO_4$ oxydirt. — Dieses Verfahren ist u. A. in Olbury versucht worden, aber dem Claus'schen gegenüber augenscheinlich nicht concurrenzfähig.

Vogt (Deutsch. Pat. Nr. 35 668) will Schwefelwasserstoff durch eine glühende, mit Magnesiumsulfat oder solches enthaltenden anderen Salzen (Rainit und dergleichen) gefüllte Röhre leiten, wobei nach der Reaction: $MgSO_4 + 3H_2S = MgO + 4S + 3H_2O$ Schwefel und Magnesia gewonnen werden sollen. Schmelzbaren Salzen soll man feuerbeständige Stoffe, wie Thon, Kieselsäure oder Magnesia zusetzen.

Darstellung von freiem Schwefel aus Schwefelwasserstoff durch Verbrennung des Wasserstoffs mit Luft.

Daß bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff der Wasserstoff zuerst angegriffen wird und bei unzureichender Luftzufuhr nur dieser verbrennt, so daß Schwefel in Freiheit gesetzt wird, war schon längst bekannt. Auch war es schon, z. B. von E. Kopp, vorgeschlagen worden, dieses Verhalten zur Gewinnung von Schwefel zu benutzen, jedoch ohne Erfolg. Wenn man gerade so viel Luft

anwendete, als nach der Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$ erforderlich war, so wollte das Gemenge nicht regelmäßig fortbrennen, und nahm man mehr Luft, so entstand natürlich SO_2 und wenig oder gar kein freier Schwefel.

Die Lösung dieser Aufgabe ist erst E. F. Claus gelungen (Engl. Patente Nr. 3606, 1882; 5070, 5958, 5959, 5960, alle von 1883; Deutsch. Pat. Nr. 28 758). Claus kam auf den Gedanken, das Gemisch von Schwefelwasserstoff und gerade genügender Luft durch erhitzte poröse Körper zu leiten, welche die Reaction $H_2S + O = H_2O + S$ zu befördern im Stande sind. Von allen von ihm versuchten Substanzen stellte sich das Eisenoxyd nicht nur als die am leichtesten zugängliche, sondern auch als die wirksamste heraus, wobei die oft benutzte Eigenschaft des Eisenoxyds als „Contactsubstanz“, d. h. als eines abwechselnd Sauerstoff abgebenden und wieder aufnehmenden Körpers, vermuthlich eine wichtige Rolle spielt. Besonders wichtig ist es, daß die durch die Reaction erzeugte Hitze bei richtiger Manipulation hinreicht, um den Ausstrahlungsverlust zu decken und das Eisenoxyd auf der nöthigen Temperatur zu erhalten, zugleich aber auch den Schwefel und das Wasser in Dampfform aus dem Apparate zu entfernen.

Die beste Art des Eisenoxyds für diesen Zweck ist nicht der Schwefelkies-Abbrand, der allerdings die billigste Form des Oxydes sein würde, aber beim Ansetzen der Defen zu träge wirkt, und auch dem regenerirten Schwefel ein wenig Arsen mittheilen kann. Am besten geeignet hat sich Brauneisenstein von Northamptonshire gezeigt.

Das Verfahren von Claus war eigentlich nur zur Beseitigung und Verwerthung des bei der Ammoniumsulfatfabrikation auftretenden Schwefelwasserstoffs bestimmt und wurde zunächst auch in einigen Fabriken derart ausgeführt, worüber in meiner „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“, dritte Auflage, S. 537 ff., berichtet ist. Dort ist auch aus den Berichten der englischen Regierungs-Inspectoren nachgewiesen, daß die Reaction doch nicht genau nach der Theorie vor sich geht, daß vielmehr stets unverbranntes H_2S und SO_2 neben einander entweichen, was die Einrichtung von Sicherheitsapparaten nothwendig macht, um keine schädlichen Gase in die Luft gehen zu lassen, und natürlich Verlust an Schwefel bedeutet.

Das Claus'sche Verfahren wurde von Chance aufgenommen und zwischen 1883 und 1886 mit großem Aufwande an Zeit, Mühe und Kosten ausgebildet, so daß es für die Gewinnung von Schwefel aus bis zu einem gewissen Grade verdünntem Schwefelwasserstoffe, wie er durch die Behandlung von Sodarückstand mit Kohlenensäure erhalten wird, brauchbar wurde, und in der That das dahin zielende Verfahren von Chance erst lebensfähig gemacht hat. Man spricht daher mit Recht von dem Chance-Claus'schen Verfahren, obwohl nicht zu übersehen ist, daß Claus, wie oben S. 752 erwähnt, jedenfalls den größten Theil der eigentlichen Erfindung, wie sie heute ausgeübt wird, gemacht hat.

Durch die Freundlichkeit des Herrn E. F. Claus selbst bin ich in den Stand gesetzt, beistehende Zeichnung einer Schwefelwiedergewinnungsanlage seines Systems zu geben. In Fig. 295 bedeutet *a* daß das Schwefelwasserstoffgas herbeiführende Hauptrohr; *b* die Kästen für die Einlaßventile; *cc* die Eisenoxydöfen; *d* die Vorlage für flüssigen Schwefel (von Chance hinzugefügt); *ee* die

Kammer zur Abfegung der Schwefelblumen; *ff* Waschtürme; *gg* Filter für den nassen Schwefel von den Waschtürmen; *h* einen Eisenoxydreiniger für das Austrittsgas aus den Sublimationskammern.

