60819

2R108

1981

NEUES HANDBUCH

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

ZUGLEICH ALS DRITTE FOLGE VON

BOLLEY'S HANDBUCH DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

HERAUSGEGEBEN VON

DR. C. ENGLER

WIRKL. GEH. RAT UND PROFESSOR DER CHEMIE AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE FRIDERICIANA IN KARLSRUHE

XI.

HANDBUCH DER SCHWEFELSÄUREFABRIKATION UND IHRER NEBENZWEIGE

VON

DR. GEORG LUNGE

VIERTE AUFLAGE

ERSTER BAND

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1916

I, 69

Metallhüttenmännisches Institut d. Kgl. Techn. Hochschule * Breslau *

HANDBUCH

DER

SCHWEFELSÄUREFABRIKATION

UND IHRER NEBENZWEIGE

VON

DR. GEORG LUNGE

EMER. PROFESSOR DER TECHNISCHEN CHEMIE AN DER EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUGLEICH 4. AUFLAGE DES I. BANDES DES HANDBUCHES DER SODAINDUSTRIE

IN ZWEI BÄNDEN

MIT 571 ABBILDUNGEN IM TEXT UND AUF 18 TAFELN

ERSTER BAND

HÜTTENMÄNNISCHES INSTITUT D. KGL. TECHN. HOCHSCHULE BRESLAU BIBLIOTHEK

Inv.-Nr. G. 612

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1916

NT 540/1

661.25(021)

Biblioteka Szkoły Inżynierskiej w Szczecinie

Ch 1467/1

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
-7-

CZ. 60819/1

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1916, by Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany.

R. 364/2017

VORWORT.

Vorliegendes Werk ist eine Neubearbeitung meines „Handbuches der Schwefelsäure-Fabrikation“, dessen letzte Auflage den ersten Band meines „Handbuches der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige“ bildete. Schon diese (dritte) Auflage war auf 1117 Druckseiten angewachsen, gegenüber 611 Seiten der ersten und 832 Seiten der zweiten Auflage; und die vorliegende Neubearbeitung umfaßt, trotzdem eine Menge veralteten Materials der früheren Auflagen fortgelassen worden ist, ein Anwachsen auf 1587 Seiten. Dies ist eine Folge des gewaltigen Fortschrittes auf diesem Gebiete, der ja in quantitativer Beziehung schon aus der im letzten Kapitel dieses Bandes gegebenen Statistik erhellt; aber mindestens ebensogroß ist auch der Fortschritt der Schwefelsäure-Industrie in qualitativer Richtung. Wie ausgedehnt der letztere ist, ganz abgesehen von der immer größeren Ausdehnung der Kontaktverfahren (die allerdings kaum, wie manche meinen, das Bleikammerverfahren schließlich ganz verdrängen oder auch nur einschränken werden), das zeigt sich an der Flut von patentierten und nicht patentierten Neuerungen auf diesem Gebiete, die eben auch die so starke Erweiterung seiner schriftstellerischen Darstellung mit sich gebracht hat. Ein weiterer Beleg dafür sind die so umfangreichen „Nachträge“, die doch nur dasjenige Material umfassen, welches mir seit Beginn des Druckes in Form von Patentbeschreibungen, anderweitigen Veröffentlichungen und privaten Mitteilungen zugekommen ist, obwohl alles, was mich bis zur zweiten Revision erreichte, noch in den Text aufgenommen worden ist. Dem war eben nicht abzuhelfen!

Mein Herzenswunsch ist, daß dieses Buch, mit dem bei meinem vorgerückten Alter meine literarische Tätigkeit abschließen muß, bei den Fachgenossen eine ebenso freundliche Aufnahme wie seine Vorgänger finden möge!

Oktober 1915.

Der Verfasser.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

Einleitung 1

Definition von „Sodaindustrie“ 1. Einzelne Zweige derselben 2.

Erstes Kapitel. **Geschichtliches und Allgemeines über Schwefelsäurefabrikation** 4

Geschichte der Schwefelsäurefabrikation 4. Älteste Erwähnungen der Schwefelsäure 4. Erste Fabrikation in England 5. Einführung der Bleikammern 5, der kontinuierlichen Schwefelverbrennung 6, in Deutschland 7, weitere Fortschritte 7.

Allgemeine Prinzipien der Schwefelsäurefabrikation 8. Vorgänge bei der Verbrennung des Schwefels 8. Umsetzung des Schwefeldioxyds in Trioxyd oder Schwefelsäure 8.

Zweites Kapitel. **Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation (einschließlich Salpetersäure)** 10

1. Gediegener Schwefel 10

Erste Anwendungen 10. Eigenschaften des Schwefels 11, Allotropische Modifikationen 12. Färbungen 13. Löslichkeit 13. Physiologische Wirkung (Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Pilzen und Insekten) 14. Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff 14. Verbrennungswärme 15. Verbindung mit Wasserstoff 15. Handelsformen des gereinigten Schwefels 15.

Vorkommen des Schwefels in der Natur 15, in Sizilien 16 (Statistik 17), in Norditalien 19, in anderen europäischen Ländern 19, in Asien usw. 21, in Nordamerika 22, anderwärts in Amerika 23, anderweitige Vorkommen 24. Statistik über Gewinnung von Schwefel in allen Ländern der Erde 25.

Fabrikation von Handelsschwefel aus dem natürlichen Rohschwefel 26, in Sizilien 26. Das Frasch-Verfahren 27. Andere neuere Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus dem Roherz 30.

Darstellung von Schwefel aus verschiedenen Stoffen 32, aus gebrauchter Gasreinigungsmasse 32, aus Sodarückstand 34, aus Schwefelkies 34, aus Schwefeldioxydgasen (Hüttenrauch usw.) 38, aus Schwefelwasserstoff und Sulfiden, Thiosulfaten usw. 41.

Feinverteilung von Schwefel 44. Bestimmung des Feinheitsgrades, Sulfurimeter von Chancel 45. Bestimmung des Schwefels in Mischungen zum Bestäuben der Weinreben 47.

Raffinierung des Schwefels 48. Blöcke oder Stangen 48. Schwefelblumen 48, besondere Formen (kolloidaler Schwefel usw.) 49.

Technische Analyse des Rohschwefels 51. Volumgewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff 52. Untersuchung von Gasschwefel 53.

Verunreinigungen und Verfälschungen des Schwefels 56. Arsen 56. Analyse des raffinierten Schwefels 58.

2. Pyrit oder Schwefelkies 59

Eigentlicher Schwefelkies 59. Binarkies 60. Magnetkies 61. Kupferkies 61. Heizwert des Pyrits 61. Geschichtliches über die Anwendung des Pyrits zur Schwefelsäurefabrikation 61. Einführung der kupferhaltigen Pyrite 63.

Seite

Vorkommen von Pyrit 64, in Deutschland 64, Österreich und Ungarn 67, Schweiz 67, Großbritannien und Irland 68, Belgien 70, Frankreich 71, Italien 73, Schweden 74, Norwegen 75, Rußland 76, Spanien und Portugal 76, Vereinigte Staaten 80, andere Länder 82.

Statistik über den Pyrit auf der ganzen Erde 83. Transport von Schwefelkies 86.

Zusammensetzung von Schwefelkiesen 86. Wertverhältnis der geringhaltigen gegenüber den reichhaltigen Kiesen 87. Preisberechnung für Pyrit 87.

Analyse des Schwefelkieses 87. Bezahlung „pro unit" 88. Feuchtigkeit 88. Schwefel 88. Aufschließung auf nassem Wege 89. Verfahren von Lunge u. a. 89. Entfernung des Eisens 89. Fällung und Filtration des Baryumsulfats 90. Andere Methoden zur Entfernung des Eisens 91, durch Elektrolyse 91. Fehlerquellen der Chlorbaryummethode 92. Andere Aufschließungsmethoden 93. Aufschließungsmethoden für Pyrit auf trockenem Wege 93. Bestimmung des nutzbaren Schwefels im Pyrit 96. Andere Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure 98, durch Fällung als Strontiumsulfat 98. Maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure 99, durch Benzidin 103. Andere Methoden 104, durch Reduktion zu Schwefelwasserstoff 105. Mechanische Schwefelkiesprobe 106. Bestimmung anderer Eisensulfide (Magnetkies, Markasit) 106.

Bestimmung der anderweitigen Bestandteile von Pyriten 106, Arsen 106, Kupfer 113, Blei 115, Zink 115, kohlensaure Erden 116, Kohlenstoff 116, Selen 117.

3. Zinkblende 118

Verunreinigungen 119. Analyse 120. Gesamtschwefel 120. Zink [titrimetrische Methoden a) mit Schwefelnatriumlösung 121, b) mit Ferrocyankalium 124]. Blei 127. Kalk und Baryt 127. Arsen 128. Kohlensäure 128. Fluor 128.

4. Andere Schwefelmetalle 129

Hüttenrauch 130. Kupferkiese usw. 131. Kupferrohstein 133. Bleiglanz 133. Bleistein 133.

5. Nebenprodukte von anderen Fabrikationen (Gasschwefel, Schwefelwasserstoff usw.) 134

A. Gasschwefel (Lamingsche Masse) 134. B. Schwefelwasserstoff 137. C. Schweflige Säure aus anderen Quellen 138.

6. Chilisalpeter 138

Eigenschaften 138. Vorkommen in Chile (Caliche) 138. Zusammensetzung und Verarbeitung des Caliche 141. Verunreinigungen des Chilisalpeters und Reinigung desselben 143.

Andere Salpeterlager 144. Statistisches 145.

Analyse des Chilisalpeters 147. Qualitative Prüfung 147. Technische Salpeterprobe (Refraktionsmethode) 147. Vollständige Analyse des Chilisalpeters 148. Feuchtigkeit 148. Unlösliches 149. Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali 149. Bestimmung des Nitrats 150. Methode von Ulsch 150, Devarda 152, Lunge 152. Nitrometer 152. Schlösing-Grandeau 156. Chromat- und Quarzglühmethode 156. Bestimmung des Chlorats und Perchlorats 156.

7. Salpetersäure 158

Geschichtliches 158. Eigenschaften 158. Hydrate 159. Volumgewicht 159. Temperaturkorrekturen 160. Korrektion für Untersalpetersäure 160. Tabelle von Lunge und Rey 162. Andere Angaben 165. Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure 165. Oxydierende Eigenschaften 165.

Fabrikation der Salpetersäure 165. Menge der angewendeten Schwefelsäure 166. Fabrikation in Zylindern 166, Griesheimer System 166, in Kesseln 171, in Valentiner-Kesseln 173. Kitte für Salpetersäureretorten 174.

Seite

Guttmanns Retorten 175. Kontinuierliches System von Prentice 176. Retorten von Übel (Rhenania) 177. Andere Systeme 182. Vorgänge in der Salpetersäureretorte 184.

Kondensation der Salpetersäure 185, in Steinzeugvorlagen 185, durch Röhren 185, Schlangen 186. Behandlung der nicht kondensierten Stickstoffoxyde in Kokstürmen 186, in Lunge-Rohrmannschen Plattentürmen 187. Regenerationsanlage von Niedenführ 189. Ersatz der Steinzeugapparate durch solche aus Aluminium, Nickel, Kobalt usw. 189.

Raffinieren oder Bleichen der Salpetersäure 189, in Schlangen 190. System von Griesheim 190, andere Systeme 191. Apparat von Guttmann 192.

Fabrikation von Salpetersäure im luftverdünnten Raume nach Valentiner 193, nach anderen 197. Kondensationsapparat von Skoglund 198.

Behandlung der bei der Salpetersäurefabrikation entstehenden niedrigeren Stickstoffoxyde 201. Untersuchungen im Laboratorium 201. Verfahren der Großpraxis 204.

Konzentration der Salpetersäure 209. Verschiedene Verfahren 209. Darstellung von 100proz. Salpetersäure und Stickstoffpentoxyd 214. Verbindung von Salpetersäure- und Schwefelsäureanhydrid 215.

Reiner Stickstoff 216. Darstellung von reinem Stickoxyd 216. Reines Stickstoffperoxyd 216. Stickstoffhexoxyd 217.

Verwertung des Bisulfats 217.

Gewinnung von Salpetersäure aus Abfallsäure aus Nitrierungsprozessen 218.

Verschiedene andere Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure 221.

Salpetersäure und Nitrate aus Luft-Stickstoff 223.

A. Oxydation von Stickstoff durch die Wirkung hoher Temperaturen mit oder ohne Mitwirkung von Katalysatoren 223.

B. Oxydation von Stickstoff durch Hilfe von Elektrizität 231. Laboratoriumsuntersuchungen 231. Aktiver Stickstoff 238. Technische Verfahren 239. Verfahren von Pauling und der Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen 253, von Birkeland und Eyde (Norgesalpeter) 257, der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Schönherr) 263.

Anhang: Darstellung von reinem Stickstoff aus atmosphärischer Luft und aus Verbrennungsgasen 269.

Behandlung der bei der Oxydation von Luftstickstoff entstehenden Gase und Dämpfe 271. Allgemeines 271. Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik 272. Andere Verfahren 273. Untersuchung der bei diesem Verfahren entstehenden Gase 278.

Salpetersäure (und salpetrige Säure) aus Ammoniak 280. Allgemeines 280. Theoretische Untersuchungen 280. Oxydation von Ammoniakgas 280, von Ammoniak in wässeriger Lösung 281, durch Kontaktsubstanzen usw. 282. Technische Darstellung von Salpetersäure, Nitraten und Nitriten aus Ammoniak 282. Praktische Durchführung der Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure 286.

Aufbewahrung der Salpetersäure 287.

Transport der Salpetersäure 287. Pumpen der Salpetersäure (Pulsometer) 289.

Schutz gegen Unfälle durch Dämpfe von Salpetersäure und Untersalpetersäure 291.

Abfüllvorrichtungen für Säuren 291.

Statistisches 291.

Analyse der technischen Salpetersäure 292. Gesamtsäuregehalt 292. Bestimmung der Untersalpetersäure 293, der salpetrigen Säure 293. Prüfung der technischen Salpetersäure auf andere Verunreinigungen 294.

Drittes Kapitel. **Eigenschaften und Analyse der technisch angewendeten Oxyde und Säuren des Schwefels** 296

Schwefelsesquioxyd 296.

Schwefeldioxyd (Schweflige Säuren, Schwefligsäureanhydrid) 296. Eigenschaften des Gases 296, des flüssigen Schwefeldioxyds 297. Bildung

Seite

des Schwefeldioxyds 298. Lösungen von schwefliger Säure 299. Verhalten von Schwefeldioxyd zu Wasser 299. Eigenschaften der wässerigen Lösungen 299. Salze 300. Schädliche Wirkungen der schwefligen Säure (des Hüttenrauches) 301.

Nachweis und Bestimmung der schwefligen Säure 305, qualitative Reaktionen 305. Quantitative Bestimmung 306. Bestimmung von Schwefeltrioxyd neben Schwefeldioxyd 308, in Sulfiten 308. Laugen für Sulfitzellulose 309.

Anwendungen der schwefligen Säure 309.

Schwefelsäureanhydrid (Wasserfreie Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd) 309. Eigenschaften der beiden Modifikationen 310. Verbindungen mit Schwefel 311. Zersetzung durch Hitze 311. Darstellung 312.

Pyroschwefelsäure (Dischwefelsäure) 312. Rauchende Schwefelsäure (Oleum) 313. Schmelzpunkte von Oleum 313. Siedepunkte 313. Volumgewichte nach Messel 314, nach Cl. Winkler 314, nach Knietsch 314. Darstellung einer rauchenden Schwefelsäure von bestimmtem 50 g-Gehalt 315. Spezifische Wärme 317. Lösungswärmen 318. Andere Daten 318.

Schwefelsäure 318. Natürliches Vorkommen von freier Schwefelsäure 318. Schwefelsäuremonohydrat, Eigenschaften 319. Dampf der Schwefelsäure 320.

Bildung der Schwefelsäure 320. Bildungswärme 321.

Hydrate der Schwefelsäure 321.

Gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure 322. Unverändert destillierende Säure 322. Wassergehalt derselben 322. „Englische Schwefelsäure“ 324. Vergleichung der Aräometerskalen mit dem Volumgewichte 325. Schwefelsäuregehaltstabellen 325. Tabelle von Lunge, Isler und Naef 328. Tabelle über den Einfluß der Temperatur auf das Volumgewicht der Schwefelsäure 334. Einfluß der Verunreinigungen auf das Volumgewicht der Schwefelsäure 335, des Schwefeldioxyds 336, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 336, des Arsens 337, des Bleis 337. Herstellung von Schwefelsäuren von beliebiger Stärke durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser 339. Schmelzpunkte und Gefrierpunkte von Schwefelsäuren 339. Tabelle von Knietsch 340. Verdampfen von Schwefelsäure 340. Siedepunkte der reinen und der wasserhaltigen Schwefelsäure 341. Wasserdampfspannungen verdünnter Schwefelsäuren 342. Dampfdruck von Oleumsorten 345. Spezifische Wärmen von Schwefelsäuren 346. Viskosität der Schwefelsäure 347.

Chemisches Verhalten der Schwefelsäure 347. Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Wasser 347. Wasserentziehende und verkohlende Wirkung 348. Zersetzung durch hohe Temperaturen 348. Austreibung anderer Säuren (Avidität) 349. Wirkung auf Basen 350. Verhalten der Salze beim Erhitzen 350. Wirkung der Schwefelsäure auf Metalle 350, auf Platin und Gold 350, auf Gußeisen 351, auf Schmiedeeisen 354, auf Blei 356.

Verhalten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gegen die Oxyde des Stickstoffs 360. Ältere Arbeiten 361. Wirkung auf Stickoxyd 361, auf salpetrige Säure 362. Kammerkristalle 363. Nitrosylschwefelsäure 364. Untersuchung von Lunge über die gegenseitige Wirkung von SO_2 und NO mit oder ohne Gegenwart von H_2O und O 365. Wirkung des Wassers auf Kammerkristalle 366. Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäuren verschiedener Konzentration 367. Wirkung von Stickstoffperoxyd auf Schwefelsäure 368. Untersuchung von Lunge 369. Spannung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Schwefelsäuren verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen 373. Tabellen von Zaloziecki und Marchlewski 373. Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu reduzierenden Stoffen 373, zu schwefliger Säure 373, „Blaue Säure“ 377, zu Kohlenstoff (Koks) 379.

Seite

Analyse der Schwefelsäure 379. Qualitative Erkennung 379. Quantitative Bestimmung 381. Volumetrische Bestimmung 381. Indikatoren 381. Einstellen der Normalsäure auf reines Natriumkarbonat 383.

Analyse von rauchender Schwefelsäure 385. Verunreinigungen 385. Ziehen der Probe 386, von festem Oleum 386. Abwägen in Glaskugeln 387, in Glasfläschchen 387, in Hahnröhren 388. Kugelhahnpipette 389. Andere Methoden zur Probenahme 389. Ausführung der Analyse 390. Titrierung 392. Tabellen zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3 392. Methode von Setlik 392, von Rabe 393. Bezeichnung des Prozentgehaltes von Oleum 394. Einfluß der schwefligen Säure auf die Titrierung von Oleum 395. Andere Methoden zur Untersuchung von rauchender Schwefelsäure 396.

Verunreinigungen der Schwefelsäure. Qualitative Prüfung 397. Verschiedene Verunreinigungen 397. Selen 398. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 399. Arsen 402 (Methode von Marsh-Berzelius 403, von Reinsch 406, von Gutzeit 407, von Bettendorf 408). Quantitative Bestimmung der in der Schwefelsäure enthaltenen Verunreinigungen 409, Arsen 409, verschiedene 410. Säuren des Stickstoffs 411. Nitrometer 413. Gasvolumeter 417. Andere Methoden 425. Salpetrige Säure 425. Permanganatmethode 425. Kolorimetrische Methode 428. Verhältnis der drei Stickstoffsäuren zueinander 431. Analyse von Gemengen aus Schwefelsäure und Salpetersäure 432. Analyse von Abfallsäuren 432. Untersuchung der Schwefelsäure auf ihre Brauchbarkeit zum Raffinieren des Petroleums 433.

Viertes Kapitel. **Die Darstellung der schwefligen Säure** 434

A. Aus Rohschwefel 434

Einfache Schwefelöfen 434. Verbesserte Öfen 436. Großer Ofen mit Verdampfpfanne 439. Kontinuierliche Schwefelöfen 441, von Blair 442, von Glover 444. Andere neuere Öfen 446.

Verbrennungsrückstand der Schwefelöfen 453. Abkühlung der Gase 454. Statistisches 454.

B. Aus Schwefelkiesen 455

1. Zerkleinerung des Schwefelkieses 455, durch Handarbeit 455. Mechanische Steinbrechmaschinen von Blake 456. Andere Maschinen 457.

2. Stückkiesöfen 459. Rösthaufen 459. Schachtöfen (Kilns) 460. Freiberger Kiln 461. Öfen mit Rost und Aschenfall 461. Englische Kiesöfen (Rostbrenner) 462. Gaskanal 466. Roststäbe 466. Ausladen der Abbrände 468. Aschenkarren 468. Verhütung des Ausblasens von Gas aus dem Aschenfalle 469. Türen der Kiesöfen 472. Mauerwerk 472. Dimensionen der Kiesöfen 473. Anordnung in Gruppen (Ofenbatterien) 474. Bleipfannen auf den Öfen 475. Einführung der Salpetermischung 475.

Besondere Arten von Stückkiesöfen 476. Öfen für Kupfersteinröstung 476.

Betrieb der Stückkiesöfen 477. Ingangsetzen 477. Führung des Röstprozesses 478. Wissenschaftliche Grundlagen des Röstprozesses 480. Abbrände 480. Beschaffenheit derselben 480. Chemische Untersuchung der Kiesabbrände 481. Bestimmung des Schwefels 481. Bestimmung des Kupfers, Eisens usw. 485. Regeln für den Luftzutritt bei der Röstung von Pyrit 487. Schlacken oder Sauen 438. Vermeidung einer zu tiefen Kiesschicht 489. Regulierung des einströmenden Luftvolumens 490. Andere Regeln für den Pyritofenbetrieb 491. Zuheißgehen der Öfen 492. Zukaltgehen derselben 493. Einfluß der Feuchtigkeit 493. Beschickungsmenge 494. Verwendung von Rohschwefel und Schwefelkies nebeneinander 494.

3. Verbrennung von Feinkies 494. Verwendung einer gewissen Menge Feinkies in Stückkiesöfen 494. Einbinden des Feinkieses mit Ton zu Klütten (Briketts) 495. Verbrennung von Feinkies ohne Umwandlung in Klütten 497, a) mit Hilfe von Kohlenfeuerung 497, b) in durch Stückkiesöfen geheizten Apparaten 498, c) Verbrennung ohne äußere Erhitzung 499. Herstellung von Klütten ohne Ton 499. Ofen von Gerstenhöfer 500. Etagen- oder Plattenofen von Malétra 502. Schaffners

Seite

Ofen 504. Arbeit mit den Plattenöfen 506. Andere Formen von Plattenöfen 509. Verbindung von Stückkies- und Staubkiesöfen 509.

Mechanische Feinkiesöfen 509. Ofen von Macdougall 510, neuere Öfen desselben 512, ähnliche Öfen 513. Herreshoff-Ofen 513, neuere Formen desselben 515. Ofen von Spence 518. Andere Öfen 522, von Kauffmann 523, von Wedge 525. Andere Öfen 527.

C. Schweflige Säure aus schwefelärmeren Erzen 534

1. Aus Zinkblende 534. Rhenania-Blendeöfen 535. Andere Öfen 539. Mechanische Blenderöstöfen 540. Vergleichende Kritik der verschiedenen Blendesysteme 549. Röstrückstände von Blende und ähnlichen schwefelarmen Erzen 551. Untersuchungsmethoden für Abbrände von Zinkblende 553.

2. Behandlung von Erzen, die neben Zinkblende noch andere Sulfide enthalten, von Kupfererzen, Bleierzen und ähnlichen schwefelarmen Erzen 555.

D. Erzeugung von Schwefeldioxyd aus verschiedenen anderen Materialien 559

1. Aus Gasreinigungsmasse 559.

2. Öfen für Verbrennung von Schwefelwasserstoff 561. Einfache Öfen 561. Verbesserte Öfen 562.

3. Verfahren zur Behandlung von schwefligsäurehaltigen Gasen (Hüttenrauch, Feuergase usw.), Rauchschäden 563. Ältere Versuche 563, mit gewöhnlichen Rauchgasen 563, nach Freytag 563, nach Wislicenus 565, mit Gasen in der Glasfabrikation 567. Kondensation der Säuren durch Wasser 567, durch Ätzkalk 569, durch Kalkstein 570, durch Magnesia, Tonerde, Zinkoxyd usw. 571, durch Metalle 572, durch die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff 573, durch Schwefelcalcium usw. 574, durch Holzkohle 574.

4. Verschiedene Verfahren zur Beseitigung von Schwefeldioxyd auf anderen Wegen 574.

E. Darstellung von Schwefeldioxyd in reinem und flüssigem Zustande 575

Verschiedene Verfahren 575. Verfahren von Hänisch und Schröder 577. Andere Methoden 581. Verwendung des flüssigen Schwefeldioxyds 581. Verwendungen 583.

F. Leitungskanäle für die Röstgase von den Kiesöfen nach dem Gloverturm 584

Abkühlung der Gase 585. Verwendung von deren Wärme 586.

Flugstaub und dessen Entfernung 587. Zusammensetzung des Flugstaubes 587. Staubkammern und andere Vorrichtungen zur Beseitigung des Flugstaubes 589.

Chemische Reinigung der Gase; Entfernung und Gewinnung des Arsens 597. Entfernung anderer Verunreinigungen aus den Röstgasen 598.

G. Die Zusammensetzung der Röstgase 600

1. Röstgas aus Rohschwefel 600. 2. Röstgas von Schwefelkies 602. Vergleichung von Rohschwefel und Schwefelkies (bzw. Blende) als Material für die Schwefelsäurefabrikation 604. 3. Röstgas von Zinkblende 606. Schwefeltrioxyd im Röstgase 607. Wirklicher Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd 610. Chemische Untersuchung der Röstgase 613. Quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd in Röstgasen 613. Methode von Reich 613. Ungenauigkeiten derselben 617. Bestimmung der Gesamtsäuren in Röstgasen nach Lunge u. a. 617. Bestimmung des Schwefeltrioxyds 620. Bestimmung des Sauerstoffs in Röst- und Kammergasen 620. Bestimmung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs in Gasgemengen 622, gleichzeitig mit Schwefeldioxyd 622. Bestimmung von Stickoxydul 623.

Fünftes Kapitel. **Die Konstruktion der Bleikammern** 625

Notwendigkeit der Verwendung von großen Räumen 625. Gründe für Anwendung von Blei für deren Herstellung 625. Versuche mit anderen

Seite

Materialien 626. Bau der Bleikammern auf einiger Höhe auf dem Boden 626. Baugrund 627. Pfeiler aus Holz 627, aus Mauerwerk 628, aus Stein 628, aus Gußeisen 629, aus Schmiedeeisen 629. Längsschwellen 630. Querschwellen 630. Dielung 631. Kammergebälk 631, aus Holz 631, aus Eisen 633. Blei für die Kammerwände 633. Dicke 633. Qualität 634. Analysen 634. Zusammenfügung durch Falzen 636, durch Lötung mit Wasserstoffflamme 636. Apparate dafür 636. Ausführung der Bleilötung 637. Löten mit Knallgas 639, mit komprimiertem Wasserstoff 639. Vergiftungserscheinungen beim Bleilöten 639.

Errichtung der Bleikammern 640, Seitenwände 640. Laschen dafür 641. Kammerdecke 643. Kammerboden 647. Kammerkonstruktionen in England und Amerika 648. Besondere Arten des Baues von Bleikammern gewöhnlicher Art 650. Eiserne Gerüste 650.

Außengebäude für Bleikammern 654.

Erneuerung der Kammern 655. Entfernung des Bleischlammes 656. Abnutzung der Kammern 657.

Abweichende Formen der Kammern 658. Kammern von Delplace 659. Th. Meyers Tangentialkammern 659. Benkers Kammern 662. Verschiedene andere Kammerformen, Kühlvorrichtungen für Kammern usw. 663. Faldings Kammern 667.

Kammersysteme 669. Größe der einzelnen Kammern 672. Verbindungsröhren 674. Kubikinhalt der Kammern 676.

Intensivbetrieb der Bleikammern 680, nach Nemes 682, nach anderen 685. Weitere Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes 686. Anwendung von Sauerstoff 686. Bessere Mischung der Gase 687. Vergrößerung der Oberflächen 687. Scheidewände 688. Anwendung von Füllmaterialien 690. Mechanische Mischung der Kammergase 691. Zerstäubung der Säure behufs besserer Mischung der Kammergase 692.

Zwischentürme (Reaktionstürme) 692. Erste Versuche 692. Lunges Plattentürme 693. Allgemeine Prinzipien 693. Konstruktion 696. Art der Anwendung 699. Einführung derselben in die Praxis 701. Errichtung von Plattentürmen 704. Reaktionstürme ohne Kammern 707. Niedenführs Kombination von Kammern und Plattentürmen 707. Anderweitige Turmapparate für Schwefelsäureproduktion 710.

Vorschläge zum völligen Ersatze der Bleikammern durch andere Apparate, Türme usw., unter Beibehaltung der Oxydation des Schwefeldioxyds durch Stickstoffoxyde 714. Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Türmen aus schwefliger Säure mittels Salpetersäure 717. System von Griesheim 717, von Opl (Hruschan) 722. Andere Systeme 726.

Hilfsapparate der Bleikammern 730. Abflußvorrichtungen für die Säure (Hähne, Heber) 730. Säuretische 733. Entnahme von Proben 735. Thermometer 735. Messen des Säurestandes 736. Laternen 736.

Apparate zur Einführung der Salpetersäure 737. Frage, ob sie als Dampf oder in flüssiger Form einzuführen ist 737. Einführung in dampfförmigem Zustande aus festem Salpeter und Schwefelsäure 740. Einführung in flüssigem Zustande 742. Mariottesche Flasche 743. Tambours 745. Kaskaden 746, durch den Gloverturm 747. Zerstäubungsapparate 748. Aufbewahrung der Salpetersäure auf den Kammern 752. Einführung einer wässerigen Lösung von Natronsalpeter 753. Speisung der Kammern mit salpetrigen Gasen, die als Nebenprodukte bei Oxydationen erhalten werden 754.

Zufuhr von Wasser für die Bleikammern 756. Wasserdampf 756. Registriermanometer 757. Leitung des Dampfes und Einführung in die Kammern 758. Regulatoren 759. Zahl der Dampfeinströmungen 759. Gesamtmenge des erforderlichen Dampfes 761. Anwendung von zerstäubtem Wasser (Streudüsen) 762. System von Benker 764. Verschiedene Zerstäubungsapparate 767.

Einrichtungen zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern 772. Berechnung für Röstgase aus Schwefelöfen 773, für Röstgase aus Kies-

Seite

öfen 775. Vorrichtungen zur Hervorbringung des Zuges 775. In dem Prozeß selbst liegende Zugkraft 775. Abzugsröhren 777. Dampfinjektoren 777. Schornstein 778. Vorrichtungen zur Regulierung des Luftzuflusses 780. Mechanische Zugbeförderung in den Bleikammern durch Ventilatoren 784. Zugmesser (Anemometer) 795, von Fletcher 796. Tabellen dafür 798. Andere Anemometer 802. Anderweitige Methoden zur Abschätzung des Zuges 806. Allgemeine Bemerkungen über den Wert von Zugmessungen 806.

Berechnung des Volumens von feuchten Kammergasen bei höherer Temperatur, bei verschiedener Stärke der Kammersäure 807.

Sechstes Kapitel. **Die Wiedergewinnung der Salpetergase** 809

Reaktionen zwischen den Stickstoffoxyden und starker Schwefelsäure 809. Erfindung des Gay-Lussacturmes 810, des Gloverturmes 810. Allgemeines über den Gay-Lussacturm 810. Vorzüge der Turmform 811. Frage der Anbringung von zwei Türmen 812. Weite des Turmes 812. Dimensionen 813. Fundamente 814. Gerüst des Turmes 814. Bleikonstruktion 814. Innere Füllung (Aussetzung) mit Koks 816, mit Tonzylindern usw. 817. Verwendung von Plattentürmen 819. Ausräumen und Umfüllen des Gay-Lussacturmes 820. Vorschriften zur Verhütung von Unfällen dabei 820. Gegengifte gegen schädliche Gase 821.

Konstruktion eines Gay-Lussacturmes nach modernen Prinzipien 821. Laterne zur Beobachtung der Eintritts- und Austrittsgase 824.

Andere Salpeter-Wiedergewinnungsapparate nach dem Gay-Lussacschen Prinzipe 824. Säurezerstäuber 824. Andere Apparate 824.

Verteilung der Säure auf dem Gay-Lussacturme 826. Segners Reaktionsrad 826. Überlaufvorrichtungen 828. Andere Verteilungsapparate für die Säure 830. Regulierung des Säurezuflusses 831. Mariottes Gefäß 832. Balancierapparat 832. Säurehähne 834. Englischer Apparat 835. Apparat von Wild 837. Zentralisierte Säureverteilung in Griesheim 838. Apparate für Säurehebung 838. Druckkessel 838. Automatische Füllung derselben 843. Vorrichtungen gegen Herausschleudern von Säure 843. Kombination mehrerer Druckkessel 845. Pulsometer 845. Verschiedene Säurehebungsapparate 850. Säurebehälter 852.

Arbeit mit dem Gay-Lussacturme 853. Stärke der zur Absorption dienenden Säure 853. Kühlung der Säure 854. Menge der zu verwendenden Säure 856. Beschaffenheit und Prüfung der Nitrose 857. Regulierung des Zuges 859. Verluste an Salpeter 860. Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturm 861. Behandlung dieser Gase 863.

Anderweitige Methoden zur Wiedergewinnung des Salpeters 864.

Denitrierung der Nitrose 864, durch Wasserdampf oder heißes Wasser 865. Etagenapparat 865. Gay-Lussacs Dénitrificateur 866. Denitrierung mit Wasser und Dampf 867. Kochtrommeln 868. Besondere Formen derselben 870.

Der Gloverturm 872. Geschichtliches 872. Frage der Verluste an Stickstoffoxyden darin 873 Funktionen des Gloverturmes 875. Konstruktion 876. Materialien für Auskleidung des Turmes 877. Fundament 878. Gerüst 878. Bleimantel 878. Ablaufschnauze 880. Turmdecke 880. Zuleitungs- und Ableitungsröhren 880. Innere Auskleidung (Futter) 882. Füllung des Turmes 882, mit Quarz, Glasbrocken u. dgl. 882, mit Tonzylindern usw. 883, mit Lunge-Rohrmannschen Platten 885, mit Niedenführschen Füllkörpern 885, andere Füllungen 886. Höhe des Gloverturmes 891. Verteilung der Säuren 891. Kubikinhalt 892.

Beschreibung des Gloverturmes im ganzen 892. Runde Türme 892. Türme aus Volviclava ohne Ummantelung 894. Viereckiger Turm nach Lüty 894, nach Niedenführ 895. Trennung des Glovers in zwei Türme nach Niedenführ 898. Verschiedene Berichte darüber 900. Vorschläge von Petersen 901, von anderen 902. Stellung des Gloverturmes 903.

Seite

Arbeit mit dem Gloverturm 903. Speisung mit Nitrose und Kammersäure 903. Mischung innerhalb oder außerhalb des Turmes 903. Temperatur der abfließenden Säure 905. Spezielle Arbeitsarten 905. Prüfung der Gloversäure 906.

Glovertürme in Verbindung mit Feinkiesbrennern 906, mit Rohschwefelbrennern 907.

Spezielle Funktionen des Gloverturmes 908. Denitrierung 908. Konzentration der Kammersäure 909. Neubildung von Schwefelsäure 910. Vergleichung mit den Bleikammern als Säureproduzent 911. Verschiedene Verbesserungen des Gloverturmes 913. Nachteile des Gloverturmes 913.

Denitrierung auf anderen Wegen 914.

Siebentes Kapitel. **Der Betrieb der Bleikammern** 916

Inbetriebsetzung der Kammern 916. Bedeckung des Kammerbodens mit Säure 916. Einführung der Röstgase, der Salpetersäure, des Wasserdampfes 917. Unterbrechung im Falle von Reparaturen usw. 918.

Zufuhr von Luft (Zug) 918. Notwendigkeit der Regulierung des Zuges 918. Untersuchung der Austrittsgase auf ihren Sauerstoffgehalt 919. Wirkung von zu starkem Zuge 919, von ungenügendem Zuge 920. Einrichtungen zur Regulierung des Zuges 921. Quantitative Angaben über die Zug- und Druckverhältnisse in verschiedenen Teilen des Kammersystems 923. Druckverluste 925.

Zufuhr von Wasser (Dampf) 925. Regulierung der Zufuhr 925. Kennzeichen dafür 926. Beste Stärke der Kammersäure 926. Regeln für die Stärke der Tropfsäuren 929. Üble Folgen einer falschen Zufuhr von Wasser als Dampf oder Staub 931.

Zufuhr von Salpeter 933. Regeln bei Abwesenheit eines Gay-Lussacturmes 934, bei Vorhandensein eines Gay-Lussacs 935. Beobachtung der Kammerfarbe 936, anderer Anzeichen 936, des Gehaltes der Kammersäure an Stickstoffsäuren 936, auf kolorimetrischem Wege mit Eisenvitriollösung 936. Regeln für den Salpetergehalt der Säuren der verschiedenen Kammern und Tropftische 937. Folgen einer ungenügenden Säurebildung in den Kammern 939. Folgen des Mangels oder Überschusses von Salpeter in den Kammern 939. Ermittelung der Gesamtmenge der im Kammersysteme vorhandenen Stickstoffsäuren 939. Vergiftung durch nitrose Gase 940. Spezielle Vorschläge für die Zufuhr des Salpeters 941.

Temperatur der Kammern 941. Notwendigkeit von deren Beobachtung 941. Beste Temperatur für den Kammerprozeß 941. Beeinflussung der Kammertemperatur durch verschiedene Ursachen 944. Untersuchungen der Temperaturen an verschiedenen Stellen des Systemes durch Lunge und Naef 945. Wirkung der Speisung mit Wasserdampf oder zerstäubtem Wasser 947. Einfluß der Salpeterzufuhr auf die Kammertemperaturen 949. Abnorme Erscheinungen 950. Methoden zur Kühlung der Kammern, Röhren usw. 951.

Tiefe der Säureschicht am Boden der Kammern 951.

Entfernung der in den Kammern gebildeten Schwefelsäure 951.

Unregelmäßiger Betrieb. Salpeterverluste 952, durch übermäßig starke Zufuhr von Salpeter 952. Folgen des Mangels an Salpeter 952. Ursachen der Salpeterverluste 953. Mechanische Verluste 953. Chemische Verluste 953. Ursachen der Reduktion bis auf Stickoxydul 954. Schädliche Wirkung des Koks im Gay-Lussacturm 955. Ermittelung der Salpeterverluste im Gay-Lussacturm 956. Vorschläge zur Verringerung derselben 956.

Schlußbemerkung über den Kammerbetrieb 957.

Verteilung der Gase und Verhältnis der Bildung der Säure in den verschiedenen Teilen des Bleikammersystemes 957. Beobachtungen von H. A. Smith 957, von Hasenclever 957, von Mactear 958, von Naef 958, von Lunge und Naef 961, von anderen 967.

Seite

Kohlensäure in Kammergasen 968.
Zeitdauer des Durchganges der Gase durch die Kammern 969.
Untersuchung der Austrittsgase des Kammersystemes 969. Notwendigkeit davon 969. Gesetzliche Vorschriften in England und Deutschland 970. Resultate 970. Kontrolle der Säureverluste im Austrittsgase nach dem kontinuierlichen System 971. Einfacher Apparat 971. Apparat von Strype 972. Vorschriften des Englischen Sodafabrikantenvereins 975. Zusätze dazu 977. Vereinfachtes Verfahren 977. Gestalt der Absorptionsapparate 978. Bestimmung des Stickoxyds in den Austrittsgasen 979, des Stickoxyduls 981. Berechnung der Menge des verbrauchten Schwefels aus deren Sauerstoffgehalt 983.
Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprozesses in der Bleikammer 983. Theorie von Clément und Desormes 983, von Davy 984, von Berzelius 984, von Peligot 985, von Weber 986, von Winkler 988. Arbeiten von Lunge 989, mit Naef 990. Theorie von Raschig 991, neue Theorie von Lunge 992. Modifikation derselben für den ersten Teil des Kammersystems 995. Endschlüsse über die Hauptreaktionen 996. Theorie von Sorel 997, von Ostwald 1001, von Bredig 1002, von Brode 1002, von Trautz 1006, von Divers 1008, von Raschig 1008, von Lunge 1008, von Engler und Weißberg 1009. Kontroverse zwischen Raschig und Lunge 1010. Arbeit von Lunge und Berl 1013. Zusammenfassung von deren Ergebnissen 1014. Kontroverse zwischen Lunge und Neumann 1018. Weitere neuere Arbeiten 1019, von Raschig 1019, neue Arbeit von Lunge und Berl 1020. Weitere Arbeiten über den Kammerprozeß 1021, von Wentzki 1022, Divers 1024, Raschig 1024, Briner 1025, Hempel 1025.

Achtes Kapitel. **Reinigung der Schwefelsäure** 1028
Verunreinigungen der Schwefelsäure 1028. Schädlichkeit derselben 1029. Reinigungsmethoden 1029. Mechanische Klärung 1029.
Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 1030. Arsengehalt der Pyrite 1030, der Säure 1030. Schädliche Wirkungen des Arsengehaltes 1032. Methoden zur Entfernung des Arsens 1032. Teilweise Entfernung des Arsens bei dem Fabrikationsprozeß selbst 1033. Fast oder ganz vollständige Entfernung 1034, durch Destillation der Schwefelsäure 1034, durch Kristallisation der Schwefelsäure 1034. Entfernung des Arsens als Arsenchlorür 1035, in Form einer Seife 1037. Fällung als Schwefelarsen 1037, durch Schwefelbaryum und andere Sulfide 1038, durch Thiosulfate 1039, durch Schwefelwasserstoffgas 1040. Freiberger Verfahren 1040. (Darstellung von Schwefelwasserstoff 1040. Ausfällung des Arsens 1043. Filtrieren und Auswaschen des Schwefelarsens 1044.) Andere Methoden 1046. Nachteile der Behandlung mit Schwefelwasserstoff 1047. Neueste Gestalt des Schwefelwasserstoffverfahrens 1048. Kosten 1050.
Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen 1050. Veranlassung dazu 1050. Behandlung mit Schwefeldioxyd 1051, mit Schwefel 1051, mit organischen Substanzen 1051, mit Ammoniumsulfat 1051.
Entfernung des Selens 1052. Arbeit von Littmann über die Formen, in denen Selen in der Schwefelsäure vorkommt 1052. Entfernung des Selens 1055.
Reinigung der Schwefelsäure durch spezielle Methoden (Elektrolyse usw.) 1055.
Gefärbte Säure 1056.
Darstellung von ganz reiner Schwefelsäure 1057, nach Hayes 1057, durch fraktionierte Destillation 1057, auf anderen Wegen 1059.

Neuntes Kapitel. **Die Konzentration der Schwefelsäure** 1060
Notwendigkeit der Konzentration für verschiedene Zwecke 1060.
Konzentration bei 60^0 Bé 1060.
Vorgänge beim Sieden der Schwefelsäure 1060.

Seite

1. Bleipfannen mit Oberfeuerung 1061. Material der Gefäße 1061. Lunges Beschreibung einer solchen 1063. Andere Systeme 1066.

2. Bleipfannen mit Unterfeuerung 1066. Allgemeine Einrichtung derselben 1067. Art der Feuerung 1069. Beschreibung von solchen Pfannensystemen 1071.

3. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze 1073, durch Abhitze von Kiesöfen 1073, von Schwefelöfen 1077.

4. Pfannen mit Heizung durch gespannten Wasserdampf in Bleischlangen 1077. Einrichtung in Duisburg 1077, von Bode 1078, in Freiberg 1080. Andere Apparate 1081.

Qualität des Bleies für Schwefelsäurekonzentrationspfannen 1082. Untersuchungen von Hart 1082.

Konzentration bei 60° Bé in Platinschalen 1083.

Die Konzentration der Schwefelsäure auf 66° Bé 1083. Allgemeines 1083. Notwendigkeit davon für bestimmte Fälle 1084.

Darstellung von gewöhnlicher 66grädiger oder „englischer" Schwefelsäure 1085. Material der Konzentrationsgefäße 1085. Platin 1086. Jetziges Verhältnis zwischen Platin und Glas 1086.

Konzentration in Glasretorten 1087. Apparat von Chance-Brothers 1087. Behandlung der Dämpfe 1090. Anlage in Mülheim 1091. Kontinuierliche Konzentration in Glasretorten 1093. System von Gridley-Chance 1093. Andere Systeme 1096. Kosten der Konzentration in Glas 1096.

Konzentration in Porzellanschalen 1098. Apparat von Négrier 1098, von Benker 1101. Ersatz des Porzellans durch Kieselsäure (Quarz, Glas, Vitreosil) 1103. Becherapparate (Kaskadenapparate) 1108.

Konzentration in Platingefäßen 1113. Vorkommen des Platins 1113. Preise 1114. Frühere Formen der Apparate 1115. Apparat von Prentice 1115, von Delplace 1117. Verbesserungen derselben 1120. Kessel mit Scheidewänden 1121. Vorteile derselben 1123. Feuerungseinrichtungen für Platinblasen 1124.

