

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 4.

Zur Fabrikation von Alkalichromaten.

Von

G. Lunge.

Über den in der Überschrift genannten Gegenstand hat neuerdings Häussermann (Dingl. 288, 93; d. Z. 1893, 360) augenscheinlich der wirklichen Praxis entnommene Mittheilungen gemacht, die um so werthvoller sind, als die Fabrikation der Chromate gewöhnlich mit grossem Geheimniss behandelt wird. Da es auch mir vergönnt war, eine der grössten Fabriken dieser Art in Amerika zu besichtigen, so sind die folgenden Angaben als Ergänzungen zu denjenigen von Häussermann vielleicht von einigem Interesse.

Schon vor mehr als 20 Jahren muss nach Atcherley's Angaben in Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung i. J. 1873 Bd. I Seite 725 in England ausschliesslich türkischer Chromeisenstein in Gebrauch gewesen sein. Nach Häussermann, der die Analyse eines Durchschnittsmusters gibt, ist dies auch heut noch in Deutschland und England der Fall, und ebenso fand ich es auch in Amerika, wo das Chromerz von Baltimore und Californien, von dem übrigens nicht mehr viel vorhanden zu sein scheint, wegen seiner ungleichmässigen Beschaffenheit kaum gebraucht wird.

Bekanntlich muss das Erz auf das Feinste gepulvert werden, wozu man in Deutschland Kugelmühlen braucht. In Amerika wird dazu der Pneumatic Pulverizer (U. S.-Pat. vom 22. 2. 1881 u. 1. 1. 1884) gebraucht, der folgendermaassen arbeitet. Das vorher grob zerkleinerte Erz wird durch zwei kleine Trichter in ein Rohr geführt, aus dem es durch ziemlich stark überhitzten Dampf von 200 Pfund Spannung in einen Kasten geblasen wird, in den auf der entgegengesetzten Seite, in einer Entfernung von 10 cm, ein ebenso langer, mit Erz beladener Dampfstrahl eintritt. Diese Strahlen treten durch Düsen aus, bestehend aus lose aufgesetzten Schmiedeisen-scheiben mit Löchern von 3 mm Durchmesser; die Löcher erweitern sich durch den Prozess so schnell, dass man die Scheiben alle 2 Stunden erneuern muss, worauf sich aber alle Abnutzung beschränkt. Der heftige

Stoss der Erztheilchen auf einander in der engen Kammer zerreibt sie sehr gründlich. Das Feinste wird mit dem Dampf fortgerissen und setzt sich in einer Kammer ab, aus der der Dampf entweichen kann; das Gröbere fällt schon vorher zu Boden und wird wieder von den Dampfstrahlen erfasst, so dass nur das Feine aus dem inneren Raume herausgelangt und ein Sieben gar nicht erforderlich ist. Diese, einen winzigen Raum einnehmenden Mühlen verrichten eine unglaublich grosse Arbeit. Der Dampf muss genügend überhitzt sein, um jede Condensation während des Mahlens zu verhüten.

Das Erzmehl wird nun mit zu Staub gelöschem Kalk (aus Austernschalen) und Soda gemischt. Die letztere wird zum Theil als Lösung angewendet, in der man den Ätzkalk direct ablöscht; dem entstehenden Gemisch setzt man den Rest der Soda im festen Zustande zu und mischt alles mit dem Erzmehle in Mischmaschinen von 4 m Durchmesser. Auch wenn Kalichromat gemacht werden soll, wird zunächst immer mit Soda gearbeitet.

Die Umsetzung in Chromat erfolgt in einfachen Flammöfen mit sechs Arbeitsthüren, nach dem Prinzip der Fortschaufelungsöfen, also hinten beschickt und vorn ausgeladen. Die Luft tritt nur durch die Fugen der Arbeitsthüren ein. Die Temperatur in der Nähe der Feuerbrücke erreicht helle Rothglut oder anfangende Weissglut; jedenfalls ist sie höher als im Leblanc-Sodaofen. Die Flamme muss natürlich immer oxydirend sein. Die Masse verbleibt 8 Stunden im Ofen.

Die Behandlung der Schmelze geschieht abweichend von dem von Häussermann beschriebenen Verfahren. Man laugt sie mehrmals hintereinander mit heissem Wasser in offenen, eisernen Kästen aus, wobei die Lauge von einem Kasten auf den anderen gepumpt werden. Der hauptsächlich aus Eisenoxyd und Kalk bestehende Rückstand ist werthlos. Die Lauge enthält wesentlich die Natriumsalze der Chromsäure (als $Na_2 Cr O_4$), der Kohlensäure, der Kieselsäure und der Thonerde, auch etwas Natronhydrat. Man dampft sie etwas ein und säuert sie mit Schwefelsäure so weit an, dass nach Umwandlung der anderen Natronsalze in Sulfat auch das $Na_2 Cr O_4$ in $Na_2 Cr_2 O_7$ übergeht,

jedoch noch 2 Proc. des Na_2CrO_4 zurückbleiben; dieser Punkt wird durch Titriren ermittelt. Da man somit sicher ist, dass keine freie Chromsäure vorhanden ist, so kann das Eindampfen der Lauge in schmiedeisernen, mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Pfannen geschehen, in denen sich das Natriumsulfat als fast wasserfreies Salz ausscheidet und ausgesoggt wird; es wird durch den Leblancprocess wieder in Carbonat umgewandelt und dieses gleich als Lauge wieder benutzt (s. o.).