Fig. 296 giebt einen Durchschnitt des eigentlichen Verbrennungssofens (*cc* in der vorigen Figur), in England allgemein als „Claus kilns“ bezeichnet. Es ist ein cylinderförmiger Schachtofen, bestehend aus einem eisernen Mantel mit 225 mm starkem, feuerfestem Futter. Die gewöhnliche Höhe ist 2,7 m; der Durchmesser mindestens 3 m, aber bis 9 m (in der Zeichnung 7,5 m). Bei dieser großen Weite muß die, natürlich aus einer Anzahl von Stücken zusammengesetzte und durch die H-Balken *ee* getragene, Decke auch inwendig durch Mauerpfeiler *cc* getragen werden. *gg* sind (praktisch nicht angewendete) Explosionsventile. In einer Entfernung von 0,6 m über dem Boden befindet sich ein Krost *bb*, bestehend aus Thonstiefen, getragen durch die Thonblöcke *aa*. Darauf liegt zunächst eine 0,3 m hohe Schicht *dd* aus Brocken von feuerfesten Ziegeln, und darüber eine 0,3 m hohe Schicht Rafeneisenstein *ff* in Stücken von etwa 25 mm Durchmesser. Das Gasgemenge (bei Chance selbst etwa 5 Vol. 36 procentiger Schwefelwasserstoff mit 4 Vol. atmosphärischer Luft) tritt oben durch ein nicht in der Bildfläche liegendes Kofy ein und unten durch *h* aus; beim Durchstreichen durch das heiße Eisenoxyd geht die Reaction vor sich, so daß unter dem Kofte ein Gemenge von Schwefel dampf und Wasserdampf, mit ein wenig H_2S und SO_2 , vorhanden ist, welches durch *h* entweicht, und in die in Fig. 295 gezeigten Verdichtungsrichtungen tritt, wo sich zuerst in *d* (Fig. 295) ein Theil des Schwefels in flüssigem Zustande abscheidet und durch Abstechen und Eingießen in Formen als Block- oder Stangenschwefel gewonnen wird; der übrige Schwefel geht dampfförmig, mit sämmtlichem Wasserdampf, weiter und condensirt sich in der Kammer *cc* (Fig. 295) als Schwefelblumen; hier wird auch das meiste Wasser condensirt. Die am Ende der Kammer entweichenden Gase streichen durch die Waschtürme *ff*, wo ihnen ein Wasserstrahl begegnet, durch den noch viel Schwefel condensirt (z. B. aus $2 H_2S + SO_2$ nengebildet) wird, der dann mit der durch das Wasser entstandenen Lösung von schwefliger Säure auf die Filter *gg* gehen muß. Zuletzt wird noch das überschüssige H_2S durch den Eisenoxydreiniger *h* zurückgehalten.

Ein Clausofen gezeichneter Art (von 7,5 m Durchmesser) liefert in sechs Wochentagen 15 bis 20 Tonnen Schwefel. Die größeren Ofen, von 9 m Durchmesser, sollen bei niedrigerer Temperatur arbeiten und mehr Schwefel liefern als die kleineren.

Zum Beginn der Arbeit wirft man nur einige Schaufeln glühender Kohlen auf das Eisenoxyd und läßt das Gas eintreten; nach 48 bis 60 Stunden ist die nöthige Hitze durch die Reaction erreicht und geht alles von selbst weiter. Man hält die Temperatur, welche durch die Stärke des Gasstromes bestimmt wird, so nahe wie möglich auf 232° , gemessen in der Mitte des Austrittsrohres *h* aus dem Claus-Kiln, wobei der Proceß am günstigsten von statten geht.

Man hat es in der Hand, mehr geschmolzenen („Block-“ oder „Stangen-“ Schwefel) oder mehr sublimirten Schwefel („Schwefelblumen“) herzustellen, indem man mehr oder weniger Gasgemenge durch den Kiln gehen läßt. Bei starkem Betriebe entsteht so viel Hitze, daß sich in *d* (Fig. 295) nur wenig Schwefel ver-

Fig. 295.