Säuregehalt der Austrittsgase aus den Apparaten für Konzentration oder Destillation der Schwefelsäure 1126. Besondere Verfahren zur Kondensation der Dämpfe aus Schwefelsäurekonzentrationspfannen 1126.

Konzentration in Platinpfannen mit Bleihut (Faure und Kesslers System) 1127.

Andere Formen von Platinapparaten 1134.

Verlust an Platin bei der Konzentration von Schwefelsäure 1134.

Platin-Goldapparate 1139. System von Heraeus 1139.

Absätze in den Platinkesseln 1140.

Konzentration in Eisen 1142. Apparat von Quinan 1145, von Benker 1147. Verbindung von Platin- und Eisenkesseln nach Scheurer-Kestner 1148, nach Graham 1151. System der Clayton Aniline Co. 1152, von Krell 1153. Andere Systeme 1155. System von Hartmann und Benker 1158. Andere Apparate 1160.

Wiedergewinnung von starker Schwefelsäure aus Abfallsäuren (Säureteer) und von Nitrierungsprozessen 1161.

Schutz des Eisens durch Überzüge. Besondere säurebeständige Qualitäten 1167. Tantiron 1169. Ironac 1170. Schmiedeeisen 1171. Chromeisen usw. 1171. Neutraleisen 1171. Verschiedenes 1172. Aluminium 1172.

Konzentrationen durch einen heißen Luftstrom 1172. Ältere Verfahren 1172. Verfahren von Falding 1174. Verfahren von Kessler 1174. Saturex 1175. Rekuperator 1177. Neuere Apparate desselben 1179. Neueste Form des Apparates (von Teisset und Prat) 1182. Andere Apparate 1184. Apparat von Zanner 1185, von Gaillard 1188, andere Apparate 1191.

Seite

Konzentration von Schwefelsäure im luftverdünnten Raume 1194. Konzentration von Schwefelsäure durch Kristallisation 1198. Konzentration von Schwefelsäure durch Elektrizität 1198. Schutz gegen Lecken der Säure in das Kühlwasser 1199. Allgemeine Bemerkungen 1199.

Fabrikation von Schwefelsäure-Monohydrat durch Ausfrieren 1199. Ausführung des Verfahrens in Griesheim 1201. Andere Verfahren 1202.

Verpackung und Versendung der Schwefelsäure 1203. Versendung in Glasballons 1203. Vorrichtungen zur Entleerung der Ballons 1205. Vorschriften der Eisenbahnverwaltungen 1206. Versendung in eisernen Kesselwagen 1207. Ausgebleite Gefäße 1209. Auf Wasserwegen 1209.

Zehntes Kapitel. **Anordnung der Apparate einer Schwefelsäurefabrik nach dem Kammersystem; Betriebsresultate** 1211

Allgemeines 1211. Disposition der Apparate 1212. Niedenführs Pläne für ein Kammersystem alten Stiles 1214, für Kammersysteme mit Reaktionstürmen 1216. Anlagekosten für französische Verhältnisse 1218.

Betriebsresultate 1220. Allgemeines über Salpeterverbrauch und Ausbringen an Schwefelsäure 1220.

Verbrauch von Natronsalpeter 1221, 1. bei Anwendung von Rohschwefel 1221, 2. bei Anwendung von Schwefelkies 1222.

Ausbringen an Schwefelsäure 1. aus Rohschwefel 1223, 2. aus Pyrit 1223. Betriebsresultate von Güssefeld 1225.

Verluste beim Schwefelsäurebetriebe 1226.

Kostenaufstellungen für Schwefelsäurefabrikation 1. aus Schwefel 1227, 2. aus Schwefelkies; Angaben aus dentschen Quellen 1228, von Curtius 1228, von Lüty und Niedenführ 1229, für Kammern gewöhnlicher Art 1229, für Intensivarbeit 1230, für Produktion in Reaktionstürmen 1231, für Produktion als Anhydrid nach Kontaktverfahren 1231, für das Kesslersche Verfahren 1235. Endschlüsse von Lüty und Niedenführ 1236. Anlage- und Konzentrationskosten nach Hasenclever 1238. Angaben aus Frankreich (Sorel) 1239. Angaben aus England 1240, aus Amerika 1241.

Elftes Kapitel. **Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids** 1243

Erste Anfänge dieser Fabrikation 1243.

Fabrikation des rauchenden Vitriolöls aus Vitriolstein 1244, in Böhmen 1244. Behandlung der Erze 1245. Galeerenöfen 1246. Caput mortuum 1246.

Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und rauchendem Vitriolöl aus künstlich dargestellten Sulfaten 1247, aus Ferrisulfat 1247, aus Säureteer 1248, aus Calcium- oder Magnesiumsulfat 1249, aus Natriumpyrosulfat 1249, aus Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat 1250.

Andere Verfahren (außer durch Kontaktsubstanzen) 1252, aus Kammerkristallen 1252, durch Metaphosphorsäure 1252. Verwertung des in Schwefelkiesröstgasen enthaltenen Schwefelsäureanhydrids 1252.

Verbindung von Schwefelsäure- und Salpetersäureanhydrid 1253.

Anwendung von Elektrizität zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 1253, von ultraviolettem Lichte 1254.

Darstellung von rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid und gewöhnlicher Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren 1255. Geschichtliches über Katalyse 1255. Erste praktische Versuche mit dem Kontaktverfahren 1260. Arbeit von Squire und Messel 1264, von Clemens Winkler 1265. Folgen derselben 1266. Arbeiten von anderer Seite 1269. Weitere Entwickelung 1270.

Seite

Theorie der Kontaktverfahren für Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 1275. Frühere Theorien und Arbeiten 1276. Arbeit von Knietzsch 1280, neuere Arbeiten desselben 1285. Arbeit von Lunge und Mitarbeitern über Katalyse 1288, von Brode 1291, von Keppeler 1292, von anderen 1294.

Gegenwärtiger Stand der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren 1298. Zahl der Fabriken in verschiedenen Ländern 1298. Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik 1298, der Tentelewschen Chemischen Fabrik 1323, der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. 1337, von Schroeder und Grillo 1352, des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim 1362, das Freiberger (neue Winklersche) Verfahren 1371, das Rabesche Verfahren 1375. Untersuchung der durch das Verfahren gebildeten Gase 1378.

Entwickelung des Kontaktverfahrens in den Vereinigten Staaten 1381. Neuere Vorschläge zu Verbesserungen der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid 1385.

I. Reinigung und besondere Vorbereitung der Kiesofengase für die Fabrikation von Schwefeltrioxyd 1385. Reinigung der Ofengase von Arsen 1387.

II. Regulierung der Temperatur und besondere Formen von Kontaktapparaten 1388.

III. Verbesserungen in der Herstellung von Kontaktsubstanzen 1392. a) Platin usw. 1392. Wiedergewinnung des Platins aus gebrauchten Kontaktmassen 1396. b) Eisenoxyd und ähnliche Oxyde 1396. c) Verschiedene Katalysatoren 1398.

Regenerierung erschöpfter Kontaktmassen 1402.

IV. Absorptionsapparate 1402. Austrittsgase aus den Absorptionsapparaten 1404. Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds in den Austrittsgasen 1404.

V. Reinigung der durch katalytische Methoden hergestellten Schwefelsäure 1406.

VI. Schwefelsäureanhydrid aus Abfallprodukten 1406.

VII. Verbindung des Kontakt- und Kammerverfahrens 1407.

Formeln zur Herstellung einer rauchenden Schwefelsäure von bestimmtem Anhydridgehalt 1408.

Zwölftes Kapitel. **Anderweitige Methoden der Schwefelsäuredarstellung** 1409

I. Oxydation von Schwefeldioxyd ohne Salpetersäure 1409. Verschiedene Verfahren 1409, durch Elektrizität 1411.

II. Schwefelsäure aus Sulfaten und Bisulfaten 1413, aus Gips oder Anhydrit 1415.

III. Schwefelsäure durch chlorierende Röstung von Pyriten 1418.

IV. Schwefelsäure aus Abfallprodukten 1419.

Dreizehntes Kapitel. **Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation** 1420

I. Verwendung der Abbrände von nicht-kupfrigem Schwefelkies 1420, zum Aufschütten von Wegen 1420, zur Absorption von Schwefelwasserstoff 1420. Gewinnung von verschiedenen Eisensalzen 1421. Malerfarben, Eisenzement 1421. Verwendung zur Darstellung von Eisen 1422. Gewinnung von Zink und Zinksalzen aus Kiesabbränden 1426, von Thallium 1430, von Selen 1432, von verschiedenen Salzen 1435.

II. Gewinnung von Kupfer aus den Pyritabbränden 1435. Behandlung beim Rösten, Extraktion auf nassem Wege 1436. Ältere Methoden 1436. Heutiges Verfahren 1437. Zusammensetzung der Abbrände 1438. Mahlen 1440. Chlorierende Röstung 1440. Flammöfen 1440. Muffelöfen 1441. Kombinierte Öfen 1443. Schachtöfen 1443. Mechanische Röstöfen 1444.

Seite

Arbeit in den Öfen 1450. Zusammensetzung des Röstgases 1452. Kondensation der Röstgase 1456. Auslaugung der abgerösteten Mischung 1456. Rückstand von der Laugerei (purple ore) 1458. Behandlung der Abwässer 1460. Kupferlaugen 1461. Fällung des Kupfers aus den Laugen durch Schwefelwasserstoff 1463, durch metallisches Eisen 1464. Öfen zur Darstellung des Eisenschwammes 1465. Niederschlagung des Kupfers durch das schwammförmige Eisen 1470. Zusammensetzung des Kupferniederschlages 1470. Öfen zum Verschmelzen desselben 1472. Beschaffenheit des erzielten Kupfers 1472. Reinigung von Arsen 1472. Betriebsresultate 1473. Anderweitige Verwertungen der Kiesabbrandlaugen 1473.

Behandlung zur Gewinnung des Silbers 1474. Verfahren von Claudet 1474, von Gibbs und Gelstharpe 1476. Andere Methoden 1478.

Verwertung des Natriumsulfats, Eisens usw. aus den Mutterlaugen 1478.

Andere Kupferextraktionsverfahren 1481. Entkupferung sehr armer Erze 1483. Anlage einer Kupferextraktionsfabrik 1483. Statistisches 1484.

Vierzehntes Kapitel. **Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik** 1485

Anwendungen in verdünntem Zustande 1485, in konzentriertem Zustande 1486, als rauchendes Vitriolöl 1486.

Statistisches für Deutschland 1486, Großbritannien 1489, Frankreich 1490, Österreich 1491, Italien 1491. Belgien 1491, Rußland 1491, Vereinigte Staaten 1492, Argentinien 1495, Chile 1495, Indien 1495, Japan 1495, Weltproduktion 1495.

Nachträge 1497

Schwefel. Atomgewicht 1497. Siedepunkt 1497. Phosphoreszenz 1497. Löslichkeit 1497. Kolloidale Lösungen 1497, neue Modifikation des Schwefels 1497. Vorkommen von γ-Schwefel 1498, freie Energie des Schwefels 1498.

Wirkung von Schwefel als Düngemittel 1498.

Bildung von freier Schwefelsäure aus Schwefel 1498.

Gewinnung von Schwefel in Sizilien 1498, in Italien 1498. Einfuhr nach Großbritannien 1499. Vorkommen in Zentralasien 1499. Förderung in den Vereinigten Staaten 1499. Statistisches über Schwefel 1499.

Schwefel aus Erzen 1499, aus Gasreinigungsmasse 1499, aus Pyrit 1500, aus Hüttenrauch 1500, aus Schwefeldioxyd 1501, aus Sulfiten 1501.

Besondere technische Formen des Schwefels 1502. Ledergerbung mittels gefällten Schwefels 1502.

Analyse des Rohschwefels 1502, des Gasschwefels 1503.

Schwefelkies. Förderung in England 1503, Italien 1503, Schweden 1503, Norwegen 1503, Rußland 1504, Spanien 1504, den Vereinigten Staaten 1505, Kanada 1505, China 1505.

Bestimmung des Schwefels 1505.

Wertverhältnis der ärmeren und reicheren Kiese 1505.

Maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure (Bestimmung des Schwefels in Schwefelkies und Kiesabbränden) 1506.

Bestimmung von Schwefel in ungerösteten Erzen 1507.

Unterscheidung von Pyrit und Markasit 1507.

Bestimmung des Kupfers 1507, kleiner Mengen von Zink 1507, des Selens 1507.

Zinkblende. Statistisches 1507. Vorkommen von Strontiumverbindungen darin 1507.

Gasreinigungsrückstände. Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation 1508.

Schwefelwasserstoff. Desgleichen 1508.

Salpeter (Caliche). Industrie in Chile 1508. Verarbeitung des Caliche 1509. Vorkommen in Colorado 1509, in Texas 1509. Reinigung 1509. Statistisches 1510.

Bestimmung des Nitratstickstoffs 1511.

Seite

Salpetersäure. Eigenschaften 1511. Patente 1512. Material für Salpetersäureretorten 1512. Auslaß für das Bisulfat 1512. Verfahren zur Darstellung 1512, aus Ammoniumnitrat 1514. Reinigung der Salpetersäure 1514. Verfahren von Guttmann 1514, von Valentiner 1514. Darstellung im luftverdünnten Raume 1514.

Stickstofftrioxyd 1514. Reine Nitrate aus Stickstoffoxyden 1515. Absorption von nitrosen Gasen durch Kalk 1515. Verschiedene Verfahren 1515. Behandlung von dünnen nitrosen Gasen 1515.

Darstellung von konzentrierter Salpetersäure 1515.

Darstellung von Stickstoff aus Luft 1517.

Darstellung von Stickoxyd 1518, von Stickoxydul 1518.

Dissoziation des Stickstofftrioxyds 1518. Transport von Stickstoffperoxyd 1518.

Bisulfat 1518. Verwertung 1518.

Trennung von Salpetersäure und Schwefelsäure 1519.

Darstellung von Salpetersäure 1519, durch Verbrennung von Stickstoff 1520, auf katalytischem Wege 1521, durch Verflüssigung von Luft 1522.

Oxydierbarer Stickstoff 1522. Absorption von nitrosen Gasen 1522.

Durch elektrische Verfahren 1522.

Norgesalpeter 1525. Reiner Stickstoff 1527. Gasreaktionen mittels des elektrischen Flammenbogens 1527.

Salpetersäure aus Ammoniak 1528.

Säurefeste Transportgefäße 1530. Pumpen von Salpetersäure 1531.

Statistisches über Salpetersäurefabrikation 1531.

Schweflige Säure. Nachweis 1531. Bestimmung 1531.

Schwefelsäure. Gefrierpunkt des Monohydrats 1532. Nachweis von Selen 1532. Bestimmung von Arsen, Eisen und Quecksilber 1532, von salpetriger Säure 1533.

Verbrennung von Rohschwefel 1533.

Verschmelzen von Kupfererzen unter Bildung von Schwefelsäure 1533.

Rösten von gepulverten Sulfiderzen 1533.

Herreshoff-Ofen für Feinkies 1534. Andere mechanische Feinkiesröstöfen 1534.

Abröstung von Zinkblende 1536.

Röstöfen für schwefelarme Erze 1537.

Aufbereitung und Rösten von Zinkblende 1537.

Oxydation des Schwefelbleis 1537.

Schwefelsäure aus Gasreinigungsmasse 1538.

Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff 1538.

Schwefeldioxyd aus Ablaugen von der Sulfitzellstofffabrikation 1538.

Beseitigung von Schwefeldioxyd aus Hüttenrauch 1538.

Schweflige Säure aus Gips 1539.

Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd 1539.

Trocknen von Röstgasen 1539.

Beseitigung des Flugstaubes 1539.

Kammersysteme. System von Moritz 1540, von Seeck 1541, von Krantz 1540, von Mills und Packard 1540.

Turmsysteme von Wedge 1541, der Metallbank 1541, von Littmann 1541, Höfling 1541, Schliebs 1541, Hartmann 1541.

Heber für Säuren 1542.

Einführung von wässeriger Salpeterlösung 1542.

Wasserzerstäuber für Bleikammern 1542.

Speisung der Kammern mit salpetrigen Gasen 1542.

Zugvorrichtungen 1542.

Füllkörper für Reaktionstürme 1543.

Berieselung von Gay-Lussactürmen und anderen Türmen 1543.

Pumpen für Schwefelsäure 1543.

Seite

Schwefeldioxyd in den in den Gay-Lussacturm eintretenden Gasen 1543.
Zurückhaltung von Schwefelsäure aus den Austrittsgasen vom Gay-Lussacturme 1544.
Absorption von nitrosen Gasen auf anderen Wegen 1544.
Füllungsmaterial für Glovertürme usw. 1544.
Gehalt der Austrittsgase aus dem Kammersystem an Säuren 1544.

Konzentration der Schwefelsäure. Kaskadenapparate 1544. Neues Vorkommen von Platin 1545. Betriebsergebnisse in Röhrentürmen 1545. Schwefelsäure aus Abfallsäuren 1545. System von Kessler 1545. Kaskadensystem 1545.

Transportgefäße für Säuren 1546.
Kontaktapparate 1546.
Schwefelsäure aus Abfallsäuren 1546.

Druckfehler 1547
Alphabetisches Namenregister 1548
Alphabetisches Sachregister 1567

Einleitung.

Die „Sodaindustrie“ im weiteren Sinne umfaßt nicht nur die Fabrikation der Soda selbst in allen ihren technischen Formen, sondern auch die der Materialien, welche einerseits als Ausgangsprodukte, andererseits als Zwischen- und Nebenprodukte bei der eigentlichen Darstellung der Soda auftreten. Dies begreift in sich die Schwefelsäure, das Glaubersalz (Sulfat), die Salzsäure, den Chlorkalk, das chlorsaure Kali usw.

Die technischen Umwälzungen der Neuzeit, unter denen die Entwickelung des Ammoniaksodaverfahrens obenan steht, haben allerdings das frühere Verhältnis dieser Materialien zueinander erheblich verändert. Für die Ammoniaksoda fallen sämtliche eben genannten Ausgangs- und Nebenprodukte (letztere wenigstens heute noch) außer Betracht, und bei der Leblancsoda sind die „Nebenprodukte“ ihres untergeordneten Charakters längst entkleidet und zu Hauptsachen geworden.

Wir umfassen hier also unter dem Sammelnamen „Sodaindustrie“, der einfach der Kürze wegen beibehalten worden ist, die Beschreibung der technischen Darstellung aller der genannten Körper, gleichgültig, ob diese Darstellung (wie es übrigens in sehr vielen Fällen wirklich geschieht) in einem und demselben Fabrikskomplex vereinigt ist oder nicht. Wir rechnen also dahin auch solche Fabriken, welche die Reihe der Prozesse nicht ganz vollenden und z. B. bei dem Glaubersalz oder schon bei der Schwefelsäure selbst aufhören, da ja die meisten Fabriken, welche diese Materialien weiter verarbeiten, auch als Verkäufer derselben auftreten, und man mithin keine scharfe Trennung in dieser Beziehung einführen kann.

In dieser weiteren Auffassung sind die Produkte der Sodaindustrie unentbehrliche Hilfsstoffe für viele metallurgische Prozesse, für die Fabrikation der künstlichen Dünger, der Seife, der Fett- und Mineralölindustrie, des Glases, des Papieres, vieler anorganischer und organischer Farbstoffe, namentlich so gut wie sämtlicher künstlichen Teerfarben, und sogar vieler Nahrungsgewerbe, also überhaupt fast aller wichtigeren Zweige der chemischen Industrie. Man kann mithin sagen, daß die Schwefelsäure- und Sodafabrikation das Fundament ist, auf dem die ganze chemische Industrie unserer Zeit überhaupt aufgebaut ist, und daß eine solche sich in keinem Lande irgend lebhafter entwickeln kann, das nicht zunächst eine blühende Sodaindustrie besitzt, oder wenigstens für den Bezug der Erzeugnisse der letzteren ganz speziell günstig gelegen ist. Eine wie wichtige Rolle demnach die Sodaindustrie in ihrer weiteren Auffassung für die Zivilisation der ganzen Menschheit spielt, liegt offen am Tage, obwohl es auf der anderen Seite viel zu weit

gegangen heißt, wenn man, wie das auch mitunter geschehen ist, die Zivilisation eines Landes überhaupt nach der Entwickelung gerade dieser Industrie bemessen will.

Da die Sodaindustrie in dieser weiteren Auffassung in bezug auf die Masse der bewältigten Rohstoffe und der erzeugten Produkte alle übrigen chemischen Fabrikationen übertrifft, und früher, ehe die Teerfarbenfabrikation ihre ungeheuere Entwickelung gewonnen hatte, die Fabriken unseres Industriezweiges schon in ihrem äußeren Umfange vor allen anderen chemischen Fabriken hervorragten, so wurde und wird noch heute öfters diese Industrie spezifisch als „chemische Großindustrie" bezeichnet.

Früher war die Sodaindustrie in allen ihren Zweigen innigst mit der großen, vor etwas über 100 Jahren gemachten Erfindung Leblancs verwachsen, und obwohl das Ammoniaksodaverfahren schon längst seinen Erfolg vollauf bewährt hatte, so wurde doch noch vor einigen Jahrzehnten die weitaus größte Menge aller Soda nach Leblanc dargestellt. Hierbei sind die verschiedenen, zu diesem Komplex gehörigen Zweige in dem Grade voneinander abhängig, daß nur unter besonderen örtlichen Verhältnissen einer oder der andere derselben ausgelassen werden kann.

Früher war dies noch mehr als jetzt der Fall, wo die gewaltige Entwickelung der Ammoniaksoda und der elektrolytischen Methoden einige der Vorbedingungen ganz umgestaltet hat, so daß es z. B. in Deutschland meist nicht mehr lohnend ist, das Natriumsulfat in Soda umzuwandeln. Daher bleiben jetzt immer mehr Fabriken bei der Darstellung der Schwefelsäure stehen, während andere noch einen Schritt weiter gehen, nämlich Sulfat und Chlorprodukte erzeugen; nur ein Teil geht noch weiter, bis zur Darstellung der eigentlichen Sodaprodukte.

Abgesehen von ihrer Verwendung zur Darstellung von Natriumsulfat und weiterhin zu der von Leblancsoda ist die Fabrikation der Schwefelsäure eine großartige, für sich bestehende Industrie. Außerordentlich große Mengen davon werden zur Erzeugung von künstlichen Düngemitteln gebraucht, und jede bedeutende Düngerfabrik muß ihre eigene Schwefelsäure machen. Manche Fabriken ersten Ranges von schwefelsaurem Ammoniak, Mineralölen, Teerprodukten u. a. stellen die für ihre Prozesse benötigte Schwefelsäure selbst dar und bringen gar nichts zum Verkauf. Viele Fabriken erzeugen dagegen Schwefelsäure nicht oder nicht ausschließlich für eigenen Verbrauch, sondern für den Verkauf. Seitdem man gelernt hat, diese Säure nicht mehr in Glasflaschen, sondern in eisernen Kesselwagen zu transportieren, kann sie auf viel größere Entfernung als früher mit mäßigen Kosten befördert werden.

Da die Schwefelsäure meist aus Schwefelkies dargestellt wird, so ist ihre Fabrikation an vielen Orten mit der Darstellung von Kupfer aus den Abbränden verbunden, wobei Eisenoxyd, Silber usw. als Nebenprodukte abfallen.

Eine sehr große (früher die weitaus größte) Menge von Schwefelsäure wird am Orte ihrer Erzeugung selbst zur Darstellung von Sulfat (Natrium- oder Kaliumsulfat) verarbeitet, wobei Salzsäure als notwendiges zweites Produkt auftritt. Zuweilen wird allerdings Sulfat ohne vorherige Darstellung von Schwefelsäure direkt aus den Rohmaterialien erzeugt (Hargreaves' Verfahren), oder sonst als Nebenprodukt erhalten (wie in der Staßfurter Industrie). Eine erhebliche Menge von Sulfat wird als solches

in der Glasfabrikation verbraucht, aber eine gewisse, in England sogar weitaus größere, geht in den Leblancschen Sodaprozeß ein und liefert dann als Endprodukte kalzinierte, kristallisierte oder kaustische Soda, womit die Reihe der Operationen nach dieser Richtung hin zu einem Schlusse kommt.

Die Salzsäure wird vielfach als solche verkauft; doch ist ihr Transport umständlicher als derjenige der Schwefelsäure, da man sie nicht in metallenen Gefäßen aufbewahren kann. Die größte Menge derselben wird sofort, häufig sogar ohne Verdichtung zu flüssiger Säure, in Chlor umgewandelt, welches Gas dann unmittelbar darauf zur Fabrikation von Chlorkalk, chlorsaurem Kali oder (seltener) anderen Produkten dient. Die Zeiten, wo die Salzsäure nur verdichtet wurde, um den Anforderungen der zum Schutze der Gesundheit und der Pflanzenwelt gegen Luftverunreinigung erlassenen Gesetze zu genügen, und wo man sie dann in den nächsten Wasserlauf gehen ließ, sind längst vorbei; heute ist bei der Zersetzung von Kochsalz durch Schwefelsäure die Salzsäure nicht nur Hauptprodukt, sondern der die Rentabilität in erster Linie beeinflussende Faktor geworden.

Später sind die Bedingungen des Leblancverfahrens wiederum verändert worden, indem die Aufgabe der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen vollständiger als früher gelöst worden ist. Dieses Verfahren stellt jetzt einen Zyklus her, in den auf der einen Seite Kochsalz und Kohle eintreten, aus dem auf der anderen Seite Soda und Chlor austreten, während Schwefel und zuweilen selbst Kalk immer von neuem Dienste leisten, wie im zweiten Bande des näheren ausgeführt ist, wo auch die das Ammoniakverfahren betreffenden allgemeinen Bemerkungen gemacht werden.

Die letzte, und zwar ganz gründliche Änderung der Lage der als „Sodaindustrie“ zusammengefaßten Fabrikationszweige ist durch die Entwickelung der elektrolytischen Fabrikationsmethoden eingetreten, die anderweitig behandelt werden wird. Nur die elektrolytischen Verfahren zur Darstellung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs aus freiem Stickstoff oder aus Ammoniak werden wir an dem entsprechenden Orte, im zweiten Kapitel des vorliegenden Bandes, beschreiben, der die Fabrikation der Schwefelsäure und die damit in erster Linie und fast allgemein zusammenhängenden Industrien umfaßt.

Erstes Kapitel.

Geschichtliches und Allgemeines über Schwefelsäurefabrikation.

Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.

Man nahm früher an (z. B. Rodwell, Birth of Chemistry), daß die Schwefelsäure schon den Alten bekannt war; später schrieb man jedoch ihre erste, wenn auch unbestimmte Erwähnung dem Araber Geber zu, der von dem „spiritus" spricht, der sich aus Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze. Geber ist eine mythische Persönlichkeit, und viele der ihm zugeschriebenen Entdeckungen sind unrechtmäßigerweise in die lateinischen „Übersetzungen" seiner angeblichen Schriften hineingekommen, wie Berthelot und Steinschneider erwiesen haben. E. von Lippmann[1]) zeigte, daß um das Jahr 975 n. Chr. die Schwefelsäure den arabischen Schriftstellern vermutlich noch unbekannt war. Derselbe[2]) betont, daß die Mineralsäuren dem ganzen Kulturkreise des Islams und aller von ihm beeinflußten Gebiete bis in die neueste Zeit hinein fremd blieben; ebensowenig kannten sie die antiken Techniker oder die Alexandriner, obwohl z. B. (auch zu medizinischen Zwecken) Vitriole, Alaune usw. seit den ältesten Zeiten „gebrannt" und „bis zur Rotglut erhitzt" wurden, wobei doch das massenhafte Auftreten der stark sauren Dämpfe unmöglich unbemerkt bleiben konnte, die man jedoch damals nicht weiter beachtete, da doch der feste Rückstand das gesuchte und wesentliche Produkt war, und es auch an geeigneten Mitteln zur Kondensation der Dämpfe fehlte. Manche schreiben die Ehre ihrer Entdeckung dem persischen Alchemisten Abu-Bekr-Alrhases zu, der im Jahre 940 gestorben sein soll. Vincentius von Beauvais (um 1250) deutet auf sie hin, und Albertus Magnus (1193 bis 1280) spricht von einem spiritus vitrioli Romani, der nur Schwefelsäure gewesen sein kann; auch sein „sulphur philosophorum" ist dasselbe. Mit aller Bestimmtheit beschreibt Basilius Valentinus, der vermutlich in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts gelebt hat, in seiner „Offenbarung der verborgenen Handgriffe" ihre Bereitung aus kalziniertem Vitriol und Kiesel, und im „Triumphwagen des Antimonii" diejenige durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter[3]); er hielt jedoch beides für verschiedene Körper.

Gerhard Dornaeus (1570) beschrieb die Eigenschaften der Schwefelsäure genau; Libavius (1595) erkannte die Identität der Säuren aus verschiedenen Darstellungsmethoden; dasselbe tat auch Angelus Sala (1613), der

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 646. — [2]) Chem.-Ztg. 1913, S. 142. — [3]) Kopp, Gesch. d. Chem. **3**, 303.

die seit Basilius wieder in Vergessenheit geratene Tatsache hervorhob, daß man durch Verbrennen von Schwefel in feuchten Gefäßen (natürlich bei überschüssiger Luft) Schwefelsäure erhalten könne; seitdem wurde sie auf diese Weise in den Apotheken dargestellt. Eine wesentliche Verbesserung, nämlich der Zusatz von etwas Salpeter, wurde 1666 von Nicolas Le Fèvre und Nicolas Lémery in Paris eingeführt. Dies hatte dann eine Art von fabrikmäßiger Bereitung der Schwefelsäure zur Folge, welche zuerst von Cornelius Drebbel nach England eingeführt worden sein soll; sicher ist nur, daß ein Quacksalber Namens Ward die Schwefelsäurefabrikation zuerst in Richmond bei London im großen (nach damaligem Maßstabe) betrieben hat, wohl schon um 1740 (ich finde eine Angabe für 1736). Ward wendete große Glasgefäße (bis 300 Liter Inhalt) an, die in zwei Reihen in Sandbädern lagen und horizontal herausstehende Hälse hatten; am Boden enthielten sie etwas Wasser. In jedem Halse befand sich ein irdener Topf und darauf eine kleine glühende Blechschale, in welche eine Mischung von 1 Tl. Salpeter auf 8 Tle. Schwefel gebracht wurde; dann verschloß man den Hals des Gefäßes mit einem Holzpfropfen, ließ nach beendigter Verbrennung frische Luft in das Gefäß strömen und wiederholte die Operation, bis die Säure stark genug war, um die Konzentration in Glasretorten lohnend zu machen. Ward nannte das Produkt: „Oil of vitriol made by the bell“ (wie auch schon Basilius Valentinus den Ausdruck „per campanam“ im selben Sinne brauchte), um den aus Schwefel gemachten Vitriolgeist von dem aus Eisenvitriol destillierten zu unterscheiden, welcher letztere schon früher auch in England fabrikmäßig gemacht worden war. (Eine genaue Beschreibung davon gibt zuerst J. C. Bernhardt 1755 in seinen „Chemischen Versuchen und Erfahrungen“.) Wards so umständliches Verfahren verringerte aber immerhin den Preis der Säure von $2^1/_2$ Schilling pro Unze (28,35 g), was die aus Eisenvitriol oder durch Verbrennen von Schwefel unter einer mit Wasser befeuchteten Glasglocke gekostet hatte, auf 2 Schilling pro Pfund (453 g).

Ein ungemein wichtiger Fortschritt in diesem Verfahren geschah durch die Einführung der Bleikammern. welche nach übereinstimmenden Angaben einem Dr. Roebuck aus Birmingham zugeschrieben wird, der 1746 eine Kammer von 6 Fuß im Quadrat errichtete und in Gemeinschaft mit Garbett im Jahre 1749 eine Fabrik zu Prestonpans, an der Ostküste von Schottland, erbaute, um Säure zum Bleichen von Leinwand zu liefern. Die Mischung von Schwefel und Salpeter in dem obigen Verhältnis wurde in kleinen eisernen Wagen auf einer Eisenbahn in die Kammer eingefahren; diese wurde verschlossen und der Prozeß intermittierend auf diese Weise fortgesetzt. Guttmann[1]) gibt ausführliche Beschreibungen und Zeichnungen solcher „Bleihäuser“ und deren Betrieb aus dem Manuskript eines gewissen Sheffield aus Birmingham, das zwischen 1771 und 1790 geschrieben sein muß. Die Herstellung der Säure nach diesem Verfahren kostete damals über 22 Pfd. St. pro Ton (Vol.-Gew. 1,84), ohne die Arbeit zu rechnen.

Bald folgten andere Fabriken zu Bridgenorth, zu Dowles in Worcestershire (wo die Kammern schon 10 Fuß im Quadrat gemacht wurden); 1772 wurde in London eine Fabrik mit 71 zylindrischen Bleikammern, jede 6 Fuß im Durchmesser und 6 Fuß hoch, errichtet. Im Jahre 1797 gab es in Glasgow

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 5.

allein schon sechs bis acht verschiedene Fabriken; nach den von Mactear mitgeteilten Dokumenten[1]) kostete damals die Säure in Glasgow dem Fabrikanten 32 Pfd. St. pro Ton (etwa 640 ℳ pro 1000 kg) und wurde verkauft zu 54 Pfd. St. pro Ton (= 1080 ℳ). Dagegen war der Selbstkostenpreis einer Fabrik in Radcliffe bei Manchester im Jahre 1797 21 Pfd. St. 10 Sch. pro Ton (= 430 ℳ), allerdings ohne Kapitalzinsen. Man hatte dort sechs Kammern 12 Fuß lang (= 3,6 m), 12 Fuß breit (= 3,6 m), 10 Fuß hoch (= 3,3 m), mit Dächern nach Art von Häusern und Ventilen, die zwischen jeder Operation geöffnet wurden: auf ihrem Boden befanden sich 8 oder 9 Zoll (= 20 bis 23 cm) Wasser; alle vier Stunden wurde in jeder Kammer eine Mischung von 1 Pfd. (= 453 g) Salpeter und 7 Pfd. Schwefel auf eisernen Platten verbrannt, von denen je vier in jeder Kammer, mit 9 cm Abstand voneinander, vorhanden waren. Die Platten waren von sehr dünnem Eisen, um sich schnell zu erhitzen, und ruhten auf Rahmen, mittels deren sie ein- und ausgeschoben werden konnten; eine Viertelstunde vor jeder Operation wurden die Ventile und Türen geöffnet, um Luft einzulassen. Man verbrannte auf diese Weise wöchentlich 1386 Pfd. (= 628 kg) Schwefel und 198 Pfd. (= 90 kg) Salpeter, welche 1800 Pfd. (= 815 kg) Vitriolöl ergaben, also einen Ertrag an Vitriolöl von 130 Proz. des Schwefels mit einem Verbrauch von 14,28 Proz. Salpeter auf denselben. In sechs Wochen kam die Stärke der Säure erst auf 1,250 Vol.-Gew.; man ließ sie dann ab und konzentrierte sie auf 1,375, in welchem Zustande sie zur Verwendung und in den Handel kam. In Prestonpans erreichte man 1800 nur eine Produktion an Säure von 111 Proz. des Schwefels, mit Verbrauch von 13 Proz. Salpeter auf den Schwefel; 1813 hatte man dort schon 108 Kammern von 14 Fuß Länge (= 4,2 m), 10 Fuß Höhe (= 3 m) und $4^1/_2$ Fuß Weite (= 1,35 m). 1805 existierte in Burntisland (bei Edinburgh) eine Fabrik mit 360 Kammern à 5,43 cbm Inhalt.

Carpenter und Reid geben in der Diskussion über Guttmanns Vortrag (S. 5) noch weitere historische Notizen, z. B. über Kammern aus Granit mit bleiernem Boden und Decke, die in Cornwall existierten.

Inzwischen war im Jahre 1766 in Frankreich die erste Bleikammer in Rouen durch Holker errichtet worden. Im Jahre 1774 wurde daselbst, auf den Rat von de la Follie, eine bedeutende Verbesserung eingeführt, nämlich die Einleitung von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels. Im Jahre 1793 zeigten Clément und Desormes, daß die Bleikammern durch einen kontinuierlichen Luftstrom gespeist werden könnten, wodurch viel Salpeter erspart würde. Sie zeigten, daß die Oxydation der schwefligen Säure zu neun Zehnteln auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet, und daß der Salpeter nur die Rolle eines Vermittlers zwischen der Luft und der schwefligen Säure spielt. Damit war die moderne Anschauung vom Wesen des Schwefelsäureprozesses schon gegeben; es dauerte aber merkwürdig lange, ehe die Schwierigkeiten beseitigt waren, welche der Einführung des kontinuierlichen Systems in die Praxis gegenüber standen. Gewöhnlich schreibt man die Einführung der kontinuierlichen Schwefelverbrennung dem Jean Holker (einem Enkel des Obengenannten) im Jahre 1810

[1]) Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, S. 8.

zu; doch hat Mactear gezeigt (a. a. O. S. 13), daß zu St. Rollox bei Glasgow schon zu Ende 1807 ein kontinuierliches System wenigstens teilweise eingerichtet war; Dampf wurde aber daselbst erst 1813 oder 1814 zum Kammerbetriebe eingeführt.

In Deutschland scheint die erste Bleikammer zu Ringkuhl bei Cassel errichtet worden zu sein. Eine der ältesten Kammern in Deutschland ist die um 1820 von Dr. Richard in Potschappel bei Dresden errichtete, wobei er noch, in Ermangelung eines Bleilöters, die Kammer eigenhändig mit Zinnlot und Bügeleisen zusammensetzen mußte[1]). Diese Kammer wurde noch intermittierend beschickt und man erzielte für 100 Pfd. Schwefel nur gegen 150 Pfd. Schwefelsäure, also nur die Hälfte des heutigen Ausbringens.

Kestner aus Thann war der erste, welcher die Kondensationsprodukte der Kammerwände sammelte, um darauf gestützt einen regelmäßigeren Kammerbetrieb einrichten zu können; und für so wichtig sah man diese Neuerung gleich von Anfang an, daß Kestner nach Glasgow berufen wurde, um seine Methode in der Tennantschen Fabrik einzuführen.

Sehr interessante Notizen über die Einführung der Schwefelsäureindustrie in Deutschland gibt Cl. Winkler[2]). Nach ihm spricht Lampadius in seinem 1815 erschienenen Grundriß der technischen Chemie von der Schwefelsäurefabrikation als einer in England und zu Schwemsal bei Leipzig bestehenden. Er beschreibt die Bleikammern als „Zimmer" von etwa 12 Ellen (8 m) im Geviert, mit Quadersteinen gepflastert und überall mit Bleiplatten belegt, mit zwei Türen zum Eintragen des Schwefels, von dem je $^1/_2$ Ztr. auf zwei eisernen Pfannen verbrannt wird. Der Schwefel wird vorher mit 20 Proz. Kalisalpeter gemischt und Dampf wird aus einem kupfernen Kessel durch Röhren und Hähne eingeleitet. Vier Röhren mit Hähnen dienen dazu, um im späteren Stadium des (drei Stunden dauernden) Prozesses Luft einzulassen. Trotz hydraulischer Luftventile war das „Zimmer" infolge der Ausdehnung und Zusammenziehung bedenklicher Beanspruchung ausgesetzt. Die darin gebildete verdünnte Säure wurde in Glasretorten im Sandbade auf das Vol.-Gew. 1,800 abgedampft.

Das Bleilöten ohne Weichlot, durch Blei selbst, mittels der Wasserstoffflamme wurde 1838 von Desbassayns de Richemond erfunden; die erste Erwähnung desselben in Deutschland (Oker) stammt aus 1859. Noch 1846 wird in Prechtls Technischer Encyklopädie, Bd. 14, S. 246, davon gesprochen, daß bei zu niedriger Temperatur der Kammer die Wände der letzteren mit einer $^1/_2$ bis 1 Zoll dicken Kruste von Kammerkristallen bedeckt seien, woraus man auf das geringe Verständnis des Prozesses zu jener Zeit schließen kann. Schwefelkies soll um 1836 gleichzeitig von Wehrle in Nußdorf bei Wien und von Brem in Lukawitz in Böhmen versuchsweise angewendet worden sein[3]), aber die Fabriken gingen erst 1851 ernstlich dazu über; seit 1877 ist dem spanischen Kies eine Hauptrolle zugefallen. Gase aus den metallurgischen Betrieben wurden zuerst 1859 in Oker, 1861 in Freiberg auf Schwefelsäure verarbeitet.

---

[1]) Nach Bode in einer Bearbeitung von H. A. Smiths Chemie der Schwefelsäurefabrikation, Freiburg 1874, S. 96. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 731. — [3]) Vgl. 2. Aufl. d. Buches I, S. 22.

Im Jahre 1827 geschah die Erfindung des Gay-Lussacschen Kondensationsapparates für die aus den Kammern entweichenden Salpetergase, welcher allerdings erst 1842 zu Chauny eingerichtet wurde.

Die Entwickelung der Schwefelsäureindustrie in der Schweiz wird von Martell[1]) beschrieben. Derselbe berichtet[2]) über die Entwickelung der Industrie der rauchenden und gewöhnlichen Schwefelsäure.

Allgemeine Prinzipien der Schwefelsäurefabrikation.

Schwefelsäure kann auf zwei verschiedenen Wegen fabrikmäßig gewonnen werden, nämlich erstens durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfureten zu Schwefeldioxyd und weitere Oxydation des letzteren, und zweitens durch Zersetzung natürlicher oder künstlich erzeugter Sulfate. Auf der letzteren Quelle beruht, außer einigen bis jetzt nicht praktisch gewordenen Vorschlägen, nur die heute auch schon obsolete Erzeugung von rauchendem Vitriolöl in Böhmen, die wir in einem besonderen Kapitel behandeln; gewöhnliche Schwefelsäure dagegen wird auf dem ersteren Wege gewonnen, mit dem wir uns zunächst beschäftigen werden.

Bei der Verbrennung des Schwefels, sei es freien oder an Metalle oder an Wasserstoff gebundenen, entsteht bekanntlich in erster Linie Schwefeldioxyd (schweflige Säure), SO_2[3]). Schwefelwasserstoff, selbst gemischt mit 70 Proz. untätiger Gase (Stickstoff), kann wie Leuchtgas angezündet werden und brennt ohne alle Schwierigkeit fort, indem neben SO_2 noch Wasserdampf entsteht. Der freie Schwefel entzündet sich an der Luft schon bei einer unter 300° liegenden Temperatur, und wenn er einmal angefangen hat zu brennen, so genügt die dabei entstehende Hitze, um bei hinreichendem Luftzutritt den sämtlichen Schwefel auf die Entzündungstemperatur zu bringen. Ähnlich verhält sich eine Reihe von Schwefelmetallen, deren bei weitem wichtigstes für unseren Zweck das Doppeltschwefeleisen, FeS_2, ist, obwohl man hier schon ein etwas komplizierteres Verfahren einschlagen muß, damit die ganze Masse vollständig verbrannt, oder, wie man es hier nennt, abgeröstet werden kann. In allen Fällen entsteht nun neben dem Schwefeldioxyd, SO_2, auch noch immer etwas Schwefeltrioxyd, SO_3 (Schwefelsäureanhydrid), und bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf auch Schwefelsäure, SO_4H_2, mehr oder weniger mit Wasser verdünnt. Auch die wässerige Lösung der schwefligen Säure verwandelt sich, bei Berührung mit Luft, nach und nach in Schwefelsäure. In beiden Fällen ist es natürlich der Sauerstoff der Luft, welcher die SO_2 in SO_3 bzw. SO_4H_2 umwandelt, aber diese Reaktion geht bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur so träge vor sich, daß eine Benutzung derselben für fabrikmäßige Zwecke ganz untunlich wäre. Um nun das Verbindungsbestreben zwischen SO_2 und O (sei es bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von H_2O) zu verstärken, gibt es zwei Mittel. Das eine Mittel, welches man am besten bei Abwesenheit von Wasser benutzt, besteht in der Anwendung von festen Körpern, welche als „katalytische Sub-

---

[1]) Chem. Ind. 1913, S. 463. — [2]) Ebend. 1911, S. 215 ff. — [3]) Es ist kaum nötig, zu bemerken, daß man unter „schwefliger Säure“ nur die (übrigens nur in Lösung bekannte) Verbindung H_2SO_3 verstehen und das Anhydrid derselben, SO_2, nur als solches oder als Schwefeldioxyd bezeichnen sollte; doch wird es in der Technik vielfach noch „schweflige Säure“ genannt.

stanzen“ die Vereinigung von SO_2 und O außerordentlich beschleunigen. Diese Verfahren, welche zunächst immer zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, SO_3, dienen, werden späterhin als „Kontaktverfahren“ beschrieben werden.

Der zweite Weg, der aber nicht zu SO_3, sondern immer gleich zu wirklicher Schwefelsäure, H_2SO_4, führt, wird das „Bleikammerverfahren“ genannt und beruht auf der Eigenschaft der Säuren des Stickstoffs, als Überträger des Sauerstoffs auf Schwefeldioxyd und Wasser zu dienen. Das Nähere über diesen Vorgang wird erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses, angeführt werden.

Die Reaktion zwischen Stickstoffsäuren und schwefliger Säure geht nur bei Gegenwart von Wasser vor sich, und es muß sofort hinzugefügt werden, daß in der Praxis bedeutend mehr Wasser erforderlich ist, als hinreicht, um SO_4H_2 zu bilden; es entsteht also immer eine verdünnte Schwefelsäure, und diese muß für die meisten Zwecke noch weiter konzentriert werden.