Die Lauge von Natriumpyrochromat wird nun entweder auf dieses Salz selbst oder auf Kaliumpyrochromat (Chromkali des Handels) verarbeitet. Im ersten Falle wird sie in flachen Pfannen mit Dampfheizung und Rührwerk so weit eingedampft, dass die Masse beim Erkalten ganz fest wird; doch lässt man noch so viel Salz darin, dass der Chromsäuregehalt gerade dem des Kaliumpyrochromats gleich kommt. Soll aber auf letzteres gearbeitet werden, so wird (wiederum abweichend von dem von Häussermann beschriebenen Falle) wie folgt verfahren. Man vermischt die vom Natriumsulfat befreite Lösung des Natriumpyrochromats mit der äquivalenten Menge einer concentrirten Lösung von Chlorkalium, aber doch nicht bei solcher Concentration, dass das Kaliumdichromat ausfallen könnte. Dann concentrirt man wieder in Eisenpfannen mit Dampfmantel und Rührwerk, wobei in der Hitze das durch Umsetzung gebildete Chlornatrium ausfällt und ausgesoggt wird. Die geklärte Lauge lässt man nun in Bleikästen mit eingehängten Bleistreifen abkühlen und erhält gleich beim ersten Male verkäufliche Krystalle, die man nur abzuwaschen und vom Grus zu trennen braucht. Die Mutterlauge liefert beim weiteren Eindampfen ein unreines, durch Umkristallisiren zu reinigendes Product; die zweite Mutterlauge kehrt immer wieder in den Process zurück.

Zu bemerken ist, dass fast alle Operationen in eisernen Gefässen ausgeführt werden; ausgebleit sind nur die Krystallisirgefässe und der Trog, in dem die alkalische Chromatlauge mit Schwefelsäure versetzt wird.

Die
Reinigung des Dampfkesselspeisewassers.
Von
Dr. R. Jones. *{Schluss von S. 75.}*

Noch nach einer anderen Richtung haben die Analysen des aus dem unter 7 bis 8 Atm. Druck stehenden Dampfkessel genommenen Wassers Interesse, nämlich in

Bezug auf die Löslichkeit des Gypses. Fischer stellt (Dingl. 212, 209) folgende Angaben über die Löslichkeit des Kalksulfats zusammen:

	Es lösen 1000 Theile Wasser nach			
	Poggiale	Regnault	Fresenius	Tipp
0°	2,049	2,050	—	—
12°	—	—	2,33	—
20°	2,415	—	—	2,58 Gyps und 2,05 Anhydrid
95°	2,544	2,540	—	—
100°	2,174	—	2,17	—

Für Meerwasser fand Cousté:

103°	5,000 g
115,8°	2,67
124°	1,40
127°	0,97
130°	0,60
133°	0,23

Über 140° wird schwefelsaurer Kalk vollständig unlöslich; in Süßwasser voraussichtlich früher.

Kalt gesättigte Kochsalzlösung löst nach A n-
thon 8,18 Gyps.

Fischer fand die Löslichkeit im Kesselwasser für 1000 Th. bei einem Kochsalzgehalt von 0,478 und $1\frac{1}{2}$ Atm. Druck 1,136 Kalksulfat
4,743 - 3 - 0,885
9,582 ohne Druck 3,028 -

Unsere direct aus dem Kessel genommenen Wasser wurden erst nach dem Erkalten filtrirt; da indessen der mitgerissene Schlamme sich schnell zu Boden setzt und das erkaltete Wasser von ihm abgegossen wurde, so kann während des Erkalten viel Gyps nicht in Lösung übergegangen sein. Da ferner im Kessel immer ausgeschiedenes Kalksulfat gefunden wurde, so wird man annehmen müssen, dass das Wasser in demselben mindestens in den letzten Wochen mit Gyps gesättigt war.

In 1000 Th. wurden gefunden bei einem Kochsalzgehalt von
0,6 bis 7 g 0,212 bis 0,437 Kalksulfat
8 - 0,826
25 - 1,033 -

Diese Zahlen sind, wie schon erwähnt, Maximalzahlen und können natürlich nur ganz allgemein zur Bestätigung des Satzes beitragen, dass die Löslichkeit des schwefelsauren Kalks durch Kochsalz erhöht, aber durch Dampfdruck vermindert wird.

In Chem. N. (67, No. 1747) in welche der Eingangs erwähnte Vortrag Aufnahme gefunden, bringt Harzer, der Vertreter von Dehne-Halle, dessen chemischer Theil der Wasserreinigung an der Hand einiger warnender Beispiele getadelt worden war, folgende Erwiderung:

„Ich bemerke, dass die vollständige Zuverlässigkeit und selbstthätige Wirkung unseres Prozesses, welcher zu allseitiger Zufriedenheit auf dem Continent in über 400 Werken in Gebrauch