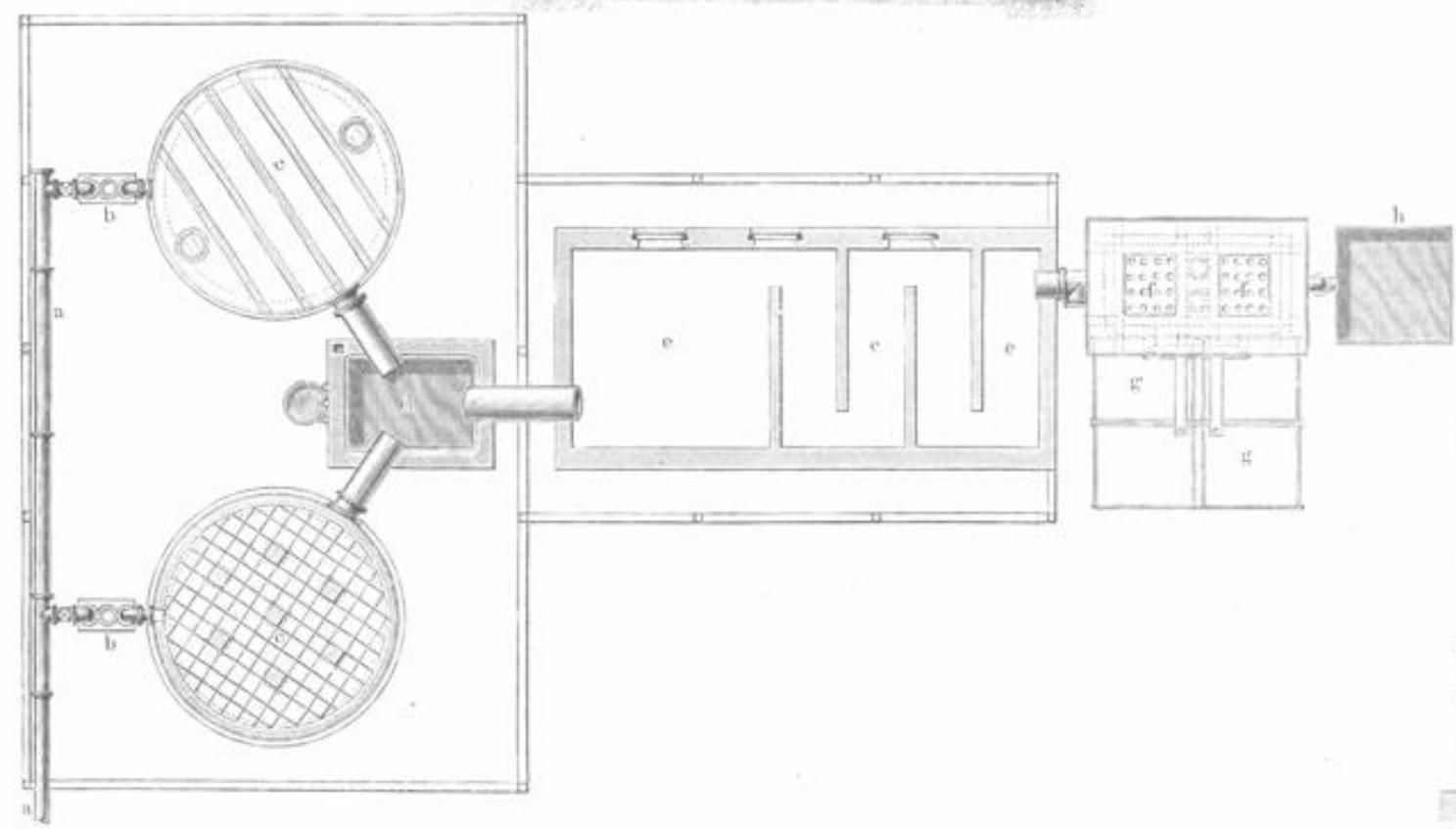
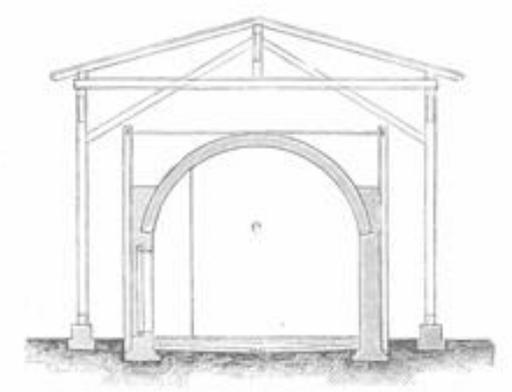
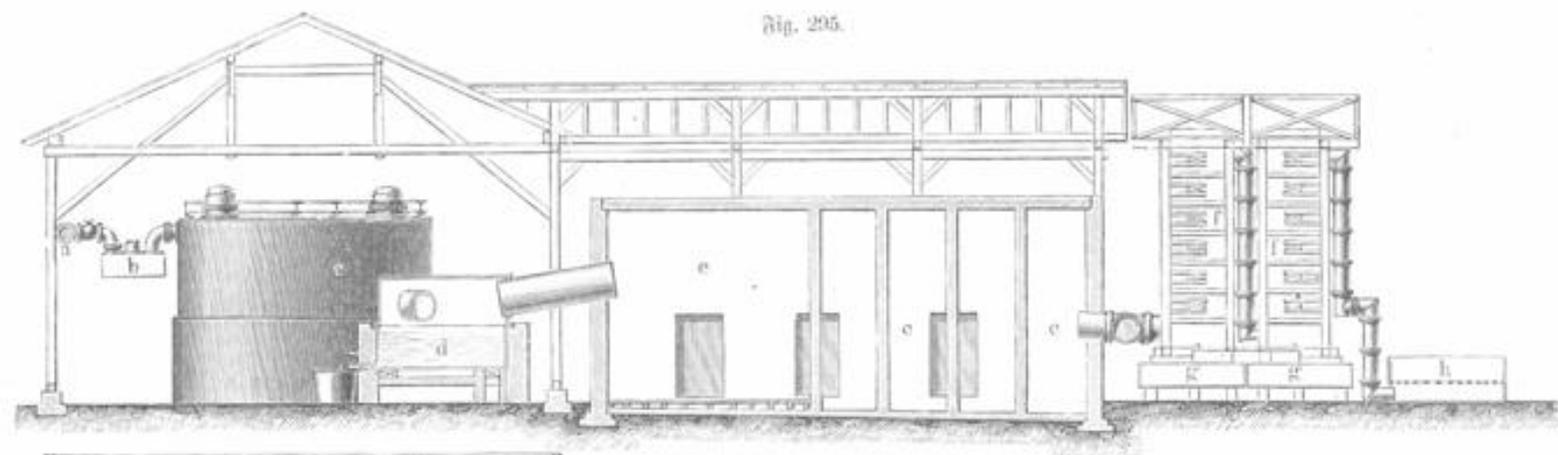
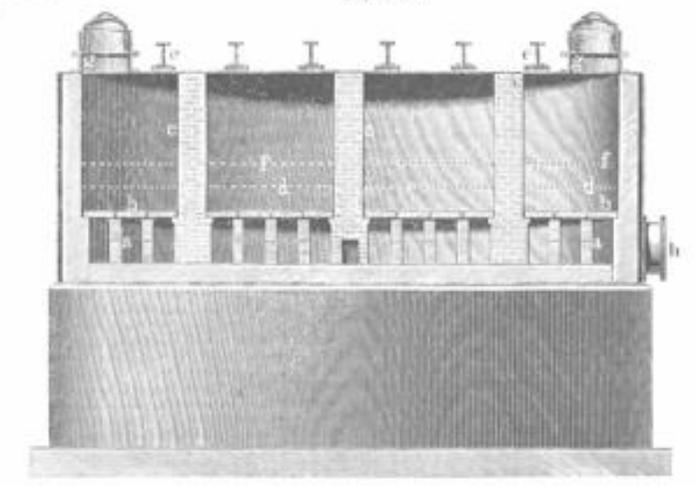