Für manche Zwecke ist auch die gewonnene Säure noch von gewissen Substanzen zu befreien, welche durch die angewendeten Rohmaterialien oder Apparate in sie gelangen, und man hat dann also eine Reinigung der Schwefelsäure vorzunehmen.

Zweites Kapitel.

Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation (einschließlich Salpetersäure).

1. Gediegener Schwefel.

Der Schwefel, der ja in der Natur im gediegenen Zustande gefunden wird, ist dem Menschengeschlechte seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen. Er wird sowohl in der Bibel, wie in den homerischen Gedichten öfters erwähnt. Die Römer erhielten ihn augenscheinlich schon in derselben Weise, wie dies jetzt geschieht, durch Ausschmelzen aus dem mergeligen oder anderen Rohgestein. Die Alten verwendeten ihn hauptsächlich zum Räuchern, sowohl zu Zwecken der Desinfektion als für religiöse Gebräuche (man denke an die wohlbekannte Stelle in der Odyssee, wo Odysseus sein Haus nach der Tötung der Freier reinigt); außerdem auch zu vielen anderen Zwecken, zu denen er noch heute verwendet wird, wie zur Reinigung von Weinfässern, zur Zerstörung von Pilzwucherungen in Weinbergen und Obstgärten, zu Pflastern gegen Hautkrankheiten, zum Anzünden von Feuern und zur Zubereitung von Fackeln, zum Kitten von Glas, zum Bleichen und zur Nielloarbeit auf Metallen [1]).

Bekanntlich wird der Schwefel heute außer zu diesen auch noch zu vielen anderen Zwecken benutzt, aber wir haben es hier nur mit seiner Verwendung in der Fabrikation von Schwefelsäure zu tun.

Für diese ist der freie Schwefel zweifelsohne der bequemste Rohstoff, und lange Zeit hindurch ist alle Schwefelsäure des Handels (abgesehen von dem „Oleum") ausschließlich daraus dargestellt worden. Diese Sachlage hat sich jedoch schon längst geändert und wird kaum je wieder zurückkehren, da billigere Ausgangsmaterialien, als es der gediegene Schwefel je bieten kann, im Schwefelkies (Pyrit), namentlich in den einige Prozent Kupfer enthaltenden Arten desselben, und in der Zinkblende vorhanden sind. Trotzdem wird Rohschwefel noch immer in Amerika in großem Maßstabe zur Schwefelsäurefabrikation gebraucht, wenn auch kaum anzunehmen ist, daß dieser Zustand anhaltend sein wird; aber auch in England wird eine nicht unbedeutende Menge Schwefel für diesen Zweck verwendet, während in den anderen europäischen Ländern dies sehr wenig mehr der Fall ist.

---

[1]) Ich verdanke diese geschichtlichen Notizen einer Abhandlung von Prof. H. Blümner in der „Festschrift zur Begrüßung der Philologenversammlung", Zürich 1887, S. 23 ff.

Noch im Jahre 1902 wurde nach dem Berichte der englischen Alkali-Inspektoren (Nr. 38, S. 50) in Irland eine große Fabrik zur Darstellung von Schwefelsäure aus Rohschwefel errichtet, und zwar ohne einen Gay-Lussacturm.

Nach Quincke[1]) kann man nicht behaupten, daß neuerdings Rohschwefel mehr als früher zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werde; die Erzeugung von Schwefel in Louisiana (s. unten) nimmt nicht weiter zu, und in Sizilien bietet der Absatz Schwierigkeiten, so daß sich dort etwa 600 000 t Vorrat befanden. Trotzdem ist der Preis des Schwefels nicht so gesunken, daß er mit dem Pyrit konkurrieren könnte.

Eine nicht ganz unbeträchtliche Menge Schwefel wird auch zur Darstellung von schwefliger Säure als solcher verwendet, besonders zum Zwecke der Erzeugung von schwefligsaurem Kalk für die Papierfabrikation.

Eigenschaften des Schwefels.

Das Atomgewicht des Schwefels ist 32,07 (Sauerstoff gleich 16). Er ist sehr spröde; Härte 1,5 bis 2,5 der mineralogischen Skala. Durchscheinend an den Kanten, hellgelb, bei erhöhter Temperatur dunkler werdend, bei — 50° fast farblos. Geruch und Geschmack sehr unbedeutend. Leitet Elektrizität nicht, sondern wird durch Reiben selbst elektrisch; daher ist er schwer zu pulvern, weil das Pulver an dem Mörser und Stößel anhaftet.

Schwefel schmilzt bei 111,5° und bildet eine dünne, hellgelbe Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen, von 150° an, dunkler und dickflüssiger wird; bei 250 bis 260° ist sie fast schwarz und so zähe, daß sie beim Umkehren des Gefäßes nicht ausläuft, bei noch höherer Temperatur (330 bis 340°) bleibt sie dunkelfarbig, wird aber darüber hinaus wieder dünnflüssiger, während die braune Farbe bestehen bleibt und braunrote Dämpfe ausgestoßen werden.

Nach van der Veen[2]) wird reingelber, grobkristallinischer Schwefel beim Schmelzen bekanntlich bräunlich gefärbt, was aber beim höheren Erhitzen in der dünnflüssigen Phase in eine tiefe grünlichschwarze Tönung übergeht. Wird diese Flüssigkeit nicht äußerst „leise“ abgekühlt, so erstarrt sie mit rötlicher, grünlicher oder sogar schwarzer Farbe. So hergestellte Proben behielten ihre Farbe zwei Jahre unverändert. Dies dürfte die abweichenden Kolorite der Schwefelkrusten mancher Schwefelkristalle genügend erklären.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Schwefel ein wenig, wie daraus hervorgeht, daß in der Nähe befindliches Silber sich schwärzt; doch wird das von manchem auf die Bildung von Schwefelwasserstoff zurückgeführt. Moss[3]) bewahrte gewöhnlichen Stangenschwefel in einer luftleer gemachten Glasröhre auf, die 20 Jahre lang in horizontaler Lage erhalten wurde; hierbei trat ein kristallinisches Sublimat auf. Porter[4]) und Dewar[5]) hatten schon früher derartiges beobachtet. Die Dampfdrucke des Schwefels unterhalb seines Siedepunktes sind untersucht worden von Matthies[6]), Gruener[7]), Ruff und Graf[8]). Nach den letztgenannten

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 2029. — [2]) Zeitschr. f. Kristallogr. 52, 511 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 843. — [3]) Abstr. Chem. Soc. 1907, II, S. 20. — [4]) Proc. Chem. Soc. 1898, S. 65. — [5]) Proc. Roy. Soc. 1865, S. 7. — [6]) Phys. Zeitschr. 7, 395. — [7]) Science 1905, S. 74; Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1907; späterhin in Journ. Amer. Chem. Soc. 1909, S. 1396 ff.; Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 145—152. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1907, S. 4199—4205.

Beobachtern ist der Dampfdruck des Schwefels bei 78°: 0,002 mm Quecksilber; bei 104°: 0,01 mm; bei 181°: 1 mm und bei 245°: 10 mm.

Der Siedepunkt des Schwefels wurde früher, nach Regnault, Hittorf u. a., gleich 440° bei 760 mm Druck angenommen. Holborn und Grüneisen[1]) setzen ihn gleich 444,8°; Callendar[2]) gleich 443,58°; Chappuis (1914) gleich 444,55°.

Nach F. Jones[3]) verflüchtigt sich Schwefel ganz merklich beim Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen auf 100° in einem trockenen Luftstrom, wobei stets Schwefelwasserstoff und Thioschwefelsäure entstehen.

Allotropische Modifikationen des Schwefels. Der Schwefel kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor. Der gediegen in der Natur angetroffene Schwefel, den man als α-Schwefel bezeichnet, kristallisiert im rhombischen System, meist in zugespitzten Rhombenoktaedern; diese α-Modifikation erhält man auch durch Kristallisation des Schwefels aus seiner Lösung in Schwefelwasserstoff; ihr Volumgewicht ist gleich 2,07. Die β-Modifikation erhält man durch langsame Abkühlung von geschmolzenem Schwefel und Abgießen des flüssig gebliebenen Anteiles, wenn ein Teil erstarrt ist; sie besteht aus langen, dünnen, schiefen, rhombischen Säulen des monoklinorhombischen Systems, von braungelber Farbe, durchsichtig, spez. Gew. 1,982. Diese Modifikation geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die α-Modifikation über, vollständig nach einigen Tagen, plötzlich bei Erschütterung, Kratzen u. dgl. Brauns[4]) bewahrte eine Probe von monoklinischem Schwefel sechs Jahre lang auf und verlor sie nur durch einen Zufall. Die Farbe wird dann hellgelb und die Kristalle verlieren ihre Durchsichtigkeit, bleiben aber Pseudomorphosen des β-Schwefels. Der Stangenschwefel besteht im frischen Zustand aus β-Schwefel, nach einiger Zeit aus α-Schwefel. Wenn Schwefel bis zur Zähflüssigkeit erhitzt und dann in sehr kaltes Wasser ausgegossen wird, so bildet sich die γ-Modifikation, nämlich amorpher, weicher, zäher, rotbrauner Schwefel vom spez. Gew. 1,957. Auch dieser geht allmählich in α-Schwefel über, vollständig erst nach einiger Zeit, und sehr langsam, wenn kleine Mengen von harzigen Substanzen, Jod und andere mehr damit gemischt sind. Die „Schwefelblumen“ enthalten stets eine gewisse Menge von γ-Schwefel.

Die zahlreichen bis zum Jahre 1889 erschienenen Untersuchungen über die verschiedenen Modifikationen (und die sonstigen Eigenschaften) des Schwefels habe ich im „Neuen Handwörterbuch der Chemie“, herausgegeben von Fehling und Hell, besprochen[5]). Seitdem sind natürlich wieder zahlreiche weitere Untersuchungen erfolgt, von denen hier nur einige angeführt werden sollen. Engel[6]) hat eine neue kristallisierte Modifikation und eine in Wasser lösliche Modifikation des Schwefels erhalten. Besonders zahlreiche Forschungen sind über den amorphen Schwefel ausgeführt worden, von dem (wie übrigens auch von den anderen Modifikationen) eine ganze Anzahl von Unterarten existieren. Neuere Arbeiten über den amorphen Schwefel rühren

---

[1]) Drudes Ann. 6, 123 (1901). — [2]) Proc. Roy. Soc. 1908, S. 329. — [3]) Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. 1911, S. 14; Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 815. — [4]) Chem. Zentralbl. 1906, I, S. 8. — [5]) Die diesen Artikel auf S. 273—301 des 6. Bandes des „Handwörterbuches“ enthaltende Lieferung ist im Jahre 1890, der ganze Band im Jahre 1898 erschienen. — [6]) Compt. rend. 1891, S. 866.

her von Alexander Smith, Holmes und Hall[1]), von Alexander Smith und Holmes[2]), von Al. Smith und Carson[3]), Carson[4]), Al. Smith und Brownlee[5]), Brownlee[6]), W. Spring[7]), Quincke[8]), Domergue[9]), Sven Odén[10]), A. Smits[11]), Smits und de Leeuw[12]), Nernst[13]), Jungfleisch und Brunel[14]).

Über die Darstellung des „kolloidalen" Schwefels wird weiter unten berichtet werden.

Färbungen des Schwefels. Die beim Erhitzen desselben auftretenden Färbungen sind schon S. 12 erwähnt worden.

Den zuweilen auftretenden, schon von Wöhler beobachteten blauen Schwefel besprechen Paternò und Mazzuchelli[15]) und J. Hoffmann[16]). Nach letzterem verursacht dieser auch die von Backofen beobachtete Blaufärbung von Schwefelsäure, sowie auch (was schon Knapp vermutet hat) die Blaufärbung des Ultramarins. Man kann nach ihm auch Blaufärbung von Cyankalium, sowie von Phosphorpentoxyd durch Zusammenschmelzen mit Schwefel bei Rotglut erzielen.

Namentlich von dem amorphen Schwefel existieren verschiedene Modifikationen in fester, halbfester oder teigartiger und flüssiger Form. Der durch Niederschlagung aus Polysulfiden entstehende „lösliche" oder „weiche" Schwefel ist nicht amorph, sondern kristallinisch.

Die „dynamische Allotropie" des Schwefels wird in verschiedenen Abhandlungen behandelt von Kruyt[17]); die Veränderungen in der Viskosität des „flüssigen" Schwefels von Protinganz[18]). Weitere Arbeiten über Modifikationen des Schwefels rühren her von Aten[19]), Leeuw[20]), Beckmann[21]).

Löslichkeit. Schwefel ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkali und Glycerin, etwas mehr in flüchtigen Ölen, leicht löslich (mit Ausnahme der γ-Modifikation) in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Das Verhalten von Schwefel gegen Wasser und wässerige Lösungen von Säuren und Salzen, in denen kolloidaler Schwefel bis zu einem gewissen Grade löslich ist, wurde mehrfach untersucht, unter anderem von Ruff und Graf[22]), Raffo[23]), Odén[24]), Raffo und Manzini[25]), Smits[26]), de Leeuw[27]).

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 469 und **52**, 602—625; Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, S. 797—820. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 257—293; Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, S. 979—1013. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 685—717. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, S. 499—517. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1907, S. 209. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, S. 1032—1052. — [7]) Naturw. Rundsch. 1906, S. 494. — [8]) Ann. Phys. [4] **26**, 625—711. — [9]) Journ. pharm. chim. **20**, 493 (1904). — [10]) Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala **3**, 1—193 (1913); Auszug in Journ. Chem. Soc. **104**, II, 485 (1913). — [11]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1913, S. 221—241. — [12]) Abstr. Amer. Chem. Soc. 1913, S. 2556. — [13]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1913, S. 546. — [14]) Compt. rend. 1913, S. 257. — [15]) Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 11. — [16]) Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1912, S. 275. — [17]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1908, S. 513—561 und in den Jahrgängen 1910—1913. — [18]) Ebend. 1908, S. 609—621. — [19]) Ebend. 1912, S. 257; 1913, S. 442; Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 683. — [20]) Proc. K. Akad. Wetenschap. Amsterdam 1912, S. 584; Journ. Chem Soc. Abstr. 1913, II, S. 40; Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 337; Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 337. — [21]) Sitzungsber. Pr. Akad. Wiss. 1913, S. 886; Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1363. — [22]) Ber. 1907, S. 4199. — [23]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 747. — [24]) Ebend. 1911, S. 941. — [25]) Chem. Zentralbl. 1910, II, S. 1129; 1911, II, S. 1305. — [26]) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 221. — [27]) Ebend. **83**, 245.

Physiologische Wirkung. Sehr wichtig ist die Heilwirkung des Schwefels gegen Hautkrankheiten. Noch viel ausgedehnter ist seine Anwendung zur Bekämpfung der Traubenkrankheit, deren Erreger, der Pilz Oidium Tuckeri, durch das „Schwefeln" der Weinberge, d. h. Bestäuben mit fein verteiltem Schwefel, meist in Form von Schwefelblumen (sublimiertem Schwefel) getötet wird. Die Schwefelblumen enthalten stets etwas SO_2, auch ein wenig H_2SO_4, die sie auch bei längerem Waschen festhalten. Nach O. Rößler[1]) enthalten sie in 100 g bis 3,14 ccm SO_2, die teilweise in Schwefelsäure übergegangen ist, während Stangenschwefel so gut wie frei von irgend welcher Säure ist. Marcille[2]) empfiehlt deshalb zur Bekämpfung des Oidiums umsublimierten Schwefel, der mehr H_2SO_4 als die gewöhnlichen Schwefelblumen enthalte.

Eine das Pflanzenwachstum, insbesondere die Entwickelung des Chlorophylls befördernde Wirkung des Schwefels, z. B. bei der Verwendung von schwefelhaltigen Gasreinigungsrückständen zur Düngung beobachtete Demolon[3]). Nach demselben[4]) kann die die Fruchtbarkeit steigernde Wirkung des Schwefels sehr intensiv sein. Sie dürfte zuzuschreiben sein einerseits einer Wirkung auf die Mikroorganismen des Bodens, andererseits einer allmählichen Umwandlung in Schwefelsäure, welche einige Elemente des Bodens in Lösung bringen kann. Der Zusatz von Schwefel wirkt besonders gut bei Kartoffeln. Bei großen Mengen von organischem oder Mineraldünger wird aber die Wirkung des Schwefels herabgesetzt oder vernichtet.

Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand macht Heinze[5]).

Nach Molz[6]) ist es doch sehr zweifelhaft, ob hierbei die maßgebende Rolle der den Schwefel begleitenden schwefligen Säure zufällt, da man Oidiumsporen in verdünnter schwefliger Säure zum Keimen bringen kann. Weit empfindlicher ist der Pilz gegen Schwefelwasserstoff, der beim Ausstreuen von Schwefel auf Pilze entsteht. Auch eine physikalische Wirkung des Schwefels auf das Oidium scheint mit tätig zu sein. Auch im Obst- und Gartenbau findet der Schwefel vielfache fungizide Verwendung, namentlich zur Bekämpfung der verschiedenen Meltauarten. Er kann auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, wie Spinnmilben, Erdflöhe, Ohrwürmer verwendet werden.

Nach Thalau[7]) zeigt Schwefel, in Form von Schwefelblumen als Düngemittel angewendet, keine eindeutige Wirkung; eine wachstumsfördernde Wirkung auf unsere Kulturpflanzen scheint er nicht auszuüben.

Verbindungen des Schwefels.

Beim Erhitzen des Schwefels an der Luft entzündet er sich und verbrennt mit violettblauer Farbe, unter Bildung von Dioxyd, SO_2, mit ein wenig Trioxyd, SO_3. Der Entzündungspunkt wurde früher meist gleich 250° angegeben. Nach Moissan[8]) entflammt sich fester oder flüssiger Schwefel bei gewöhnlichem Druck in Sauerstoff bei 282°, in Luft bei 363°; ein Gemisch von Schwefeldampf und Luft schon bei 285°. Wenn die Luft schon SO_2 enthält, liegt der Entflammungspunkt viel höher; bei Gegenwart von 5 Proz.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1887, S. 845. — [2]) Compt. rend., 20. März 1911; Chem.-Ztg. Rep. 1911, S. 426. — [3]) Compt. rend. **154**, 524 ff. (1912). — [4]) Ebend. **156**, 725 ff. — [5]) Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 699; 1907, II, S. 270; 1913, I, S. 2173. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 534. — [7]) Vers. Stat. 1913, S. 161; Zeitschr. f. angew. Chem., Ref., 1913, S. 601. — [8]) Compt. rend. **137**, 547 (1903).

SO_2 ist er 445°, bei 10 Proz. SO_2 465°. Die langsame Verbindung von S mit O beginnt weit darunter; sie ist bei 100° schon in 12 Stunden ganz merklich, tritt aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam ein.

J. Rutherford Hill[1]) erklärt die Zahlen von Moissan für unrichtig. Er habe schon im Jahre 1890 den Verbrennungspunkt des Schwefels gleich 248° gefunden. Dagegen fand Friedrich[2]) den Entflammungspunkt des Schwefels in Sauerstoff gleich 270°, an der Luft gleich 348°, also fast so hoch wie Moissan. McCrea und Wilson[3]) fanden den Entflammungspunkt wieder gleich 265°, aber weit darunter entsteht schon SO_2.

Kastle und McHargue[4]) fanden, daß bei der Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff bei atmosphärischem Druck etwa 2,73 Proz. Ozon in SO_3 übergeht; bei Verbrennung in Luft etwa 7 Proz. Die in der Luft vorhandene Feuchtigkeit und Kohlensäure hat wenig Einfluß auf die Menge des gebildeten SO_3, wohl aber der Stickstoff, der augenscheinlich in erster Linie oxydiert werde und dann als Sauerstoffträger wirke.

Die Verbrennungswärme des Schwefels beträgt nach früheren Angaben 2220 cal auf 1 g Schwefel. Genauere Angaben macht Thomsen[5]), wonach die Verbrennungswärme der verschiedenen Modifikationen des Schwefels in Atomkalorien (1 At/cal bei Schwefel ist gleich 32 g/cal) beträgt:

S (rhombischer, oktaedrischer) . . . . . $+ O_2 = SO_2 +$ 71 080 WE
S (monoklinischer) . . . . . $+ O_2 = SO_2 +$ 71 720 „

Daher muß die Umwandlung von 32 Gew.-Tln. monoklinischen Schwefels in rhombischen von der Entwickelung von 640 WE begleitet sein. Dagegen gibt Berthelot[6]) die Verbrennungswärme des oktaedrischen Schwefels gleich 69 260 At/cal oder 2164 g/cal an.

Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel in unbedeutendem Grade bei 120°, sehr merklich bei 200°. Beim Kochen von Schwefel und Wasser wird H_2S ausgegeben und Schwefelsäure findet sich im Rückstand [Cross und Higgin[7]), Colson[8]), Böhm[9])].

Handelsformen des gereinigten Schwefels.

Der raffinierte Schwefel des Handels ist im Zustand von Stangen- oder Blockschwefel oft fast chemisch rein. „Schwefelblumen“ (Schwefelblüte) enthalten dagegen etwas schweflige Säure, teilweise auch Schwefelsäure, welche sie trotz andauernden Waschens hartnäckig festhalten. Gerade dieser Eigenschaft verdanken sie ihre größere Wirksamkeit gegen die Traubenkrankheit (Oidium) und sonst. O. Rößler[10]) gibt an, daß Stangenschwefel so gut wie frei von irgend welcher Säure ist; Schwefelblüte dagegen enthält in 100 g bis 3,14 ccm SO_2, welche zum Teil in Schwefelsäure übergegangen sein kann. Unterschweflige Säure findet sich in Schwefelblüte nicht, wohl aber bis zu 0,15 Proz. in Schwefelmilch.

Vorkommen des Schwefels in der Natur.

Schwefel kommt in der Natur in großen Mengen vor, sowohl im gediegenen Zustande als auch in Verbindungen mit anderen Körpern, in Form von

[1]) Chem. News **95**, 169 (1907). — [2]) Chem. Zentralbl. 1909, II, S. 316. — [3]) Chem. News **95**, 169 (1907); **96**, 25 (1908). — [4]) Amer. Chem. Journ. **38**, 466 ff. (1907). — [5]) Ber. 1880, S. 959. — [6]) Compt. rend. **90**, 1449. — [7]) Journ. Chem. Soc. **35**, 249. — [8]) Bull. soc. chim. [2] **34**, 66. — [9]) Jahresber. 1883, S. 225. — [10]) Arch. d. Pharm. 1887, S. 845.

Schwefelmetallen und Sulfaten. Absätze von freiem Schwefel bilden sich noch zur Jetztzeit, namentlich in vulkanischen Ländern durch die Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Daubrée[1]) bemerkte eine Neubildung von Schwefel im Untergrund von Paris durch die Wirkung organischer Substanzen auf Sulfate; dieselbe Bildung ist oft bei Mineralquellen beobachtet worden, wo sie im besonderen der Einwirkung gewisser Algen, wie Beggiatoa, Oscillaria und Ulothrix, zugeschrieben wird[2]). Doß[3]) untersuchte die Schwefelbakterien in „Sapropelen" (faulendem Schlamm).

Viel wichtiger sind aber die in früheren geologischen Epochen entstandenen Schwefellager, deren bedeutendste sich in Sizilien (in der Kreide) finden. Die sizilianische Schwefelgewinnung wird ausführlich beschrieben von Angelo Barbaglia in Hofmanns amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung, I, S. 144ff. und von Parodi[4]), Bechold[5]), Frank[6]), Jungfleisch[7]), Churchill[8]), Bruhn[9]), besonders ausführlich von Aichino[10]) und von Phelen[11]).

Nach Frank (a. a. O.) sind die wichtigeren Distrikte für die Schwefelgewinnung in Sizilien: Girgenti, Cattolica, Licata, Caltanisetta, Racalmuto, Zolfari, Comittini. Die Schwefelregion hat eine Ausdehnung von 160 bis 170 km von Ost nach West und 85 bis 90 km von Nord nach Süd. Der Schwefel ist Eigentum der Grundbesitzer und infolge davon besteht eine große Anzahl von kleinen Betrieben mit allen daraus folgenden Nachteilen. Doch wurden um 1900 nur 25 Proz. der Schwefelminen von den Grundbesitzern betrieben, während 75 Proz. verpachtet sind. Es bestanden im Jahre 1900 etwa 500 (nach Phelen nur 400) Bergwerke aller Größen; die besseren derselben werden jetzt rationell geführt. Der Gesamtvorrat des Schwefels, soweit er bis jetzt aufgeschlossen ist, wird nach Frank auf 65 Mill. tons geschätzt (früher nur auf 10 bis 20 Mill.). Es finden sich einzelne sehr reiche Erze mit bis 70 Proz. S; im Durchschnitt der Förderung bezeichnet man als reichste Erze solche mit 30 bis 40 Proz., als reiche solche mit 25 bis 30 Proz., als Mittelerze solche mit 20 bis 25 Proz. Schwefelgehalt. Die ersteren liefern ein Ausbringen von 20 bis 25 Proz., die zweiten ein solches von 15 bis 20 Proz. und die Mittelerze ein solches von 10 bis 15 Proz. verkäuflichen Schwefels. Der Durchschnittsgehalt der geförderten Erze beträgt 20 bis 22 Proz. Erze unter 8 Proz. S-Gehalt lohnen die Förderung überhaupt nicht.

Die erste Qualität des sizilianischen Handelsschwefels, bezeichnet als prima Lercara (diese Grube steht jetzt nicht mehr im Betrieb) oder prima Licata; sie hat bernsteingelbe Farbe, besteht aus großen glänzenden Stücken und hat nicht über 1 Proz. Asche. Die zweite Qualität (seconda vantaggiata) ist noch schön gelb, doch nicht so glänzend und hat bis 2 Proz. Asche. Die dritte (terza vantaggiata), die meist für die Schwefelsäurefabrikation ver-

---

[1]) Compt. rend **92**, 101. — [2]) Ebend. **95**, 846 u. 1363. — [3]) Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1252. — [4]) Berl. Ber. 1874, S. 358; neuerdings in Chem.-Ztg. 1882, S. 1389, 1405, 1421; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 56; Journ. Soc. Amer. Ind. 1890, S. 118. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 33. — [6]) Ebend. 1900, S. 843. — [7]) Monit. scient. 1901, S. 511. — [8]) Chem. Trade Journ. **35**, 92. — [9]) Chem. Ind. 1910, S. 64. — [10]) Min. Ind. **8**, 592; dann die folgenden Bände von Min. Ind. — [11]) Min. Resources of United States for 1910, II, S. 785 ff. (1911).

wendet wird, enthält bis 5 Proz. Asche und ist braun gefärbt, teils durch bituminöse Substanzen und teils durch amorphen Schwefel.

Mène [1]) gibt folgende Analysen von sizilianischem Schwefel:

S löslich in CS_2	96,2	92,1	92,1	91,3	90,1	90,0	88,7
S unlöslich in CS_2	—	—	—	1,5	2,0	2,1	1,7
Kohlige Substanz	0,5	1,0	1,1	0,7	1,0	1,1	1,0
Sand	1,5	2,3	2,8	3,3	2,3	2,8	5,5
Kalkstein und Cölestin . . .	1,8	4,1	3,0	2,5	4,1	3,0	2,8
	100,0	99,5	99,0	99,3	99,5	99,0	99,7

(Mènes Proben stammten augenscheinlich von sehr schlechten Qualitäten.)

Der Durchschnittspreis des Schwefels in Sizilien selbst betrug 1881 115 Lire, 1882 105 Lire, 1887 nur 69 Lire die Tonne. Ein Bericht des italienischen Landwirtschaftsministeriums für das Jahr 1894 [2]) bespricht das gänzliche Daniederliegen der sizilianischen Schwefelindustrie. Diese hob sich jedoch 1896 durch die Bildung der mit englischem Kapital gegründeten Anglo-Sicilian Sulphur Company, wodurch das ruinöse Unterbieten der Preise aufhörte und teilweise bessere Methoden eingeführt wurden. 1900 war der Preis der gewöhnlichen Exportqualität „best thirds“ £ 3.13.6 (etwa 75 ℳ) ab Catania. 1886 bis 1891 betrug er im Durchschnitt 78 Lire, 1892 bis 1896 91 Lire.

Im Jahre 1906 wurden alle sizilianischen Schwefelproduzenten gezwungen, dem „Konsortium für die sizilianische Schwefelindustrie“ auf 12 Jahre beizutreten; die Zinsen für diese Unternehmung wurden im Betrage von 3,65 Proz. von dem Staate garantiert, der den Generaldirektor ernennt. Im Mai 1910 wurde dieses Konsortium bis zum 30. Juni 1930 erneuert.

Statistisches über die Erzeugung und Ausfuhr von sizilianischem Schwefel.

Jahr	Erzeugung t	Ausfuhr t	Jahr	Erzeugung t	Ausfuhr t
1902	503 356	467 319	1908	413 580	375 073
1903	536 044	475 508	1909	402 354	364 901
1904	499 382	475 745	1910	395 836	395 959
1905	538 354	456 260	1911	391 908	396 996
1906	471 190	401 627	1912	366 457	447 638
1907	399 672	341 951	1913	351 752	434 473

Hiervon wurden im Jahre 1909 hergestellt 59,70 Proz. in Öfen, 28,76 Proz. in Calcaroni, 9,94 Proz. durch überhitzten Wasserdampf, 0,63 Proz. durch Röstung, 0,88 Proz. durch andere Methoden.

Nach einem Bericht des Verwaltungsrates des Schwefelkonsortiums [3]) wurden vom 1. August 1911 bis 31. Juli 1912 auf Sizilien nur 366 457 t

[1]) Monit. scient. 1907, S. 400. — [2]) Chem. Ind. 1895, S. 182. — [3]) Chem. Zeitschr. 1913, S. 25.

Biblioteka Szkoły Inżynierskiej w Szczecinie
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie BIBLIOTEKA GŁÓWNA -7-

	Jahr														
	1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Vereinigte Staaten	138 846	147 094	141 617	168 919	155 996	100 680	70 332	41 283	9 476	18 004	14 700	12 060	8 560	7 125	1 792
Frankreich	90 393	98 455	74 384	67 249	74 342	103 042	96 170	67 566	59 725	93 829	90 240	93 230	105 300	112 897	79 927
Italien (Kontinent)	101 624	85 210	74 517	45 603	45 572	79 619	99 633	79 519	58 926	90 551	50 180	63 200	75 400	78 954	82 348
Deutschland	26 290	30 549	23 447	25 906	32 553	31 613	28 319	34 967	37 100	30 399	28 540	30 230	28 660	28 869	35 091
Norwegen, Schweden, Dänemark	18 313	27 373	24 485	24 918	28 292	20 120	18 288	21 608	25 155	27 609	15 540	20 210	30 200	29 913	38 092
Griechenland und Türkei . . .	19 795	22 304	21 701	20 548	22 133	25 376	25 089	26 560	27 608	27 812	16 310	21 090	25 300	15 596	19 792
Großbritannien	25 933	19 923	22 403	25 477	19 210	18 108	18 847	20 883	16 561	20 119	19 870	19 085	19 800	20 764	17 540
Rußland	16 815	19 878	15 110	17 295	15 068	15 141	16 673	16 181	15 210	19 950	21 620	25 870	23 485	22 838	27 358
Österreich-Ungarn	23 067	19 647	18 842	19 080	17 926	23 374	25 111	22 756	24 597	22 501	26 570	29 800	35 700	37 265	34 543
Holland	11 781	15 813	10 858	8 648	5 157	8 122	4 425	5 539	11 379	8 775	11 000	9 730	12 650	12 625	12 518
Portugal (v. 1907/11 m. Spanien)	11 462	11 315	11 335	10 614	14 064	8 373	13 196	12 302	12 778	12 894	19 620	13 500	22 550	14 185	14 758
Belgien	8 845	9 316	7 462	12 323	15 233	13 627	14 442	13 940	8 853	11 410	16 380	14 315	10 300	12 152	12 399
Spanien (v. 1907/11 m. Portugal)	6 298	3 566	2 979	2 249	4 099	4 063	2 478	3 120	—	—	—	—	—	6 952	7 036
Andere Länder	10 259	11 059	9 889	18 484	25 833	24 487	23 277	21 238	26 646	13 721	9 935	38 540	58 325	47 503	51 479
Insgesamt . .	517 741	521 497	459 030	467 319	475 478	475 745	456 260	387 432	334 014	337 566	364 900	396 160	456 230	447 638	434 473

Schwefel gewonnen gegen 391 907 t im Vorjahre und es wurden 16 Minen geschlossen. Es wird beantragt, daß wieder neue Minen geöffnet werden dürfen.

Ausfuhr von Schwefel aus Sizilien nach den einzelnen Ländern (tons von 1016 kg) (nach „Mineral Industry of the United States“) (s. nebenstehende Tabelle).

Im Jahre 1912 betrug die Ausfuhr von Schwefel aus Sizilien 447 294 t, wovon 104 109 t nach Frankreich gingen. Italien erhielt 72 686 t, Österreich 37 265 t, Deutschland 28 869 t, Schweden 25 339 t, Rußland 22 838 t, England 20 674 t.

Nach Oddo[1]) wäre der Prozentgehalt des Schwefels im sizilianischen Rohschwefel größer als gewöhnlich angegeben wird, und nach seiner Meinung koste die daraus gemachte Schwefelsäure ein Drittel weniger als die aus Kiesen. Nach seiner Ansicht sollte man die ärmeren Erze an Ort und Stelle ausnutzen und die reicheren nach Amerika ausführen. (Wir werden weiter unten sehen, daß es jetzt zu spät für derartige Verträge ist!) Bruhn[2]) widerspricht ganz entschieden der Ansicht von Oddo über die Konkurrenzfähigkeit von sizilianischem Rohschwefel mit Pyrit; vgl. auch Zeitschr. f. angew.

[1]) Chem.-Ztg. 1908, S. 145. — [2]) Ebend. 1908, S. 457.

Chem. 1909, S. 560. Eine andere Mitteilung über diesen Gegenstand hat Oddo im Jahre 1910 gemacht[1]), ferner 1911 im Monit. scient. 24, 734.

Norditalien, besonders die Romagna, lieferte früher sehr viel Schwefel, aber viele der Lager sind schon erschöpft. Die Produktion betrug im Jahre 1886: 23274 t; 1887: 21663 t; 1901; 21269 t; 1907: 21926 t; 1908: 25105 t; 1909: 23068 t. Die ganze dort gewonnene Menge wird im Inlande zum Schwefeln der Weinreben verwendet.

Der Distrikt von Campania produzierte im Jahre 1909: 40298 t; Calabrien 33583 t; Sierra 3091 t Schwefel.

Die Gesamtproduktion von Schwefel in Italien betrug (in tons von 1016 kg):

1901	554 096	1906	491 942
1902	530 938	1907	420 000
1903	545 030	1909	435 060
1904	519 255	1910	430 360
1905	559 967	1911	456 200

Auf den Liparischen Inseln und bei Neapel findet sich selenhaltiger Schwefel, jedoch nur in kleinen Mengen.

An vielen anderen Orten der Erde sind Schwefellager aufgefunden worden, die zuweilen für sehr wichtig erklärt worden sind; aber bisher hat keine einzige der neuen Schwefelgruben, mit Ausnahme derjenigen in Nordamerika, eine merkbare Einwirkung auf den Schwefelhandel gehabt, in welchem Italien noch immer fast ein Monopol hat.

Die wichtigeren dieser Schwefelvorkommen sind folgende:

Andalusien produziert Schwefel, der zum Teil in Almeria raffiniert wird.

In Deutschland ist Schwefel gefunden worden zu Staßfurt[2]) und bei Ratibor in Oberschlesien, wo ein 6 m mächtiges Lager vorkommt, das mittels Extraktion durch Schwefelkohlenstoff ausgebeutet worden ist[3]). Die Erzeugung von Schwefel (einschließlich des aus Sodarückstand gewonnenen) war 2317 t im Jahre 1897, 1954 t im Jahre 1898, 1663 t im Jahre 1899. Die Einfuhr betrug 1898: 30269 t; 1899: 31196 t; 1900: 46689 t; 1901: 32750 t; 1902: 27186 t; 1909: 42941 t; 1910: 46796 t; 1911: 46054 t; 1912: 42284 t; 1913: 46737 t. Die Ausfuhr ist unbedeutend. Der größte Teil des Schwefels in Deutschland wird für Sulfitzellulose verbraucht.

In Galizien besteht eine alte Schwefelgrube zu Swoscowice bei Krakau, welche einige Jahre lang mit großem Eifer ausgebeutet wurde; der Schwefel wurde daselbst zeitweilig nach dem Vorschlag von Cl. Winkler aus dem mergeligen Erz durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, später durch Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf. Dieses Lager ist aber so gut wie erschöpft[4]).

In Siebenbürgen (in den Borgóer Alpen) ist nach Chem. Ind. 1903, S. 147 ein großes Schwefellager gefunden worden.

In Österreich-Ungarn betrug die Einfuhr an Schwefel 1912: 40800 t; die Ausfuhr 1912: 1042 t.

Griechenland fördert etwas Schwefel auf der Insel Milo; etwa 1000 t werden im Jahre gewonnen.

---

[1]) Gaz. chim. ital. 1910, S. 217—312; Auszug daraus in Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, S. 624. — [2]) Berl. Ber. 1890, S. 192. — [3]) Chem. Ind. 2, 136; Fischers Jahresber. 1882, S. 233. — [4]) Vgl. Wagners Jahresber. 1878, S. 333; 1879, S. 272; Fischers Jahresber. 1885, S. 204.

Großbritannien fördert keinen Naturschwefel, aber gewinnt ziemlich viel Schwefel aus Leblancsodarückständen, was uns hier nichts angeht. Nach den amtlichen Blaubüchern betrug die Ein- und Ausfuhr an Schwefel, ausgedrückt in Zentnern (zu 50,8 kg):

Jahr	Ausfuhr	Einfuhr
1906	82 445	500 650
1907	51 889	346 854
1908	44 932	385 442
1909	41 877	417 509
1910	43 627	403 435
1911	—	418 700
1912	—	435 201

Rußland besitzt verschiedene Schwefelvorkommen. Gluschkow fand im astrachanschen Gouvernement, am östlichen Ufer des Salzsees von Baskuntschak, ein Lager, bestehend aus einer Mischung von sandigem Gestein mit 30 bis 35 Proz. reinem Schwefel[1]). In Westsibirien sollen Schwefellager vorhanden sein. Im Weichselbezirk wird ein solches zu Czarki ausgebeutet, welches 1883 60 000 Pud ergab. In der Sandsteppe von Karakum sind viele kegelförmige Hügel gefunden worden, bestehend aus schwefligem Gestein von 50 Proz. Gehalt[2]). Baron Heyking hat im Grodnobezirk, im nördlichen Kaukasus Schwefel gefunden[3]). Nach Chem. Ind. 1892, S. 443 wird das Schwefellager zu Tschirkat in Daghestan in der Art abgebaut, daß jährlich 300 000 Pud Schwefel gewonnen werden, welche nach Baku zu 1,18 Rubel pro Pud (16,38 kg) geliefert werden.

Nach der Chem.-Ztg. 1894, S. 2002 ist in Transkaspien, 60 Werst vom Hafen Usun-Ada am Kaspischen Meere und nur 2 Werst von der Eisenbahnlinie, ein großes Schwefellager entdeckt worden, dicht unter der Erdoberfläche, also durch Tagebau zu gewinnen. Das Erz enthält 35 bis 40 Proz. S und stellt sich auf 20 bis 25 Kopeken pro Pud in Usun-Ada. Falls das Lager sich als reichhaltig erweist, so würde es angeblich den sizilianischen Schwefel aus Rußland ganz verdrängen. Vielleicht ist dies dasselbe Vorkommen, worüber in Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, S. 867 als dem „reichsten in der Welt“ berichtet ist, das 600 Meilen von Khiva entfernt sei und sich über 28 (engl.) Quadratmeilen erstrecke; aber man hat seitdem nichts mehr davon gehört.

In Turkestan, nördlich von Aschabad, soll nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 766 das schon längere Zeit bekannte Schwefellager durch eine Aktiengesellschaft ausgebeutet werden.

Chonski berichtete 1895[4]), daß die an verschiedenen Orten in Rußland versuchte Schwefelgewinnung überall eingestellt sei. Er beschrieb die mit den verschiedenen Gewinnungsmethoden verbundenen Nachteile. Sein Aufsatz sollte von denjenigen studiert werden, welche jedes neu aufgefundene Schwefellager für Bargeld ansehen.

Vgl. über Schwefelvorkommen in Rußland auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 36; Chem. Ind. 1898, S. 241; Niedenführ, Chem.-Ztg. 1897, Nr. 30; Machalski, Eng. and Min. Journ. **70**, 216; Chem. Trade Journ. 1900, **27**, 220.

---

[1]) Fischers Jahresber. 1884, S. 264. — [2]) Chem.-Ztg. 1884, S. 478. — [3]) Ebend. 1887, S. 1620. — [4]) Ebend. 1895, Repert., S. 411.

Nach Eng. and Min. World 1911, Oct. 14 wird in den Schwefelgruben im Kaukasus und in Transkaspien nicht gearbeitet, und infolge der hohen Transportspesen ziehen es die russischen Schwefelsäurefabrikanten vor, ausländischen Pyrit zu verwenden.

Island besitzt große Schwefellager, angeblich noch bedeutender als die sizilianischen. Dasjenige zu Guldbringe Syssel, im Südwesten des Landes, soll vor einiger Zeit mit Vorteil ausgebeutet worden sein [1]).

Schwefel wird gefunden bei Mossul in Mesopotamien; in Nordafrika bei Kairo und in Tunis. Zu Djemsah und Rangah am Roten Meere soll die Compagnie soufrière 300 t monatlich erhalten.

Mac Ivor beschreibt eine kleine Insel bei Neuseeland, augenscheinlich den Krater eines großen unterseeischen Vulkans, mit großen Schwefellagern; sie wird vermutlich bald im Meere verschwunden sein [2]). 1900 lieferte Neuseeland 1692 t Schwefel.

Im Jahre 1912 hat nach dem Bericht des Regierungskommissars [3]) eine Gesellschaft mit 100 000 Pfd. Strl. Kapital White Island an der Bucht Plenty in Neuseeland gekauft, um die dortigen Schwefellager auszubeuten, die auf 40 Acres Rohschwefel von 84 Proz. Gehalt an reinem S und heiße Schwefelquellen umfassen, aus denen dicke Ströme von geschmolzenem Schwefel von 94 Proz. S ausfließen.

Japan besitzt große Schätze von Schwefel; doch hat die Schwierigkeit der Fabrikation und Verschiffung bisher eine größere Ausdehnung dieser Industrie verhindert. 1890 [4]) wurde nur an einem Orte Schwefel in größerem Maßstabe gewonnen, nämlich zu Atosanobori bei Kuschiro, im Südosten der Insel, auf welcher der Hafen Hakodate liegt. Die dortige Grube besteht aus einem Lager von 50proz. Erz, im Krater und an den Abhängen eines erloschenen Vulkans. Die gewinnbare Menge von Schwefelerz soll nach den niedrigsten Schätzungen eine Million tons, nach anderen das Fünffache betragen. Der Schwefel kostete zu Kuschiro im Jahre 1900 etwa 31 ℳ, zu Hakodate schon 44 ℳ, was zu teuer ist. Im Jahre 1905 war der Preis 62 bis 70 ℳ, je nach der Qualität. Er wird fast ganz nach San Francisco verschifft; die ausgeführte Menge betrug:

1885	1 541 t
1886	4 972 t
1887	7 096 t
1888	3 609 t
1895	15 700 t

Im Jahre 1900 produzierte Japan 14 435 t Schwefel; 1901 wurden nach Nordamerika 10 705 t ausgeführt, Produktion 1905 etwa 15 000 t; 1907: 33 600 t; 1908: 33 700 t; 1909: 36 000 t; 1910: 43 155 t (wovon 17 400 t nach den Vereinigten Staaten gingen); 1912: 49 116 t.

Der japanische Rohschwefel hat eine graue Farbe. Außer dem gewöhnlichen Schwefel kommt in Japan auch eine orangerote Abart vor, mit 0,17 Proz. Tellur, 0,06 Proz. Selen, 0,01 Proz. Arsen, Spuren von Molybdän und erdigen Substanzen [5]).

---

[1]) Chem. News **40**, 31. — [2]) Ebend. **56**, 251. — [3]) Chem. Trade Journ. **51**, 300. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, S. 234. — [5]) Divers und Shimidzu, Chem. News 1883, Nr. 1256.

Ein großes Vorkommen von Schwefel ist auf der vulkanischen Insel Etrofu, halbwegs zwischen der Nordspitze von Japan und Kamtschatka, in Ausbeutung genommen worden. 1900 wurden schon 10000 t gefördert und man will auf 3000 t pro Monat kommen [1]).

Der „Bungo"-Schwefel stammt aus der japanischen Provinz Bungo, wo viele vulkanische Geysirs schweflige Dämpfe ausgeben; am Boden derselben sammelt sich flüssiger Schwefel, den man durch Röhren ableitet und an der Bergseite sammelt [2]).

In Persien findet sich Schwefel zu Khamir (zwischen Bender Abbas und Lingah), bei Schirez und auf dem Berge Demavend, nordwestlich von Hindianina.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika sind außerordentlich große Mengen von Schwefel vorhanden, aber an vielen Stellen, wo man Schwefellager gefunden hat, sind diese noch nicht zur Ausbeutung gekommen, oder aber die Ausbeutung ist wieder eingestellt worden, entweder nachdem man längere Zeit erfolglose Versuche gemacht hatte, die Schwierigkeiten der Gewinnung von Handelsware aus dem Roherz zu überwinden, oder aber, weil die Entfernung der Lager von den Orten, wo man den Schwefel mit Vorteil verwenden oder verkaufen kann, zu groß ist. Im Jahre 1908, wie in den „Mineral Resources of the United States" für 1909, S. 686 berichtet ist, wurde nur in vier Staaten der Union Schwefel für den Handel dargestellt, nämlich in Louisiana, Nevada, Utah und Wyoming. Außerdem war Schwefel in Texas gefunden worden. Die Colorado Sulphur Company hat im Jahre 1908 die Arbeit eingestellt, so daß dieser Staat nicht mehr zu den Schwefel erzeugenden gehört. Wie schon seit einiger Zeit, kam die Hauptmenge des Schwefels aus dem Calcasien Parish in Louisiana, infolge der beständigen weiteren Ausdehnung des später zu beschreibenden Frasch-Verfahrens; dagegen ist die Schwefelproduktion in Utah und Wyoming etwas zurückgegangen. Die Lager in Utah sind unter dem Namen „Cove Creek beds" bekannt und befinden sich bei Black Rock, Beaver County. In Wyoming wird Schwefel bei Cody und bei Thermopolis gewonnen. In Nevada begannen die Eigentümer der Cove Creek-Grube im Jahre 1886 die Gewinnung von Schwefel nach dem Verfahren von Dickert (s. S. 27), aber dort werden nur einige tausend Tonnen im Jahre erhalten.

Das interessanteste und wichtigste Schwefelvorkommen ist das im Jahre 1902 entdeckte im Grand Gulf Basin bei Lake Charles City, in der Gemeinde Calcasieu, Staat Louisiana. Dort wurden an verschiedenen Stellen zwei Schächte abgeteuft, die den Schwefel in einer Tiefe von etwa 450 Fuß trafen. Das erste und mächtigste Lager hat eine Mächtigkeit von meist 108 bis 112 Fuß; in dem nördlichen Teile dieses Lagers sind Tiefen von über 500 Fuß Schwefel erreicht worden. Dieses Lager enthält in den oberen Teilen 62 Proz., im Zentrum 90 Proz. reinen Schwefel. Einer der Schächte ist weiter nach unten fortgeführt worden und hat das Vorhandensein mehrerer kleinerer Lager von reichem Schwefelerz und mehrere hundert Fuß schwefelhaltigen Gips ergeben; in dem anderen Schacht wurde kein Gips, aber schwefelhaltiger Kalkstein gefunden. Die Gewinnung des Schwefels war früher kaum möglich, weil oberhalb der Schwefellager mehrere hundert Fuß „schwimmendes Ge-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 300. — [2]) Ebend. 1913, S. 599.

birge“ liegen, aber diese Schwierigkeit ist durch das Frasch-Verfahren überwunden worden, das wir weiter unten beschreiben werden. Näheres im Eng. and Min. Journ., 13. Oct. 1904; im Chem. Trade Journ. **35**, 395 und in Mineral Resources of the United States 1911, S. 940. Eine geologische Beschreibung der Schwefelminen der Union Sulphur Company in Louisiana gibt Pough in Journ. Ind. and Eng. Chem. **4**, 143 ff. (1912).

Die Union Sulphur Company in Louisiana, die in Hamburg und Rotterdam Filialen hat, verkauft den Louisianaschwefel mit 99½ Proz. S, garantiert arsen- und selenfrei.

In Texas, im Tale des Brazos River, südwestlich von Galveston, ist ein großes Schwefelvorkommen, das von S. M. Swenson & Co. ausgebeutet werden soll, welche Firma zu diesem Berufe Land im Betrage von 10000 Acres angekauft haben soll. Dieses Lager wird seit 1913 von der Freepart Sulphur Co. mit einem Kapital von 1½ Mill. Dollar ausgebeutet.

Nach Vail[1]) errichtet die Freepart Sulphur Co. in Texas eine Anlage zur Gewinnung von Schwefel mittels Wasserdampf nach einem dem Frasch-Verfahren (S. 27 ff.) ähnlichen Verfahren, die auf eine Erzeugung von 120000 t Schwefel jährlich berechnet ist und angeblich den Schwefel so billig herstellen soll, daß ihn die chemischen Fabriken voraussichtlich an Stelle von spanischem Kies verwenden würden.

Nach dem United States Geological Survey[2]) sollen ausgedehnte Schwefellager in der Bay of Plenty in Neuseeland gefunden worden sein. Vom April bis Ende 1912 seien schon 4000 t gefördert worden.

Die Schwefelablagerungen bei Thermopolis in Wyoming beschreibt Woodruff[3]).

Die folgenden Angaben über die Erzeugung von Schwefel in den Vereinigten Staaten und über die Einfuhr davon in dieselben sind aus den verschiedenen Bänden der amtlichen „Mineral Resources of the United States“ entnommen. Die Zahlen bedeuten long tons von 2240 Pfund = 1016,648 kg (s. folgende Tabelle).

Die plötzliche und gewaltige Zunahme der inländischen Erzeugung und die Abnahme der Einfuhr von Schwefel seit dem Jahre 1904 bezeugt den großen Erfolg des Frasch-Verfahrens zur Gewinnung von Schwefel aus dem Roherz.

In Britisch-Kolumbien, am Skeenafluß, ist ein großes Schwefellager, das die Gegend am Puget Sund und schließlich die ganze Küste des Stillen Meeres versorgen soll[4]).

Auch an vielen anderen Orten in Amerika kommt Schwefel vor, so in den vulkanischen Gegenden von Ecuador, zu Chillan in Chile usw. Der Krater des Popocatepetl in Mexiko enthält große Mengen Schwefel, und es wurde eine Eisenbahn dahin projektiert, für welche jährlich ein Transport von 50000 t Schwefel erhofft wurde; die ganze Linie entlang sollten Schwefelsäurefabriken errichtet werden[5]). Bisher scheint alles dies noch Projekt geblieben zu sein. Ein in Eng. and Min. Journ. 1904, S. 730 berichteter Besuch

---

[1]) Eng. and Min. Journ. **24**, 449 (1912); Chem.-Ztg. 1912, S. 643; Chem. Ind. 1913, S. 135. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, I, S. 573. — [3]) United States Geol. Survey Bull. 1909, S. 380. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 1040. — [5]) Fischers Jahresber. 1884, S. 265.

Jahr	Inländische Erzeugung	Einfuhr aus dem Auslande				Ausfuhr
		Rohschwefel	Schwefelblumen	Raffinierter Schwefel	Insgesamt	
	t	t	t	t	t	t
1891	1 071	116 971	206	10	117 187	
1892	1 630	100 938	158	26	101 122	
1893	1 200	107 601	241	41	107 885	
1894	441	124 467	165	41	124 673	
1895	1 650	125 950	581	229	128 410	
1896	3 800	145 318	206	447	146 430	
1897	1 690	138 846	158	148	139 313	
1898	2 726	159 790	241	163	160 460	
1899	1 565	140 841	165	184	141 361	
1900	4 630	166 457	581	142	167 328	
1901	6 867	174 194	748	262	175 104	
1902	—	170 601	738	14	171 453	
1903	34 396	188 990	1854	160	191 004	
1904	127 292	127 996	1332	163	129 491	
1905	181 677	82 961	572	779	84 312	
1906	294 153	72 404	1100	700	74 204	
1907	293 106	20 399	1458	606	22 163	35 925
1908	369 444	19 620	793	693	21 116	27 894
1909	239 342	28 800	770	966	30 536	37 142
1910	255 534	28 655	1024	1106	30 786	30 742
1911	265 664	24 200	3891	985	29 127	28 103
1912	303 472	27 000	—	—	29 927	57 736

zweier nordamerikanischer Ingenieure brachte es zutage, daß die Entstehung von frischem Schwefel in diesem Krater nur 120 Pfund pro Monat ausmacht!

Nach den nordamerikanischen Konsularberichten [1]) komme der in Mexiko geförderte Schwefel zumeist aus den Minen von Cerritos im Staate San Luis Potosi, ungefähr 50 engl. Meilen östlich von der Hauptstadt, die der Virginia Carolina Chemical Co. gehören, aber an ein deutsches Syndikat verpachtet sind. Sie gehören angeblich zu den reichsten der Welt und liefern im Monat ungefähr 800 mt raffinierten Schwefel. Die Ablagerung beginnt 6 m unterhalb der Bodenoberfläche und der Abbau hat zurzeit eine größte Teufe von 57 m erreicht. Die Anzeichen sprächen dafür, daß das Lager sich schlotförmig „unendlich weit“ nach unten erstrecke. Das Erz enthält 37 bis 90 Proz. reinen Schwefel. Von der Produktion wird etwa ein Drittel im Lande selbst verbraucht (wozu?); der Preis steht gegenwärtig auf etwa 32 Dollar = 135 ℳ für 1 mt; der Rest geht nach Deutschland. Ein anderes, weit weniger bedeutendes Schwefellager ist bei Venado, ungefähr 50 engl. Meilen nördlich von San Luis Potosi, entdeckt worden. Es bildet eine 3 m mächtige Schicht; das Erz enthält ungefähr 30 Proz. reinen Schwefel. Die Produktion steigt nicht über 3 bis 4 t am Tage.

In dem zu Mexiko gehörigen Unter-Kalifornien, etwa 50 Meilen von der Grenze der Vereinigten Staaten, ist ein Schwefellager gefunden worden, das im Jahre 1911 auf mehrere Millionen tons geschätzt wurde, wovon 60 000 t

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 366.

45 proz. Erz „in sight“ waren. Das Gestein ist so weich, daß es mit Haue und Schaufel gewonnen werden kann. Dieses Vorkommen wird bisher noch nicht ausgebeutet.

Auf der Insel Saba, einer der Kleinen Antillen, ist ein Schwefellager von durchschnittlich 45 Proz. Gehalt, welches einige Zeit ausgebeutet, aber als unlohnend wieder verlassen wurde[1]). Elsman[2]) weist von neuem auf dieses Vorkommen hin.

In Chile wird Schwefel in einer Höhe von etwa 4000 m über dem Meere gefunden. Die 1900 von einer zu Iquique domizilierten Gesellschaft eröffnete Grube befindet sich 54 engl. Meilen von der nächsten Eisenbahnstation. Das Produkt soll von sehr guter Qualität sein; es wird in den Provinzen Atacama und Tarapaca zur Gewinnung von Jod und zur Herstellung von Sprengpulver für die Salpeterfabriken gebraucht. Dies scheint das Lager von Taital zu sein, welches in einem im Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 1039 zitierten Konsularbericht erwähnt ist. 1901 wurde die Arbeit als unlohnend eingestellt[3]). Nach Chem. Ind. 1913, S. 403 wurden im Jahre 1911 in der Provinz Tacua im Bezirk von Aricas, wo reiche Schwefellager vorhanden sind, 4451 t Schwefel produziert, bei einer Einfuhr von 4014 t.

In Venezuela ist 30 bis 40 km von der Küste Schwefel gefunden worden, der von der Deutsch-Venezolanischen Schwefelgruben-Aktiengesellschaft in Cöln mittels einer Drahtseilbahn ausgebeutet wird. Der Durchschnittsgehalt des Erzes soll angeblich 62 Proz. S betragen.

In Peru sollen nach Mineral Industry 1912, S. 681 im Departement Piura täglich 150 t Schwefel produziert worden sein, was nach derselben Quelle wohl eine Übertreibung ist.

In Südafrika soll nach Chem. Trade Journ. 1912, I, S. 151 ein Lager von Schwefelerz mit etwa 65 Proz. Schwefelgehalt aufgefunden worden sein; nähere Angaben werden nicht gemacht.

Über Schwefellager in Neuseeland auf White Island, einer Insel in der Bay of Plenty, berichtet der Jahresbericht für chemische Technologie für 1912, S. 368. Nach Chem. Trade Journ. **53**, 464 (1913) wurde im September 1913 die erste Verschiffung des dortigen Materials gemacht, das 75 bis 80 Proz. Reinschwefel enthielt, und man erwartet, monatlich 500 t Reinschwefel in nächster Zeit, und später das Doppelte fördern zu können.

Gewinnung von Schwefel in allen Ländern der Erde (in metrischen tons).

Nach The Mineral Industry 1912, S. 682, entnommen den amtlichen Berichten der verschiedenen Regierungen. Der aus Sodarückständen durch das Chance-Claus-Verfahren wiedergewonnene Schwefel, der in Großbritannien zwischen 20000 und 30000 t ausmacht, ist nicht eingeschlossen (s. nachstehende Tabelle).

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **259**, 43 (1886). — [2]) Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 1395. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1248.

Jahr	Österreich-Ungarn	Chile	Frankreich	Deutschland	Griechenland	Italien	Japan	Spanien	Vereinigte Staaten	Insgesamt
1895	932	—	4 213	2061	1480	370 766	15 557	2 231	1 676	398 916
1896	781	940	9 720	2263	1540	426 353	12 540	1 800	3 861	459 798
1897	642	664	10 723	2317	358	496 658	12 013	3 500	1 717	528 592
1898	589	1256	9 818	1954	135	502 351	10 339	3 100	2 770	532 312
1899	671	989	11 744	1663	1150	563 697	10 241	1 100	1 590	592 290
1900	985	2472	11 551	1445	891	544 119	14 439	750	4 630	581 282
1901	5 048	2516	6 836	963	2336	563 096	16 548	610	6 977	604 930
1902	3 826	2636	8 021	487	1391	510 333	18 287	4 50	7 565	552 996
1903	4 610	3560	7 375	219	1266	553 751	22 914	1 680	35 660	631 035
1904	6 431	3594	5 447	209	1225	527 563	25 587	605	196 588	767 249
1905	8 542	3470	4 637	205	1126	568 927	24 652	610	218 440	830 609
1906	15 258	4598	2 713	178	1000	499 814	27 589	700	298 704	845 956
1907	24 199	2905	2 000	176	1000	426 972	33 329	3 612	312 731	801 911
1908	17 429	2705	2 189	811	1000	455 312	33 419	13 872	312 700	829 437
1909	12 856	4508	2 900	1185	1000	435 060	36 317	21 750	303 000	817 608
1910	15 976	—	2 641	1272	1000	430 360	43 155	30 133	259 699	—
1911	—	—	—	1251	—	414 671	—	—	246 300	—
1912	—	—	—	—	—	—	—	—	—	850 000

Fabrikation von Handelsschwefel aus dem natürlichen Rohschwefelerz.

Das alte sizilianische „Calcarone"-Verfahren, das in allen älteren Lehrbüchern beschrieben wird, soll hier nicht beschrieben werden, da es gänzlich veraltet ist.

Ein sehr eingehender Bericht über die Schwefelindustrie Siziliens, nach einem amtlichen Bericht des Bergingenieurs Parodi, ist von Angelo Barbaglia in dem Hofmannschen amtlichen Wiener Ausstellungsbericht (I, S. 144 ff.) gegeben worden; es sind dort auch die neueren Öfen zur Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen beschrieben, die freilich meist verlassen worden sind, ebenso wie die Extraktion des Schwefels vermittelst Schwefelkohlenstoffs; nur der Apparat von Thomas zum Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf (wesentlich gegründet auf den Schaffnerschen, bei der Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen im zweiten Bande beschriebene Apparat) hat einigermaßen Erfolg gehabt. Nach A. Bauers offiziellem (österreich.) Ausstellungsbericht, Gruppe III, Sektion I, S. 2, wäre Gritti derjenige, welcher diesen Apparat in Sizilien eingeführt hätte. Der Grittische Apparat, den Barbaglia nicht erwähnt, soll die Mängel aller früheren Apparate beseitigt haben. Jedenfalls erhält man mit dem Dampfapparat ein viel höheres Ausbringen als mit dem Calcarone, z. B. aus 22 proz. Erz mit Dampf 21 Proz. Schwefel, im Calcarone nur 15 Proz. Schwefel; dem gegenüber stehen die Kosten für Brennmaterial und die höheren Anlage- und Unterhaltungskosten der Dampfapparate.

Die Literatur über die Schwefelindustrie in Sizilien ist schon oben S. 17 angeführt worden.

Wir geben hier nur einige Notizen über die neuerdings in der Schwefelgewinnung in Sizilien und anderwärts vorgenommenen Verbesserungen. Nach Chem. Trade Journ. **14**, 320 (1894) verdrängt der Gillsche Ofen immer mehr die Calcaroni, und soll dabei eine Mehrproduktion von 50 Proz. Schwefel erzielt werden. Dieser Ofen ist überwölbt; im Inneren befindet sich ein kleineres Gewölbe, in dem ein Koksfeuer brennt. Jede solche „Zelle" faßt 5 bis 30 cbm Erz; es werden deren meist sechs in einer ringförmigen Batterie zusammengestellt. Aus der ersten Zelle treten die Gase durch Seitenöffnungen in die nächste über, und wenn die Schmelzung in der ersten Zelle beendet ist, so ist die zweite durch die heißen Gase schon auf den Entzündungspunkt gebracht, brennt dann von selbst fort usw. Die mit viel Schwefeldampf beladenen Gase gehen also nicht, wie bei den Calcaroni, verloren, die Ausbeute ist viel größer als früher, die Zeit viel kürzer (drei bis vier Tage für jede Zelle) und infolge der viel geringeren Rauchmenge kann man fast das ganze Jahr hindurch ohne Schädigung der Vegetation arbeiten. Im Jahre 1888 gab es nur 365 solcher Zellen in 40 Schwefelgruben, 1894 aber schon 1821 Zellen in 225 Gruben (d. h. mehr als zwei Drittel aller Gruben).

E. P. White[1]) gewinnt Schwefel aus dessen Erzen dadurch, daß er die letzteren zwischen zwei konischen, mit Dampf geheizten Gefäßen heruntergleiten läßt, wo der Schwefel schmilzt und unten abläuft.

Weitere Apparate zum Ausschmelzen des Schwefels sind konstruiert worden z. B. von De la Tour de Breuil[2]), welcher eine 66proz. Chlorcalciumlösung anwendet. K. Walter beschrieb einen Apparat zur kontinuierlichen Ausschmelzung von Schwefel durch Verbrennung eines Teiles des Schwefels, wobei das entstehende Schwefeldioxyd in Bleikammern zur Schwefelsäuregewinnung benutzt wird[3]).

F. Dickert (Amer. Patente 298734 und 301222) beschreibt einen Apparat zum Ausschmelzen von Schwefel, bestehend aus einer doppeltwandigen Pfanne, verbunden durch eine durchlöcherte Scheidewand mit einer ähnlichen, aber umgekehrten doppelwandigen Pfanne, wobei Dampf in den Zwischenraum zwischen den Wänden eingeleitet wird.

Sanfilippo (Franz. Patent 346834) verwertet das in den Schwefelschmelzöfen durch teilweise Verbrennung von Schwefel entstehende Schwefeldioxyd zur Darstellung von Schwefelsäure oder anderweitig (wie Walter, s. o.).

Das Frasch-Verfahren.

Eine vollständige Umwälzung in der Gewinnung von Handelsschwefel aus bis dahin unzugänglichen Quellen ist durch das Verfahren von Herman Frasch (damals in Cleveland, Ohio) hervorgebracht worden, das zuerst in den amerikanischen Patenten 461429, 461430 und 461431 (1891) beschrieben ist und zur Gewinnung des Schwefels aus dem früher infolge von „schwimmendem Gebirge" unverwertbaren Schwefel zu Calcasieu (Louisiana) dient. Ich hörte davon schon 1893 durch den Erfinder selbst, aber es dauerte längere Zeit, bis das Verfahren zu einem vollen Erfolge gediehen war.

[1]) Eng. and Min. Journ. **62**, 536. — [2]) Compt. rend. **93**, 456; vgl. auch C. Vincent, Bull. soc. chim. **40**, 528. — [3]) Chem.-Ztg. 1886, S. 1199.

Die in der dritten Auflage dieses Werkes (1903, I, S. 14 bis 15) gegebene Beschreibung des Zustandes, in dem es sich im Jahre 1902 befand, zeigte, daß es damals schon durchaus erfolgreich arbeitete. Im Februar 1902 erhielt ich von Herrn Frasch eine Anzahl von Photographien, die wenige Wochen vorher an Ort und Stelle aufgenommen worden waren und die Fabrikation im großen Maßstabe zeigten, indem die Pumpen durchweg einen Strom flüssigen Schwefels von 3 Zoll Durchmesser förderten. Damals sollte die Dampfkesselbatterie von 2100 auf 4300 PS gebracht werden. Bis dahin war die Durchschnittserzeugung 100 t aus einem Schacht in 24 Stunden gewesen, und man war schon bis 250 t gekommen.

Im Jahre 1904 wurden nach dem Eng. and Min. Journ. vom 13. Oktober 1904 zwei Schächte nach dem System von Frasch in der Grube der Union Sulphur Co. in Louisiana betrieben, mit einem täglichen Ausbringen von 500 bis 700 t (Maximum 850 t); man schätzte das Ausbringen dieses Jahres auf 200000 t.

Ed. Hart berichtet[1]), daß damals 16000 t Schwefel pro Monat nach dem Frasch-Verfahren gewonnen wurden, und daß bis 23000 t aus einem Schacht erhalten worden seien. Das Vorhandensein von 40 Mill. tons ist nachgewiesen worden. Die Bohrlöcher werden 800 Fuß tief hinabgetrieben und ein Futter von 13 Zoll Innenweite eingetrieben. In diesem befindet sich ein zehnzölliges, darin ein dreizölliges und schließlich ein einzölliges Rohr. Zwischen dem drei- und zehnzölligen und zwischen dem zehn- und dreizehnzölligen Rohr wird überhitztes Wasser durch seine eigene Expansivkraft eingepreßt. Der Schwefel schmilzt und steigt in dem dreizölligen Rohr bis auf 400 Fuß, worauf er mittels des einzölligen Rohres durch komprimierte Luft bis an die Oberfläche gehoben wird. Dort läuft der geschmolzene Schwefel in aus Brettern geformte Behälter von 72 Fuß im Quadrat und 14 Fuß Höhe. Der Schwefel kommt auf 2 Dollar 90 Cents frei an Bord zu stehen. Im November 1904 wird berichtet, daß die Gruben etwa 800 t täglich verschiffen, im Maximum 860 t.

Im Jahre 1905 wurden von H. Frasch neue Patente genommen (Amer. Pat. 799642 und 800127), die das Verfahren wie folgt beschreiben. Wasser wird durch Hochdruckdampf bis oberhalb der Temperatur erhitzt, bei der Schwefel beginnt, eine dunkle Farbe anzunehmen, und wird dann zusammen mit dem Kondensationswasser mittels Dampfdruck durch zwei konzentrische Röhren in das Schwefellager eingetrieben. Die äußere Röhre öffnet sich nahe an dem oberen Teile des Bohrloches; die innere Röhre ist am Boden geschlossen und hat in geringer Entfernung von diesem verschlossenen Ende einen Auslaß, der in den unteren Teil des Bohrloches führt. Das heiße Wasser schmilzt den Schwefel und streicht durch das poröse Gebirge fort, wobei dafür gesorgt ist, daß es nicht an die Oberfläche des Geländes zurückkehren kann. Der geschmolzene Schwefel trennt sich durch sein spezifisches Gewicht von dem Wasser und wird mittels des Dampfdruckes durch ein inneres Rohr in die Höhe getrieben, welches durch das geschlossene Ende des kleineren Heißwasserrohres hindurchgeht und an seinem unteren Ende mit einem Sieb verschlossen ist. Das in das Bohrloch eintretende Wasser wird auf einem Dampfdruck erhalten, der geringer als der Druck einer Säule von geschmolzenem Schwefel von gleicher Höhe wie die Tiefe des Lagers

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 158 ff. (1905).

unter der Erdoberfläche ist; komprimierte Luft oder etwas der Art wird durch ein Rohr eingetrieben, das an seinem Auslaßende mit einem durchlöcherten Stück eines durch geschmolzenen Schwefel nicht angreifbaren Metalles verschlossen ist; hierdurch wird die Dichte des Schwefels bis nahe an die des Wassers oder noch darunter verringert und der geschmolzene Schwefel wird dann durch den am Bohrloch vorhandenen Druck bis nahe an die Erdoberfläche hinaufgetrieben.

Die amerikanischen Patente 870620 und 988995 von Frasch beschreiben einige weitere Verbesserungen seines Verfahrens in Einzelheiten. Man treibt in den unter Tage liegenden Schwefel Dampf von einer Temperatur ein, bei der der geschmolzene Schwefel bei weiterer Erhitzung zähflüssig werden würde, und hebt ihn dann in geschmolzenem Zustande an die Erdoberfläche. Nach dem amerikanischen Patent 1008319 von Frasch wird ein Schacht in dem Schwefellager abgeteuft und um diesen herum ein Schutzwall von Sand u. dgl. gemacht, innerhalb dessen man den Schwefel durch heißes Wasser schmilzt; das Wasser läuft unterirdisch weg, der flüssige Schwefel wird als solcher entfernt.

Im Jahre 1905 erhielt ich, wie ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1009 und 1106 berichtete, direkte Nachrichten über das Frasch-Verfahren von der Union Sulphur Company in New York, welche dieses Verfahren ausbeutet. Die Firma besaß damals 48 Dampfkessel zu 150 PS, insgesamt 7200 PS, um den erforderlichen Dampf zu liefern und das Wasser auf die nötige Temperatur zu erhitzen, wie es oben nach Hart beschrieben ist. Die Kessel werden mit Naphta von Beaumont gefeuert. Obwohl man zu dieser Feuerungsmethode nur sehr wenig Handarbeit benötigt, standen doch 600 Mann an den vier oder fünf Tag und Nacht betriebenen Schächten in Arbeit. Die Durchschnittserzeugung betrug über 1000 t pro Tag. Ein mir übersendetes Muster des Schwefels zeigte mir 99,6 Proz. wirklichen S. Die damalige Produktion in diesen Werken in Louisiana, etwa 350000 t im Jahre, erreichte schon zwei Drittel der Schwefelproduktion in Sizilien. — Nach weiteren nur von Herrn Frasch im April 1905 persönlich gemachten Mitteilungen hatte man an den Gruben Dampfkessel für 13500 PS, und einen Behälter vom Inhalt von 200000 Barrels für das Heizöl. Es standen damals vier Schächte in Arbeit und ein fünfter sollte zwei Monate später in Gang gesetzt werden. Jeder Schacht produziert mit Leichtigkeit 400 t Schwefel in 24 Stunden, kann aber bis auf 630 t gebracht werden, so daß eine Tageserzeugung von über 3000 t ermöglicht werden würde.

Nach dem Journ. Ind. and Eng. Chem. **3**, 355 (1911) war im Jahre 1909 die Produktion von Schwefel in den Vereinigten Staaten auf 339312 long tons gestiegen (gegenüber 3149 t im Jahre 1900) und hiervon wurden 37142 t ausgeführt, gegenüber einer großen Einfuhr in früheren Jahren. Es wird dort auch angeführt, daß diese ungeheure Umwälzung durch das Frasch-Verfahren herbeigeführt worden ist. Auch im Jahre 1912 [1]) wurde der amerikanische Schwefelmarkt durch die Union Sulphur Company beherrscht, deren Jahresproduktion 280000 t beträgt.

Eine Anzahl Photographien der Schwefelgruben in Louisiana, die ich Herrn Frasch verdanke, verdeutlicht das Fortschreiten des Frasch-

[1]) Chem. Ind. 1913, S. 668.

Verfahrens sehr gut. Sie zeigen Blöcke von Schwefel, 500 × 250 × 65 Fuß, erhalten durch Einlaufen des aus den Schächten durch das Frasch-Verfahren geförderten flüssigen Schwefels in einen entsprechenden, riesigen Behälter. Wenn ein solcher Block auf 65 Fuß Höhe angestiegen ist, so läßt man den Schwefel erstarren; dann nimmt man die die Seiten des Behälters bildenden Bohlen fort und der Schwefel ist jetzt bereit zum Transport, nachdem man den Block durch Sprengen zerkleinert hat. Jeder solcher Block enthält 75 000 bis 150 000 t Schwefel. Lokomotivkrane laden ihn in $2^1/_2$ t fassende Bahnwagen, was neuerdings in sehr kurzer Zeit geschieht. Der Verschiffungshafen ist Sabine. Eine mechanische Verladungsvorrichtung beladet die Schiffe im Maßstabe von 1000 t pro Stunde, so daß ein Schiff von 8000 t, das morgens ankommt, vor Einbruch der Nacht wieder in See stechen kann.

Die Union Sulphur Company hat auch das Geschäft der Schwefelraffinierung in Frankreich übernommen; sie besitzt Raffinieranstalten in Marseille und Cette, zur Versorgung der gewaltige Mengen von raffiniertem, gepulvertem Schwefel verwendenden französischen Weinberge. Ihre Raffinieranstalten erzeugen jetzt ein Drittel des gesamten in Frankreich verwendeten Schwefels.

Am 19. August 1911 empfing Herman Frasch für seine großartigen technischen Leistungen eine der höchsten Ehrungen, die Perkin-Medaille. Prof. Chandlers Rede bei der Überreichung derselben und die Antwort von Frasch geben eine Geschichte auch der die Schwefelgewinnung betreffenden Erfindungen und der gewaltigen dafür von Frasch hergestellten Einrichtungen, übereinstimmend mit den im obigen aus früheren Quellen gemachten Mitteilungen; ferner auch über die große dadurch in der sizilianischen Schwefelindustrie hervorgerufene Umwälzung. Ein Bericht darüber findet sich in Journ. Ind. and Eng. Chem. 1912, S. 131 ff., ebenso eine Beschreibung der Anlagen der Union Sulphur Company mit vielen nach Photographien hergestellten Illustrationen von Pough, S. 143 ff.

Nach dem in Chem. Ind. 1912, S. 9 auszugsweise wiedergegebenen Berichte von Phelen (Un. St. Geol. Survey) dienen für die Überhitzung des Wassers nach diesem Verfahren in Louisiana 130 Kessel von je 150 bis 300 PS, angeordnet in Batterien von 15 bis 20 Kesseln, die mit Heizöl gefeuert werden; Jahresverbrauch an Öl über eine Million Fässer (von 150 Liter); Wasserverbrauch etwa sieben Millionen Gallonen (von 3,785 Liter) am Tage; Tagesproduktion eines Brunnens bisweilen 400 bis 500 t Schwefel; Jahresproduktion durchschnittlich über $^1/_4$ Million Tonnen.

Andere neuere Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus dem Roherz.

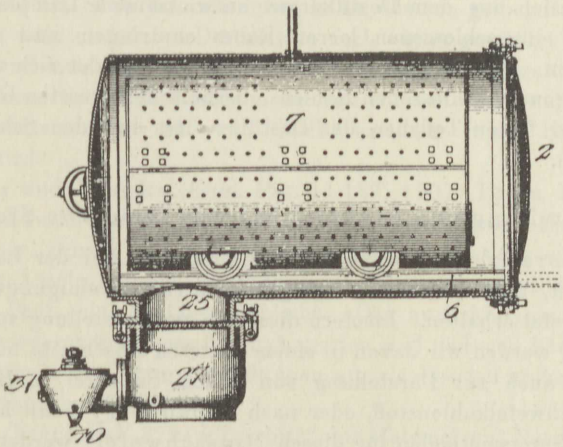
Lalbin (Franz. Pat. 333 094) extrahiert Schwefel aus Erden und besonders aus teerigen oder holzigen Substanzen (?) mittels einer senkrechten, durch um sie herumgehende Feuerzüge geheizten Retorte. Eine gewisse Menge Luft wird in die Retorte eingeblasen, um Gase zu oxydieren, die sonst explosive Gemische bilden könnten (?).

Roos (Franz. Pat. 354 688) erhitzt schwefelhaltige Erden oder Sand über den Schmelzpunkt des Schwefels und trennt diesen von der Erde durch Zentrifugalwirkung.

E. F. White (Amer. Pat. 847 869) beschreibt einen Apparat zur Ausschmelzung von Schwefel (Fig. 1), bestehend aus einem Zylinder 2, mit einem an seinem unteren Teile befestigten Geleise 6, auf dem die Erzwagen 7 laufen. Diese bestehen aus gelochten Metallabteilungen, von denen eine Anzahl unabhängig bewegt werden kann und mit Ausstiegvorrichtungen versehen ist. Ein Sumpf, 25 bis 27, der mit dem Zylinder in Verbindung steht, ist mit Vorrichtungen zum Heizen, einem Abstichventile 31 und einem Zapfen 40 versehen.

Fleming (Amer. Pat. 945 926) schmilzt das Erz auf irgend welche Art und erhält es dann auf elektrischem Wege im geschmolzenen Zustande, abgeschlossen von der Luft; ein Strom Wasserdampf, mit oder ohne Verwendung von Luft, wird durch die geschmolzene Masse hindurchgeleitet und die entstehenden Dämpfe werden in abgekühlten Vorlagen verdichtet.

Fig. 1.



Rocasolano[1]) versuchte zuerst eine Abänderung des Verfahrens von Thomas (bei dem der Schwefel durch überhitzten Dampf ausgeschmolzen wird), indem er zum Ausschmelzen Luft verwendete, die durch ein Röhrensystem mittels gespannten Dampfes erhitzt wurde, aber ohne genügenden Erfolg, namentlich wegen der geringen Wärmekapazität der Luft. Hierauf arbeitete er das folgende Verfahren aus, das an mehreren Orten in Spanien in praktischer Verwendung steht, und wobei nicht nur der Schwefel extrahiert, sondern ein Teil desselben gleich im raffinierten Zustande gewonnen wird. Ein zylindrischer Heizkörper, der etwa 640 kg Erz enthält und oben eine Füllöffnung besitzt, ist im Winkel von 40 bis 45° geneigt aufgestellt. Das Erz ruht auf einem beweglichen Roste nahe an dem unteren Ende; unterhalb des Rostes endet der Zylinder in einem in Wasser eintauchenden Kniestück. Wenn man ihn erhitzt, so schmilzt ein Teil des Schwefels, wobei er bituminöse Substanzen, die bei 120 bis 130° flüchtig sind, mitnimmt; er fließt aus dem Kniestück heraus und wird, durch das Wasser zum Erstarren gebracht, als schwarzer Schwefel von 97 bis 98,5 Proz. S′ erhalten. Wenn die Temperatur ansteigt, verflüchtigt sich Schwefel und entweicht sowohl aus dem

[1]) Anales soc. espan. fis. quim. 8, 264—279; Abschr. Amer. Chem. Soc. 1911, S. 3501.

oberen Zylinderende in eine Kühlkammer, wo er als Schwefelblumen gewonnen wird, wie auch aus dem unteren Ende, wo er in gelben Massen von 99,2 bis 99,7 Proz. S erstarrt. Alle Öffnungen des Apparates sind durch Wasserverschlüsse von der Luft abgeschlossen. Man erhält also auf diesem Wege alle käuflichen Formen des Schwefels in einer einzigen Operation und kann ihr Verhältnis bis zu einem gewissen Grade regulieren. Folgendes ist eine typische Operation. Aus 600 kg Rohschwefelerz von 30 Proz. S wurden erhalten 12 kg Schwefelblumen und 155 kg geschmolzener Schwefel von zweiter und dritter Handelsqualität, insgesamt also 92,7 Proz. Ausbeute.

Einen Destillierapparat zur direkten Gewinnung von Schwefel aus schwefligen Gesteinen beschreibt San Filippo di Luigi (Öst. Pat., Anm. 4912 vom 16. Juni 1910). Das feste Destilliergut befindet sich in dem Raume zwischen der Wandung eines stehenden Gefäßes und der Außenfläche von in diesem übereinander befindlichen, oben und unten offenen Glocken, während die sich aus dem Destilliergut entwickelnden Dämpfe in den von den Glocken eingeschlossenen leeren Raum eindringen und von dort abgeleitet werden. Ein Abzugsrohr für die Abgase befindet sich außerhalb des von den Glocken umschlossenen Raumes oberhalb der obersten Glocke, um das Mitführen von festen Teilchen des Destilliergutes mit den Schwefeldämpfen zu verhindern.

Darstellung von Schwefel aus verschiedenen Stoffen.

Aus gebrauchter Gasreinigungsmasse. Bei der Leuchtgasfabrikation werden, angesammelt in der gebrauchten Gasreinigungsmasse, große Mengen Schwefel erhalten. Insofern dieselben zur Darstellung von schwefliger Säure dienen, werden wir davon in einem späteren Abschnitte handeln. Diese Masse dient auch zur Darstellung von freiem Schwefel, z. B. durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, oder nach Broadberry[1]) mit heißem Benzol. Die Untersuchungsmethoden für diesen „Gasschwefel“ werden weiter unten beschrieben.

Gerlach (D. R.-P. Nr. 229, 3. Juli 1877) will Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabriken dadurch gewinnen, daß er sie in eisernen oder tönernen Retorten erhitzt, indem gleichzeitig durch glühende Röhren überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wird. Die Destillation des Schwefels soll ungemein rasch vonstatten gehen. Eine Beschreibung und Zeichnung findet sich in Wagners Jahresber. 1879, S. 268. Ein in Oberschlesien damit für Schwefelmergel angestellter Versuch hatte kein günstiges Ergebnis[2]).

O. C. D. Roß hat einen sehr ähnlichen Apparat patentiert (Engl. Pat. 713, 1879); weitere Apparate finden sich im Scient. Amer. **39**, 276 und in der Chem.-Ztg. 1879, S. 241. Dubois (D. R.-P. Nr. 41718; Engl. Pat. 13108, 1885 und 7129, 1886) beschreibt eine dafür bestimmte Drehretorte.

Der aus Gasreinigungsmasse extrahierte Schwefel ist meist durch Teer dunkel gefärbt und dadurch schwer verkäuflich, so daß er meist verbrannt wird (vgl. 4. Kapitel). Um diese dunkle Färbung zu entfernen, filtriert Bécigneul (D. R.-P. Nr. 178020) die Benzol- oder Toluollösung dieses Schwefels durch Tierkohle. Er beschreibt einen Extraktionsapparat in Form

[1]) Gas World **23**, 643, 1895. — [2]) Wagners Jahresber. 1882, S. 234.

eines Autoklaven, verbunden mit einem Kohlenfilter, einem Kühler und einem Filter zur Aufsammlung des Schwefels, wobei das Benzol zurückgewonnen wird. Die entschwefelte Masse wird dann in einem Hochdruckapparate mit Kalk behandelt, um die Cyanverbindungen zu gewinnen. Sein Engl. P. 8530 von 1905 schreibt vor, den Schwefel durch heißes Toluol zu extrahieren, ihn durch Abkühlung zur Abscheidung zu bringen und das Lösungsmittel immer wieder von neuem zu verwenden. In seinem Öst. Pat. 27 298 schreibt er vor, das Toluol mit Kohlenstofftetrachlorid zu mischen.

Cornillaux (Engl. Pat. 7616, 1905) reinigt den aus Gasmasse erhaltenen Schwefel durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Filtrieren der Lösung durch Koks, der mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt ist.

Maybluh (D. R.-P. Nr. 148 124) extrahiert Gasreinigungsmasse mit höher als 150°, etwa bei 250°, siedendem Petroleum bei Siedehitze. Die Schmelzung des Schwefels unterstützt seine Auflösung derart, daß das Petroleum 110 Proz. Schwefel aufnehmen kann, der von gelber Farbe, frei von Teer, erhalten wird und durch Destillation noch weiter gereinigt werden kann.

Vaton und Zuaznavar (Franz. Pat. 336 661) destillieren die Masse in Retorten mit einer Kondensationskammer von solchen Abmessungen, daß die Temperatur zwischen 150 und 440° bleibt und nur reiner Schwefel darin kondensiert wird.

Günther und Franke (Engl. Pat. 11 187, 1907; Franz. Pat. 377 827) extrahieren Schwefel aus Gangart und anderen Materialien, insbesondere Gasreinigungsmasse, durch siedendes Acetylentetrachlorid oder eine Mischung desselben mit Xylol; bei der Abkühlung scheidet sich sämtlicher Schwefel aus bis auf 1 Proz., das in Lösung bleibt. Das zurückbleibende Eisenoxyd kann immer wieder von neuem benutzt werden und dadurch häuft sich darin eine größere Menge von Cyanverbindungen an, als dies bei anderen Schwefelextraktionsmethoden möglich ist.

Derome (Franz. Pat. 372 099) erhitzt das Material auf Rotglut, mit oder ohne Zusatz einer hydratischen Base, unter Einleitung von Wasserdampf in die Retorte, um die Zersetzung der Cyanide zu unterstützen. Schwefel, Ammoniak usw. entweichen und werden in einer Kühlkammer durch Wassereinspritzung kondensiert.

P. E. Williams (Engl. Pat. 596, 1909) erhitzt die Gasreinigungsmasse mit Salmiakgeist und filtriert die gebildete Lösung von Mehrfachschwefelammonium von dem Schwefeleisen ab, welches durch Aussetzen an die Luft in Hydroxyd umgewandelt und wieder mit NH_3 behandelt wird. Aus der Ammoniumpolysulfidlösung wird der Schwefel durch Kochen niedergeschlagen, wobei das entweichende Ammoniak in beliebiger Weise gewonnen wird.

Gouthière und Ducancel (D. R.-P. Nr. 245 570; Engl. Pat. 13 383, 1911; Franz. Pat. 427 892) extrahieren den Schwefel aus gebrauchter Gasreinigungsmasse durch Lösungen der Sulfide von NH_4, K, Na, Ba oder Ca (insbesondere durch Schwefelammonium) und zersetzen die entstehende Polysulfidlösung durch Erhitzen oder durch CO_2, wobei der Schwefel sich abscheidet und die Reinigungsmasse regeneriert wird. Nach dem Franz. Pat. 434 673 gewinnen sie gleichzeitig Ammoniak aus den vorhandenen Cyanverbindungen.

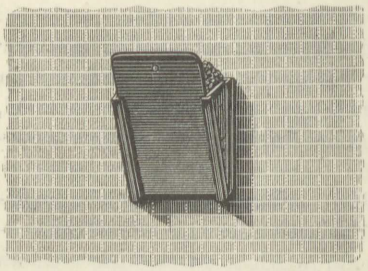
Aus dem Lösungsmittel für den Schwefel aus Gasmasse, z. B. Petroleum, Anilin, Teerölen und besonders Schwefelkohlenstoff, kann man den Schwefel

durch bloße Destillation nicht frei von dem Lösungsmittel erhalten. Dies gelingt nach der Chemischen Fabrik Phönix, Rohleder u. Co. (D. R.-P. Nr. 182 820; Engl. Pat. 23 967, 1906; Franz. Pat. 370 893) dadurch, daß man die Lösung in fein verteiltem Strahle in Wasser einleitet, das über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt ist, z. B. auf 70° im Falle von Schwefelkohlenstoff, so daß dort keine größere Menge des Lösungsmittels zurückbleiben kann. Die kleinen allmählich einfließenden Mengen geben den CS_2 durch Verdampfung ab, und der sich am Boden des Gefäßes in Form eines dünnen Blattes ausscheidende Schwefel hält keinen CS_2 zurück. Wenn sich genug Schwefel angesammelt hat, so hört man mit dem Einlaufen der Lösung auf und erhitzt den Kessel etwa eine Viertelstunde auf 85°, läßt abkühlen und entleert ihn durch ein untergestelltes Sieb, auf dem der Schwefel zurückbleibt.

Hunt und Gidden (Engl. Pat. 8097, 1912; Amer. Pat. 1 059 996) erhalten Schwefel aus solchen teerhaltigen Massen durch Erhitzen über den Schmelzpunkt des Schwefels, Behandlung mit Schwefelsäure von 1,60 Vol.-Gew. zur Extraktion von Metalloxyden usw. und Ausziehen des freien Schwefels aus dem Rückstande durch ein Lösungsmittel. Man kann auch die Gasreinigungsmasse zuerst mit einem Lösungsmittel für Schwefel behandeln und den rohen teerhaltigen dadurch erhaltenen Schwefel wie oben behandeln, oder aber die Reinigungsmasse direkt behandeln, nachdem man Metalloxyde usw. durch verdünnte Säure und die meiste Feuchtigkeit entfernt hat. (Das französische Patent ist von Chance u. Hunt, Ltd. genommen, Nr. 452 034; ebenso das D. R.-P. Nr. 263 389.)

Der Auslaugungsrückstand der Leblanc-Sodafabriken (gewöhnlich einfach Sodarückstand genannt) lieferte schon seit vielen Jahren eine gewisse, aber relativ unbedeutende Menge von Schwefel. Durch das im II. Bande dieses Werkes (3. Aufl., S. 802 ff.) beschriebene Verfahren von Claus und Chance ist er nunmehr eine sehr wichtige Quelle von freiem Schwefel geworden, worüber jedoch auf diesen Band zu verweisen ist.

Fig. 2.



Die Gewinnung von Schwefel durch Destillation von Schwefelkies wird auf den Werken der Firma J. D. Starck zu Littmitz in Altsattel in Böhmen betrieben, um die zur Eisenvitriolgewinnung nötigen Kiesabbrände zu erhalten. In den Jahren 1863 bis 1872 gewann man daraus 48 821 Zentner Schwefel. Die Destillation geschieht dort in tönernen Röhren, 1 m lang, 12 cm hoch und 14 cm breit, rückwärts ganz offen, nach vorn zu einer Spitze von 2 cm Durchmesser verengt; sie sind mit Kochsalz glasiert und liegen zu drei Reihen von je sieben Röhren in einem Ofen. Als Vorlage dient für jede Röhre ein halb mit Wasser gefülltes Blechkistchen, welches an dem verjüngten Ende der Retorte angesetzt ist. Der Pyrit wird durch das offene Ende eingetragen, ein schief geneigtes Blechstück vorgeschoben und die entstandene Fuge mit Sand oder Kiesabbrand verschlossen, wie es obenstehende Fig. 2 zeigt.