Fig. 296.



flüssigt und die Hauptmenge erst in e, e verdichtet wird; dann erhält man also weniger Blockschwefel und mehr Schwefelblumen, während bei langsamerem Betriebe das Umgekehrte eintritt. Auch kann man den Zweck, mehr Schwefelblumen zu erhalten, durch Heizung der Pfanne d , und den umgekehrten durch Abkühlung derselben erreichen. Meist sticht man den geschmolzenen Schwefel aus d alle 12 Stunden ab; die Kammer e, e wird nur in längeren Zwischenräumen entleert. Beide Arten des Schwefels sind aber, wie es sich in diesem Falle von selbst versteht, vollkommen rein und in dieser Beziehung dem besten raffinierten Schwefel unmittelbar an die Seite zu stellen, also viel werthvoller als sicilianischer Hochschwefel.

Um das Ziel zu erreichen, ist es nöthig, das in den Clausofen eintretende Gasgemenge auf das sorgfältigste zu reguliren. Selbstverständlich wird bei Ueberschuß von Sauerstoff schweflige Säure entstehen, bei Mangel daran Schwefelwasserstoff unverbrannt bleiben. Der Schlüssel zum Gelingen des Processes liegt darin, daß das Gemenge die genau richtige Sauerstoffmenge enthält, und dem Ofen in regelmäßiger Weise zugeführt wird. Die richtige Beimischung von Sauerstoff ist aber eben nur durchzusetzen, wenn das Schwefelwasserstoffgas von constanter Zusammensetzung ist. Wie dieses Ziel in dem Chance-Verfahren erreicht worden ist, haben wir S. 752 ff. gesehen.

Zur Controle der Mischung des rohen Schwefelwasserstoffgases mit Luft bedient man sich bei Chance großer Gasuhren, wie sie als „Stationsuhren“ in den Gasfabriken vorhanden sind; nur müssen sie wegen des H_2S mit Mineralöl statt mit Wasser gefüllt sein. Dadurch kann man das Gemenge angeblich so reguliren, daß die Schwefelblumen gar nicht sauer reagiren. Dieser sehr theure Apparat wird in den meisten Fabriken durch öftere chemische Controle der Gasmischung ersetzt. Im Jahre 1892 scheint keine einzige Gasuhr mehr in Function gewesen zu sein.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 14711, 1886; Deutsch. Pat. Nr. 44109 und 44312) bedienen sich zur Regulirung zweier Gefäße, die gleichzeitig auf mechanischem Wege durch Glockenexhaustoren gefüllt und entleert werden.

Die englischen Fabriken wenden zur Einführung der Luft Exhaustoren von Beale und Wynne an.

Leider ist die Reaction auch nach dem Claus'schen Verfahren keine quantitativ vollständige, was nicht allein zu einem erheblichen Verluste an Schwefel führt, sondern auch große, bis heute keineswegs vollständig überwundene Unannehmlichkeiten durch den Schwefelgehalt der Austrittsgase aus den Claus-Ofen verursacht. Von je 100 Thln. Schwefel, die in Form von H_2S durch den Clausofen gehen, werden günstigenfalls in diesem 85 Thle. als raffinirter Schwefel gewonnen, während 15 Thle. als SO_2 und H_2S , oder als Polythionsäuren verloren gehen; der Verlust kann sogar auf 20 Thle. steigen. Die Gase enthalten im Durchschnitt 13 Grains S im Cubikfuß, d. i. etwa 30 g im Cubikmeter, größtentheils als H_2S , kleinerentheils als SO_2 , mit ein wenig Schwefeldampf. Kynaston (Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 321) giebt 17 Be-

stimmungen, die von 11,90 bis 23,56 Grains im Cubikfuß schwanken. In den Alkali Reports der englischen Inspectoren finden sich viele solche Bestimmungen (z. B. Nr. 26, S. 49; Nr. 27, S. 42 und 60; Nr. 28, S. 52 u. f. w.), aus denen hervorgeht, daß die Mengen von SO_2 und H_2S äußerst wechselnd sind; im Allgemeinen kommt auf 7 bis 8 Thle. S als H_2S 4 bis 5 Thle. als SO_2 . Außerdem ist stets noch etwas Schwefeldampf vorhanden, der wohl meist durch nachträgliche Reaction hinter dem Clausofen entsteht.