Man gewinnt hier nur ein Drittel des im Pyrit enthaltenen Schwefels; dagegen soll man die Hälfte (?) des Pyritschwefels in einem in Schweden

üblichen kontinuierlichen Ofen gewinnen, der nach Art eines kontinuierlichen Kalkofens eingerichtet ist und dessen oberer Teil sich in einen hölzernen, als Kondensationsraum fungierenden Schlot fortsetzt. Nachdem der Ofen ein für allemal mit Brennstoff angeheizt ist, beschickt man ihn mit Pyrit, von dem ein Teil verbrennt, während die Hälfte seines Schwefels sich verflüchtigt und oben kondensiert wird. Durch eine seitlich oben angebrachte Öffnung kann von Zeit zu Zeit neuer Pyrit oben eingetragen und durch eine andere Öffnung die Abbrände unten ausgezogen, mithin das Brennen kontinuierlich fortgesetzt werden. (Dieses Verfahren dürfte kaum so viel Schwefel als das zuerst beschriebene geben und wäre in bebauten Gegenden von vornherein ausgeschlossen.)

Andere Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Pyriten. Von P. W. Hofmann[1]) ist ein Vorschlag zur Gewinnung von Schwefel aus dem an den Pyritgruben massenhaft erhaltenen und (früher) schwer zu verwertenden Erzklein gemacht worden. Leitet man über zur dunklen Rotglut erhitztes Schwefelcalcium (aus Sodarückstand) schweflige Säure, so wird die letztere anfänglich absorbiert; dann destilliert Schwefel über und das Schwefelcalcium verwandelt sich in Calciumsulfat. Leitet man nun über dieses im Glühen Leuchtgas, oder glüht man es nach genügendem Zusatz von Kohle, so erhält man wieder Schwefelcalcium, welches von frischem benutzt werden kann. Man sollte also, nach Hofmann, den Feinkies gleich an den Gruben verbrennen, aus den Röstgasen mit Hilfe von Schwefelcalcium Schwefel abscheiden und in den Handel bringen, die Röstrückstände nach einem im 13. Kapitel dieses Bandes zu behandelnden Verfahren auf Zinkchlorid und Glaubersalz verarbeiten und das dann fallende Eisenoxyd in Hochöfen verhütten. Praktische Ausführung hat dieser Vorschlag nicht gefunden und ist dazu auch keine Aussicht vorhanden, seitdem mit Hilfe der Etagenöfen das Erzklein sich mindestens ebensogut wie das Stufferz verwerten läßt.

Nach einem französischen Patent der Gesellschaft von St. Gobain (Nr. 107 820, 28. April 1875) sollte man auf der obersten Etage eines gewöhnlichen Plattenröstofens für Schwefelkies (siehe deren Beschreibung im 4. Kapitel) eine irdene Retorte anbringen, in welcher der Pyrit zuerst durch Destillation eines Teiles seines Schwefels beraubt wird, der in den bekannten Kondensationskammern als Stangenschwefel oder Schwefelblumen aufgefangen wird. Man läßt nach einiger Zeit den teilweise entschwefelten Pyrit auf die nächste Etage und so weiter nach unten fallen; hier verbrennt dann der übrige Schwefel und die Röstgase gehen in die Bleikammern, während ihre Hitze die Destillation des frischen Pyrits in der Retorte bewirkt. — Dieses Verfahren taugt nicht viel; die Schwefelblumen, welche man erhält, sind ungemein sauer und sowohl der Ofen als auch die Bleikammern gehen ungemein schlecht. Ähnlich ist das Verfahren von Labois (Engl. Pat. 9761, 1884).

Holloways Verfahren (Engl. Pat. 500 und 1131, 1878) erregte seinerzeit viel Aufsehen. Er bläst heiße Luft durch geschmolzenen Pyrit und verwandelt ihn so in einen Kupferstein und eine Schlacke, während freier Schwefel abdestilliert und aufgefangen werden kann. Der Hauptzweck war die Konzentration armer Kupfererze in Ländern, wo Brennstoff teuer ist.

[1]) Dingl. Journ. **220**, 232; Wagners Jahresber. f. 1876, S. 292.

Der Erfinder hat es in einem Vortrage vor der Society of Arts beschrieben; kritisiert wurde es schon daselbst, sowie später von Bode[1]). Angus Smith[2]) hielt dieses jedenfalls sehr interessante Verfahren für vielversprechend, aber es ist nicht zur Durchführung gekommen.

Buisine (D. R.-P. Nr. 73222) will halbgerösteten Schwefelkies mit Schwefelsäure erhitzen, wobei Eisenvitriol als Nebenprodukt gewonnen wird. Nach Nr. 79706 soll man zu diesem Zwecke den Schwefelkies in geschlossenen Gefäßen bei etwa 700° abdestillieren und den Rückstand mit Schwefelsäure behandeln; das so erhaltene Gemisch von Schwefel, Ferrosulfat und Kupfersulfat soll direkt zur Bekämpfung gewisser Traubenkrankheiten benutzt oder durch Auslaugen und Zementieren der Sulfate und Schmelzen des in Wasser unlöslichen Rückstandes auf metallisches Kupfer, Eisenvitriol und Schwefel verarbeitet werden.

Ch. W. Stickney (Amer. Pat. 475824) will aus einem Teile des Erzes durch Wasserdampf bei Rotglut Schwefelwasserstoff, aus einem anderen durch gewöhnliche Luftröstung schweflige Säure entwickeln. Beide Gase sollen gemischt und dann mit einer Lösung von Aluminiumsulfat in Berührung gebracht werden, wodurch der Schwefel in leicht absetzbarer Form gewonnen wird (jedenfalls aber ganz unvollständig, da namentlich die H_2S-Bildung nur teilweise eintreten wird). Die Reaktion soll durch elektrische Funken befördert werden.

Fröhling, Fleming und Whitlock (Engl. Pat. 10295, 1900) wollen so gut wie allen Schwefel aus Schwefelkies durch Erhitzung desselben in einer Retorte im Strome von Kohlensäure oder Stickstoff unter Zusatz einer kleinen, regulierten Menge von Sauerstoff erhalten, wodurch nur das Eisen zu Fe_2O_3 verbrannt werden soll, während der Schwefel frei wird. Das deutsche Patent von Whitlock, Nr. 127565, betrifft denselben Gegenstand.

Swinburne (D. R.-P. Nr. 134734) erhitzt das Schwefelerz unter Zusatz von Chloriden schwerer Metalle zum Schmelzen und unterwirft das Bad der Elektrolyse. Aus dem Chlorid wird Chlor frei, das den Schwefel aus dem Sulfid austreibt, so daß es abdestilliert, während wieder Metallchlorid gebildet wird.

Malzac (D. R.-P. Nr. 163473) erhält Schwefel aus den sulfidischen Erzen des Kupfers, Zinks und anderer Metalle durch Digestion mit einer Ammoniaklösung bei Gegenwart von Luft.

Walter (D. R.-P. Nr. 192578] erhält Schwefel bei der Röstung von Pyritklein mittels eines dem Herreshoff-Brenner (4. Kapitel) ähnlichen Röstofens, der in besonderer Weise so eingerichtet ist, daß der kondensierte Schwefel in flüssiger Form bleibt und durch eine oder mehrere seitliche Röhren abgelassen werden kann. Oder aber die Röstung des Pyrits findet in ein wenig geneigten rotierenden Zylindern statt. — Sein Verfahren zur Darstellung von Stangenschwefel und sublimiertem Schwefel direkt aus dem Roherz wird weiter unten beschrieben werden.

Lalbin (Franz. Pat. 353830) sublimiert Schwefel aus Mineralien mittels eines durch Generatorgas geheizten Ofens.

Fleischer (D. R.-P. Nr. 205017) leitet während der Destillation eines Teiles des Schwefels aus Pyrit Luft und Wasserdampf in den Ofen ein, wo-

[1]) Dingl. Journ. **232**, 433. — [2]) Alkali Reports 1877—1878, S. 47.

durch das zurückbleibende Sulfid unter Bildung von H_2S und SO_2 zersetzt wird. Die Gase aus dem Ofen, die einen Überschuß von Wasserdampf enthalten, werden zuerst auf etwas über 100° abgekühlt, um den Schwefeldampf zu kondensieren, und dann weiter abgekühlt, nötigenfalls unter Zusatz von Wasser, um die Reaktion $2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S$ hervorzubringen.

Das Konsortium für elektrochemische Industrie (D. R.-P. Nr. 162913) erhält Schwefel aus den Sulfiden von Ba, Sr und Ca durch Behandlung mit Chlor, wodurch sich die Chloride jener Metalle bilden.

Dekker (D. R.-P. Nr. 445768) behandelt Schwefelerze (besonders Bleiglanz, eisenhaltige Zinkerze, goldhaltigen Schwefelkies, Kupfernickel usw.) mit Gemischen von Sulfaten und Schwefelsäure, am besten mit 1 Mol. $ZnSO_4$ (oder Na_2SO_4), 1 Mol. $MgSO_4$, 4 Mol. H_2SO_4, wodurch Doppelsalze entstehen, die man bei 80° einwirken läßt. Das Erz wird in kurzer Zeit zersetzt und Schwefeldampf entweicht in reiner Form. Zu dem Rückstande setzt man Wasser, unterwirft ihn der Elektrolyse und bringt die Sulfatlösung nach Eindampfen in den Prozeß zurück.

L. T. Wright (Engl. Pat. 26128, 1911; Franz. Pat. 451361 und 451423) erhitzt Pyrit mittels eines elektrischen Ofens auf sehr hohe Temperatur (3000°) in einer Art Retorte, wodurch nicht nur ein Teil des Schwefels des FeS_2, sondern der größte Teil des Schwefels ausgetrieben wird und im Rückstande Eisen und wenig Schwefel zurückbleibt, das man in bekannter Art reinigen kann.

Das Verfahren von de Bechi zur Darstellung von festem Schwefel aus Gemischen von Blei- und Zinksulfiden ist im vierten Kapitel beschrieben.

W. A. Hall (Engl. Pat. 20759 von 1912; Franz. Pat. 455005 u. 458028; Amer. Pat. 1083248) unterwirft die in einem mechanischen Pyritbrenner erzeugten Gase abwechselnd der Wirkung von Wasserdampf und einer reduzierenden Flamme, wodurch Schwefelwasserstoff und freier Schwefel entstehen (vgl. weiter unten desselben Erfinders Engl. Pat. 20760, 1912, das die Umwandlung von H_2S in S beschreibt). Nach „Mining Science“ [1]) wollte die First National Copper Co. zu Coram in Kalifornien dieses Verfahren einführen, wonach Sulfiderze in einer reduzierenden oder neutralen Atmosphäre erhitzt werden, wobei der Schwefel in elementarer Form verdampft und in Wasser aufgefangen oder nach dem Cottrellschen elektrischen Verfahren niedergeschlagen wird, während das Metall als Oxyd zurückbleibt. Nach dem Berichte im Engin. and Min. Journ. vom 5. Juli 1913 und dem Journ. of Industrial and Engin. Chemistry 1913, S. 955 kann man den Gesamtschwefel bis auf 1 Proz. in dem Erze zurückbleibenden entfernen und gewinnen, indem man das Erz einer Gasflamme von etwas reduzierendem oder doch mindestens nicht oxydierendem Charakter aussetzt, begleitet von Wasser in flüssiger Form, das durch Verbrennung von Wasserstoff gebildet wird, oder von Dampf, der durch das heiße Erz zersetzt wird. Der dabei entstehende Sauerstoff geht an das Metall und der naszierende Wasserstoff verbindet sich mit etwa in den Ofen durch den zur Zersetzung der Gase dienenden „Atomizer“ gelangenden freien Sauerstoff, so daß eine Art Kreisprozeß der Zersetzung und Bildung von H_2O eintritt. Bei richtiger Einstellung der Brenner entweicht aller Wasserstoff in Form von H_2O, und in den Austrittsgasen findet sich kein SO_2, SO_3,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, I, 573.

COS oder H_2S vor. Nach diesem Verfahren sind alle möglichen Erze verarbeitet worden: Pyrite, Pyrrhotite, Kupferkonzentrate, rohe Blende und Zinkkonzentrate; auch reines FeS; in allen Fällen entwich nur reiner Schwefeldampf, kein SO_2 oder H_2S, und die Röstrückstände bestanden aus einem Gemische von Fe_2O_3 und Fe_3O_4. Die Temperatur im Ofen soll nicht unter 700° betragen und unter 900° bleiben, wobei die Sulfide schmelzen würden. Der Verbrauch an Kohlen ist theoretisch = 0, praktisch unter 10 Proz. vom Gewichte des Erzes. Die Kosten der Behandlung in amerikanischen Hütten belaufen sich auf 3 bis 5 Doll. pro Tonne des erzeugten Rohschwefels. Der Schwefel wird aus den Dämpfen durch einfaches Waschen mit Wasser niedergeschlagen. Der Rohschwefel enthält 98 bis $99^1/_2$ Proz. Reinschwefel; die Verunreinigungen sind Flugstaub oder Sulfide von Blei oder Zink. Der Reinschwefel enthält über $99^1/_2$ Proz. in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel der oktaedrischen und prismatischen Modifikation. Man hat auch die Dämpfe mittels des Cottrellschen elektrischen Staubsammlers niedergeschlagen. — Das Verfahren ist in erster Linie zur Anwendung für mehrstufige Herdröstöfen entwickelt worden, verspricht aber auch Erfolg in Verbindung mit Schachtgebläseöfen.

Ein weiteres Patent von W. A. Hall (Engl. Pat. 26595 von 1912; Amer. Pat. 1083248, 1083249, 1083250, 1083251, 1083252, 1083253; Franz. Pat. 458028) betrifft die Anwendung seines Verfahrens auf andere Metallsulfide (Zinkblende, Kupferkies, Bleiglanz).

Darstellung von Schwefel aus schwefeldioxydhaltigen Gasen (Hüttenrauch usw.).

Glühende Kohlen sind schon seit sehr langer Zeit angewendet worden, um die SO_2 aus Hüttenrauch zu freiem Schwefel zu reduzieren. Dieser Vorschlag findet sich schon in einer Broschüre von Vivian aus dem Jahre 1833, und einer ebensolchen von Reich, welche die im Jahre 1858 in Frankfurt gemachten Versuche beschreibt. Derselbe Vorschlag ist sehr häufig wiederholt worden, aber ohne Erfolg geblieben. Ein neuer Apparat von Hänisch und Schröder (D. R.-P. Nr. 33100) soll besseren Erfolg haben und fast den ganzen Schwefel der SO_2 zu S reduzieren; aber ihr Verfahren ist augenscheinlich nur für reiche Gase passend; nicht aber für die schwach sauren Gase. Sie leiten die Gase zuerst durch feuerfeste, mit Koks gefüllte und von außen durch Generatorgas geheizte Zylinder; die Verbrennungsprodukte streichen durch einen zweiten Zylinder, der mit lose gestellten Ziegeln gefüllt und durch die Abhitze des ersten Zylinders geheizt ist. Hier wirken das unzersetzte Schwefeldioxyd, das Kohlendioxyd, der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenoxysulfid aufeinander, so daß bei gehöriger Regelung des Gasstromes schließlich nur CO_2 und S entstehen. Man kann auch die SO_2 sofort mit CO behandeln, nach der Gleichung: $SO_2 + 2\,CO = 2\,CO_2 + S$. Eine Einrichtung in großem Maßstabe für dieses Verfahren ist zu Oberhausen gemacht worden[1]); wie lange sie gearbeitet hat, ist uns nicht bekannt.

Scheurer-Kestner[2]) hat die Bedingungen dieser Reaktion genauer untersucht; nach ihm ist die Hauptgleichung:

$$2\,SO_2 + 3\,C = 2\,CO + CO_2 + 2\,S.$$

[1]) Chem.-Ztg. 1886, S. 1039. — [2]) Compt. rend. **114**, 296, 1892.

J. und F. Weeren (D. R.-P. Nr. 38014) erhalten SO_2 für obigen Zweck durch Glühen von Sulfaten mit Kieselsäure.

Heinrici[1]) will diese Reaktion zur Verarbeitung des bei der Reinigung von Mineralölen fallenden Säureteers benutzen. Durch Erhitzung desselben entsteht SO_2, welches durch glühenden Koks in S umgewandelt werden soll.

Baggaley (Amer. Pat. 805701) erhält den Schwefel aus Rauchgasen, indem er sie durch ein sich fortbewegendes verbrennliches Filter durchstreichen läßt und das Ganze verbrennt, um sublimierten Schwefel zu erhalten.

Die Société anon. métallurgique „Procédés Laval“ (D. R.-P. Nr. 196604) reduziert SO_2 aus den es enthaltenden Gasen durch Kohlenmonoxyd zu freiem Schwefel. Man führt die SO_2-Gase in die Mitte des Ofens ein, und das CO-Gas oder ein entsprechendes Gemisch von Brennstoff und Luft tangential, wodurch eine vollkommene Mischung entsteht, in der sich CO_2 und freier Schwefel bildet, der dann in passender Weise kondensiert wird.

Bémelmans (D. R.-P. Nr. 77335) will die SO_2 durch Reduktion mit Kohle und Wasserstoff in H_2S umwandeln, und diesen nach dem Trocknen mit ebenfalls trockenem SO_2 mischen und dann in H_2O und S umsetzen.

Die Pennsylvania Manufacturing Co. reduziert das SO_2 in den Rauchgasen durch zerstäubtes Mineralöl in Gegenwart eines Eisenoxyd-Katalysators zu freiem Schwefel. Dieses „Thiogenverfahren“ beschreibt Young[2]). Die Reaktion ist:

$$3\,SO_2 + C_2H_4 = 3\,S + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Das SO_2 wird durch in Form von zerstäubten Mineralölen zugeführten Kohlenstoff unter Verwendung von Eisenoxyd oder eisenhaltigem Schwefelcalcium als Katalysator zu Schwefel reduziert; aller Kohlenstoff geht in CO_2 über. Freier Sauerstoff muß vorher beseitigt werden. Die Verbrennungskammer besteht aus durchbrochenem Ziegelwerk, das durch das mittels Dampfinjektoren eingestäubte Öl auf etwa 800° erhitzt wird. Daneben befindet sich die Reaktionskammer, enthaltend durchbrochenes Ziegelwerk, dessen Zwischenräume mit einem Gemenge von gleichen Teilen Gips und angefeuchtetem Sägemehl mit ein wenig Eisensalz ziemlich ausgefüllt sind; das $CaSO_4$ wird rasch zu CaS reduziert und die Masse schrumpft auf die Hälfte ein. Zum Auffangen des freigemachten Schwefels dient ein Rohr in Form eines umgekehrten U, das unten mit schrägen Böden und Abzügen versehen ist. Zur Verhütung der Kondensation von Se-, As- und Sb-Verbindungen mit dem Schwefel kann man das Gas durch Wasserbrausen in einer besonderen Kammer auf etwa 500° abkühlen. Man kann auf diesem Wege den Gehalt der Gase an SO_2 bis auf 0,2 Proz. herabdrücken. Eine Versuchsanlage ist zu Campo Seco (Kalifornien) eingerichtet worden. Ein Übelstand ist die Inaktivierung der Kontaktmasse durch Flugstaub oder durch zu hohe Temperatur, welches beides die Porosität der Masse aufhebt.

Das französische Patent für dieses Verfahren ist Nr. 450786 und ist der Thiogen Company erteilt worden, die auch das D. R.-P. Nr. 271002 besitzt.

F. R. Carpenter (Amer. Pat. 871912 u. 925751) stellt Schwefel aus den Röstgasen von Sulfiderzen, namentlich denen des Coloradodistriktes, dar.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 525. — [2]) Eng. and Min. Journ. 1913, S. 369; Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, S. 293; Chem.-Ztg., Rep., 1912, S. 514.

Die Gase werden von Flugstaub in Kammern gereinigt, wo sie zugleich mit in Form von Sprühregen eingeführtem Wasser gesättigt und dann in großen Kammern durch Wasserschlangen abgekühlt werden, wodurch die SO_2 in wässeriger Lösung abgeschieden wird. Die noch zurückbleibenden Gase werden durch einen Exhaustor weggeführt. Die Lösung der SO_2 wird von Flugstaub befreit und das SO_2 daraus durch Schlangenröhren ausgetrieben, durch welche vorher in den Flugstaubkammern überhitztes Wasser strömt. Die SO_2 streicht dann in mit rotglühendem Koks gefüllte Türme, wodurch sowohl SO_2 als H_2O unter Bildung von CO_2 und CO zu H_2S reduziert werden:

$$2\,SO_2 + 2\,H_2O + 3\,C = 2\,H_2S + 3\,CO_2$$
$$SO_2 + H_2O + 3\,C = H_2S + 3\,CO.$$

Dieses Gasgemisch wird, nach Zulassung der erforderlichen Luftmenge, in Claus-Öfen[1]) auf Schwefel verarbeitet, nach der Reaktion:

$$H_2S + O = S + H_2O.$$

Eine weniger vorteilhafte Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß man das Röstgas, ohne die SO_2 in der oben beschriebenen Weise zu konzentrieren, direkt unter Zusatz von Wasserdampf in die Reduzieröfen einleitet, oder aber sie werden noch weiter erhitzt, um die „subsidiary sulphides" zu zersetzen.

P. S. Smith (Amer. Pat. 878 569, übertragen an die Pont de Nemours Powder Co) erzeugt hintereinander Generatorgas und Wassergas und mischt das Wassergas mit SO_2-haltigen Gasen. Dieses Gemisch wird durch das Generatorgas hoch erhitzt; der durch die Reaktion zwischen SO_2 und dem Wassergas in Freiheit gesetzte Schwefeldampf wird kondensiert und der Schwefel gesammelt. Derselbe Erfinder (Amer. Pat. 945 111 und 945 112) beschreibt besondere Konstruktionen von Apparaten für diesen Zweck, wodurch der Prozeß in kontinuierlicher Weise durchgeführt werden kann.

Teed, Sulman & Picard (Engl. Pat. 14 628 von 1911) mischen SO_2-haltige Gase mit reduzierenden Gasen, wie Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Generatorgas oder Wassergas, und führen das Gemisch über eine erhitzte Kontaktmasse, wie Magnesia, Calciumsulfat oder Eisenoxyd, z. B. über auf Rotglut erhitzte Magnesiaziegel, wobei die Reaktionen $SO_2 + 2\,CO = 2\,CO_2 + S$ und $SO_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O + S$ eintreten.

Ruthenburg (Engl. Pat. 29 030, 1912) führt die SO_2-haltigen Gase zuerst durch eine elektrisch erhitzte Säule von Koks und dann durch eine Kammer, in der sich Schwefel niederschlägt, und schließlich durch einen Flüssigkeitsverschluß in den Schornstein.

Sanborn, McMahon, Overbury & Young (Engl. Pat. 18 202, 1911; Amer. Pat. 1 062 120) führen die SO_2-haltigen Abgase durch einen Turm, in dem Calciumsulfidlösung verspritzt wird; das sich am Boden ansammelnde Gemenge von Calciumsulfid- und Sulfatlösung mit Schwefel geht in ein Klärgefäß, und der dort gesammelte Absatz durch einen Trichter im Gewölbe eines Ofens, wo der Schwefel herausdestilliert und darauf kondensiert wird. Der im Ofen bleibende Rückstand wird mit Kohle gemischt und daraus Schwefelcalcium zu weiterer Verwendung regeneriert.

---

[1]) Vgl. Bd. II der 3. Aufl. dieses Werkes von 1909, S. 803 ff.

Jungfleisch u. Brunel[1]) untersuchten die Bildung von freiem Schwefel bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Wasser. Zuerst entsteht hydroschweflige Säure, die in Schwefelsäure und freien Schwefel zerfällt, wobei der Zustand des letzteren von der Reaktionstemperatur abhängig ist. Oberhalb 113° fällt der Schwefel in geschmolzenem Zustande aus und erstarrt je nach der Temperatur in Form von klinorhombischen oder oktaedrischen Kristallen. Unterhalb 113°, z. B. bei 100°, fällt er als weicher Schwefel aus; bei 68 bis 70° als Kügelchen von weichem, isotropem Schwefel, die sich in Kristalle (Globulite und Kristallite) umwandeln.

Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Sulfiden.

Schwefelwasserstoff ist sehr häufig als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Schwefel vorgeschlagen worden, was insbesondere durch das Verfahren von Claus ermöglicht worden ist, das im II. Bande (3. Aufl., S. 803 ff.) ausführlich beschrieben ist. Indem wir hierauf verweisen, führen wir nur einige wenige verwandte Verfahren, sowie seitdem vorgeschlagene Neuerungen an.

C. F. Claus (Engl. Pat. 6909, 1887) behandelt Schwefelmetalle mit überhitztem Dampf und verbrennt den so erhaltenen Schwefelwasserstoff mit einer begrenzten Menge von Luft, um dadurch freien Schwefel zu erhalten.

A. M. und J. F. Chance (Engl. Pat. 2495, 1888) reduzieren Gips oder verwitterte Sodarückstände durch Glühen mit Kohle zu Schwefelcalcium und behandeln das mit Wasser gemischte Produkt mit Kalkofengasen, genau wie es im folgenden Bande bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückstand beschrieben wird. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird entweder auf Schwefelsäure oder auf freien Schwefel verarbeitet.

Carulla[2]) verbrennt H_2S statt im Claus-Ofen in einem gewöhnlichen Schwefelkiesofen, weil dabei angeblich das Ausbringen größer sein soll (?).

Baranow und Genossen (Engl. Pat. 7269, 1898) reduzieren natürliche Sulfate durch Koks, behandeln das Produkt mit CO_2 und stellen aus dem hierbei entweichenden H_2S den S dar, indem sie das H_2S durch glühendes Sulfat leiten.

Palaschkowski[3]) (Russ. Pat. 5464 und 5477) modifiziert dieses Verfahren wie folgt: Er bereitet aus dem Sulfat mit Kies und Teer Briketts, was die Reduktion sehr beschleunigt. Das Sulfid wird unter einem Drucke von 2 bis 3 Atm. durch CO_2 zersetzt. Das H_2S wird am besten nicht gleich durch glühendes Sulfat, sondern durch eine Lösung des Sulfids geleitet, wobei sich $Ca(SH)_2$ und NaHS bildet. Durch Na_2SO_4 verwandelt man auch das erstere in NaHS und stellt nun aus diesem durch CO_2 dar: H_2S und $NaHCO_3$. Nur dieses H_2S wird jetzt dazu verwendet, um durch Sulfate in S und SO_2 umgewandelt zu werden.

Die Chemische Fabrik Rhenania u. F. Projahn (Dr. R.-P. Nr. 173239) lassen die H_2S-haltigen Gase, z. B. die bei dem Claus-Verfahren entstehenden, nach Mischung mit Sauerstoff oder Luft durch einen Schachtofen streichen,

---

[1]) Acad. des sciences, 28. Juli 1913. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, S. 980. — [3]) Chem.-Ztg. 1902, S. 15.

der mit Bauxit oder anderem tonerdehaltigen Material gefüllt ist, das man nicht vorher zu erhitzen braucht, da die erforderliche Hitze darin von selbst entsteht. Hierbei besteht keine Gefahr einer Explosion, wie sie bei Verwendung von Eisenoxyd als Kontaktsubstanz für denselben Zweck vorgekommen sind, und es wird viel weniger H_2S beim Anheizen verloren. Die Reaktion hierbei ist: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. In der Chem.-Ztg. 1908 gibt die Chemische Fabrik Rhenania an, daß bei der Verwendung von Bauxit zur Gewinnung des Schwefels aus den Claus-Gasen dies bis auf 5 Proz. gelungen sei, während ein Versuch im großen mit der Verwendung von Titaneisenerz nach dem jetzt zu erwähnenden Patente die bei den Versuchen im kleinen erhaltenen günstigen Resultate nicht bestätigt habe.

Tyers, Hedley und die United Alkali Co. (Engl. Pat. 25976, 1906) verwenden ein Salz oder Erz des Titans als Kontaktsubstanz für die Gewinnung von S aus H_2S.

Hellsing (D. R.-P. Nr. 209960; Engl. Pat. 8164, 1907; Franz. Pat. 376534) bringt die H_2S-haltigen Gase in Berührung mit einer starken Lösung von schwefliger Säure; nachdem der niedergeschlagene Schwefel abfiltriert ist, wird die Flüssigkeit nochmals mit SO_2 behandelt. Um der Gefahr einer kolloidalen Lösung des freigewordenen Schwefels zu begegnen, setzt man zu der SO_2-Lösung Schwefelsäure, Salzsäure oder ein passendes Salz.

Burschell (Engl. Pat. 11133, 1906) zersetzt H_2S-haltige Gase durch eine alkalische Lösung von Eisenoxydsalzen; aus dem entstehenden FeS wird S und $Fe(OH)_3$ wiedergewonnen, das in einer alkalischen Lösung in Zucker oder Weinsäure enthaltender Lauge aufgelöst und wiederum zur Niederschlagung von FeS verwendet wird.

Sehr ähnlich diesem Verfahren ist das D. R.-P. Nr. 181063 der Gewerkschaft Messel.

Der 47. Bericht der englischen Behörde über Sodafabriken (für 1910) enthält eine Abhandlung von Linder über die Oxydation von H_2S durch Mangandioxyd in Abwesenheit von CO_2 und Gegenwart von Luft mit dem Ergebnis, daß die Anwesenheit von freiem Kalk, $Ca(OH)_2$, für die Erzielung einer hohen Ausbeute an Schwefel günstig ist; in diesem Fall entsteht wenig Thiosulfat und gar kein MnS und Polysulfid.

Lang und Carson[1]) stellten eine Laboratoriumsuntersuchung über die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 an, die nichts Neues zutage förderte.

Burkheiser (D. R.-P. Nr. 220632) verwandelt etwa ein Drittel des H_2S in SO_2, indem er die Gase durch einen Sauerstoffüberträger streichen läßt und bringt dann die bekannte Reaktion $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$ hervor.

Das Nürnberger Konsortium für elektrochemische Industrie (D. R.-P. Nr. 162913) erhält Schwefel durch Behandlung der Sulfide alkalischer Erden (Ba, Sr, Ca) bei hoher Temperatur mit Chlor, bis das im Destillat in Form von Sulfurylchlorid enthaltene Chlor zur Chlorierung des entstehenden Polysulfids genügt, worauf dieses durch das Sulfurylchlorid in wässeriger Lösung zu Chlor und freiem Schwefel zersetzt wird.

Müntz und Nottin (Franz. Pat. 375469) patentieren das allbekannte Verfahren der Reduktion von Calciumsulfat auf irgend welchem Wege zu CaS,

[1]) Proc. Chem. Soc. 1905, S. 160.

Zersetzung desselben durch CO_2 und Darstellung von Schwefel aus dem entstehenden H_2S.

Fritzsche (Engl. Pat. 25454 1911) behandelt zur Abscheidung von Schwefel aus H_2S-haltigen Gasen diese Gase mit einer Lösung von Aluminiumsulfit. Dabei erhält man Schwefel und Aluminiumhydrat, das mit dem Überschuß von Aluminiumsulfit in Wasser unlösliche basische Verbindungen gibt, die sich zusammen mit dem Schwefel ausscheiden, wobei sich in Wasser lösliche Polythionate bilden. Um den Schwefel in reinem Zustand zu erhalten, wird der Niederschlag mit schwefliger Säure behandelt, wobei das basische Aluminiumsalz in saures Salz übergeführt wird und in Lösung geht. Der Schwefel wird dann durch Dekantation oder Filtration gewonnen.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.-R. P. Nr. 264920, Franz. Pat. 459713) gewinnen Schwefel und Sulfate aus Laugen, die Sulfite und Thiosulfate enthalten, durch Zusatz von Polythionaten (3 bis 4 Proz. des Gewichtes des Salzgemenges) und Erhitzen in offenen Gefäßen. Z. B. eine Lauge, die 100 Tle. Natriumtetrathionat, 77 Tle. Natriumbisulfit und 140 Tle. Natriumsulfat enthält, bleibt beim Kochen zunächst klar, bis plötzlich eine starke Schwefelausscheidung einsetzt, worauf die Umsetzung in kurzer Zeit vollendet ist und die Lauge nur noch Sulfat enthält. Nach ihrem Patent Nr. 265167 ist es zur Vermeidung von Explosionen besser, 2 Mol. Bisulfit und 1 Mol. normales Sulfat durch Erhitzen unter Druck in Sulfat und Schwefel überzuführen, wobei die Reaktion

$$2\,NaHSO_3 + Na_2SO_3 = 2\,Na_2SO_4 + S + H_2O$$

glatt und quantitativ eintritt.

Feld (Engl. Pat. 3061, 1909; Amer. Pat. 985667) erzeugt Schwefel aus H_2S und SO_2 durch Behandlung des Gemisches mit Verbindungen eines Metalles (Zn, Mn oder Fe), dessen Sulfid unlöslich und durch SO_2 zersetzbar ist, entweder für sich oder in Gegenwart von Luft oder oxydierenden Substanzen, unter Bildung von freiem Schwefel. Das Verfahren eignet sich namentlich zur Reinigung von Steinkohlengas und es wird eine Apparatur dafür beschrieben. Derselbe Erfinder (D. R.-P. Nr. 192533) beschreibt verschiedene Verfahren zum Auswaschen von H_2S aus Gasen unter Wiedergewinnung des Waschmittels. Sein D. R.-P. Nr. 237607 schreibt vor, H_2S und SO_2 entweder gemischt oder hintereinander in Berührung mit feuchten oder gelösten Sulfiden, Thiosulfaten oder Polythionaten von Zink, Mangan oder Eisen. Derselbe [D. R.-P. Nr. 202349; Engl. Pat. 2719, 1908; Amer. Pat. (mit Jahl) 927342; Franz. Pat. 389438] bewirkt die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 durch die Gegenwart einer Substanz, die den freigewordenen Schwefel auflösen kann, namentlich schwere Steinkohlenteeröle, die auf 40° angewärmt werden. Die Temperatur steigt darüber hinaus durch die Reaktion selbst. Wenn der Betrag an freiem Schwefel auf 50 bis 60 Proz. gestiegen ist, so läßt man das Bad abkühlen, trennt den freigewordenen Schwefel durch Zentrifugieren ab, wäscht ihn mit Dampf und löst das mit niedergeschlagene Natriumsulfat durch das Kondensationswasser auf, wodurch der Schwefel in reinem Zustand erhalten wird. Die Flüssigkeit wird immer sauer gehalten, um die Bildung von Thiosulfaten und Polythionsäuren zu vermeiden.

Nach Felds engl. Pat. 157 von 1912 soll die Reaktion zwischen SO_2 und H_2S durch die Gegenwart von Thiosulfaten befördert werden. Sein engl. Pat. 10147 von 1912 (Franz. Pat. 457853) beschreibt die Beförderung der

Reaktion durch Polythionate. Nach seinem D. R.-P. 232349 gewinnt man Schwefel und Sulfate durch abwechselnde Behandlung von Polythionatlösungen mit Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten, welche Reduktionsmittel (Ammoniak oder schweflige Säure oder beide gemeinsam) enthalten, und mit einer zur vollständigen Oxydation des Thiosulfats zu Polythionat ungenügenden Menge schwefliger Säure, so daß stets unverändertes Thiosulfat vorhanden ist. Eine größere Anzahl von Ausführungsformen dieses Verfahrens wird beschrieben im D. R.-P. Nr. 237607. Nach Chem.-Ztg. 1913, S. 1580 steht dieses „Polythionatverfahnen" in einer Gasanstalt und in einer Kokerei mit einer Tagesverarbeitung von je 60000 bis 70000 cbm Gas in Betrieb.

Feld hat auch ein franz. Pat. 432590 und ein Amer. Pat. 1079291 genommen; ferner D. R.-P. Nr. 272474 und 272475.

Man läßt also die beiden Gase gleichzeitig oder nacheinander auf die Lösung von Thiosulfaten solcher Metalle wirken, deren Sulfide in Wasser löslich sind. Auf 1 Gew.-Tl. H_2S wird mindestens 1 Gew.-Tl. SO_2 oder mehr verwendet. Die durch die überschüssige SO_2 gebildeten Polythionate werden zu Thiosulfat reduziert, durch Behandlung der Lauge mit basischen oder reduzierenden Verbindungen oder mit Gasen oder Dämpfen, die H_2S oder NH_3 oder beides enthalten. Die entstehenden Laugen kann man zum Auswaschen von NH_3 allein oder zusammen mit H_2S verwenden. Bei Gasen, die neben H_2S auch NH_3 enthalten, wird der Zusatz von SO_2 so bemessen, daß außer dem zur Umsetzung des H_2S nötigen SO_2 auf je 1 Gew.-Tl. NH_3 noch 2 Gew.-Tle. SO_2 oder mehr zugeführt werden. Die Thiosulfatlösung wird von Zeit zu Zeit verdünnt, wenn die Reaktion langsamer verläuft.

Nordin (Schwed. Pat. 35040) setzt bei der Reaktion zwischen SO_2, H_2S und Wasser eine Säure zu, kühlt ab und schlägt den Schwefel durch einen Elektrolyten nieder.

R. v. Walther (D. R.-P. Nr. 262468) behandelt Zellstoffsulfit-Ablauge mit der zur Zersetzung des vorhandenen SO_2 nötigen Menge Schwefelwasserstoff, wobei der Schwefel teilweise in kolloidalem Zustande fast vollständig ausfällt und nach seiner Entfernung die Lauge anderweitig verwendet werden kann.

W. A. Hall (Engl. Pat. 20760, 1912) stellt Schwefel aus einem Gemenge gleicher Molekel H_2S und SO_2 her, das man unter Beimengung einer großen Menge von Schwefeldampf und ein wenig Wasserdampf durch eine auf 300 bis 800° erhitzte Kammer leitet. Der H_2S wird dadurch gewonnen, daß man Pyrit unter Umrühren der gemeinsamen Wirkung einer reduzierenden Flamme und Wasserdampf (wodurch Wasserstoff entsteht) aussetzt. Hierzu benutzt er einen eigenen, nach einem engl. Pat. 20759 (1912) konstruierten Pyritofen.

Feinzerteilung von Schwefel.

Für viele Zwecke, wo man nicht den reinen sublimierten Schwefel zu verwenden braucht, muß der Schwefel doch durch Mahlen und Sieben in ein feines Pulver verwandelt werden, in erster Linie zur Bekämpfung der Traubenkrankheit (des Oidiums). Die gewöhnlichen Vorrichtungen für diesen Zweck brauchen hier nicht beschrieben zu werden, und wir führen hier nur einige neuere Spezialverfahren an.

A. Walter (D. R.-P. Nr. 136547) beschreibt ein Verfahren zum Mahlen und Sieben von Schwefel, bei dem man die Luft fortwährend durch einen Strom von inertem Gas verdrängt, so daß keine Funkenbildung stattfinden kann. Man kann das inerte Gas im Kreislauf durch den Arbeitsraum führen, um Verluste zu vermeiden. Auf diesem Wege kann man ein Schwefelpulver herstellen, das durch ein Sieb von 5000 Maschen pro Quadratzentimeter geht.

Köhler (D. R.-P. Nr. 192815; Amer. Pat. 898378) erhält Schwefel in sehr fein verteiltem Zustande durch Auflösung desselben in dem gleichen Gewicht von geschmolzenem Naphtalin und nach der Abkühlung Entfernung des Naphtalins durch gelinde Erwärmung oder durch ein geeignetes Lösungsmittel.

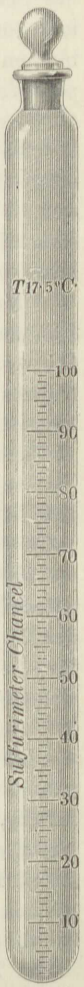
Ducancel und Gouthière & Cie. (Franz. Pat. 401067) vermischen fein verteilten Schwefel mit den Saccharaten von Ba, Sr oder Ca, wodurch er mischbar mit Wasser und zur Behandlung der Traubenkrankheit geeignet wird.

Marcille[1]) schreibt die Wirkung des Schwefels auf das Oidium der in verschiedenen Mengen in fein verteiltem Schwefel enthaltenen Schwefelsäure zu. Daher ist die Wirkung des „extra sublimierten" Schwefels am stärksten, während gewöhnlicher sublimierter oder gemahlener Schwefel nur 0,01 bis 0,02 Mol. H_2SO_4 enthält und weniger wirksam ist. Er empfiehlt daher, durch die Kondensationskammern SO_2 streichen zu lassen, um eine zur Bekämpfung der Traubenkrankheit besonders geeignete Ware zu erhalten.

J. H. Fabre (Franz. Pat. 437015) setzt zu dem für landwirtschaftliche oder Industriezwecke bestimmten Schwefelpulver ein wenig tierische Galle (am besten mit Alkohol gemischt), was bewirkt, daß es sich leicht befeuchtet.

Der Feinheitsgrad des gemahlenen Schwefels, der bei seiner Verwendung zur Bekämpfung der Traubenkrankheit von größter Wichtigkeit ist, wird meist untersucht durch das in Fig. 3 gezeigte Sulfurimeter von Chancel. Dies ist ein unten geschlossenes Glasrohr mit Glasstopfen, 23 cm lang, 15 mm weit, in 100 Grade von je $^1/_4$ cm eingeteilt, vom Boden aus beginnend. Die 100 Grade nehmen einen Raum von 100 mm ein. Wenn man gemahlenen Schwefel mit wasserfreiem Äther schüttelt, so bildet er nach dem Absetzen eine Schicht, deren Höhe dem Feinheitsgrade des Pulvers entspricht. Man siebt den zu untersuchenden Schwefel durch ein Sieb mit 1 mm Maschenöffnung, bringt davon 5 g in das Rohr und setzt dazu Äther von 17,5° oder möglichst nahe dieser Temperatur bis zur halben Höhe des Rohres. Man schüttelt dieses gut um, bis zur Zerteilung der Klümpchen, und gießt mehr Äther zu, bis 1 cm über den Teilstrich 100. Man schüttelt nochmals um und stellt das Rohr senkrecht. Wenn die Salpeterschicht nicht mehr zusammensinkt, so wird ihre Höhe abgelesen und als „Chancel-Grade" angegeben. Gewöhnlicher gemahlener und gesiebter Schwefel zeigt 50 bis 55° Chancel, feinere Qualitäten 70 bis 75°. Die feinste Qualität erhält man nicht durch Sieben, sondern durch ein Windgebläse, und dieser „Zolfo ventilato" zeigt 90 bis 95° Chancel[2]).

Fig. 3.



[1]) Compt. rend., 20. März 1911; Chem.-Ztg. 1911, S. 426. — [2]) Wacker, Chem.-Ztg. 1901, S. 459.

Zum Gebrauch in Weinbergen sollte der Schwefel mindestens 60° Ch. zeigen; manche wollen bis 75° Ch. gehen.

Nach H. Fresenius und P. Beck[1]) soll man zur Bestimmung des Feinheitsgrades nach Chancel nur über Natrium destillierten Äther anwenden. Nach dem Durchschütteln ist jede Erschütterung zu vermeiden und deshalb das Sulfurimeter sofort, in einem Stativ eingespannt, in Wasser von 17,5° zu versenken. Organische Stoffe und Aschen bestimmen sie nach Verdampfen des Schwefels bei wenig über 200°. Durch mikroskopische Untersuchung kann man ermitteln, ob ein Gemenge von gemahlenem Schwefel und Schwefelblumen vorliegt. Das Trocknen zur Bestimmung des Wassers soll bei Temperaturen unter 70° geschehen.

Drei Proben sizilianischer Schwefel, Marke „Floristella", zeigten 0,26—0,30—0,02 Proz. Asche, 0,04—0,05—0,02 Proz. organische Substanz, 0,54—0,64—0,17 Proz. in CS_2 unlöslichen Rückstand, davon 0,24—0,28—0,13 Proz. Schwefel, 0,16—0,12—0,405 Proz. in Natronlauge von 1,2 spez. Gew. Unlösliches. Eine Probe „doppelt raffinierter" sizilianischer Schwefel hatte 0,44 Proz. Asche.

Nach denselben Autoren soll man das Sulfurimeter von genau bestimmten Dimensionen nehmen (sie empfehlen den Bezug von Joh. Greiner in München). Das Greinersche Instrument weicht in den Dimensionen von dem von französischen Firmen gelieferten ab; die Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 ist dabei 175 mm, die Länge des geraden Teiles zwischen 10 und 100° 154 mm, die innere Weite 12,68 mm). Der Äther muß über Natrium destilliert sein. Nach dem Durchschütteln ist jede Erschütterung zu vermeiden; das Instrument wird sofort in ein Stativ eingespannt und in Wasser von 17,5° C versenkt.

Nach den Beschlüssen des Schweizer Vereins analytischer Chemiker[2]) sind die von Fresenius und Beck angegebenen Dimensionen des Chancel-Instrumentes offiziell angenommen und folgende, hauptsächlich für die Beurteilung des Schwefels für die Weinbergbestäubung anzuwendende Vorschriften empfohlen worden:

5 g einer größeren, durch ein 2 mm Drahtsieb abgesiebten Schwefelprobe werden mittels eines vom Hals befreiten Trichterchens sowie unter Zuhilfenahme eines Glasstabes und eines Haarpinsels in die Sulfurimeterröhre eingefüllt, der an Trichter, Glasstab und Pinsel haftende Schwefel wird mit Äther nachgespült, nach Austritt der Luft aus dem Apparat bis zum Teilstrich 100 mit Äther aufgefüllt, das Sulfurimeter mit dem Glasstöpsel verschlossen und kurze Zeit in Wasser von 17,5° C gestellt. Dann wird der Inhalt der zweckmäßig mit einem wollenen Lappen umwickelten Röhre durch in der Längsrichtung der letzteren ausgeführte kräftige, lange Stöße während einer Minute tüchtig gemischt, das Sulfurimeter rasch senkrecht in ein Stativ gespannt und unter Vermeidung jeder weiteren Erschütterung der Stand der zur Ruhe gekommenen Schwefelschicht abgelesen. Diese Operation wiederholt man zehnmal und nimmt das Mittel der Resultate.

Die Beurteilung erfolgt nach folgenden Punkten:

1. Schwefelproben mit mehr als 2 Prom. mineralischen Beimengungen sind als unrein zu bezeichnen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 21. — [2]) Ebend. **45**, 760 (1906).

2. Bei sublimiertem Schwefel ist eine Feinheit von 40, bei gemahlenem eine solche von 60, bei geblasenem von 70° Chancel zu verlangen.

3. Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Teilchen des gemahlenen (inklusive geblasenen) Schwefels splittrig, eckig und scharfkantig, die des sublimierten abgerundet, glatt und oft reihenweise aneinandergeschmolzen. Im polarisierten Licht sind die ersteren durchscheinend, die letzteren undurchsichtig. Der reine gemahlene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff löslich, der sublimierte nur zum Teil. Folgende der von Dusserre vorgeschlagenen Methode nachgebildete Vorschrift dient zur approximativen Bestimmung des Gehaltes an den beiden Schwefelsorten in Gemischen.

5 g Schwefel werden in das Chancelsche Sulfurimeter gebracht und letzteres bis zur Marke mit reinem Schwefelkohlenstoff gefüllt. Nach zwei- bis dreimaligem Umschütteln und Absitzenlassen liest man das Volumen des nicht aufgelösten Schwefels ab. Der reine gemahlene Schwefel bildet wegen seiner vollständigen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff keinen Absatz, der sublimierte hinterläßt einen Rückstand von amorphem Schwefel, dessen Volumen von 24 bis 40° schwankt und im Mittel 33° Chancel beträgt. In Gemischen von sublimiertem und gemahlenem Schwefel bewegt sich das Volumen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes von 8 bis 21° und nimmt im Mittel einen Raum von 13° ein.

Über die Bestimmung des Schwefels in zusammengesetzten Mischungen für die Bekämpfung von Krankheiten der Kulturgewächse, besonders zum Bestäuben der Weinreben, sind folgende Vorschriften vom Schweizer Verein analytischer Chemiker[1]) empfohlen worden:

Wenn gemahlener Schwefel vorliegt und sonst keine anderen in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanzen vorhanden sind, so extrahiert man mit Schwefelkohlenstoff im Soxhletschen Apparat. Enthält das Produkt sublimierten Schwefel, so pflegt folgende Methode von Dusserre zum Ziel zu führen, vorausgesetzt, daß keine in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen, flüchtigen Substanzen vorhanden sind. 10 g des Pulvers werden nach und nach mit so viel verdünnter Salzsäure versetzt, daß die Kupfersalze, der Kalk, die Soda usw. in Lösung gehen. Man filtriert über Asbest, wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit wenig Äther aus, wodurch Seife, Harz u. dgl. entfernt werden. Der auf dem Filter verbleibende, einzig aus Schwefel und den unlöslichen Teilen des Pulvers (Talk, Kaolin usw.) bestehende Rückstand wird im Platintiegel im Wassertrockenschrank getrocknet, gewogen, nachher geglüht und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Gehalt an Schwefel.

Die Meinungen sind darüber sehr geteilt, ob gepulverter Rohschwefel oder Schwefelblumen für die Bestäubung der Reben vorzuziehen seien. H. Fresenius und Beck meinen das erstere, weil das kristallinische Pulver von Rohschwefel besser an den Blättern hafte als die amorphen Schwefelblumen. In Frankreich hält man aber die letzteren für besser, weil ihre Verteilung viel feiner als diejenige des gemahlenen Schwefels ist (der allerdings der Billigkeit wegen meist vorgezogen wird), und weil die den Schwefelblumen anhaftenden Säuren gerade am wirksamsten zur Zerstörung des Oidiums beitragen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 764 (1906).

Raffinierung des Schwefels.

Schwefel in Blöcken und Stangen. Wir beschreiben hier nicht die bekannten zu diesem Zweck dienenden Operationen, sondern nur einige neuere Verbesserungen derselben.

Albright & Hood (Engl. Pat. 11988, 1894) reinigen Schwefel, indem sie ihn längere Zeit bis wenig unter seinem Siedepunkt erhitzen.

Boude et fils (Franz. Pat. 408512) beschreiben die Fabrikation von in Formen gegossenem Schwefel dadurch, daß man den Rohschwefel aus einer gußeisernen Retorte in einen gußeisernen Kondensator destilliert, der von einem Heizkanal umgeben ist und in einen zweiten Kondensator mündet. Der verdichtete Schwefel fließt von dem ersten in den zweiten Kondensator und dann in die Formen.

Einen Ofen zum Schmelzen von Schwefel beschreibt die Sachsenberger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei im D. R.-P. Nr. 196371.

Schwefelblumen. Wir beschreiben auch hier nicht die altbekannte Methode der Sublimation von Schwefel, sondern nur neuere Verbesserungen derselben.

Davidson und die United Alkali Co. (Engl. Pat. 17476, 1897 und 7088, 1898) beschreiben Verbesserungen bei der Sublimation von Schwefel.

Walter (D. R.-P. Nr. 177281; Amer. Pat. 873812) fabriziert Schwefelblumen nicht in der gewöhnlichen Weise durch Ansaugen der Gase aus der Retorte mittels eines inerten Gases und Kondensation in einer Kühlkammer (wodurch man je nach der Entfernung von der Retorte verschiedene Feinheitsgrade erhält), sondern durch Eintreiben der Gase mittels eines Ventilators durch die Kühler hindurch, wobei die Gase und Dämpfe innig gemischt werden und der Schwefel schließlich in einem Zustande von gleichmäßiger Reinheit erhalten wird, ohne die bei dem alten Verfahren auftretenden Tropfen und Stalaktiten, in welchem Zustande dabei zuweilen 30 bis 40 Proz. in der Nähe der Retorten vorgefunden werden. Das Produkt wird als „zolfo ventilato“ verkauft. — Derselbe (D. R.-P. Nr. 192472) erhält sowohl geschmolzenen (Stangen-)Schwefel als auch Schwefelblumen direkt aus dem Erz, indem er es kontinuierlich in einem senkrechten Zylinder herabsinken läßt, gleichzeitig mit heißen inerten Gasen (z. B. abgekühlten Rauchgasen), und die Dämpfe absaugt. Die inerten Gase sollen im oberen Teil der Retorte etwa 150°, im unteren aber etwa 350° haben.

Die Soc. anon. metallurgique „Procédés de Laval“ (D. R.-P. Nr. 168870) kondensiert den abdestillierenden Schwefel in einem horizontalen Zylinder mit Rührwerk, der von einem anderen Zylinder umgeben ist; im Raume zwischen beiden zirkuliert heiße Chlorcalciumlösung in der Art, daß die Temperatur im inneren Zylinder auf 115 bis 125° bleibt. Dadurch verharrt der Schwefel im geschmolzenen Zustande und wird durch in ihn eintauchende Rührschaufeln in den Zustand großer Reinheit gebracht.

Boude et fils (Franz. Pat. 361874) bringen für die Sublimieröfen für Schwefelblumen je zwei Kühlkammern an, so daß jede derselben entleert werden kann, ohne die Arbeit zu unterbrechen. Dieselbe Firma (Franz. Pat. 369089) versieht die Sublimierkammern mit Gewölben im rechten Winkel zur Breite der Kammern, die rechts und links von der Einlaßöffnung für den Schwefeldampf liegen.

Basse-Courbet (Franz. Pat. 366 280) saugt bei der Verarbeitung von arsenhaltigen Mineralien auf Schwefelblumen die nicht kondensierten Gase kontinuierlich mittels eines Ventilators ab.

Dementoff (Franz. Pat. 351 981) führt Schwefeldämpfe zugleich mit Wasserdampf oder Wasserstaub unter Wasserdruck in eine Kammer ein, wo sich der Schwefel sofort im Zustande feinster Verteilung abscheidet.

Consoli (Engl. Pat. 8757 von 1902; Franz. Pat. 316 224) sublimiert Schwefel in kontinuierlicher Weise mittels einer Batterie von mehreren, mit geschmolzenem Schwefel gespeisten Retorten.

Bert (Franz. Pat. 401 023) bewirkt die kontinuierliche Sublimation von Schwefel durch einen Apparat, bestehend aus einem Fülltrichter, aus dem das Rohmaterial automatisch in ein durch Abfallhitze erwärmtes Gefäß fällt, in dem der Schwefel schmilzt, die Verunreinigungen sich absetzen und entfernt werden und der geschmolzene Schwefel durch ein Filter innerhalb der Flüssigkeit emporsteigt. Der jetzt fast reine Schwefel geht nun in röhrenförmige Retorten aus dünnem Stahl oder Eisen, deren Oberfläche man in geeigneter Weise vor Angriff schützen kann, und von hier geht der Schwefeldampf durch mit Wasser gekühlte Kondensatoren in die Sammelkammer.

Das Verfahren von Rocasolano, wodurch in einer Operation aus dem Roherz sowohl beide Qualitäten von gewöhnlichem Handelsschwefel als auch sublimierter Schwefel erhalten werden, ist schon oben (S. 31) beschrieben worden.

Scott und Meyer (Franz. Pat. 439 258) verhüten die Bildung von kristallisiertem Schwefel auf dem Boden der Sublimationskammer dadurch, daß sie die Schwefeldämpfe vor dem Eintritt in die Kammer durch einen geeigneten Apparat „atomisieren", indem sie die Dämpfe durch einen Ventilator oder analoge Mittel energisch durchmischen.

Urban[1]) bespricht die Wirkung der Schwefelblüte auf das Wachstum der Zuckerrübe.

Schwefel in besonderen Formen (kolloidal usw.).

Die Chemische Fabrik von Heyden (D. R.-P. Nr. 164 644) erhält Schwefel (oder Selen) in kolloidaler Form, indem sie den Schwefel aus seinen Lösungen in der bekannten Art in Gegenwart von Eiweißkörpern niederschlägt, ihn in einer schwachen Alkalilauge auflöst und daraus durch Alkohol, Ätheralkohol oder Aceton niederschlägt. Ihr D. R.-P. Nr. 201 371 schreibt vor, den Schwefel in physikalischen Lösungsmitteln aufzulösen und ihn daraus durch schwache Albuminlösung auszufällen, oder aber das Lösungsmittel durch Dialyse oder Zersetzung zu entfernen. Der auf diesem Wege erhaltene Schwefel ist löslich in Wasser und ist wertvoll für medizinische Zwecke, z. B. gegen Hautkrankheiten.

Himmelbauer[2]) bereitet kolloidalen Schwefel durch die Wirkung von Gelatine oder von kolloidaler Kieselsäure auf eine Lösung von Schwefelwasserstoff.

---

[1]) Zeitschr. Zuckerind. Böhmen 1913, S. 441; Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 713. — [2]) Chem. Zentralbl. 1909, II, S. 790.

Sarason (D. R.-P. Nr. 216 824 und 216 825) bereitet solche Lösungen durch Ansäuerung von Lösungen von Thiosulfaten in Glycerin, mit Zusatz von verdickenden Substanzen, z. B. Gelatine.

Sven Odén [1]) bereitet kolloidale Lösungen von Schwefel von verschiedenen Graden der Dispersion durch fraktionierte Koagulation. Eine ausführliche Monographie über seine Untersuchungen findet sich auszüglich in Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 654 ff.

Nach Weimarn [2]) erhält man „elastischen, kautschukähnlichen Schwefel", wenn man auf 400° erhitzten geschmolzenen Schwefel in dünnem Strahle in flüssige Luft einlaufen läßt. Er bildet dann dünne Fäden von $^1/_2$ bis 1 mm Durchmesser, die zuerst hart und brüchig sind, aber später so elastisch werden, daß man sie auf $5^1/_2$ mal der ursprünglichen Länge ausziehen kann.

Raffo und Mancini [3]) erhalten kolloidalen Schwefel, indem sie eine konzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat in konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84, die kalt gehalten wird, einlaufen lassen, nicht umgekehrt. Später [4]) fanden sie, daß die Stabilität der kolloidalen Lösung durch die Gegenwart von Schwefelsäure und Natriumsulfat verursacht wird. Die kolloidalen Lösungen werden durch Lösungen von Salzen von K, Na, Mg, Zn, Al und Cr koaguliert.

Vermorel und Dantony [5]) machen Schwefel geeignet zur Benetzung durch Lösungen von Metallsalzen, indem sie 100 g Schwefel mit einer Lösung von 200 g Ölsäure in 2 Proz. denaturiertem Alkohol benetzen und den Alkohol wegdampfen.

Kelber und Schwarz (D. R.-P. Nr. 245 621) erhalten Schwefel in kolloidaler, beständiger Form durch Einwirkung von SO_2 auf H_2S in Gegenwart von Glutin, Fällung der erhaltenen Lösung mit Eiswasser und Trocknung des Niederschlages. Das Präparat ist hellgelb bis grünlichgelb und gibt beim Schütteln mit Wasser von etwa 40° eine in der Durchsicht orangegelbe, in der Aufsicht blaue, auch in der Kälte beständige kolloidale Lösung, brauchbar für medizinische und kosmetische Zwecke.

Nach Sarason (D. R.-P. Nr. 262 467) erhält man kolloidal wasserlöslichen Schwefel (oder Selen) durch Umsetzen von SO_2 mit H_2S (bzw. von SeO_2 mit H_2Se) in mit Wasser nicht mischbaren flüchtigen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Die Aktiebolaget Kolloid in Stockholm (Engl. Pat. 7238 von 1913; Franz. Pat. 456 058) läßt $SO_2 + H_2S$ durch Zehntelnormalsäure streichen; der durch Zusatz von NaCl niedergeschlagene Kolloidschwefel kann auf kolloidalem Wege wieder aufgelöst werden.

Julius Meyer [6]) stellt kolloidale Schwefel- (und Selen-)Lösungen dadurch her, daß man in einigen Kubikzentimetern Kahlbaumschen Hydrazinsulfats gepulverten Schwefel (bzw. Selen) bis zur Sättigung unter Umschütteln auflöst und von der Lösung einige Tropfen unter schnellem Umrühren in mehrere Liter Wasser gießt, was beim Schwefel eine zuerst zitronengelbe, dann durch Bildung des kolloidalen Schwefels gelblichweiße Lösung ergibt, die nicht sehr beständig und nicht dialysierbar ist.

---

[1]) Zeitschr. chem. Ind. Kolloide 1911, S. 186. — [2]) Chem. Ind. 1911, S. 398. — [3]) Zeitschr. chem. Ind. Kolloide 1908, S. 358. — [4]) Ebend. 1911, S. 58; Gaz. chim. ital. **44**, 76; Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 946. — [5]) Compt. rend. 1911, S. 194. — [6]) Berl. Ber. 1913, S. 3089.

Verwendung von kolloidalem Schwefel. Lumière und Seyewetz[1]) verwenden kolloidalen Schwefel zur Tonung von Bromsilberbädern für photographische Zwecke. Man badet die Bilder in einer Lösung von 125 g „Fixiernatron" in 1 Liter Wasser, der man 250 ccm 50 proz. Dextrinlösung und kurz vor dem Gebrauch 50 ccm Salzsäure zugesetzt hatte. Die Bilder bleiben 20 bis 25 Minuten in dieser Lösung und werden dann $1^1/_2$ Stunden gewaschen, wonach der Tonungsprozeß vollendet ist. Dabei bleiben die Weißen vollständig intakt.

Technische Analyse des Schwefels.

Die den Feinheitsgrad des Schwefels betreffenden Proben sind oben auf S. 45 f. angeführt worden.

Die chemische Prüfung des Rohschwefels erstreckt sich auf folgende Punkte:

Asche wird bestimmt durch Verbrennung von etwa 10 g Schwefel in einem gewogenen Porzellan- oder Platinschälchen und Wägen des Rückstandes.

Feuchtigkeit. Bei nicht gepulvertem Rohschwefel ist es oft nicht nötig, diese zu bestimmen. Es kann aber bei Verfälschung durch absichtliche Benetzung oder auch bei zufälligem Eindringen von Regen nötig werden, ist jedoch immer mißlich, da es kaum möglich ist, eine in dieser Beziehung wirklichen Durchschnitt darstellende Probe zu erhalten, und noch weniger möglich, diese ohne Verlust an Feuchtigkeit so weit zu zerkleinern, als es für die Bestimmung im Laboratorium nötig ist. Jedenfalls muß man recht schnell arbeiten, nur ganz gröblich zerkleinern und mindestens 100 g zur Bestimmung verwenden. Bei gemahlenem Schwefel kann man natürlich viel leichter ein auch kleineres Durchschnittsmuster entnehmen. Nach Fresenius und Beck (a. a. O.) soll man das Trocknen nur kurze Zeit und nicht über 70° vornehmen.

F. B. Carpenter[2]) fand bei mexikanischem Schwefel Schwierigkeiten in der Bestimmung von Wasser und Schwefel infolge von Gipsgehalt. Er bestimmt daher die Feuchtigkeit im Vakuum über Schwefelsäure. Eine Probe wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von Gips befreit, der Rückstand getrocknet und gewogen und der Schwefel darin durch Verbrennen oder durch Lösen in Schwefelkohlenstoff (s. u.) bestimmt.

Eine direkte Bestimmung des Schwefels durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff wurde von Macagno vorgeschlagen[3]), der auch eine dafür bestimmte Tabelle berechnete. Dieser Gegenstand ist von Pfeiffer später untersucht und die betreffenden Volumgewichte mit größter Genauigkeit bestimmt worden[4]), wie die nachstehende Tabelle zeigt. Um auf dieser Grundlage den Schwefel zu bestimmen, schüttle man eine abgewogene Probe des Rohmaterials im gepulverten Zustande in einer gut verschlossenen Flasche mit wenigstens der vierfachen, ebenfalls genau hineingewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff und bestimme von einer klaren Probe bei bekannter Temperatur (+ 15° C und höher) das spezifische Gewicht.

[1]) Bull. soc. franç. 1912, S. 375. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 832 (1902). — [3]) Chem. News **43**, 192 (1881). — [4]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **15**, 194 (1897); P. Fuchs, Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 1189 (1898), hat diesen Gegenstand von neuem behandelt, aber keine von Pfeiffer wesentlich abweichenden Ergebnisse bekommen.

Tabelle.

Volumgewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit den entsprechenden Gewichtsmengen Schwefel, welche von je 100 Gewichtsteilen reinem Schwefelkohlenstoff bei 15° C (bezogen auf Wasser von 4° C) gelöst werden.

Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S
1,2708	0,0	1,2999	6,4	1,3263	12,8	1,3507	19,2
1,2717	0,2	1,3007	6,6	1,3271	13,0	1,3514	19,4
1,2726	0,4	1,3016	6,8	1,3279	13,2	1,3521	19,6
1,2736	0,6	1,3024	7,0	1,3287	13,4	1,3529	19,8
1,2745	0,8	1,3032	7,2	1,3295	13,6	1,3536	20,0
1,2754	1,0	1,3041	7,4	1,3303	13,8	1,3543	20,2
1,2763	1,2	1,3050	7,6	1,3311	14,0	1,3550	20,4
1,2772	1,4	1,3058	7,8	1,3319	14,2	1,3557	20,6
1,2782	1,6	1,3066	8,0	1,3326	14,4	1,3564	20,8
1,2791	1,8	1,3074	8,2	1,3334	14,6	1,3571	21,0
1,2800	2,0	1,3083	8,4	1,3342	14,8	1,3577	21,2
1,2809	2,2	1,3091	8,6	1,3350	15,0	1,3584	21,4
1,2819	2,4	1,3100	8,8	1,3357	15,2	1,3591	21,6
1,2828	2,6	1,3108	9,0	1,3365	15,4	1,3598	21,8
1,2838	2,8	1,3116	9,2	1,3373	15,6	1,3605	22,0
1,2847	3,0	1,3125	9,4	1,3380	15,8	1,3612	22,2
1,2856	3,2	1,3133	9,6	1,3388	16,0	1,3619	22,4
1,2866	3,4	1,3142	9,8	1,3396	16,2	1,3626	22,6
1,2875	3,6	1,3150	10,0	1,3403	16,4	1,3633	22,8
1,2885	3,8	1,3158	10,2	1,3411	16,6	1,3640	23,0
1,2894	4,0	1,3166	10,4	1,3418	16,8	1,3646	23,2
1,2903	4,2	1,3174	10,6	1,3426	17,0	1,3653	23,4
1,2912	4,4	1,3182	10,8	1,3433	17,2	1,3660	23,6
1,2920	4,6	1,3190	11,0	1,3441	17,4	1,3667	23,8
1,2929	4,8	1,3199	11,2	1,3448	17,6	1,3674	24,0
1,2938	5,0	1,3207	11,4	1,3456	17,8	1,3681	24,2
1,2947	5,2	1,3215	11,6	1,3463	18,0	1,3688	24,4
1,2956	5,4	1,3223	11,8	1,3470	18,2	1,3695	24,6
1,2964	5,6	1,3231	12,0	1,3478	18,4	1,3702	24,8
1,2973	5,8	1,3239	12,2	1,3485	18,6	1,3709	25,0
1,2982	6,0	1,3247	12,4	1,3492	18,8		
1,2990	6,2	1,3255	12,6	1,3500	19,0		

Nachdem dies, wenn nötig, mit Hilfe der Formel:

$$\text{Vol.-Gew. bei } 15^0 = \text{Vol.-Gew. bei } t^0 \times \frac{1 + at + bt^2 + \cdots}{1 + a \times 15 + b \times 15^2}$$

(wo $a = 0{,}001\,139\,8$, $b = 0{,}000\,001\,370$) auf $+ 15^0$ reduziert worden ist, ergibt sich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Elementarschwefel nach der Formel: $\text{Proz. S} = \frac{a \times b}{c}$,

worin a = Gewichtsmenge S, welche 100 Teile CS_2 lösen (nach der vorhergehenden Tabelle),

b = Gewicht des zum Ausschütteln angewandten CS_2,

c = Gewicht der Substanz.

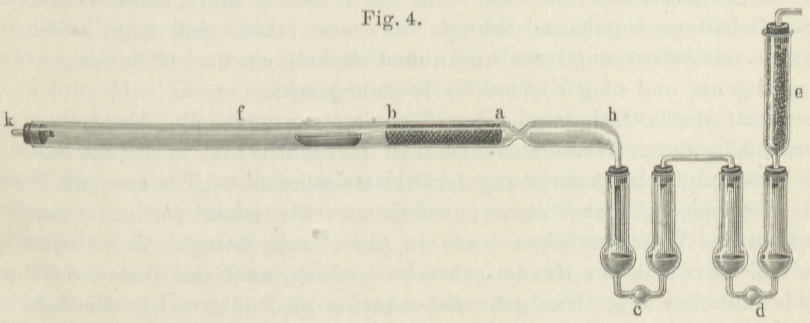
Nach Berger[1]) erfolgt die Bestimmung des freien Schwefels durch Übergießen von 0,1 bis 0,2 g der zu untersuchenden Substanz mit 10 ccm rauchender Salpetersäure und Zusatz von 0,5 bis 1 g Kaliumbromid. Nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Male mit Salzsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und mit Baryumchlorid gefällt.

W. N. Lévy[2]) benutzt die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelkohlenstoff zu einer Bestimmung in Mineralien (Sand usw.).

Untersuchung von Gasschwefel (s. o. S. 32).

Die gebrauchte Gasreinigungsmasse der Leuchtgasfabriken, welche oft über 50 Proz. freien Schwefel enthält, wird zunächst durch Auswaschen mit Wasser von den Ammoniaksalzen und darauf durch besondere Behandlung von den Cyanverbindungen befreit. Der nun verbleibende Rückstand ist ein

Fig. 4.



wertvolles Material für die Erzeugung von Schwefeldioxyd. Er besteht im wesentlichen aus freiem Schwefel und Eisenoxyd, ist aber durch Sägespäne, teerige Stoffe usw. verunreinigt und enthält auch wechselnde Mengen von Kalk usw., welche bei der Verbrennung einen Teil des Schwefels zurückhalten; daher wendet man eine Methode an, welche nur auf den gewinnbaren Teil des Schwefels Rücksicht nimmt[3]). Man verbrennt den Gasschwefel mit Hilfe von platiniertem Asbest, leitet die Gase in eine Lösung von Ätzkali und unterbromigsaurem Kali und bestimmt die dort kondensierte bzw. gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungsrohr (Fig. 4), welches bei *a* verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen, nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* kommt eine 20 bis 25 cm lange Schicht platinierter Asbest, 7 bis 10 cm dahinter ein Porzellanschiffchen mit etwa 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei *k* wird mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Röhren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes Ätzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen läßt und auf ein Liter verdünnt. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* soll damit befeuchtet werden.

[1]) Compt. rend. **143**, 1160 (1906). — [2]) Chem. Zentralbl. 1911, II, 1882. — [3]) Zulkowsky, Dinglers Journ. **241**, 52 (1881).

Man erhitzt zuerst den Teil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rotglut, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet; darauf das Schiffchen von der Rechten zur Linken hin, schließlich bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muß viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, daß SO_2 unabsorbiert entweichen könnte. Solange sich bei *h* ein Beschlag zeigt, muß man ihn mit einem Bunsenbrenner in die Vorlage treiben; wenn dies aufhört, ist der Versuch beendet, was etwa eine Stunde dauern wird. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus und gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt. Sämtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, um das Ätzkali und unterbromigsaure Kali zu zersetzen, erhitzt, nötigenfalls konzentriert, und die Schwefelsäure wird aus kochender Lösung mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt.

Dieses Verfahren läßt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; hier muß man jedoch den platinierten Asbest weglassen und nimmt deshalb ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr.

Statt durch Kaliumhypobromitlösung kann man die Absorption sehr zweckmäßig durch Wasserstoffsuperoxyd vornehmen und in diesem Falle die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Titrieren mit Natron oder Natriumcarbonat ersetzen, wobei man die schon vorher vorhandene Azidität des Wasserstoffsuperoxyds in Abrechnung bringt. Bei Anwendung des von Merck in den Handel gebrachten reinen, neutralen Wasserstoffsuperoxyds fällt dies weg. Dies geht viel schneller als Zulkowskys Methode und überhebt der Aufgabe, absolut schwefelsäurefreies Ätzkali zu verwenden. Die Reaktion ist einfach: $H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$.

Ähnliche Verfahren, allerdings fast immer zur Analyse des verwertbaren Schwefels in Kiesen usw., sind auch vielfach von anderer Seite vorgeschlagen worden, vgl. unten.

Davis[1]) verbrennt den Schwefel durch Erhitzen der Gasreinigungsmasse im Luftstrome, Einleiten der Verbrennungsgase in eine titrierte Jodlösung, wobei das SO_2 oxydiert wird, und Rücktitrieren des überschüssigen Jods durch Natriumthiosulfat.

Dennstedt[2]) empfiehlt sein Verbrennungsverfahren zur Schwefelbestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse, das dem später zu beschreibenden Verfahren des gleichen Autors zur Analyse von Pyriten analog ist. Der Schwefel muß durch vorsichtiges Erhitzen herausdestilliert werden, ehe man die Masse durchglüht. Bei Bestimmung des Gesamtschwefels wird der Rückstand mit Salzsäure oder Sodalösung ausgekocht und darin die Schwefelsäure nach der Oxydation mit Brom mittels Chlorbaryum bestimmt. Getrennt davon bestimmt man die Hauptmenge des Schwefels, der durch Absorption der Röstgase mit Bleioxyd oder Soda erhalten wird.

Pfeiffer[3]) schlägt zur Schwefelbestimmung in Gasreinigungsmasse folgendes Verfahren vor: 1 g der Probe (im Originalzustand oder lufttrocken) wird in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche von $5^1/_2$ Liter Inhalt, in die

[1]) Chem. News **36**, 190. — [2]) Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., S. 87. — [3]) Journ. f. Gasbel. **48**, 977 (1905).

man 25 bis 50 ccm Normalnatronlauge gegeben hatte, verbrannt. Zu diesem Zwecke wird die Substanz in ein Asbestnäpfchen gegeben, das man sich durch Formen einer nassen runden Asbestscheibe von etwa 35 mm Durchmesser bereitet hat. Als Halter dient ein dicker Kupferdraht, dessen eines Ende in den Gummistopfen gesteckt ist, welcher später zum Verschluß der Sauerstoffflasche dient, während das herabhängende Ende zu einer Schleife und rechtwinklig umgebogen ist, so daß das Asbestschälchen daraufgestellt und mit dünnen Platinösen festgebunden werden kann. Man leitet die Verbrennung ein, indem man ein Stückchen glimmenden Zündschwammes in die zu verbrennende Probe wie ein Kerzchen einsteckt und nun in die Sauerstoffflasche bringt und den Gummistopfen eindrückt. Sollte die Probe wegen zu geringen Schwefelgehaltes nicht Feuer fangen, so übergießt man sie mit etwas Glycerin. Nach vollzogener Verbrennung wartet man $^1/_2$ Stunde behufs Absorption der Verbrennungsgase, gibt dann zur Oxydation des Sulfits zum Inhalt der Flasche 1 ccm starkes neutrales Merckssches Wasserstoffsuperoxyd (30 Gew.-Proz.) und titriert nach dem Vermischen den Laugenüberschuß direkt in der Flasche mit Normalsäure und Methylorange zurück. 1 ccm der verbrauchten Lauge entspricht 1,6035 Proz. Schwefel.

Eine schnelle Bestimmungsmethode für den im Gasschwefel enthaltenen Schwefel beschreiben Davis und Foucar[1]). Man kann den Schwefel durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Cyannatrium quantitativ in Rhodannatrium umwandeln, das dann in gewöhnlicher Weise titriert wird. Hierzu geben sie folgende Anweisung: 1 g der fein gepulverten Substanz wird eine Stunde lang im Wasserbad getrocknet und in einen 250 ccm-Kolben gebracht. Hierzu setzt man 1,5 g Cyannatrium und 50 ccm absoluten Alkohol und kocht zwei Stunden lang am Rückflußkühler. Der Alkohol wird dann vollständig abdestilliert, 100 ccm Wasser zugesetzt und die Lösung in einen 250 ccm-Kolben gespült, den man nach dem Erkalten bis zur Marke auffüllt. Zu 25 ccm dieser Lösung setzt man 75 ccm Wasser und 5 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenalaun, erhitzt unter beständigem Umrühren auf 95°, filtriert in ein 750 ccm fassendes Becherglas und wäscht alles Rhodanür nach. Nach Abkühlung setzt man 5 ccm Salpetersäure zu, verdünnt die Lösung auf 500 ccm und titriert mit $^1/_{20}$n-Silberlösung, bis die rote Farbe des Eisenrhodanürs vollständig verschwunden ist, oder man setzt einen Überschuß von Silbernitrat zu und titriert mit $^1/_{20}$n-Rhodanlösung zurück. Sollte die Substanz schon Rhodanür enthalten, wie das bei Gasschwefel die Regel ist, so muß man dieses mit Wasser ausziehen, titrieren und den Betrag von dem ersten Resultate abziehen.

Nach Journ. of Gaslight 1911, S. 837, soll man den Schwefel in Gasreinigungsmasse durch Verbrennung in einer kalorimetrischen Bombe mit Benzoesäure, Kaliumchlorat und Natriumperoxyd bestimmen. Auf diesem Wege erhält man aber doch nur den Gesamtschwefel, einschließlich der Sulfate, was so gut wie gar keinen Wert hat. Den freien Schwefel soll man durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bestimmen.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 100; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1735.

Verunreinigungen und Verfälschungen des Schwefels und deren Ermittelung.

Ceruti[1]) bestimmt die Verunreinigungen bzw. Verfälschungen des Schwefels dadurch, daß er 1 bis 2 g des zu untersuchenden Schwefels, die sich in einem bei 100° getrockneten und dann gewogenen Filter befinden, mit 50 ccm Anilin, das auf 120 bis 130° erhitzt ist, übergießt. Das Filter wird nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° wieder gewogen; die Gewichtszunahme entspricht der Menge der Verunreinigungen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, nach dem Erkalten filtriert, der Niederschlag auf dem gewogenen Filter gewaschen, bei 100° (besser aber wegen der Flüchtigkeit des Schwefels über Schwefelsäure im Vakuum) getrocknet.

Bituminöse Stoffe. Schon die Mißfärbung des Schwefels zeigt irgend größere Mengen davon an. Bei gewöhnlichem Handelsschwefel kommt selten so viel davon vor, daß eine Bestimmung davon nötig ist, aber Schwefel aus Gasreinigungsmasse erscheint dadurch manchmal ganz schwarz.

H. Fresenius und Beck[2]) vertreiben den Schwefel durch Verdampfen bei wenig über 200°, wägen den Rückstand, äschern ein, wägen wieder und sehen als organische Substanz den Unterschied zwischen den beiden Wägungen an.

Selen wird bestimmt durch Verpuffen des Schwefels mit Kaliumnitrat, Auflösen in Salzsäure und Behandlung mit SO_2, welches das Selen als rotes Pulver niederschlägt.

Reed[3]) beschreibt die in Amerika übliche Probe auf Selen. Man kocht 0,5 g Schwefel mit einer Lösung von 0,5 g Cyankalium in 5 ccm Wasser, filtriert und säuert das Filtrat mit HCl an. Wenn eine rote Färbung innerhalb einer Stunde auftritt, so ist Selen vorhanden. Oder man kocht 1 g Schwefel eine Stunde lang mit 2 g Cyankalium in Lösung, setzt noch 0,5 g KCy zu und kocht noch eine halbe Stunde. Natürlich wird etwa vorhandenes Eisen mit dem sich bildenden Rhodankalium ebenfalls reagieren.

Nach Klason[4]) ist Selen sehr schädlich in der Schwefelsäure durch Verursachung einer Färbung. Sizilianischer Schwefel enthält etwa 0,9 g, japanischer 1 bis 20 g pro ton. Seine Bestimmung erfolgt wie im Pyrit, worüber bei diesem nachzusehen ist.

Eisen. Nach Haßlinger[5]) hinterlassen alle im Handel befindlichen Schwefelsorten bei der Destillation einen nicht flüchtigen, schwarzen Rückstand, der aus Eisencarbid bzw. einer Mischung dieses Körpers mit Kohlenstoff besteht.

Arsen kann in sehr kleinen Mengen zuweilen im sizilianischen, in größeren Mengen im Solfatarenschwefel und namentlich in dem aus Schwefelkies und aus Sodarückständen gewonnenen vorkommen, und zwar in zwei Formen, als Schwefelarsen, As_2S_3, und als Arsentrioxyd, As_2O_3; ausnahmsweise auch als Calcium- und Eisenarsenit. Der nach dem Verfahren von Chancel-Claus aus Sodarückständen gewonnene Schwefel ist arsenfrei.

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **43**, 421 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, S. 615. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 21 ff. — [3]) Chem.-Ztg., Rep. 1897, S. 252. — [4]) Ebend. 1911, S. 1345. — [5]) Monatsh. f. Chem. **24**, 729 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 151.

Zur qualitativen Prüfung auf Arsen wird nach der Methode Hager-Kramer[1]) 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Ammoniak und 2 ccm Wasser durchgeschüttelt, nach einer halben Stunde auf ein Filter gebracht und das Filtrat in einem Reagierzylinder mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt. Alsdann stellt man einen Streifen blanken Messingbleches hinein und erhitzt auf 60 bis 100°, worauf bei Gegenwart von Arsen sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Überzug auf dem Blech entsteht.

Quantitative Bestimmung. Schaeppi[2]) empfiehlt nach Vorschrift der deutschen Pharmakopöe, das As_2S_3 mit verdünntem Ammoniak bei 70 bis 80° auszuziehen. Aus der Lösung kann man mit Silbernitrat Schwefelsilber niederschlagen, welches filtriert, gewaschen und in heißer Salpetersäure aufgelöst wird, worauf das Silber als Chlorsilber bestimmt wird; 6 Mol. AgCl entsprechen 1 Mol. As_2S_3. Man arbeitet aber besser auf volumetrischem Wege, indem man die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens mit reiner Salpetersäure genau neutralisiert, stark verdünnt und mit $^1/_{10}$n-Silbernitrat titriert, bis ein Tropfen der Lösung bei Zusatz von neutralem Kaliumchromat sich braun färbt. Bei Anwendung von 10 g Schwefel zeigt jedes Kubikzentimeter der $^1/_{10}$n-Silberlösung 0,041 Proz. As_2S_3 an. — Zuweilen kommt in regeneriertem Schwefel Arsen als Eisen- oder Calciumarsenit vor, welches durch obiges Verfahren nicht gefunden wird; man muß dann den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausziehen und den Rückstand mit Königswasser digerieren.

Steel[3]) hält die Methode von Schaeppi für ungenau. Er selbst extrahiert 200 g des Musters zwei Stunden lang im Soxhlet-Apparat in einem Papierfilter mit Schwefelkohlenstoff, läßt diesen nach Herausnahme des Papierfilters wegdampfen, kratzt den Rückstand herab, erhitzt ihn mit 50 ccm starker Salpetersäure bis zur Vertreibung aller Säure, setzt 1 ccm starke Salzsäure und nach einigen Minuten 5 ccm warmes Wasser hinzu, filtriert in ein Probierrohr, wäscht den unlöslichen Rückstand mit ein wenig Wasser, setzt zu der Lösung 20 ccm starke Salzsäure, 1 bis 2 ccm einer mäßig konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure und schließlich 3 ccm starke Schwefelsäure. Das Ganze wird gelinde erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Bei Gegenwart von As oder Se (das in CS_2 unlöslich ist) entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Diesen filtriert man durch (mit Königswasser gereinigten) Asbest, wäscht, trocknet bei 100°, bringt ihn in ein Rohr aus hartem Glas, 7 mm weit, das an einem Ende geschlossen ist, und zieht das Rohr unmittelbar über dem Niederschlag auf eine Lichtweite von $1^1/_2$ mm auf etwa 80 mm Länge aus. Den den Asbest enthaltenden kugeligen Teil erhitzt man in einem Bunsenbrenner auf Rotglut; As und Se werden dadurch ausgetrieben und kondensieren sich in dem verengten Teil des Rohres. Das Selen erscheint sowohl in der schwarzen als auch in der roten Modifikation und wird sofort an seinem charakteristischen Geruch erkannt. Das Arsen findet man durch Erhitzung des Sublimats in einem Luftstrom, wobei As_2O_3 einen Ring von glänzenden Kristallen oder bei Gegenwart von etwas Wasser Kügelchen einer Lösung des Oxyds bildet. Wenn hier kein Selen gefunden wird, so kann man danach in der Schwefelkohlenstofflösung suchen, indem man den CS_2 abdestilliert, den Schwefel durch rauchende Salpetersäure

[1]) Pharm. Zentralbl. 1884, S. 265 u. 443. — [2]) Chem. Ind. 1881, S. 409. — [3]) Chem. News **86**, 135.

oxydiert (was bei 200 g Schwefel keine Kleinigkeit ist!), durch Asbest filtriert, das Filtrat verdampft, bis starke Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, und dann mit Zinnchlorür usw. wie oben reduziert.

Brand[1]) empfiehlt für Arsenbestimmung im Schwefel die Gutzeitsche Methode in folgender Ausführung: Man digeriert 5 g feingepulverten Schwefels mit 25 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 3) eine Viertelstunde, filtriert, wäscht mit wenig Wasser nach, verdampft zur Trockne, übergießt den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet in einer Porzellanschale ein, löst in 8 bis 10 ccm reiner verdünnter Schwefelsäure, gießt in ein größeres Reagenzglas, in dem sich einige Stückchen reines Zink befinden, bringt in den oberen Teil des Röhrchens einen losen Pfropfen von Baumwolle und legt auf die Öffnung des Röhrchens ein Stück Filtrierpapier, das mit einem Tropfen einer sehr konzentrierten Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtet ist. Die befeuchtete Stelle färbt sich je nach der Menge des vorhandenen Arsens mehr oder minder rasch zitronengelb und wird auf Zusatz von Wasser schwarz.

Über ein zur Verfälschung von gemahlenem Schwefel verwendetes Pulver berichtet Durier[2]). Es besteht aus fossiler Infusorienerde, die man selbst bei Gegenwart von 15 Proz. darin nicht mit dem bloßen Auge entdecken kann, aber mit Leichtigkeit auf chemischem oder mikroskopischem Wege. Es enthält etwa 75 Proz. SiO_2 und gibt mindestens 80 Proz. Asche. Da Schwefel nicht über 2 Proz. Asche enthält, so wird schon die Aschenbestimmung eine derartige Verunreinigung nachweisen. Eine mikroskopische Prüfung des Materials oder der Asche zeigt die Gegenwart von Diatomeen.

Analyse des raffinierten Schwefels.

Block- oder Stangenschwefel ist meist so gut wie völlig rein, kann aber natürlich auf Asche, Arsen und Selen nach den oben beschriebenen Methoden untersucht werden.

Schwefelblumen sind nie ganz rein. Wenn sie nicht besonders gewaschen sind, sind sie immer sauer. Janda[3]) fand darin bis 0,283 Proz. Asche; im Durchschnitt von 30 Mustern 0,063 Proz. Er untersuchte auch die Löslichkeit in kochender Natronlauge vom spez. Gew. 1,2; diese schwankt von 88 Proz. (in einem Falle nur 68 Proz.) bis 99,99 Proz. Durchschnitt 98,04 Proz.

Domergue[4]) erkennt nur einen solchen Artikel als „Schwefelblumen" an, der mindestens 25 Proz. des Schwefels in der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Form enthält. Heckel[5]) stimmt dem zu, aber die Französische Landwirtschaftliche Gesellschaft[6]) ist anderer Meinung. Der Anteil des in CS_2 unlöslichen Schwefels nimmt einerseits bei der Lagerung allmählich ab und kann von 30 oder 35 auf 12 Proz. herabsinken, ohne daß der Schwefel weniger wirksam zur Bekämpfung der Traubenkrankheit würde. Andererseits würden Gemische von sublimiertem und gemahlenem Schwefel, die nur 13 bis 15 Proz. in CS_2 unlöslichen Schwefel enthalten, als der richtige Artikel gegen Traubenkrankheit durchgehen, obwohl dies nicht der Fall ist.

---

[1]) Zeitschr. f. ges. Brauwesen **31**, 33 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, S. 762. — [2]) Ann. falsif. **37**, 584; Ausz. in Chem. Zentralbl. **1**, 375 (1912) und Amer. Chem. Soc. 1912, S. 535. — [3]) Fischers Jahresber. 1897, S. 421. — [4]) Chem.-Ztg., Rep. 1905, S. 19. — [5]) Chem. Zentralbl. **2**, 205 (1905). — [6]) Ebend., S. 1482.

Domergue[1]) antwortet, daß er nur ein Minimum von 12 Proz. in CS_2 unlöslichem Schwefel in unverfälschten Schwefelblumen gefordert habe, daß aber ein Überschuß darüber zulässig sei.

Marcille[2]) untersucht den Handelswert von sublimiertem Schwefel durch Aufschütteln von 5 g in einem Chancel-Rohre (S. 45) mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff und Ablesen des Volums des unlöslichen Schwefels an der Rohrteilung; die Chancel-Grade entsprechen ziemlich genau dem Prozentgehalt an unlöslichem Schwefel.

Taurel u. Griffet[3]) behandeln die im Handel vorkommenden Gemische von sublimiertem Schwefel mit anderen Formen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, der den gemahlenen oder niedergeschlagenen Schwefel auflöst, während die amorphen Häutchen der Kügelchen von sublimiertem Schwefel (die 12 bis 35 Proz. des sublimierten Schwefels ausmachen) unlöslich bleiben; sie behalten ihre Form, und das anscheinende Volum des sublimierten Schwefels ändert sich nicht. Man soll je 15 g des Musters in zwei eingeteilte Röhren von gleichem Durchmesser einfüllen; vorher soll man in eine der Röhren 35 ccm Ligroin (Petroleumgeist) und in die andere 35 ccm Schwefelkohlenstoff einfüllen. Man schüttelt gelinde und zentrifugiert beide Röhren. Das Volum des Rückstandes in CS_2 entspricht dem Volum des vorhandenen sublimierten Schwefels, während das Volum in der anderen Röhre dem des Gesamtschwefels entspricht.

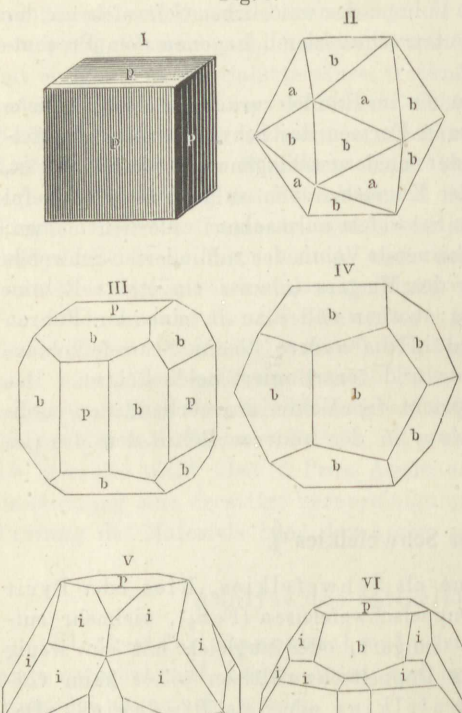
2. Pyrit oder Schwefelkies[4]).