Man wird wohl darauf verzichten müssen, die Umwandlung nach der Gleichung $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ bis zur theoretischen Grenze zu treiben, da, wie längst bekannt, dieses eine unkehrbare Reaction ist, und bei Vorwiegen von Wasserdampf eine Rückbildung von H_2S und O aus H_2O und S bis zu einem gewissen Grade stattfindet, bis eben ein Gleichgewichtszustand eintritt. Nach Ballard (Alkali Acts' Report Nr. 27, p. 57) wird die Umwandlungsgrenze durch Temperaturdifferenzen innerhalb der gewöhnlichen Arbeitsart wenig beeinflusst. Bei Defen von der gewöhnlichen Größe (7,5 bis 8 m Durchmesser), durch die stündlich 280 bis 340 cbm Gas aus dem Gasbehälter geht, beträgt der der Zersetzung entgehende Schwefel meist 23 bis 46 g pro Cubikmeter, oder 10 bis 15 Proc. des Gesamtschwefels, wenn die theoretisch richtige Menge von Luft zugeführt wird, und es entweichen dann ungefähr äquivalente Mengen von SO_2 und H_2S . Mischt man weniger Luft bei, um die Bildung von SO_2 so viel wie möglich zu hindern, so erreicht der Verlust 69 bis 85 g pro Cubikmeter, und nimmt man einen solchen Ueberschuß an Luft, daß alles H_2S verbrannt wird, so erreicht der Verlust 92 bis 103 g pro Cubikmeter.

Folgendes ist ein bequemes Verfahren für die Analyse der Austrittsgase aus den Claus-Defen. Sowohl SO_2 als H_2S bilden beim Durchtritt durch Jodlösung 2 HJ für je 1 S; aber während H_2S die Acidität nicht weiter vermehrt, bildet SO_2 außerdem ein Aequivalent an SO_4H_2 . Man mißt also $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ durch das in HJ verwandelte J, und SO_2 für sich durch die nach Neutralisation des HJ übrig bleibende Acidität. Da aber beim Durchleiten der großen Gasmenge durch die Jodlösung etwas Jod verflüchtigt wird, muß man noch Natronlauge oder besser Thio-sulfatlösung einschalten. Man aspirirt einen oder mehrere Liter des Gases durch 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung, enthalten in einem Vielkugelapparat, gefolgt von einem eben solchen, mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Thio-sulfatlösung besetzten Apparate. Nach Beendigung der Operation entleert man beide Apparate in ein Becherglas und titrirt mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung und Stärke auf blau; die verbrauchte Zahl Cubikcentimeter (= n), multiplicirt mit 0,0016 giebt den als SO_2 und H_2S zusammen vorhandenen Schwefel. Man zerstört nun die blaue Farbe durch einen Tropfen Thio-sulfat, setzt Methylo- orange zu und titrirt mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natron bis zum Verschwinden der Rothfärbung; man braucht davon m Cubikcentimeter. $(m - n) 0,0016$ g giebt den als SO_2 vorhandenen Schwefel an.

Rhynaston (a. a. D.) giebt an, daß in einer Fabrik, die wöchentlich 60 Tonnen Schwefel regenerirt, das Volum des Austrittsgases, abgesehen von Wasserdampf, 1 270 000 Cubikfuß (= 35 880 cbm) in 24 Stunden beträgt und täglich 2358 Pfd. = 1070 kg Schwefel, also 10 Proc. der Gesamtproduktion,

mit sich fortführt. In der Allhufen'schen Fabrik gehen täglich $3\frac{1}{2}$ Millionen Cubikfuß rohes Schwefelwasserstoffgas, und einschließlich der zugeführten Luft etwa $4\frac{1}{2}$ Millionen Cubikfuß Gase durch die Clausöfen.

Da man die aus dem Clausofen entweichenden Mengen von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff unmöglich in die Luft gehen lassen kann, so muß man, ganz wie bei der Fabrikation von Ammoniumsulfat (vgl. meinen „Steinkohlentheer und Ammoniak“, 3. Aufl., S. 534 ff.), Reinigungsmaßregeln dafür anwenden.

Eisenoxydreiniger, wie sie für die Abgase im ersten Stadium des Chance-Processus (S. 759) angewendet wurden, stellten sich bald als kaum brauchbar heraus, vermuthlich wegen der Anwesenheit von zu viel Wasserdampf und SO_2 . Man ging daher zu Kalkreinigern über, gefüllt mit einem Gemenge von Kalchhydrat und Sägespänen, begegnete aber auch hier, neben großen Kosten, so vielen Unannehmlichkeiten in der Behandlung, daß man von ihrer Benutzung Abstand nehmen mußte. Man mußte immer ganze Batterien solcher Reiniger anwenden, sie in systematischer Reihenfolge, wie bei der Leuchtgasfabrikation, anwenden, mußte den Kalk fortwährend wechseln und fand trotzdem häufig, daß H_2S unabsorbirt entwich.