Was man im technischen Sinne als Schwefelkies, Kies oder Pyrit bezeichnet, ist sehr selten reines Doppelschwefeleisen (FeS_2), vielmehr entweder ein Gemenge desselben mit Gangart, oder zugleich mit ein wenig von anderen Schwefelmetallen. Das Doppeltschwefeleisen selbst kann vorhanden sein als eigentlicher Schwefelkies oder als Binarkies. Der Schwefelkies (Eisenkies, eigentlicher Pyrit) kristallisiert im regulären System, und zwar parallelflächig hemiëdrisch; die Hemiëdrie zeigt sich selbst auf den Würfelflächen durch verschiedene Streifung (vgl. Fig. 5). Außer dem Würfel I findet man häufig das Oktaeder *a*, oft modifiziert durch die Flächen des Pentagonaldodekaeders *b* und dadurch, wenn beide Flächen gleichmäßig ausgebildet sind, das Ikosaeder (II) gebend. Das Pentagonaldodekaeder (IV) *b* ist sehr häufig; ebenso die kombinierten Formen (III, V, VI); auch kommen Zwillingskristalle vor. Die Kristalle sind oft sehr deutlich ausgebildet, aber bei den im großen angewendeten Pyriten meistens ganz undeutlich (derb). Die Farbe des reinen Pyrits ist speisgelb, und von der des Kupferkieses leicht zu unterscheiden; der derbe Kies des Handels zeigt oft andere, selbst schiefergraue Farbe; Strich (Pulver) bräunlichschwarz. Seine Spaltbarkeit nach den Hexaederflächen ist nicht sehr ausgebildet; die Bruchflächen sind muschelig oder uneben. Härte 6 bis $6^1/_2$, spez. Gew. 4,83 bis 5,2. Reines FeS_2 enthält in 100 Tln. 46,58 Eisen und 53,42 Schwefel.

[1]) Chem. Zentralbl. 1906, I, S. 8. — [2]) Ann. chem. appl. **10**, 101; Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, S. 99. — [3]) Compt. rend. **152**, 1182. — [4]) Eine sehr vollständige Monographie über Pyrite ist das Werk von P. Truchot: Les Pyrites — Pyrites de fer, pyrites de cuivre, Paris, bei Dunod & Pinat, 1907. Es behandelt die Mineralogie und Geologie, die Röstung und die Gewinnung des Kupfers.

Nach Mène enthalten die Pyrite von vulkanischen Formationen kein Wasser, dagegen diejenigen von sedimentären Formationen sowohl Wasser wie eingemengten Ton. Die ersteren seien die gelben oktaedrischen Pyrite, welche an der Luft nicht verwittern; dagegen kommen aus den sedimentären Formationen die weißen, kubischen Pyrite, welche sich sehr leicht zu Eisensulfat verändern [1]).

Fig. 5.



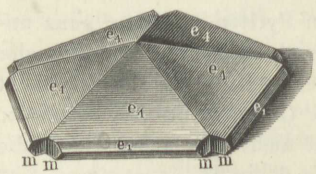
Nach Klason [2]) beruht der Wassergehalt mancher Pyrite, der bei ihrem Abrösten ein explosionsähnliches Zerspringen verursachen kann, auf der Anwesenheit von Zeolithen.

Nach Plummer [3]) beweist das Verhalten von Markasit und Pyrit gegenüber Wismutchlorid, daß beide Mineralien das Eisen ganz und gar im Ferrosozustande enthalten, und daß daher ihre Formel $Fe\begin{matrix}S\\|\\S\end{matrix}$ sein müsse.

Feld [4]) erklärt auf Grund von Versuchen die Bildung der natürlichen Pyritlager durch die Wirkung von Thiosulfat in Gegenwart von Schwefelwasserstoff auf FeS und S. Nur eine sehr kleine Menge Thiosulfat braucht zugegen zu sein, wenn die Bedingungen für eine fortwährende Neubildung günstig liegen.

Der Binarkies (Strahlkies, Wasserkies, Markasit) kristallisiert im ein- und einachsigen Systeme (Fig. 6). Rhombische Prismen $M = 106^0\,2'$, mit Längsflächen $l = 100^0$ und r, und der Gradendfläche P, zu welcher r unter $158^0\,20'$ geneigt ist. Häufig in Zwillingskristallen, teilweise nach einer Fläche M zusammengewachsen und dann Speerkies genannt; auch Drillinge, Vierlinge, Fünflinge usw. in kammförmigen Gruppen als Kammkies, in faserigen und dichten, knolligen, traubigen Varietäten usw. als Strahlkies und Leberkies. Spaltbarkeit undeutlich. Bruch uneben. Härte 6,0 bis 6,5. Vol.-Gew. 4,65 bis 4,88. Farbe graulichspeisgelb bis grünlichgrau, heller als Schwefelkies. Strich dunkelgrünlichgrau. Der

Fig. 6.



[1]) Compt. rend. 29. April 1867; Monit. Scient. 1867, S. 422. — [2]) Chem.-Ztg. 1911, S. 1334. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1487 ff. (1911). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 971.

Binarkies findet sich namentlich sehr häufig in bituminösen Schiefern und in Steinkohlen und verwittert noch rascher als der Pyrit unter Bildung von Eisenvitriol und basischem Ferrisulfat.

Über die Verschiedenheit im Verhalten von Pyrit und Markasit sind Untersuchungen veröffentlicht worden von A. R. Brown[1]), Stokes[2]) und Oknow[3]).

Dem FeS_2 beigemengt ist in Handelserzen oft Magnetkies oder Pyrrhotit (rhomboedrischer Eisenkies) von der Formel Fe_7S_8, mit 60,5 Eisen und 39,5 Schwefel; meist derb, Farbe zwischen speisgelb und kupferrot; Härte 3,5 bis 4,5. Spez. Gew. 4,4 bis 4,7. Magnetkies kommt auch für sich in großen Lagern und Gängen vor, hat aber bisher keine bedeutende technische Verwendung gefunden. Nach Sjöstedt[4]) ist aber doch Pyrrhotit von Sudbury mit 15 bis 20 Proz. Schwefelgehalt durch Anwendung einer Hilfsheizung erfolgreich angewendet worden, und zwar in gepulverter Form mittels eines modifizierten Herreshoff-Ofens (s. diesen), zur Fabrikation von Sulfitzellstoff, von flüssigem Schwefeldioxyd und von Schwefelsäure. Im Eng. Min. Journ. **78**, 697 wird dasselbe von Pyrrhotit aus Pulaski (Virginien) mit 28 Proz. S und 3 Proz. Ni berichtet; aber es wird nicht angegeben, ob sich diese Verwertung auf die Länge als vorteilhaft erwiesen hat.

Ein neues Eisendisulfid wird von Doss[5]) unter dem Namen Melnikowit beschrieben.

Der Kupferkies, welcher dem Eisenkies häufig beigemengt ist, zeichnet sich vor ihm durch seine messinggelbe, oft goldgelbe Farbe aus, welche diejenige des Eisenkieses bei größerer Beimengung entsprechend modifiziert. Er kristallisiert geneigtflächig hemiëdrisch zwei- und einachsig; jedoch kommt er in den uns interessierenden Erzen immer nur als undeutlich kristallinische, derbe Einmengung vor. Seine Härte ist 3,5 bis 4,0, sein spez. Gew. 4,1 bis 4,3. Nach der Formel $FeCuS_2$ enthält der reine Kupferkies 30,53 Eisen, 34,58 Kupfer und 34,88 Schwefel, doch ist in den zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Erzen selten mehr als 4 Proz. Kupfer enthalten.

Eine Untersuchung über den Heizwert des Pyrits ist von Somermeier[6]) gemacht worden. Nach seinen Schlüssen ist im Falle von reinem Pyrit, mit 53,2 Proz. S, der Heizwert des darin enthaltenen Schwefels = 4957 cal. pro Gramm im Kalorimeter, wo $Fe_2O_4 + 6\,SO_3$ aq. entstehen, aber nur 2915 cal. pro Gramm des Schwefels bei Verbrennung unter gewöhnlichen Umständen an der Luft, wo $Fe_2O_3 + 4\,SO_2$ entstehen. Hieraus kann man den Heizwert des Pyrits = 1557 cal. ableiten. (Diese Bestimmungen und Rechnungen kann man nicht als ganz genau, sondern nur als annähernd richtig ansehen.)

Die erste Anwendung der Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation wird gewöhnlich einem Mr. Hill aus Deptford zugeschrieben, welcher schon 1818 ein Patent dafür in England nahm. Doch käme nach Sorel[7]) diese Ehre dem französischen Gelehrten d'Artigues im Jahre 1793 zu. Nach anderen hätte in Frankreich Clément-Desormes die ersten Vorschläge und Experimente in dieser Richtung gemacht; seine Versuche schlugen jedoch fehl, weil

[1]) Chem. News **71**, 132 ff. — [2]) Geol. Survey U. S. Bullet. Nr. 186, 1901. — [3]) Metallurgie **8**, 539. — [4]) Rev. Amer. Chem. Research, vol. 10, 1904, S. 305. — [5]) Chem. Zentralbl. 1913, I, 737. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 555 ff. (1904). — [7]) Gr. Inst. Chim. Min., S. 79.

er glaubte, die Brennbarkeit des Pyrits durch Zusatz von Kohle erhöhen zu müssen. Dies ist erstens unnötig bei richtiger Konstruktion der Öfen und zweitens ist die dabei in die Kammern gehende Kohlensäure dem Prozesse sehr schädlich. Eine große Schwierigkeit bezog sich namentlich auf das Anzünden der Pyrite. Solange man versuchte, dies in der bei anderen Feuerungs- und Röstungsprozessen üblichen Weise von unten her zu tun, konnte man nicht zum Ziele kommen; nach mündlichen Mitteilungen von Herrn B. Todd (englischem Regierungsinspektor der Sodafabriken) habe ein Arbeiter seines Vaters in Cornwall um 1830 zufällig das Anzünden von oben aufgefunden, wie es noch jetzt allgemein ausgeübt wird. Indessen wird allgemein das Hauptverdienst bei der Einführung des Pyrits den Herren Perret u. Sohn in Chessy zugeschrieben, die darauf schon durch die Notwendigkeit geführt wurden, einen auf seinen Kupfergehalt zu verarbeitenden Pyrit vorher zu entschwefeln und die dabei sich entwickelnden Gase zu kondensieren; an eine Verdrängung des sizilianischen Schwefels wurde dabei noch gar nicht gedacht. Die beiden Perret erforschten mit größter Sorgfalt alle für die angemessene Verbrennung des Minerals nötigen Bedingungen, und ihnen gebührt die Ehre, die sich der Lösung dieser Aufgabe entgegenstellenden Schwierigkeiten überwunden und den Prozeß zu einem technisch brauchbaren gemacht zu haben. Schon 1833 hatten sie Eisenkies mit Erfolg verbrannt, und in einem vom 20. November 1835 datierten Patente beschrieben sie ihr Verfahren, zu dem Olivier, der mit ihnen assoziiert war, den ersten Anstoß gegeben haben soll. Im Jahre 1837 finden wir Schwefelkies zu Lukawetz in Böhmen von Wehrle und Braun zur Erzeugung von schwefliger Säure benutzt[1]); schon 1833, also gleichzeitig mit Perret, war die Methode von J. Brem in Österreich eingeführt worden[2]).

Diese Versuche, die Schwefelsäure aus Pyrit darzustellen, hatten jedoch nur lokales Interesse, und man würde wohl noch lange nicht daran gedacht haben, sich des sizilianischen Schwefels entschlagen zu wollen, wenn nicht, sehr zur Unzeit, die neapolitanische Regierung im Jahre 1838 sich hätte verleiten lassen, dem Marseiller Hause Taix u. Comp. ein Monopol für die Ausfuhr von sizilianischem Schwefel zu verleihen. Habgierigerweise erhöhte diese Firma sofort den Preis des Schwefels von 100 ℳ auf 280 ℳ und würde damit der eben im Aufblühen begriffenen Industrie der künstlichen Soda den Todesstoß versetzt haben, wenn man in der Welt keine andere Quelle für den Schwefel besäße, und wenn eine solche unnatürliche Maßregel sich überhaupt hätte durchführen lassen. Aber der Versuch dazu kam eben zu spät, nachdem gerade Perret u. Sohn bewiesen hatten, daß man den in den meisten Kulturländern vorkommenden Pyrit ohne Schwierigkeit zur Schwefelsäurefabrikation benutzen könne. Die Folge davon war ganz das, was man voraussehen konnte. Nachdem einmal die Entdeckung einer neuen Schwefelquelle zur Notwendigkeit geworden war, wurden binnen einem Jahre nach Eintritt der Preiserhöhung des sizilianischen Schwefels in England fünfzehn Patente für Verwendung von Pyrit zur Erzeugung von schwefliger Säure, und eine noch größere Anzahl für Darstellung von Schwefel aus Pyrit, Gips usw. genommen.

---

[1]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., III, I, S. 545. — [2]) Bauer, a. a. O., S. 6.

In England wäre, nach J. S. Muspratt[1]), Dr. Thomas Thomson derjenige gewesen, welcher in dieser Krisis in England zuerst die Aufmerksamkeit auf den Pyrit lenkte; doch ist es nicht anzunehmen, daß nicht viele andere damals gleichzeitig darauf gekommen seien. Erwiesen ist es, daß Thomas Farmer in London der erste in England gewesen ist, welcher 1839 in erheblicherem Maßstabe den Pyrit zur wirklichen Schwefelsäurefabrikation verwendet hat[2]). 1839 und 1840 wurden in der Musprattschen Fabrik größere Mengen von irländischem und Waliser Pyrit verbraucht und die kupferigen Rückstände zu St. Helens verarbeitet.

In Deutschland scheint es zuerst die Okerhütte am Rammelsberge bei Goslar gewesen zu sein, welche die dortigen Kiese in der Weise abröstete, daß die gebildete schweflige Säure in Bleikammern in Schwefelsäure übergeführt wurde, und andere Hütten (z. B. die Freiberger) folgten ihrem Beispiele. Dabei war nicht allein der Umstand maßgebend, daß die Schwefelsäure mit geringen Kosten als Nebenprodukt aus der sonst geradezu verlorenen schwefligen Säure gewonnen werden konnte, sondern daß letztere als „Hüttenrauch" die Vegetation in weitem Umkreise um die Hütten herum zerstörte, und man sich genötigt sah, Mittel zu ihrer Beseitigung zu ergreifen, selbst wenn man dabei keinen Gewinn hätte erzielen können.

Das sizilianische Schwefelmonopol dauerte freilich nicht lange; diplomatischer Druck von seiten Englands führte bald zu seiner Abschaffung; und nach Erniedrigung der Schwefelpreise kehrte die Mehrzahl der Fabriken zunächst zur Verbrennung von Rohschwefel zurück. Aber das Eis war einmal gebrochen; man hatte sich überzeugt, daß man sich von dem sizilianischen Schwefel emanzipieren könne; die Besitzer von Pyritgruben ließen es sich angelegen sein, die Verwertung des Pyrits durch billige Preise zu befördern, und so wurde im Laufe der folgenden zwei Dezennien allmählich, aber stetig, der Schwefel aus seiner Rolle in der Schwefelsäurefabrikation immer mehr verdrängt, in dem Maße, als auf der Seite der Rohschwefel aus den oben berührten Ursachen (Traubenkrankheit usw.) teurer wurde, und als mehr und mehr Quellen von Pyrit eröffnet wurden. 1852 wurde in Lancashire gar kein Schwefel, im Tynebezirk nur noch 7580 t Schwefel verbraucht. Um das Jahr 1860 oder wenig später hörte auch dies auf, und seitdem ist jedenfalls in England keine Soda mehr mit Rohschwefel fabriziert worden, wenn auch solcher, wie wir später sehen werden, in jenem Lande noch in beträchtlicher Menge zur Darstellung von reiner Schwefelsäure verbraucht wird.

Ein entscheidendes Gewicht in die Wagschale zugunsten der Pyrite warf der Umstand, daß immer mehr kupferhaltige Pyrite in den Handel kamen, bei denen der Schwefel jedenfalls abgeröstet werden mußte, ehe sie auf ihren Kupfergehalt verarbeitet werden konnten. Schon für Perret u. Sohn war dies der Ansporn für ihre Bemühungen gewesen; aber in viel kolossalerem Maßstabe ist dies durch die Eröffnung der Kupferkiesgruben in Südspanien (1859), Portugal und Norwegen geschehen. In England sind die eigentlichen Schwefelkiese (FeS_2) fast ganz verdrängt worden und haben ihren Platz den kupferhaltigen Pyriten einräumen müssen; weniger ist dieses bis auf die letzten Jahrzehnte in Frankreich und Deutschland der Fall gewesen, wo man

[1]) Dessen Chemistry II, S. 1023. — [2]) Hofmann, Report by the Juries of the Exhibition of 1862, Class II, Section A, p. 12.

ausreichende einheimische Quellen von gutem, reichhaltigem Pyrit hat, der in England nur spärlich vorkommt; aber auch in jenen Ländern werden, besonders seit der Einführung spanischer Kiese (1877), immer mehr kupferhaltige Pyrite verwendet. Pyrite verschiedener Art hatten schon im Jahre 1867 den Schwefel in Frankreich so gut wie vollständig als Material der Schwefelsäuregewinnung aus den großen Industriezentren verdrängt[1]). In Deutschland ist dies etwas später, aber ebenso vollständig eingetreten, und die Rückkehr zu sizilianischem Schwefel, über welche Hasenclever[2]) von einigen Fabriken in Hannover, Hamburg und Stettin, als Folge der hohen Kiespreise während der fieberhaften Jahre von 1871 bis 1873, berichtet, ist nur vorübergehend gewesen und mit dem Sinken der Preise des Pyrits sofort wieder verschwunden. (Zur Darstellung von Calciumbisulfit wird in Deutschland doch noch viel Rohschwefel verwendet, wie wir im vierten Kapitel sehen werden.)

Von der Verwendung des eigentlichen Schwefelkieses ausgehend, ist man also zunächst zu kupferhaltigen Schwefelkiesen übergegangen, und es folgte dann die Anwendung von blendigen und glanzigen Kiesen; ferner von Hüttenprodukten, wie Kupferrohstein in Mansfeld und Swansea; die Freiberger Hütten verarbeiten, was man früher für ganz unmöglich angesehen hätte, sogar arme Bleisteine von etwa 22 Proz. Schwefelgehalt[3]). Über die Verwendung anderer als eigentlicher Pyrite und von Zinkblende wird später Näheres mitgeteilt werden.

Vorkommen von Pyrit[4]).

Die hauptsächlichsten Pyritvorkommen sind folgende, wobei die kupferhaltigen mit den kupferfreien zugleich aufgeführt werden, weil ohnehin die Grenzen nicht scharf gezogen sind; manche Pyrite enthalten nämlich so wenig Kupfer (unter 1 Proz.), daß ihre Verwertung auf dasselbe untunlich erscheint, und diese gehen mit den ganz kupferfreien in einer Klasse in den Handel.

Das bedeutendste deutsche Kieslager ist dasjenige von Meggen im Siegenschen (Westfalen), $^3/_4$ Stunden von der Station Altenhunden der Ruhr-Siegbahn, aufgefunden im Jahre 1852. Die Lagerstätte tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspat in dem sogenannten „Kramenzel" auf, ist dem Streichen nach auf 2000 Lachter Länge bekannt und wechselt in der Mächtigkeit von $^3/_4$ bis 3 Lachter und darüber[5]). Nach derselben Quelle ist der Kies sogenannter „Graueisenkies" und kommt nur ganz derb und frei von Arsen (?) vor.

Die oberhalb der Talsohle anstehende Erzmasse wird mindestens auf $4^1/_4$ Mill. Tons geschätzt; wie tief die Erze unterhalb der Talsohle niedersetzen, ist noch unbekannt (a. a. O.). Der äußeren Erscheinung nach ist dieses Erz nicht sehr bestechend; sein Ansehen ist grau und unscheinbar; aber es brennt sich sehr gut in den Kiesöfen und würde noch wertvoller sein, wenn nicht sein Zinkgehalt das Ausbrennen erschwerte (s. später).

---

[1]) Rapport du Jury International, Expos. Univ. de 1867, tome VII, p. 19. — [2]) In Hofmanns Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, S. 155. — [3]) Bode, Beitr. z. Theorie u. Praxis d. Schwefelsäurefabrikation 1872, S. 1. — [4]) Eine Untersuchung über die Entstehung der ökonomisch wichtigsten Schwefelkieslagerstätten ist von Doss angestellt worden (Chem.-Ztg. 1912, S. 540). — [5]) „Berggeist" 1864, Nr. 79; Wagners Jahresber. f. 1865, S. 221.

Ältere Analysen finden sich in der 2. Auflage dieses Buches, I, S. 25. Aus neuerer Zeit stammen die folgenden, mir durch die Güte von Dr. R. Hasenclever übermittelten Analysen der Chemischen Fabrik Rhenania.

	a	b	Durchschnitt
Gangart	12,02	12,96	12,0
Schwefel	41,94	43,42	40,0 bis 43,0
Eisen	34,92	35,56	35,0
Zink	7,56	5,81	7,0
Blei	0,38	nicht best.	0,3 bis 0,5
Kalk	0,50	nicht best.	0,1 „ 0,5
Arsen	Spur	0,05	Spur „ 0,05
	97,32	97,80	

Obiger Durchschnitt entspricht 12,0 Gangart, 75,0 Pyrit (FeS_2) und 10,5 Blende (ZnS).

Jurisch[1]) gibt eine größere Anzahl von Analysen von westfälischem Kies, von F. Quincke 1892 angestellt. Nach diesen schwankt der Schwefel von 41 bis 46,75 Proz., das Eisen von 29,55 bis 36,16 Proz., Zink von 8,2 bis 19,41 Proz. (ich schließe die 27,58 und 42,05 Proz. Zink haltenden, also schon wirkliche Blenden vorstellenden Muster aus); Blei von 0,3 bis 1,4 Proz., Arsen von 0,1 bis 0,2 Proz.; außerdem Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia, Mangan, Alkalien und kleine Mengen anderer Substanzen. Daselbst finden sich auch Analysen des Kieses von Bensberg (46,86 Proz. S), Aachen (46,0 Proz.), Rammelsberg (44,65 bis 48,4 Proz.), Freiberg (52,20 Proz.).

Schließlich eine vollständige Analyse vom 28. Januar 1898 des Erzes der Gruppe Philippine, vom Laboratorium Fresenius für die Gewerkschaft Sizilia angestellt (im bei 100° getrockneten Zustande):

	Proz.
Eisen	34,89
Zink	8,38
Mangan	0,155
Kobalt und Nickel	0,024
Blei	0,298
Tonerde	Spur
Kalk	1,41
Magnesia	0,75
Schwefel	44,55
Arsen	0,07
Kohlensäure	1,90
Phosphorsäure	Spur
Gangart	5,83
Sauerstoff, als Sulfat und Thiosulfat und mit Schwermetallen verbunden, und in kleinster Menge vorhandene Körper	1,743
	100,000

Kleinere Lager von Schwefelkies existieren in Deutschland an mehreren Orten in bauwürdiger Menge; z. B. bei Goslar, bei Schwelm in Westfalen, bei Merzdorf in Schlesien, an mehreren Orten am Rhein. Ihre Gesamtproduktion ist der Meggener gegenüber nicht sehr bedeutend. Der Kies vom Rammelsberg am Harz (in der devonischen Formation) soll nach Mène

[1]) Schwefelsäurefabrikation, S. 14 ff.

48,4 Proz. Schwefel enthalten (wohl nur in ausgesuchten Stücken). Nach einer Analyse von Hilgenfeld enthält Rammelsberger Kupfererz, welches immer noch hierher gerechnet werden muß:

Kupfer	12,22
Blei	2,43
Eisen	39,10
Zink, Mangan, Nickel, Kobalt	1,23
Arsen	0,18
Antimon	0,16
Schwefel	44,65
Selen, Thallium, Indium, Wismut	Spuren
	99,97

Das Lager zu Schwelm in Westfalen, an der Grenze der mitteldevonischen Sandsteine und des Eifelkalksteins, hat 3 bis 10 m Mächtigkeit auf einer Fläche von 600 000 qm und ist von reichem Eisenstein bedeckt; der Kies selbst besteht zu zwei Dritteln aus mehlförmigen Massen mit eingemengten massigen, meist schön kristallisierten Stücken. Das Erz hält durchschnittlich 40 Proz. Schwefel; je nach dem Gehalt an Ton ist die Farbe schön gelb bis dunkelbraun. Der anhängende Ton wird durch Waschen entfernt. Nach einer Angabe wäre der reine Kies wegen Abwesenheit von Arsen von den Schwefelsäurefabriken sehr geschätzt [1]). Nach Hjelt dagegen enthält er sogar mehr Arsen als der Meggener Kies.

Auf der Insel Wollin findet sich ein Schwefelkieslager in einer über 47 m mächtigen, zur Kreideformation gehörigen Mergelschicht [2]).

Ein großer Nachteil des deutschen Kieses ist sein Zinkgehalt, der einen entsprechenden Rückhalt von Schwefel (als Sulfat) in den Abbränden verursacht. In Schlesien sind 14 Proz. Zink als das Maximum gestattet, bis zu dem der Schwefelgehalt noch voll bezahlt wird; darüber hinaus wird für jedes Prozent Zink 1 Proz. Schwefel abgezogen [3]).

Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland von 1853 bis 1890 ist in der 2. Auflage dieses Werkes I, S. 27 und 813 ausgeführt; diejenige von 1891 bis 1899 von Hasenclever [4]). Die größte Förderung, im Jahre 1872, betrug 143 476 t; der Durchschnitt dieser Jahre etwa 130 000 t, wovon etwa 65 000 t für Sulfit-Cellulose verbraucht wurden. Die Einfuhr von ausländischem, hauptsächlich spanischem Kies nach Deutschland war seit 1891 von 238 643 t auf 357 017 t im Jahre 1897 gestiegen, ausschließlich für Schwefelsäurefabrikation.

Für spätere Jahre betrug die Gewinnung von Schwefelkies, sowie dessen Einfuhr in Deutschland (in tons):

	1897	1898	1899	1900	1901	1902
Gewinnung	133 302	136 849	144 602	—	—	—
Einfuhr	357 017	376 817	437 732	457 679	488 632	482 095
	1903	1904	1905	1906	1907	
Gewinnung	—	—	183 368	196 971	196 320	
Einfuhr (abzügl. der Ausfuhr)	—	—	516 989	561 526	718 243	
	1908	1909	1910	1911	1912	
Gewinnung	219 455	198 688	215 708	217 459	220 000	
Einfuhr (abzügl. der Ausfuhr)	643 487	679 647	782 864	851 204	1 018 840 [5])	

[1]) Dingl. polyt. Journ. **128**, 283. — [2]) Kerl-Stohmann (3. Aufl.) **6**, 7. — [3]) Kosmann, Fischers Jahresber. 1886, S. 268. — [4]) Chem. Ind. 1899, S. 25. — [5]) Davon 758 000 t aus Spanien.

1913: Einfuhr 1023952 t. Verbrauch 916265 t, wovon 105741 t inländisch und 810524 t ausländisch, nebst 479329 t Zinkblende[1]).

Österreich besitzt verschiedene Schwefelkieslager, von denen keines bisher von mehr als lokaler Bedeutung geworden ist. Bei Weißgrün in Böhmen wird (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Bergrat Woat) eine Art sehr leicht verwitternder Alaunschiefer für Schwefelsäurefabrikation verwendet, welchem man dort den Namen „Witherit" gegeben hat. Er enthält 18 bis 19 Proz. Schwefel in Form von mikrokristallinischem, das Schiefergestein auf den Bruchflächen zeisiggrün färbendem Schwefelkies, vermutlich zusammen mit Magnetkies; daneben noch 10 Proz. bituminöse Substanzen, deren Verbrennungswärme die Abröstung begünstigt. Außer Gängen oder Flözen dieses „Witherits" kommen daneben, ebenfalls im obersten Gliede der Steinkohlenformation, Gänge eines nur 9 bis 12 Proz. Schwefel enthaltenden Schiefers vor, welchen man auf Eisenvitriol verarbeitet.

In Tirol kommt Pyrit mit 40,5 bis 41,3 Proz. S vor.

In Steiermark kommt nach Riedel[2]) im Sauntal eine ganze Reihe von äußerst reinen, sich verhältnismäßig leicht zersetzenden, kompakten Lagern von Pyrit im Tonporphyr vor, mit einem Schwefelgehalt von 48 bis 52 Proz. Es wird in den chemischen Fabriken zu Hrastnigg und in Böhmen verwendet.

Bei Davidsthal in Böhmen kommt ein Kies vor, der 49 Proz. S und 6 Proz. Kohlenstoff enthält und zur Fabrikation von SO_3 durch das Kontaktverfahren verwendet wird.

In Ungarn finden sich bedeutende Lager zu Schemnitz und Schmölnitz. Der erstere enthält durchschnittlich 47 bis 48 Proz. S, 39 bis 40 Proz. Fe, 0,58 Proz. Cu, 1,5 bis 2 Proz. Zn, ein wenig Blei, Silber (81 g pro ton) und Gold (22 g pro ton). Der von Schmölnitz hält 44 bis 48 Proz. S, 0,4 bis 0,6 Proz. Cu, 2 bis 3 Proz. Zn. Jurisch (aus dessen Werk, S. 18, diese Angaben entlehnt sind) gibt eine Analyse dieses Kieses mit 48,89 Proz. S, 0,32 Proz. Cu, 0,14 Proz. As. Es werden jährlich 70000 bis 80000 t gewonnen. Der Kies brennt gut aus, ist aber ein wenig explosiv.

In Österreich-Ungarn war im Jahre 1912 die Einfuhr an Pyrit: 186090 t, die Ausfuhr 5081 t; 1913 die Einfuhr 130526 t, die Ausfuhr 3885 t.

In der Schweiz kommt ein Pyrit im Kanton Wallis vor, der bis jetzt technische Benutzung noch nicht gefunden zu haben scheint. Seine Zusammensetzung ist nach einer in meinem Laboratorium gemachten Analyse:

Schwefel	50,46[3])	Kohlensäure	1,01
Eisen	44,55	Kieselsäure }	
Blei	0,37	Eisenoxyd }	1,70
Kalk	1,13	Tonerde }	unlöslich
Magnesia	0,11	Wasser	0,40
			99,73

Diese Analyse gilt jedoch nur von dem zur Analyse eingesendeten Muster; im Durchschnitt soll der Schwefelgehalt dieses Kieses nicht über 35 Proz. steigen, und er wird nicht einmal von den schweizerischen Fabriken verwendet, obwohl diese ihren Bedarf aus Frankreich importieren müssen.

[1]) Chem.-Ztg. 1914, S. 67. — [2]) Zeitschr. f. d. chem. Großgew. II, S. 567. — [3]) Davon 0,05 als Bleisulfat in dem unlöslichen Rückstande bei der Analyse.

Großbritannien hat mehrere Vorkommen von Pyrit, keines jedoch von erheblicher Bedeutung. In Cornwall und Devonshire finden sich Pyrite von folgender Zusammenstellung:

	Pattinson	Clapham (8 Analysen)
Schwefel	27,00	24,013—34,880
Eisen	22,69	27,076—60,676
Kupfer	2,00	0,400— 4,600
Blei	Spur	0— 7,446
Zink	1,23	0— 9,086
Kalk	0,22	—
Gips	—	0— 0,596
Kohlensaurer Kalk	—	0— 3,579
Magnesia	0,12	—
Arsen	0,32	0— 1,160
Unlösliches (Kieselsäure)	45,60	2,00—38,676
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,13	—
Wasser	0,64	—
	99,95	—

Der Pyrit von Cleveland im Norden von Yorkshire wird nur in einer lokalen Fabrik gebraucht; im Jahre 1874 wurden 500 t davon produziert.

Zusammensetzung:

	(nach Pattinson)
Eisenbisulfuret (entsprechend Schwefel 27,8)	52,12
Eisenoxydul	11,92
Tonerde	8,10
Kalk	0,27
Magnesia	1,00
Kohlensäure	2,40
Unlöslich in Säure	11,12
Wasser	12,86
	99,79

In Irland finden sich ausgedehnte Lager von Pyrit, namentlich in der Grafschaft Wicklow, und bis ungefähr zum Jahre 1862 bildete dieses irische Erz einen sehr bedeutenden Teil des in England konsumierten Pyrits. Noch 1860 wurden 40 000 t davon nach dem Tyne importiert, welches Quantum aber 1863 schon auf 4000 t gesunken war, und die Einfuhr von Pyrit aus Irland hat dort längst gänzlich aufgehört. Dasselbe ist auch im Distrikt von Lancashire der Fall gewesen, und nur in Irland selbst brauchen noch einige Fabriken diesen Kies. Er wird in Wicklow in Lagern von 6 bis 50 Fuß Mächtigkeit gefunden, welche konform dem Liegenden von kieseligem Tonschiefer aufliegen. Die Lager gehen bis in eine Teufe von 80 bis 100 Lachtern hinab. Die Hauptmasse des Erzes hat nur 30 bis 35 Proz. Schwefel; nur eine beschränkte Quantität von reicherem Schwefelgehalt (Analysen a, b, c) ist im Tale von Ovoca gefunden worden. Das irische Erz ist zu hart und schieferähnlich und brennt sich nicht gut; es verlangt große Hitze und somit tiefe Kilns. Der irische Kies ist fast immer kupferhaltig, aber selten so

weit, daß es die Extraktion des Kupfers lohnte, wonach man die folgenden Analysen beurteilen muß. Die früher viel bedeutendere Produktion war 1874 auf 18 272 t gesunken.

	Pattinson	Clapham			
	a	b	c	d	e
Schwefel	44,20	40,410	42,128	37,975	34,676
Eisen	40,52	32,222	35,000	34,650	42,400
Kupfer	0,90	4,133	2,400	2,400	1,333
Blei	1,50	2,963	1,600	1,080	1,593
Zink	3,51	—	—	—	—
Arsen	0,33	—	0,602	0,400	0,183
Kalk	0,24	—	—	—	—
Unlösliches	8,80	17,676	18,676	22,500	20,000
Wasser	0,09	—	—	—	—
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,25	—	—	—	—
	100,34	97,404	100,406	99,005	100,185

In Wales (in der Cae Coch-Grube) wird nach Drinkwater[1]) vollständig arsenfreier Pyrit gefunden, mit 48,3 Proz. Schwefel, aus dem sehr reine Schwefelsäure dargestellt wird.

Es werden auch in England hier und da aus den Steinkohlen ausgelesene Kiese (coal brasses) benutzt, namentlich beim Aufzünden von Öfen, oder um deren Temperatur, wenn sie zufällig zu sehr gesunken ist, wieder zu heben. Wenn ganz frei von anhängender Kohle, sind sie sehr rein (nach R. D. Thomson bei Richardson und Watts a. a O., S. 15, 53,35 Schwefel, 45,07 Eisen, 0,70 Mangan, 0,80 Kieselsäure), aber so kommen sie eben faktisch nicht in Verwendung und sind im allgemeinen wegen der Kohlensäurebildung nicht zu empfehlen. Im Jahre 1874 wurden in England davon etwa 10 000 t gewonnen, aber wohl großenteils auf Eisenvitriol und Englischrot verarbeitet. In der Schwefelsäurefabrikation empfehlen sie sich nur zum ersten Anzünden von Pyritöfen, oder allenfalls zur Behebung von Störungen derselben bei sehr gesunkener Hitze. In England werden sie übrigens (mit durchschnittlich 44 Proz. S) auch in gewöhnlichen Kiesöfen gebrannt und sollen bei passender Vorsicht ganz klare Gloversäure geben.

Die Eigenproduktion an Schwefelkies in Großbritannien betrug:

Jahr	t	Jahr	t
1895	9 193	1904	10 287
1896	10 177	1905	12 186
1897	10 752	1906	11 140
1898	12 302	1907	10 194
1899	12 426	1908	9 448
1900	12 484	1909	8 429
1901	10 238	1910	9 380
1902	9 168	1911	10 114
1903	9 639	1912	10 522

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 533.

Die Einfuhr von Schwefelkies nach Großbritannien in den Jahren 1862 bis 1887 ist in der 2. Aufl. dieses Werkes, I, S. 30 aufgeführt. Hier sei die Einfuhr von Schwefelkies (kupferhaltigem und anderem) seit 1888 angegeben (in metrischen tons zu 1000 kg):

Jahr	Schwefelkies	Jahr	Schwefelkies
1888	629 056	1895	591 782
1889	654 872	1896	598 480
1890	667 625	1897	633 544
1891	662 297	1898	665 544
1892	614 238	1899	712 393
1893	622 634	1900	752 605
1894	625 968		

Für die Jahre 1906 bis 1910 geben wir hier aus dem Blaubuche[1]) für 1910 die folgenden Zahlen für die Einfuhr von Schwefelkies und Kupferkies nach Großbritannien (tons):

Eingeführt aus	1906	1907	1908	1909	1910
Schweden	9 999	7 561	506	685	—
Norwegen	64 530	70 288	66 767	79 168	90 935
Frankreich	21 560	19 255	15 190	35 149	47 522
Portugal	55 967	84 622	73 342	78 966	79 383
Spanien	566 455	566 166	563 906	540 485	537 972
Italien	2 676	—	6 550	16 980	10 001
Venezuela	—	—	1 300	1 100	—
Chile	3 271	—	4 912	986	—
Anderen Ländern	5 906	1 905	2 704	4 998	7 346
Zusammen	730 364	749 797	735 177	758 517	773 159
Britischen Kolonien	28 960	19 323	23 733	32 551	39 088
Insgesamt	759 324	769 120	758 910	791 068	812 247

Die Gesamteinfuhr von Pyriten nach England im Jahre 1911 betrug 849 921 t. Die Ausfuhr von Schwefelkies aus England ist so gut wie nichts.

Belgien besitzt einen Pyrit, der sich durch große Mürbheit und Zerreiblichkeit auszeichnet. Analysen (s. Tabelle a. f. S.).

(a, b und c nach Clapham in Richardson und Watts Chemical Technology, vol. I, part III, p. 14; d Pyrit von Rodieux bei Spa; e von Santons Grube an der Maas, beide nach Pattinson a. a. O.; f nach Mac Culloch, Chem. News 27, 125.)

Der belgische Pyrit wird in der Regel nur als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Blei- und Zinkerzen in den Provinzen Lüttich und Namur gewonnen; er erscheint derb, kristallinisch, oder in knolligen Stücken mit konzentrisch strahliger Struktur. Seine Qualität ungleichförmig; er wird meist nur im Lande und in Nordfrankreich angewendet; der Export nach England scheint aufgehört zu haben.

[1]) Annual Stratement of the Trade etc.

	a	b	c	d	e	f
Schwefel	42,80	35,50	46,20	45,01	50,00	45,60
Eisen	36,70	38,60	40,50	39,68	43,61	38,52
Eisenoxyd	7,23	4,24	2,20	—	—	—
Sauerstoff aus Eisenoxyd	—	—	—	0,32	0,18	6,00
Blei	0,92	0,65	0,41	0,37	—	—
Zink	0,40	5,26	0,22	1,80	1,75	—
Arsen	0,20	0,31	0,41	Spur	Spur	Spur
Thallium	—	—	—	Spur	—	—
Tonerde	Spur	—	—	—	—	—
Kieselsäure	8,86	14,90	9,10	12,23	2,85	9,00
Kohlensäure	—	—	—	—	0,73	—
Calciumcarbonat	0,84	Spur	—	—	—	0,11
Kalk	—	—	—	0,25	0,92	—
Wasser	1,46	0,56	0,42	0 25	0,10	0,36
	99,41	100,02	99,46	99,91	100,14	99,59

Die Förderung von Pyrit in Belgien betrug:

Jahr	t	Jahr	t
1840	500	1875	30 747
1850	4 084	1879	15 577
1860	42 513	1880	7 913
1865	31 818	1881	2 965
1870	28 665	1882	2 555

Die Förderung blieb dann mehrere Jahre auf 2000 bis 3000 t im Jahre und ist seit 1898 ganz unbedeutend gewesen.

In Frankreich sind die wichtigsten Lager dasjenige der Rhone (zu Chessy und Sain-Bel) und des Südens (Gard und Ardèche). Die Rhonelager finden sich auf beiden Ufern der Brevenne, eines Nebenflusses der Saône, auf einer Breite von 6 oder 7 km. Das Lager auf dem linken Ufer ist das von Chessy, etwa 9 km lang und mehrere Meter dick. Dieser Pyrit ist hellgelb, sehr kristallinisch und mürbe. Bei der ersten Förderung enthielt er 4 bis 5 Proz. Kupfer, aber die kupferhaltige Ader ist erschöpft und die Förderung von nicht kupferigem Erz auf dieser Seite ist fast ganz eingestellt. Auf der rechten Seite findet sich das Lager von Sain-Bel oder Sourcieux. Der nördliche Teil liefert ein festeres Erz als das von Chessy, meist frei von Kupfer, doch gibt es auch eine Ader mit 4 bis 5 Proz. Kupfer. Die Gangart ist meist Schwerspat. Viel wichtiger ist der südliche Teil, die „Masse de Bibost“. Das Erz ist hier sehr reich an Schwefel, grün mit gelbem Reflex und sehr mürbe, so daß fast ebensoviel Grubenklein wie Stücke fallen; die Gangart ist fast ganz kieselig. Die Lager in Südfrankreich sind zahlreicher, aber viel weniger wichtig. Das bedeutendste ist das von Saint-Julien-de-Valgualgnes im Departement du Gard; eine andere Grube ist bei Soyons, in der Ardèche. Die anderen französischen Vorkommen sind unwichtig. Eine ausführliche Beschreibung der französischen Pyritgruben ist von Girard und Morin gegeben worden [1]); daher rühren auch die folgenden Analysen, welche zuverlässiger als die in der 1. Aufl. d. Bandes, S. 81 nach Mène [2]) gegebenen zu sein scheinen.

[1]) Compt. rend. **81**, 190 (1875). — [2]) Monit. Scient. 1867, S. 410.

	Chessy		Sain-Bel				Masse de Bibost	
	Stücke	Kleines	kupferfrei	kupferig	55 m von der Oberfläche		50 m von der Oberfläche	115 m von der Oberfläche
					I	II		
Schwefel . . .	47,34	48,57	46,2	37,89	47,1	47,98	53,89	52,49
Eisen	41,72	43,20	39,07	29,92	40,5	41,11	46,46	46,43
Kupfer	0,05	Spur	—	4,61	—	—	—	—
Zink	—	—	—	6,36	—	—	—	—
Arsen	0,02	Spur	0,05	0,06	Spur	Spur	leichte Spur	leichte Spur
Gangart. . . .	10,79	4,71	13,92	21,25	12,4	10,78	0,37	0,90
Feuchtigkeit. .	0,08	3,52	0,17	0,09	—	0,20	0,04	0,04

	Saint-Julien				Soyons
	Ausgehend (ausgesucht)	32 m unter Tage	50 m unter Tage	87 m unter Tage	
Schwefel	49,11	44,13	42,87	41,13	43,94—49,68
Eisen	43,24	38,24	37,94	36,85	39,15—43,04
Arsen	0,11	0,05	0,10	0,08	0,16— 0,39
$CaCO_3$	2,25	5,52	2,86	9,69	—
$MgCO_3$	Spur	Spur	Spur	0,08	—
$CaSO_4$	—	—	—	—	0 — 1,67
CaF_2	1,09	Spur	Spur	Spur	Spur— 0,63
Unlösliches	2,48	10,20	13,19	11,23	4,15—11,76
Überschuß von Sauerstoff	—	—	1,40	0,38	0 — 1,02
Feuchtigkeit	1,33	1,74	1,50	0,57	0,86— 4,58

Mithin enthält der Pyrit von der Rhone oder von Sain-Bel durchschnittlich 46 bis 48 Proz. Schwefel, mit 10 bis 12 Proz. Gangart von Ton, Sand und Schwerspat. Im südlichen Teile des Distriktes von Sain-Bel erhebt sich der Schwefelgehalt auf 50 bis 53 Proz.; die Gangart ist gering und frei von Baryt. Arsen ist nicht in bestimmbaren Mengen vorhanden. Im Distrikt von Saint-Julien (le Gard) findet sich der Pyrit nicht im Tonschiefer, wie zu Sain-Bel, sondern im Lias oder Trias; der Schwefel variiert von 40 bis 45 Proz.; die Gangart ist kalkig und macht zwischen 3 und 6 Proz. aus. Arsen ist bis zu 0,1 Proz. vorhanden; auch zuweilen Flußspat in bestimmbaren Mengen. Der Pyrit von Ardèche hält von 45 bis 50 Proz. Schwefel; die Gangart ist tonig, frei von Kalk; Arsen kommt bis zu 0,3 Proz. vor. Fluorcalcium kommt in manchen Fällen in schädlicher Menge vor; der sich daraus entwickelnde Fluorwasserstoff zerstörte in einem Falle die gläsernen Apparate zur Verteilung der Salpetersäure und die letztere gelangte dadurch auf den Kammerboden und griff denselben an.

Im Jahre 1874 wurden in Frankreich überhaupt 178400 t Pyrit im Werte von 4800000 ℳ verbraucht. Davon lieferten die Lager von Sain-Bel, welche zwei Drittel der französischen Fabriken versorgen, 120000 t, die von Saint-Julien im Dep. Gard 24600 t, die von Le Soulier (Dep. Gard) 6000 t,

die von Soyons (Dep. Ardèche) 900 t; aus Belgien, Norwegen und Spanien wurden 18 000 t eingeführt. Die französischen Vorräte sollen noch auf 100 Jahre langen.