Rhynaston (a. a. O.) schlägt vor, diese Kalkreiniger wieder einzuführen, aber nicht, wie man bis daher gethan hatte, deren Inhalt wegzumwerfen. Er zeigt, daß der Inhalt vollständig ausgenützter Kalkreiniger, wenn diese ziemlich trocken waren, neben CaCO_3 wesentlich aus Calciumsulfid und viel freiem Schwefel besteht. Rasse Reiniger enthalten daneben auch ziemlich viel Polythionate, doch lassen sich diese durch Vermengen von Kalchhydrat und Aetzkalk, wodurch die Masse trockener bleibt, aushalten. Der Schwefel reicht aus, um das Sulfid in Thiosulfat überzuführen; jedoch gelingt dies nur, wenn man Soda zusetzt, um sogleich Natriumthiosulfat (Antichlor) zu bilden. Wenn man die Anwesenheit von Aetznatron und damit die Bildung von Polysulfiden vermeidet, so erhält man das Natriumthiosulfat leicht in schönen, farblosen Krystallen. Da auch noch freier Kalk vorkommt, der Aetznatron bilden könnte, so soll man statt fertiger Soda eine gut carbonisirte und daher Bicarbonat haltende Rohsodalauge (S. 527) anwenden. Rhynaston berechnet (natürlich ganz hypothetisch) die Kosten des auf diesem Wege gewonnenen Natriumthiosulfats auf 3 Pfd. Strl. 15 Sh. die Tonne. Er giebt zu, daß für die großen so zu erhaltenden Mengen jenes Salzes durchaus kein Markt vorhanden ist, glaubt aber, daß ein solcher vielleicht für die Silbergewinnung u. dgl. zu erzielen wäre. Als Alternative schlägt er vor, das unlösliche CaSO_3 durch Einleiten von SO_2 in Bisulfat umzuwandeln und dieses für Bierbrauerei oder Holzstofffabrikation zu verkaufen. Hierbei würde der Schwefel zurückbleiben, der eben verbrannt werden könnte, um die SO_2 zu liefern.

In der Praxis begnügt man sich, unter Duldung der Regierungsinspectoren, meist damit, daß man die Gase durch einen hölzernen, inwendig mit horizontalen Dreikantrosten versehenen und mit Wasser berieselten Thurm (f. f., Fig. 295) gehen läßt, in dem durch die gegenseitige Wirkung von H_2S und SO_2 noch ziemlich viel Schwefel niedergeschlagen wird und jedenfalls die SO_2 fast

ganz entfernt wird (zugleich auch jedenfalls Pentathionsäure entsteht). Dann läßt man das Gas durch ein Feuer gehen, wo das H_2S zu SO_2 verbrennt, wenn man es zur besseren Mischung der Verbrennungsproducte in Zügen hin und her und dann in einen Kamin führt. Natürlich ist dies keineswegs ein allen Anforderungen entsprechendes Verfahren, aber die Inspectoren drangen darauf, wenigstens diesen Nothbehelf einzuführen, um den dringendsten Klagen abzuhelfen, die immer durch den Schwefelwasserstoff versucht werden. Der hierfür angewendete Ofen ist meist ein Flammofen, dessen Feuer unter der Sohle des Herdes zurückkehrt. Das H_2S -haltige Gas tritt durch Oeffnungen in der Feuerbrücke ein, mischt sich dort mit den vom Roste herkommenden Feuergasen, streicht mit diesen erst über und dann zurück unter der Herdsohle hin und wird dabei des Schwefelwasserstoffs vollständig beraubt.

Wie man sieht, wird hierbei der Schwefel des Schwefelwasserstoffs nicht gewonnen oder gebunden, sondern in SO_2 übergeführt und geht mit der anfänglich vorhandenen SO_2 in die Luft, was für die Stadt Widnes 20 Tonnen SO_2 in 24 Stunden bedeutet. Dies ist nicht so schlimm, wie es aussieht, wenn man die ungeheuren Mengen von SO_2 bedenkt, die durch die Verbrennung von Kohlen in allen Industrie-Centren in die Luft gehen (vgl. Bd. I, S. 55), doch kann man sich mit einer solchen Lösung der Aufgabe nicht als einer endgültigen begnügen.

Der in Fig. 295 bei *h* gezeigte Eisenoxydreiniger scheint nicht viel angewendet zu werden.

Heaton (Engl. Pat. Nr. 21217, 1890) mischt die aus dem Clausofen entweichenden Gase mit wenig Luft und leitet sie dann durch einen weiteren, aus vielen geneigten Eisentröhen bestehenden, mit Eisenoxyd u. dgl. gefüllten, erhitzten Apparat, wodurch aller S in SO_2 umgewandelt wird, die man nun durch einen mit Kalkstein gefüllten und mit Wasser berieselten, oder mit Kieseln gefüllten und mit Sodaauflösung berieselten Thurm zurückhält. Der Erfinder will die dort entstehenden Laugen von Bisulfiten nützlich verwerthen, was in der Praxis kaum möglich sein wird. Sein Verbrennungsapparat mit Kalksteinthürmen ist in Oldbury eingeführt und hat sich, nach dem 28. Alkali Report, p. 62, vollkommen bewährt, was man von dem oben geschilderten Verbrennungsöfen nicht sagen konnte. Nach dem 29. Alkali Report, p. 83, mußte noch ein zweiter Kalksteinthurm von 1,8 m Durchmesser und 12 m Höhe zugegeben werden. Dort sind auch eine Menge von Proben angeführt, wonach der Säuregehalt der hinter diesem zweiten Thurm entweichenden Gase zwischen 0 und 8 Grains pro Cubikfuß (18,4 g pro Liter) schwankt. Von Schwefelwasserstoff war nie mehr als eine Spur zu bemerken.

Etwas ähnlich dem Obigen, jedoch mit der Tendenz, das H_2S schließlich doch noch in S umzuwandeln, ist das Verfahren von Allhusen, Edgell und Ruffell (Engl. Pat. Nr. 5225, 1892), wonach man die Austrittsorgane des Clausofens durch Schichten von Eisenoxyd oder Ziegelbruchstücken leiten soll, die sich auf passender Temperatur befinden. Der Apparat besteht aus senkrechten gußeisernen Röhren, die in dem Mitteltheil einer durch Scheidewände in drei über einander liegende Theile getheilten Kammer enthalten sind. Die Gase treten in die Oberkammer, aus dieser gleichzeitig durch alle Röhren in die

Bodenkammer und geben hier den geschmolzenen Schwefel ab. Die Heizung des Mitteltheiles erfolgt durch Feuergase.

Kotten (Deutsch. Pat. Nr. 74525) läßt die Gase durch einen mit Stein-
stücken gefüllten, mit Dampfmantel umgebenen Apparat streichen, in den außer-
dem noch directer Dampf eintritt. Der in den Gasen in feinsten Vertheilung ent-
haltene Schwefel bleibt hierbei flüssig, wird aber zu größeren Tropfen vereinigt
und läuft unten ab. Die austretenden Gase, welche mindestens 120° warm
sein müssen, kühlen sich in einer großen Kammer ab und werden eventuell noch
durch Reiniger von H_2S und SO_2 befreit.

Nach dem 27. Alkali Report, p. 11, führte man in einer großen Fabrik
in Widnes sämtliche Abfallgase aus dem Claus-Chance-Verfahren erst
durch Pyritöfen, um das H_2S zu verbrennen, und ließ sie dann mit den Pyrit-
röstgasen in die Bleikammern eintreten. Man vermied dadurch alle Kosten für
Kalk- und Eisenreiniger und alle sonstigen Unannehmlichkeiten durch die Abfall-
gase, aber konnte natürlich die Kammern lange nicht so gut wie für reiche Gase
ausnutzen, und verbrauchte auch ganz erheblich mehr Salpeter. Der Gewinn an
Schwefelsäure kann jedenfalls diese Kosten durchaus nicht decken. In einer anderen
Fabrik führte man in ganz ähnlicher Absicht alle diese Gase durch einen Har-
greaves-Apparat. Nach dem 28. Alkali Report, p. 47, war das erste Ver-
fahren damals (1891) schon 18 Monate im Betriebe und sollte noch auf andere
Werke ausgedehnt werden. Nach dem 29. Berichte war es auf zwei Werken im
Betriebe, es war aber ersichtlich, daß die meisten Fabriken nicht in der Lage waren,
es einführen zu können. Nach dem 30. Berichte (S. 57) arbeiteten 1893 vier
Fabriken in dieser Weise.

Rhynaston (a. a. D.) kritisiert diese Verwendung der Clausofengase äußerst
abfällig. Da solche Gase höchst ungleichmäßig sind und durchschnittlich nach der
Verbrennung etwa 1,2 Vol.=Proc. SO_2 , 4,5 bis 5 Vol.=Proc. CO_2 , 4,2 bis
6,6 Vol.=Proc. O und 87,7 bis 89,6 Vol.=Proc. N enthalten, so hält er jenes
Verfahren (die Einführung sämtlicher Abfallgase nach der Verbrennung in Blei-
kammern) für ganz irrationell, worin man ihm unbedingt beistimmen wird. Er
selbst will das Gas aus dem Verbrennungssofen erst in einem Gloverthurm mit
etwas nitroser Schwefelsäure zusammenbringen, dann in Bleicanälen abkühlen
und sofort in einen Gay-Lussacthurm führen, wo die nitrosen Gase und
Schwefelsäuredampf zurückgehalten werden sollen. Er will sogar die Abfallgase
von der Behandlung in der Chance-Batterie (S. 759) ebenso behandeln und
glaubt, daß sich auch das so entstehende große Volum von 4 Millionen Cubikfuß
= 113260 cbm für eine Tagesproduction von zehn Tonnen Schwefel noch
ohne Schwierigkeit bewältigen lasse. Er sieht nur in der großen Menge von
Wasserdampf (durchschnittlich 13 Grains pro Cubikfuß = 30 g pro Cubikmeter)
eine Schwierigkeit, da sich in Folge davon eine Schwefelsäure von nur 1,6 specif.
Gew. ergibt, die man im Gay-Lussacthurme nicht brauchen kann; man solle
daher das Wasser entweder zum Theil vor der Verbrennung durch Abkühlung
der Gase entfernen, oder aber die entstehende Schwefelsäure durch Eindampfen
concentriren, wobei er, bei einem Preise von 15 Mk. pro Tonne Schwefelsäure
von 1,7, noch einen Gewinn herausrechnet. [Die von ihm angenommene Um-

wandlung der SO_2 im Gloverthurm in SO_4H_2 würde jedenfalls noch weitere Zufuhr von Sauerstoff beanspruchen, und keinesfalls leicht und vollständig sein. Man würde wohl mehrere Gloverthürme oder Plattenthürme dazu brauchen, und schließlich kaum mit natürlichem Zuge davon kommen.]

Man hatte einige Zeit lang große Hoffnungen auf ein in den Newcastle Chemical Works eingeführtes Verfahren gesetzt, wobei alle aus dem Clausofen kommenden Gase durch frischen Sodarückstandsbrei gepreßt wurden, um dort ihr H_2S , wie auch die SO_2 abzugeben; aber das abermalige Pumpen so enormer Gasmassen durch dickbreiige Massen machte dieses Verfahren viel zu theuer; das Verfahren mußte wieder aufgegeben werden, obwohl sich angeblich in zweimonatlichem Betriebe gezeigt hatte, daß in der That auf diesem Wege sämmtliches H_2S vollkommen zurückgehalten wurde. In jener Fabrik hatte man stündlich 70000 Cubikfuß, also fast 2000 cbm Gas zu bewältigen! (Alkali Acts' Report Nr. 27, p. 10 und 36.) Als Hauptschwierigkeit zeigte sich dabei die, daß alle Ventile durch fein vertheilten Schwefel verstopft wurden, der sich stets in den Clausgasen befindet (S. 778). Diese Schwierigkeit sollte durch das Patent von Kotten (a. v. S.) beseitigt werden; ob dies wirklich gelingt, muß bis jetzt dahingestellt bleiben.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 4648 und 6175, 1888) wollen die Polythionsäuren, die dem sublimirten Schwefel anhaften oder bei der Behandlung der Austrittsgase mit Wasser entstehen, durch Behandlung mit Wasser und Dampf, oder durch längere Berührung mit Schwefelwasserstoff zerstören.

Ersatz des Clausofens.

Statt des Clausofens will J. Hargreaves (Engl. Pat. Nr. 10322, 1888) das Gemisch von unreinem H_2S und Luft durch eine Kammer leiten, die eine Anzahl von hinter einander gestellten, durchlöchernten Blöcken aus spiralförmigen Stücken von Thonwaare oder Metall enthalten; um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, wird einer der Blöcke aus mit Wasser gekühltem Metall gemacht. Nachdem das Gasgemisch die Blöcke durchstrichen hat, wird es tangential in eine röhrenförmige Verbrennungskammer eingelassen, die lang genug ist, um eine Abkühlung vor vollständiger Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu verhindern. Um die dabei entstehenden Säuren des Schwefels zu gewinnen, läßt man die Gase noch durch die Lösung eines Chlorids streichen, oder wäscht sie mit Wasser, concentrirt die Säure und injicirt sie in das heiße Ende der Verbrennungskammer.

J. B. Thompson (Engl. Pat. Nr. 17183, 1888) will aus H_2S den Schwefel durch Einwirkung von Nitraten oder Salpetersäure abscheiden, wobei genügend Luft zugelassen wird, um das NO immer wieder zu oxydiren. — Ueber die Möglichkeit einer solchen Abscheidung von Schwefel hatte ich, auf Veranlassung von Weldon, schon im Jahre 1885 Versuche angestellt, deren Resultat aber ein durchaus unbefriedigendes war (Polyt. Journ. 255, 38).

Statistisches über das Chance=Claus=Verfahren.

Nach dem 28. Alkali Acts' Report, p. 45, waren Ende 1890 allein im Widnes-District 22 Claus=Öfen im Betriebe, die wöchentlich 330 Tonnen Schwefel producirten, Ende 1891 23 Oefen mit 360 Tonnen (etwa der Hälfte des damals erzeugten Rückstandschwefels); Ende 1892 30 Oefen, und 1893 wollte man dahin kommen, sämmtlichen Sodarückstand in Süd-Lancashire in dieser Art zu behandeln. 1891 wurden im Widnes-District durch das Chance=Verfahren erzeugt:

21041 Tonnen Schwefel,
10400 „ Schwefelsäure von 1,615 specij. Gew.,

aber seitdem ist dort die Schwefelsäurefabrikation als weniger rentabel überall durch die Schwefelerzeugung verdrängt worden.

In Widnesbury richtete man sich noch 1891 nur auf Schwefelsäure ein (ebend. S. 62), ging aber doch 1892 auf Schwefel über. In ganz England schätzt der amtliche Bericht die Schwefelerzeugung i. J. 1892 auf 31350 Tonnen, i. J. 1893 auf 35000 Tonnen. Das dafür angelegte Capital dürfte 200000 Pfd. Strl. weit übersteigen.

Die Behandlung sämmtlicher, in Europa im Leblanc=Verfahren entstehenden Rückstände nach Chance würde jährlich 180000 Tonnen Schwefel liefern.