Nach Scheurer-Kestner[1]) enthält der Pyrit von Chessy und Sain-Bel 45 bis 48 Proz. Schwefel mit sehr wenig Arsen und Selen; derjenige von Chessy auch 1 bis 2 Proz. Kupfer und Zink; das Kupfer wird aus den Rückständen zu Gute gemacht, wenigstens in der Fabrik von Chessy selbst, indem man das geröstete Mineral in großen Haufen liegen läßt und mit Wasser besprengt; die ablaufende Flüssigkeit enthält Kupfer- und Zinksulfat, und das Kupfer wird durch Zementation aus ihr gewonnen. Fast alle chemischen Fabriken in Frankreich (auch die im Elsaß und in der Schweiz) beziehen ihr Erz aus diesen beiden Gruben; nur diejenigen von Gard und Marseille beziehen es von Alais, wo der Kies 38 bis 42 Proz. Schwefel enthält; einige wenige nordfranzösische Fabriken verwenden belgischen Kies, einige im Süden spanischen Kies.

Frankreich führte an Schwefelkies ein:

Jahr	t	Jahr	t
1886	22 172	1905	251 000
1887	24 321	1906	364 000
1890	39 552	1907	331 000
1891	45 457	1908	307 000
1900	92 000	1909	235 000

und führte aus:

Jahr	t	Jahr	t
1886	23 518	1905	—
1887	19 615	1906	—
1890	15 907	1907	—
1891	12 120	1908	—
1900	—	1909	—

Die Eigenproduktion Frankreichs betrug:

Jahr	t	Jahr	t
1891	243 030	1901	307 000
1892	226 304	1902	318 000
1893	227 288	1903	322 000
1894	278 452	1904	271 000
1895	248 934	1905	267 000
1896	295 325	1906	265 000
1897	298 571	1907	283 000
1898	306 002	1908	285 000
1899	313 087	1909	273 000
1900	305 000		

Italien. Pyrite aus der Provinz Bergamo zeigen nach Wagners Jahresber. 1879, S. 272 (s. Tabelle a. f. S.).

Im Val d'Aosta befinden sich mehrere Gruben, von denen einige stark arsenhaltigen Kies führen. Diejenigen von Brosso bei Ivrea, der Firma Sclopis e Cia. gehörig, welche etwa 20 000 t im Jahre liefern, enthalten sehr wenig Arsen. Eine Sorte davon enthält 48 bis 49 Proz. S und 0,2 Proz. As, die andere fast 50 Proz. S und Spuren von As. Er ist zu explosiv, um

[1]) In Würtz' Dictionnaire de Chimie, tome II, p. 138.

	Bruch Redolta	Bruch Passevra	Grube S. Giuseppe	Grube Vallantica
Eisen	36,29	41,72	48,35	36,79
Kupfer	Spur	Spur	0,07	1,69
Zink	Spur	—	0,18	—
Blei	—	—	—	Spur
Silber	—	—	—	0,014
Schwefel	39,32	44,36	30,97	41,56
Arsen	0,53	0,14	—	0,18
Tonerde	2,37	1,28	1,86	1,25
Kalk	5,89	0,88	1,70	0,37
Magnesia	0,66	0,39	0,14	0,10
Kieselsäure	7,16	9,68	10,45	16,40
CO_2, O und H_2O (als Differenz)	7,78	1,55	6,28	1,646
	100,00	100,00	100,00	100,00

in Form von Stücken gebrannt zu werden, aber sehr gut in Form von Schliech. Eine andere Grube befindet sich zu Pré Saint-Didier in demselben Tale. Der Kies von Aosta muß wegen seines hohen Arsengehaltes unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gebrannt werden; die Abbrände werden auf Kupfer, Gold und Silber verarbeitet.

Größere Lager von Schwefelkies befinden sich zu Agordo (Cadore), bei Sestri Levante und sehr guter in Sizilien. Nach Candiani[1]) brennen sämtliche 24 Schwefelsäurefabriken Italiens Schwefelkies, der zum Teil aus Spanien kommt, keine einzige Schwefel.

Italien produzierte an Pyriten:

Jahr	t
1897	57 383
1898	66 120
1899	75 308

Im Jahre 1910[2]) 135 628 t Schwefelkies und 30 060 t kupferhaltigen Pyrit.

Schweden. Analysen von schwedischem Pyrit.

	Pattinson	Browell und Marreco
Schwefel	43,70	38,05
Eisen	39,01	42,80
Kupfer	0,60	1,50
Blei	0,12	—
Zink	2,57	—
Kalk	0,85	—
Magnesia	0,69	—
Arsen	Spur	—
Unlösliches	11,66	12,16
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,22	—
Wasser	0,20	Sauerstoff und Verlust 5,49
	99,62	100,00

Schwedischer Pyrit von Fahlun enthält 43 bis 48 Proz. Schwefel. Er ist nur in sehr beschränkten Quantitäten nach England und Deutschland

[1]) Chem. Ind. 1895, S. 135. — [2]) Ebend. 1912, S. 146.

importiert worden. Das Erz wird beim Gewinnen von Kupfererzen nebenbei erhalten und soll in enormen Mengen vorhanden sein; jedoch infolge der Transportschwierigkeiten lohnt sein Export nicht. Es soll sich übrigens gut brennen. Die Stora Kopparbergs Company förderte 1911: 21 592 t Pyrit.

In Norwegen finden sich sehr reiche Lager sowohl von kupferfreiem (kupferarmem) als von kupferhaltigem Pyrit. Von den vielen dort existierenden Gruben haben alle diejenigen eingehen müssen, welche ein Erz von 35, 38 und 40 Proz. Schwefel produzierten. Dagegen haben sich einige der reicheren, selbst kupferarmen Erze dauernd im Verbrauch erhalten, weil sie sehr gutartig beim Brennen sind, sich leicht entzünden und die Hitze gut halten, nicht leicht schlacken usw. Sie sind meist sehr hart und schwer zu zerkleinern.

Als Schwefelerz ist der norwegische Kies meist beliebter (ausgenommen die schwierigere Zerkleinerung) denn als Kupfererz; die Kupferhütten verhütten die Abbrände davon nicht sehr gern. Ein großes Vorkommen von Pyrit mit 45 Proz. S und 3 Proz. Cu zu Vigsnaes wurde von einer in Antwerpen domizilierten Gesellschaft ausgebeutet; ist aber jetzt erschöpft.

Analysen von norwegischem Pyrit.

	Pattinson		Mac Culloch	
	von Ytteroen	von Drontheim	I.	II.
Schwefel	44,50	50,60	46,15	38,17
Eisen	39,22	44,62	44,20	32,80
Kupfer	1,80	Spur	1,20	1,10
Zink	1,18	1,34	2,10	2,32
Blei	—	Spur	—	—
Kalk	2,10	Spur	—	—
Kohlensaurer Kalk	—	—	2,55	11,90
Magnesia	0,01	Spur	—	—
Kohlensaure Magnesia	—	—	—	1,08
Kohlensäure	1,65	—	—	—
Arsen	—	—	—	Spur
Unlösliches (kieselig)	9,08	3,15	3,20	12,20
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,45	—	—	—
Wasser	0,17	0,20	0,40	0,25
	100,16	99,91	99,80	99,82

Durch Herrn Dr. R. Hasenclever empfing ich folgende Mitteilung des Herrn Direktor Knudsen in Sulitjelma. Norwegen exportierte 1901 ungefähr 90 000 t Schwefelkies, nämlich aus:

Gruben	t	Schwefelgehalt Proz.
Sulitjelma bei Bodoe	35 000 bis 36 000	45
Killingdal	25 000	43 bis 44
Röros bei Drontheim	15 000	43 „ 44
Boßmo in Ranen bei Drontheim	15 000	48 „ 50

Weitaus die bedeutendste der Gruben ist die erstgenannte, die eine Ergiebigkeit für mehrere hundert Jahre verspricht. Der kupferreiche, schwefelärmere Kies wird an Ort und Stelle auf Rohkupfer verarbeitet, der kupfer-

arme mit 45 Proz. S und sehr wenig Arsen haltende wird verschickt. Im nächsten Jahre sollten 20000 bis 25000 t mehr produziert werden. Der Kies von Killingdal und Röros ist ebenfalls kupferhaltig, der von Boßmo kupferfrei, mit Spuren von Arsen. Vorläufig wegen zu geringen Kupfergehaltes noch nicht ausgebeutet, aber bei späterer Erschließung durch Eisenbahn imstande, 60000 bis 90000 t pro Jahr zu liefern, sind die Gruben Poldal, Vaarteigen und Nudal, mit Kiesen von 43 bis 44 Proz. S und höchstens 2,5 Proz. Cu.

Das „Exporterz" enthält etwa 1 bis 2 kg Kupfer und 42 bis 49 kg Schwefel. Es geht nach Südnorwegen, Schweden, England, Deutschland und Rußland. Produktion von Exporterz (in metrischen tons):

1901	101 900	1906	194 500
1902	121 200	1907	234 500
1903	129 900	1908	251 500
1904	133 500	1909	282 606
1905	161 000	1910	322 000

Über den Export von Schwefelkies (und Eisenerzen) aus Norwegen und Schweden macht J. H. L. Vogt in Zeitschr. f. Elektrochem. 1903, S. 856 und Verh. d. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. **2**, 90 ff. (1904), Mitteilungen. Er schätzt die Förderung von Pyrit in Norwegen für 1906 auf 900000 t[1]). Im Jahre 1909 ergab der Export von Pyrit aus Norwegen einen Wert von fast 5 Mill. Kronen. 1910 war die Produktion 320000 t; für 1911 schätzt man sie auf 400000 t, für 1912 auf 430000 t, für 1913 auf 463000 t[2]).

In Rußland gibt es ziemlich viele Lager von Pyriten, von denen einige für die Fabrikation von Schwefelsäure ausgenutzt werden, besonders die im Ural. Die russischen Pyritlager werden aufgezählt im Chem. Trade Journ. **49**, 29 (1911) und **50**, 74 (1912) und in Eng. and Min. World vom 14. Okt. 1911 (Auszug Chem. Ind. 1912, S. 47). Vgl. auch Chem. Trade Journ. 1914, S. 2. Pyrit findet sich in Zentral- und Süd-Rußland und im Kaukasus, am meisten in den Uraldistrikten, entfernt von den Zentren der chemischen Industrie. Er enthält etwa 30 Proz. Schwefel und viel Kohlenstoff, was ihn für die Herstellung von Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren unbrauchbar macht. Der Uralkies spaltet sich bei der Röstung und gibt viel Staub. 1908 betrug die Förderung im Ural 50000 t, in Zentral-Rußland 2500 t, im Kaukasus 5000 t, im ganzen 57500 t. Im Jahre 1911 wurden[3]) im Uralgebiet 111380 t, im Jahre 1912: 124000 t Pyrit gefördert. Die Einfuhr von Pyrit aus dem Auslande betrug 1908: 90000 t; 1910: 116000 t.

Spanien und Portugal besitzen die größten bekannten Lagerstätten von Pyrit, welcher großenteils kupferhaltig ist und sich zugleich durch sein sehr gutartiges Verhalten beim Brennen auszeichnet, so daß man die Öfen dabei viel weniger tief als früher hat bauen können, und bedeutend weniger Arbeit damit hat. Das Hauptlager, welches erst seit dem Jahre 1885 wieder ausgebeutet wird, ist schon den Römern und vor ihnen den Phöniziern und Karthagern bekannt gewesen, wovon sich vielfache Spuren vorgefunden haben. Es wurde aber bis zu jener Zeit nur an den Stellen ausgebeutet, wo es am kupferreichsten war. Sämtliche Lagerstätten liegen in einer Zone

[1]) ? Chem.-Ztg. 1907, S. 269. — [2]) Chem. Ind. 1911, S. 755. — [3]) Ebend. 1914, S. 162.

von 5 Leguas Breite, die sich parallel der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla über das südlich von jenem gelegene Hügelland hin durch Portugal bis an das Atlantische Meer erstreckt und eine Längenausdehnung von ungefähr 30 Leguas besitzt. Es herrschen dort im allgemeinen Tonschiefer und kristallinische Schiefer, aber parallel mit dem granitischen Gebirgszuge der Sierra Morena haben Felsitporphyre und Quarzite die Schieferschichten auseinandergedrängt, und nur in der Nähe solcher Durchbrüche finden sich die Kieslagerstätten. Die Form der Lagerstätten ist sehr ähnlich der des Rammelsberger Erzstockes bei Goslar; es sind große linsenförmige Einlagerungen im metamorphischen Tonschiefer, die bei einer Mächtigkeit von 20 bis 36 Lachter eine Längenausdehnung von 170 bis 260 Lachter erreichen. Die ganze Lagerstätte ist angefüllt mit reinem Kies, ohne irgend welche für das Auge wahrnehmbare Gangmasse; an einigen Orten wird er schon 1 bis 2 Lachter unter der Erde unzersetzt und in sandigem Zustande angetroffen, so daß er durch Tagebau gewonnen werden kann. An anderen Orten reicht die Verwitterungszone 10 bis selbst 50 Lachter in das Erdinnere. Der Kupfergehalt variiert von $2^1/_2$ bis 40 Proz., jedoch sind Kiese von über 10 Proz. Kupfer nur in kleinen vertikalen Zonen innerhalb der großen Massen vorhanden; nur diese „schwarzen“ Kiese wurden von den Phöniziern und Römern bergmännisch gewonnen. Die Menge des dort vorhandenen Pyrits ist fast unerschöpflich zu nennen und kann sicher den Bedarf der Menschheit an Kupfer sowohl wie an Schwefel für Jahrtausende decken.

Eigene Heerstraßen und später zum Teil Eisenbahnen sind angelegt worden, um die Kommunikation mit den Hafenplätzen Huelva, San Lucar de Guadiana und Pomaron zu erleichtern; doch wird noch viel Erz auf dem Rücken von Mauleseln eine Strecke weit transportiert.

Von den vielen Gesellschaften, die sich zur Ausbeutung des dortigen Vorkommens gebildet hatten, sind die meisten durch Fusion usw. eingegangen und nur einige wenige zurückgeblieben, sämtlich in englischen und französischen Händen. Von diesen ist eine kleinere die Buitron Pyrites Company, welche die Gruben von Buitron und Poderosa ausbeutet. Die Tharsis Sulphur and Copper Company besitzt viel umfangreichere Gruben, eine eigene Eisenbahn, eine Verschiffungswerft in Huelva und eine ganze Anzahl Fabriken in England und Schottland zur nassen Verhüttung der ihr wieder zurückgelieferten Kupferabbrände. Das Tharsis-Erz ist sehr gut, aber etwas weich und gibt viel Staub beim Zerkleinern. Die Grube von San Domingos liegt auf portugiesischem Gebiete; ihr Erz ist nach dem Hauptbesitzer als Masons Erz bekannt und als das beste unter allen geschätzt, so daß es immer einen Vorzugspreis behauptet. Die letzte, aber größte von allen Gesellschaften ist die Rio Tinto-Gesellschaft, welche so große Mengen von Pyriten auf den englischen Markt warf, daß der Preis von 1875 auf 1876 um mehr als ein Drittel wich. Auch ihr Erz ist von ausgezeichneter Qualität. Die Gruben von Carpio und Lagunazo in der Provinz Huelva werden noch nicht für den Export ausgebeutet.

Die spanischen (und portugiesischen) Kiese halten nie unter 46 und bis 50 Proz. Schwefel; daneben gewöhnlich noch 3 bis $4^1/_2$ Proz. Kupfer, das aber von der großen Mehrzahl der englischen Schwefelsäurefabrikanten nicht mit angekauft, sondern in Gestalt der Abbrände von den Pyritöfen dem Verkäufer in natura zurückgegeben wird. Der Wert des Kupfers (wenn es an-

gekauft wird) wird noch immer nach dem sogenannten Cornish assay festgestellt, d. h. einer nur wenigen in Redruth und anderen Städten in Cornwall ansässigen Probierern genau bekannten dokimastischen Probe, deren große Ungenauigkeit allen Beteiligten vollkommen bekannt ist; sie zeigt z. B. 2 Proz., wenn 4 Proz. noch wirklich chemischer, nasser Analyse vorhanden ist, und aus diesem Unterschiede muß der Käufer die Verhüttungskosten und seinen Profit machen, da der für das Kupfer im Erz nach Cornish assay zu zahlende Preis manchmal höher als der Wert einer gleichen Menge gediegenen Kupfers ist. Dieses merkwürdig irrationelle System hat noch nicht erschüttert werden können.

Ein ähnliches Verhältnis wie in England ist seit einigen Jahren in Deutschland eingetreten, wo ebenfalls eine Anzahl von Schwefelsäurefabrikanten spanische Kiese (namentlich Rio Tinto) verarbeiten, ihre kupferhaltigen Rückstände aber sämtlich an die Duisburger oder Hamburger Kupferhütte abgeben. Auch die Fabriken zu Oker verarbeiten solche Kiese, welche an Ort und Stelle auf Kupfer verhüttet werden.

Die Erze der drei Hauptgesellschaften stehen sich in ihrer Zusammensetzung sehr nahe. Analysen derselben sind folgende:

	Pattinson				Claudet (San Domingos)	MacCulloch (San Domingos)
Schwefel	48,00	49,60	44,60	49,30	49,00	49,80
Eisen	40,74	42,88	38,70	41,41	43,55	42,88
Kupfer	3,42	2,26	3,80	5,81	3,20	2,26
Blei	0,82	0,52	0,58	0,66	0,93	—
Zink	Spur	0,10	0,30	Spur	0,35	0,10
Kalk	0,21	0,18	0,14	0,14	0,10	0,18
Magnesia	0,08	Spur	Spur	Spur	—	—
Thallium	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
Arsen	0,21	0,28	0,26	0,31	0,47	0,28
Unlösliches (Kieselsäure)	5,67	2,94	11,10	2,00	0,63	2,94
Sauerstoff (als Fe_2O_3)	0,09	0,15	0,23	0,25	1,07 (auch mit and. Metallen)	—
Wasser	0,91	0,95	0,17	0,05	0,70	0,95
	100,15	99,86	99,88	99,93	100,00	99,39

Folgende Analysen zeigen die Durchschnittszusammensetzung der drei Hauptsorten:

	Rio Tinto			San Domingos		Tharsis
	(Cumenge)	(Caron)	(Rivista Min.)	(Pattinson)	(Bartlett)	(Bartlett)
S	48	50,7	49	49,9	49,80	47,50
Fe	40	41,3	43,55	41,41	43,55	41,92
Cu	3,42	3,5	3,20	2,46	3,20	4,21
Pb	0,82	—	0,93	0,98	0,93	1,52
Zn	Spur	—	0,35	0,44	0,37	0,22
As	0,21	—	0,47	0,55	0,47	0,38

Nach Hjelt beträgt der durchschnittliche Arsengehalt der spanischen Kiese 0,91 Proz.

Eine andere Sorte ist der Kies von St. Mardy Tinto Santarossa. Nach Lunge und Bänziger[1]) enthält er 0,85 Proz. Feuchtigkeit, 5,20 Proz. Unlösliches, 43,87 Proz. Schwefel, 42,12 Proz. Eisen, 1,09 Proz. Arsen.

Manche Sorten des spanischen Kieses sind unter den Fabrikanten als „explosiv" oder „detonierend" berüchtigt, weil sie in den Öfen kurze Zeit nach dem Anzünden unter lauten Detonationen dekrepitieren und dabei so viel feines Pulver geben, daß die Kilns in kurzem sich verstopfen und verschlacken. Jurisch („Schwefelsäurefabrikation", S. 30ff.) gibt weitere Analysen. Im Jahre 1879 schwankte der Gehalt des Rio Tinto-Erzes zwischen 48,18 und 48,77 Proz. und betrug im Durchschnitt 48,55 Proz. S. Der Grund dieser detonierenden Eigenschaften ist noch nicht ganz aufgeklärt, dürfte aber wohl von einem Wassergehalt des Erzes (vielleicht von Zeolithen herrührend) beruhen. Nach Blount[2]) enthält der explosive Pyrit aus der Coshen Kupfergrube bei Skull Harbour, Grafschaft Cork (Island) eingeschlossenes Kohlendioxyd und Wasser. Best und die United Alkali Co. (Engl. Pat. 7915, 1905) unterwerfen solchen Kies einer vorgängigen Erhitzung mittels eines Apparates, der in der Patentbeschreibung abgebildet ist, ehe der Kies in die Kiesbrenner eingeladen wird.

Seit einiger Zeit kommen aus Spanien Hunderttausende von Tons von „leached ores" oder gewaschenen Kiesen in den Handel, namentlich in Rio Tinto und Pomaron. Diese Kiese werden an der Grube behufs Verwertung des Kupfers längere Zeit der Verwitterung an der Luft überlassen und dann ausgewaschen, um die Laugen zu entkupfern. Das rückständige Erz enthält nur noch 0,3 bis 0,5 Proz. und im trockenen Zustande 49 bis 50 Proz. Schwefel, kommt aber mit etwa 5 Proz. Feuchtigkeit zur Verladung. Sie sind sehr mürbe und geben beim Brennen im Pyritofen sehr viel Staub.

Neuerdings ist aus Spanien auch viel Kies in den Handel gekommen, der kupferfrei ist oder doch zu wenig Kupfer enthält, um die Rückstände darauf verarbeiten zu können. H. F. Davis in New York gibt folgende Analysen solcher Sorten:

	Aracena	Balmacca	San Tolmo
S	51,77	50,19	46,40
Fe	45,53	45,61	40,11
Cu	0,29	0,20	1,90
Si	1,90	3,00	11,27
As	?	?	nichts

Das wichtigste Vorkommen von nicht kupferhaltigem Kies in Spanien ist das von nicht kupferhaltigem Pyrit von Aguas Tenidas (der Société Maritime et Commerciale zu Antwerpen gehörend). Dieser Pyrit ist sehr reichhaltig und rein; Analyse:

Fe	46,60 Proz.	As	Spuren
S	53,15 „	Cu	„
SiO_2	0,20 „	Se, Ag, Au	„

Nach neueren Analysen geht der Schwefelgehalt zuweilen auf $51^1/_2$ Proz. zurück.

Dieser Kies wird sowohl in Stücken wie auch als Pulver geliefert und brennt leicht bis 0,5 Proz. ab, so daß die Abbrände, welche 68,5 Proz. Eisen,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 421. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 674.

dabei aber kein Kupfer, Phosphor, Blei und Zink enthalten, für den Hochofenprozeß sehr wertvoll sind. Die Produktion war bis 200 000 t gestiegen, ist aber durch eine Störung im Betrieb neuerdings zurückgegangen.

Kupferhaltige Schwefelkiese in Spanien und Portugal. Es produzierte und exportierte die Rio Tinto-Gesellschaft:

Jahr	Produktion	Cu Proz.	Export
1898	1 465 380 t	2,852	—
1899	1 649 844 t	2,719	—
1900	1 894 504 t	2,744	704 803 t

Im Jahre 1912 förderte diese Gesellschaft 2 406 969 t Pyrite, wovon 693 399 verschickt wurden.

Die Tharsis Sulphur & Copper Company:

Jahr	Produktion	Export
1899	572 854 t	222 475 t
1900	468 738 t	220 019 t

Mason & Barry exportierten aus Portugal an kupferhaltigem Kies:

Jahr	Export
1899	339 298 t
1900	394 740 t

Im Jahre 1909 exportierte Spanien 1 360 325 t und Portugal 744 190 t aller Arten von Kiesen. Im Jahre 1912 gelangten über Huelva 3 440 756 t Pyrite zur Ausfuhr.

Enorme Mengen dieser kupferhaltigen Kiese werden, wie man aus obigem sieht, in Spanien selbst ohne Verwertung des Schwefels auf Kupfer verarbeitet.

In der Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 759 finden sich folgende Angaben über spanische Kiese. Neue Anlagen zur Verschiffung derselben sind im Hafen von Huelva und an einigen neuen Eisenbahnstationen gemacht worden. In Huelva wurden im Jahre 1904 etwa 2 Mill. Tons Pyrit verschifft. Die Tharsis-, die Rio Tinto- und die Buitron-Gesellschaft haben neue Gruben eröffnet. Die Rio Tinto-Gesellschaft baute Superphosphatwerke, um den Überschuß ihrer Erzförderung zu verwerten.

Nach Reusch[1]) hatte die Rio Tinto-Gesellschaft neue Lagerstätten von Pyrit aufgefunden, die ihr gestatten würden, ihre gegenwärtige Förderung auf weitere 100 Jahre aufrecht zu erhalten. Ebenso die Tharsis-Gesellschaft, die nunmehr mehrere Millionen Tons über die früher berechnete Menge liefern kann.

Die Vereinigten Staaten von Amerika sind sehr reich an Pyrit. Die wichtigsten gegenwärtig abgebauten Gruben sind die folgenden (nach den Mineral Resources of the United States). In New Hampshire: die Milangruben, Coos County. Das Erz ist sehr schön und wird in zwei Qualitäten von folgender Beschaffenheit verkauft:

	Nr. 1	Nr. 2		Nr. 1	Nr. 2
S	46,0	35,0	SiO_2	6,2	25,5
Cu	3,7	5,0	Zn	4,0	8,0
Fe	40,0	30,5	As	0	0

Nr. 1 ist am meisten gesucht, aber auch Nr. 2 brennt sehr gut und ist leicht verkäuflich. Zur Gewinnung des Kupfers und Silbers bestehen Hüttenwerke.

[1]) Chem.-Ztg. 1906, S. 320.

Im Staate New York: in Hermon County, St. Lawrence, wurden 2000 t von 38 Proz. Schwefelgehalt gefördert. Eine Grube in Ulster County mit 39proz. Erz war ersoffen.

In Virginien: Arminius Copper Mines Co. und Sulphur Mines Co., beide in Louisa County gelegen. Das Erz enthält 49,5 Proz. S, 0,5 Proz. Cu, 43,5 Proz. Fe, 6,4 Proz. SiO_2 usw. Andere Gruben befinden sich in den Grafschaften Prince William und Pulaski. Im Jahre 1909 förderte Virginia am meisten Pyrit von allen Staaten der Union.

In Alabama: bei Pyriton, Cloy County.

Kalifornien förderte 1909 den meisten Pyrit in der Union nächst Virginia, bei Oakland, Alabama County und bei Keswick, Shasta County.

In Georgia findet sich Pyrit bei Acworth, Cherokee County und Villa Rica bei Atlanta. Die Förderung betrug im Jahre 1909 weniger als 1908. Eckel beschreibt in United States Geolog. Survey Bull. Nr. 213, S. 62 ein neues Vorkommen von Pyrit, die Chestatee Lode in Humpkin County, Gainsville, Ga. Es ist 30 Fuß mächtig und weitere 250 Fuß sind nachgewiesen. Analyse: 43,52 Proz. S, 39,7 Proz. Fe, 3,09 Proz. Cu, 0,72 Proz. Zn, 2,53 Proz. Al, 0,43 Proz. MgO, kein As, 9,26 Proz. Sand usw., 0,36 Proz. Feuchtigkeit.

Illinois. Die Förderung im Jahre 1909 betrug erheblich mehr als 1908. Der Pyrit wird meist als Nebenprodukt beim Abbau der Kohle erhalten.

Indiana. Hier gilt dieselbe Bemerkung.

Massachusetts förderte 1909 weniger als 1908. Die Hauptgrube zu Charlemont, Davis County, stellte während des Jahres den Betrieb ein, aber ein neuer Schacht wurde dort abgeteuft. Die Mount Peak-Grube arbeitete 1911 nicht. Der Staat New York besitzt eine Pyritgrube in St. Lawrence County.

Ohio förderte mehr Pyrit aus Kohle als früher.

Pennsylvania förderte etwas Pyrit im Jahre 1909 in Mercer County. Ebenso Wisconsin und Virginia.

Analysen von amerikanischen Pyriten. Die Abwesenheit von Arsen in den meisten der bisher geförderten amerikanischen Pyrite ist bemerkenswert.

Weitere Analysen von amerikanischen Schwefelkiesen gibt Stahl[1]). Nr. 1 von Tallapoosa Mine, Georgia 1882; Nr. 2 Rogers Mine, Paulding Co., Dallas, Georgia; Nr. 3 Sulphur Mines Co. of Virginia, Louisa Co. 1884. Nr. 4 Peru Zinc Co., La Salle, Ill. Nr. 5 Dodgeville, Wis. Nr. 6 dieselbe Grube wie Nr. 3, aber von 1891. Nr. 7 Davis Sulphur Ore Co., Franklin Co., Mass. 1891.

	1	2	3	4	5	6	7
Wasser	—	—	2,9	—	—	1,3	0,8
Schwefel	45,1	37,6	37,1	50,2	43,7	40,6	42,4
Eisen	—	40,6	41,5	—	—	37,3	35,4
Kupfer	3,1	5,2	0,6	—	—	1,0	1,4
Zink	3,0	4,5	0,8	—	—	1,9	5,5
Cadmium	0,1	0,01	?	—	—	?	?
Unlösliches	2,9	9,5	14,7	—	1,4	10,5	6,1
Arsen	?	?	0,02	—	—	Spur	Spur

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54.

Im Jahre 1882 gab es in den Vereinigten Staaten nur zwei Schwefelsäurefabriken, welche Pyrit brannten: 1885 waren es schon 19 (Boston und Ostbezirk 6, New York-Bezirk 7, Philadelphia 2, Baltimore und Südstaaten 3, Westbezirk 1), mit einem Gesamtverbrauch von 91400 t, wovon ein Teil aus Spanien und Portugal eingeführt wurde. Im Jahre 1886 wurden im ganzen 112000 t verbraucht, wovon etwa die Hälfte eingeführt wurde. Nach den Mitteilungen des United States Geological Survey betrugen Gewinnung, Einfuhr und Verbrauch an Schwefelkies in den Vereinigten Staaten (abgesehen von dem in Kanada verbrauchten goldhaltigen Pyrit) in den letzten Jahren in Tons von 1016 kg:

Jahr	Gewinnung	Einfuhr	Verbrauch
1896	109 282	199 678	308 960
1897	133 368	259 546	392 914
1898	191 160	171 879	363 039
1899	178 408	310 008	488 416
1900	201 317	329 449	530 766
*1901	234 825	403 706	638 531
1902	*207 874	440 363	—
1903	*233 127	420 410	—
1904	207 081	422 720	**540 234
1905	253 000	511 946	**610 242
1906	261 422	598 078	**755 369
1907	247 387	627 985	**709 546
1908	222 598	668 117	**791 492
1909	247 070	638 843	902 385
1910	241 612	803 551	1 030 290
1911	301 458	1 006 310	1 262 540
1912	350 928	970 785	—

* Die Zahlen schließen die Gewinnung von Rohschwefel mit ein.

** Die Zahlen für den Verbrauch in den Jahren von 1904 an bedeuten den Verbrauch an Schwefel sowohl als solchem wie auch in Form von Pyrit (gerechnet = 45 kg S).

Man kann annehmen, daß etwa die eine Hälfte der in den Vereinigten Staaten produzierten Schwefelsäure aus Rohschwefel, die andere Hälfte aus Kiesen dargestellt wird.

In Kanada sind zwei Gruben, die Albertmine und die Crownmine. Gerade diese haben den ersten in den Vereinigten Staaten gebrannten Kies geliefert. Das Erz enthält 40,0 Proz. S, 35,0 Proz. Fe, 4,0 Proz. Cu und 20,0 Proz. SiO_2. Förderung im Jahre 1885 35000 t, 1890 etwa 50000 t, 1895 30534 t, 1899 35742 t, 1911 43544 t, 1912 79700 t. Ausfuhr aus Kanada 1909 57038 t. Eine Spezialschrift über Pyrite in Kanada ist seit 1912 von A. W. G. Wilson veröffentlicht worden, unter dem Titel: Pyrites in Kanada, Ottawa 1912.

Auf Pilleys Island in Newfoundland ist ein großes Schwefelkieslager, zugänglich durch einen Schacht von 18 m Tiefe. Es ist 22 m mächtig und 8,5 m davon enthält 3 bis 4 Proz. Der Kies brennt sehr gut. Der nicht kupfrige zeigt bei der Analyse: Cu 0,07 Proz.; S 51,16 Proz.; Fe 48,35 Proz.; SiO_2 0,18 Proz.; CaO 0,22 Proz.; As 0,02 Proz.; kein Sb, Pb, Zn, Bi [1]).

In Südaustralien findet sich Kies mit 48,7 Proz. S und 2,8 Proz. Cu [2]).

[1]) Eng. Min. Journ. 1892, S. 467. — [2]) Mène, Mon. Scient. 1867, S. 411.

In Nord-Borneo ist nach Chem.-Ztg. 1909, S. 82 Pyrit gefunden worden mit 45,48 Proz. S, 37,38 Proz. Fe, 5,62 Proz. Cu, 7 Grains Gold und 1 Unze 22 Grains Silber im Zentner.

Gewinnung von Schwefelkies auf der ganzen Erde nach Mineral Industries aus amtlichen Quellen. Die Abweichungen von den im Text weiter oben, ebenfalls aus amtlichen Quellen gegebenen Zahlen sind in der Statistik nichts Ungewöhnliches. Die Zahlen bedeuten Tons von 1016 kg.

	1895	1896	1897	1898	1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905
Belgien	2 510	2 560	1 828	147	283	400	?	699	709	1 058	961
Bosnien	—	2 000	3 670	240	430	1 700	4 498	5 088	6 484	10 256	18 745
Kanada	31 024	30 586	35 299	29 228	25 117	36 316	31 483	31 800	33 039	29 499	29 236
Frankreich	253 416	282 164	303 448	310 972	318 832	305 073	302 605	313 204	324 912	267 268	262 907
Deutschland	127 036	129 168	133 302	136 849	144 623	169 447	154 954	162 613	168 307	172 030	182 448
Ungarn	69 195	52 697	44 454	58 079	79 519	87 000	92 428	104 806	95 560	95 618	105 165
Italien	38 586	45 728	58 320	67 191	76 538	71 616	87 969	91 704	99 857	110 240	115 814
Newfoundland	34 879	27 712	33 316	83 100	31 500	33 000	7 532	26 000	42 000	60 200	50 720
Norwegen	61 994	60 507	94 484	89 760	90 000	95 000	100 283	101 016	127 887	131 499	159 461
Portugal a)	200 000	200 000	210 265	248 218	275 658	345 330	331 641	407 173	370 253	377 540	346 928
Rußland	11 042	11 550	19 380	20 000	25 000	25 000	30 248	26 048	22 420	?	?
Spanien b)	60 267	100 000	217 545	260 016	319 285	356 018	393 397	142 708	153 543	159 292	176 258
Schweden	221	1 009	517	386	150	179	?	?	7 670	15 705	20 435
Großbritannien	9 193	10 178	10 753	12 302	12 426	12 484	10 241	9 168	9 639	10 287	12 186
Vereinigte Staaten	107 371	117 782	128 468	194 219	181 963	204 568	234 825	207 874	233 137	207 084	253 000
Insgesamt	1 007 732	1 075 191	1 295 046	1 460 710	1 580 624	1 743 011	1 782 104	1 629 901	1 694 717	1 693 492	1 742 686

a) Für Portugal ist nur Pyrit mit weniger als 1 Proz. Cu eingeschlossen. b) Für Spanien ist der Pyrit, aus dem Kupfer gewonnen wird, nicht mit eingeschlossen.

	1906	1907	1908	1909	1910	1911 d)
Belgien	894	390	351	214	213	—
Bosnien	13 262	7 969	10 238	?	571	—
Kanada	35 365	41 288	42 264	57 718	48 871	100 000
Frankreich	261 084	275 543	289 233	268 918	250 432	240 000
Deutschland . . .	193 869	192 913	216 000	195 060	215 708	217 000
Österreich-Ungarn	110 849	109 682	97 268	97 412	92 464	100 000
Japan	36 038	56 166	33 867	27 066	78 418	9 000
Italien	120 437	125 000	129 647	130 152	165 688	170 000
Newfoundland . .	28 132	22 310	?	?	?	—
Norwegen	194 770	260 185	264 891	278 352	322 000	350 000
Portugal c)	345 222	136 016	801 359	194 861	176 300	477 000
Rußland	30 019	21 551	57 760	?	50 000	?
Spanien	186 262	186 023	80 135	254 853	294 184	3 605 000 e)
Schweden	21 483	26 583	29 103	15 850	25 445	?
Großbritannien . .	11 140	10 137	9 448	8 429	10 393	9 000
Vereinigte Staaten	261 422	247 387	222 598	247 070	227 280	300 000 (?)
Insgesamt . . .	1 814 210	2 000 164				

c) Die Angabe für Portugal für das Jahr 1908 bezieht sich nur auf kupfrige Pyrite. d) Nach Wetzig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 2418, der außerdem die Förderung von Serbien = 32 000 t und die der Türkei = 150 000 t angibt. e) Einschließlich Kupferkies.

Produktion von Pyrit im Jahre 1910 [1]):

	t		t
Spanien (Huelva) . . .	710 000	Italien	150 000
Portugal	400 000	Ungarn	100 000
Norwegen	350 000	Rußland	50 000
Frankreich	270 000	Kanada	50 000
Deutschland	220 000	Japan	30 000
Vereinigte Staaten . .	21 000	Sonstige Staaten . . .	60 000

Außerdem liefert z. B. die spanische Provinz Huelva 414 000 t Pyrit mit einem Kupfergehalt von über 3 Proz. und 2 246 000 t mit einem Gehalt von 1 bis 3 Proz. Cu.

Verbrauch von Pyrit nach derselben Quelle:

Vereinigte Staaten 1910 über . . . . 1 000 000 t, wovon 730 000 t aus Spanien,
Frankreich 1911 . . . . . 500 000 t, wovon 320 000 t eingeführt,
Deutschland 1911 . . . . . 862 000 t, wovon 750 000 t aus Spanien und 29 000 t aus Portugal,
England, Einfuhr 1910 . . . . . 810 000 t.

Nach Quincke [2]) betrug der Verbrauch an Pyrit im Jahre 1909 etwa 1 000 000 t in Deutschland, 800 000 t in Großbritannien, 800 000 t in den Vereinigten Staaten und 700 000 t in Frankreich.

Nach Wetzig [3]) übersteigt der Verbrauch an Kies in Deutschland für andere Zwecke als zur Herstellung von Schwefelsäure, insbesondere für

[1]) Chem. Zeitschr. 1912, S. 193. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 2029. — [3]) Ebend., S. 2417.

Zellulosefabrikation, die Zahl von 150 000 t. In Norwegen verbrauchen die Zellulosefabriken etwa 40 000 t. In den Vereinigten Staaten werden etwa 1 000 000 t zur Schwefelsäurefabrikation und über 300 000 t für andere Industrien verwendet. Derselbe gibt für die Einfuhr, Ausfuhr und den Verbrauch verschiedener Länder an Pyrit folgende Zahlen (in Tausenden von Tons):

Einfuhr	1908	1909	1910	1911
Deutschland	659	691	792	862
Vereinigte Staaten	668	688	807	1001
England	780	791	812	892
Frankreich	347	350	380	450
Österreich	130	141	153	150
Italien	164	150	115	115
Belgien und Holland	145	145	180	250
Rußland	100	100	115	115
Dänemark, Schweden, Portugal	?	24	30	34
Australien, Afrika	?	14	28	36
	2993	3094	3412	3905

Ausfuhr von Schwefelkies (in Tausenden von Tons).

	1908	1909	1910	1911
Spanien	2491	2416	2588	3107
Portugal	364	295	322	293
Norwegen	217	216	306	315
Kanada	60	57	80	100
Türkei	78	80	100	150
Serbien	—	21	36	32
	3210	3085	3431	3497

Verbrauch an Schwefelkies (in Tausenden von Tons).

		1906	1907	1908	1909	1910	1911
Deutschland:	Eigenes Produkt	196	196	219	197	215	217
	Einfuhr	579	742	659	691	792	862
	Totalverbrauch	775	938	878	888	1007	1079
Vereinigte Staaten:	Eigenes Produkt	261	247	223	247	238	300
	Einfuhr	597	582	668	688	807	1001
	Totalverbrauch	858	829	891	935	1045	1301
England:	Eigenes Produkt	9	9	9	8	9	9
	Einfuhr	759	769	780	791	812	892
	Totalverbrauch	768	778	789	799	821	901
Frankreich:	Eigenes Produkt	265	282	240	240	240	240
	Einfuhr	321	330	347	350	380	450
	Totalverbrauch	586	612	587	590	620	690

		1906	1907	1908	1909	1910	1911
Italien:	Eigenes Produkt . .	122	126	131	149	170	170
	Einfuhr	?	116	164	150	115	115
	Totalverbrauch . . .	—	242	295	299	285	285
Österreich:	Eigenes Produkt . .	112	99	95	98	100	100
	Einfuhr	?	130	130	141	153	150
	Totalverbrauch . . .	—	229	225	239	253	250

Transport von Schwefelkies.

Schwefelkies wird sowohl in Stücken als in Pulverform stets lose, ohne Verpackung, transportiert, sei es in Eisenbahnwagen oder zu Schiffe. Mastbaum[1]) berichtet über eine Dampferhavarie, die dadurch entstand, daß eine anscheinend trockene Ladung Schwefelkies, die aber jedenfalls doch zu viel Wasser enthielt, unterwegs in einen breiigen Zustand überging und in diesem Zustande sämtliche Bewegungen des Schiffes mitmachte. An einzelnen Stellen der Ladung hatten sich Lachen einer stark schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit gebildet.

Zusammensetzung von Schwefelkiesen.

Durchschnitts-Zusammensetzung von Schwefelkiesen.
(Nach United States Mineral Resources 1886, S. 652.)

Herkunft	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb	Calcium- u. Magnesium-carbonat und Sulfat	SiO_2
Milan-Mine, New Hampshire Nr. 1	46,00	40,00	3,75	Spur	4,00	0	—	6,25
Dieselbe Nr. 2	35,00	30,50	5,0	0	8,00	—	—	21,50
Davis-Mine, Mass.	49,27	45,30	1,47	Spur	—	—	—	3,83
Elizabeth-Mine, Verm. . .	33,00	50,00	3,50	—	—	—	—	13,50
St. Lawrence (s. New York) .	38,00	34,00	3,00	—	—	—	—	25,00
Arminins-Mine, Va. . . .	46,00	44,50	2,10	—	—	—	—	7,40
Capelton, Kanada	40,21	35,20	5,10	Spur	—	—	8,00	12,00
Rio Tinto, Spanien	48,50	40,92	4,21	0,33	0,22	1,52	0,90	3,46
Tharsis „	49,90	42,55	3,10	0,47	0,35	0,93	0,87	2,20
S. Domingo, Port.	49,07	44,28	3,25	0,38	—	—	0,93	2,50
Schweden, Durchschn. . .	38,05	42,80	1,50	0	—	—	5,09	12,56
Norwegen „ . .	46,15	44,20	2,10	Spur	1,20	—	2,50	3,35
Frankreich „ . .	46,60	39,70	0	—	—	—	0,20	13,50
Deutschland „ . .	45,60	38,52	—	0,95	6,00	0,74	—	8,19
Belgien „ . .	42,80	36,70	—	0,20	0,40	0,92	5,45	12,47
England „ . .	34,34	32,20	0,80	0,91	1,32	0,40	—	30,03
Irland (?) „ . .	47,41	41,78	1,93	2,11	2,00	—	—	4,77

Wertverhältnis der geringhaltigen gegenüber den reichhaltigen Kiesen. Es ist nicht zu verwundern, daß die reichen und zugleich gutartigen spanischen Kiese und die ihnen ähnlichen Sorten überall, wo sie überhaupt sich Eingang verschaffen konnten, die armen Kiese aus dem Felde geschlagen haben. Ein Kies von 35 Proz., wie der von Wicklow, hat selbst

[1]) Chem.-Ztg. 1912, S. 31.

für gleiches Schwefelgewicht einen viel geringeren Wert als ein 45proz.; denn erstens muß der Brechlohn und der Lohn für die Abwartung der Öfen in beiden Fällen sich auf das Bruttogewicht beziehen, also auf den Schwefelgehalt viel mehr bei armem Kiese als bei reichem betragen, und zweitens findet sich unter sonst gleichen Umständen ebenso viel unverbrannter Schwefel in den Abbränden. Wenn dieser z. B. 5 Proz. ausmacht, so beträgt dies bei 35proz. Pyrit $\frac{35}{5} = {}^1/_7$, bei 45 proz. nur $\frac{45}{5} = {}^1/_9$ des Ganzen; es ist also das ins Auge zu fassende Verhältnis nicht 35 : 45 = 7 : 9, sondern 30 : 40 = 3 : 4. Ferner gilt dasselbe, wie vom Arbeitslohn, auch für die Anlage- und Reparaturkosten, und endlich, da gerade die armen Kiese gewöhnlich nur wenig Kupfer halten, auch für die Kosten zur Entfernung der Abbrände. Wo also nicht etwa das Abrösten nur eine vorbereitende Operation für metallurgische Behandlung und der Schwefel somit ganz Nebensache ist, da wird man den schwefelarmen Kiesen möglichst aus dem Wege gehen.

Erörterungen über das Wertverhältnis zwischen reichen spanischen und ärmeren norwegischen Kiesen fanden statt zwischen Keppeler[1]), Nemes[2]), Uhlmann[3]) und Keppeler[4]).

Der Preis des Pyrits wird in den meisten Ländern in der Landeswährung pro Tonne angegeben, in England jedoch in ganz eigentümlicher Weise, nämlich in Pence (d.) pro Prozent Schwefel in der Tonne (von 1017 kg), was man als „Unit" bezeichnet. Wenn z. B. der Preis pro Unit = 3 d. erwähnt wird, so bedeutet dies bei 48proz. Kies: 48 × 3 = 144 d. oder 12 sh pro Tonne. Für Kupfergehalt über ein gewisses Minimum hinaus wird eine besondere Vergütigung gemacht. Die Kiesabbrände werden je nach dem Kontraktabschluß entweder dem Verkäufer zurückgegeben oder aber sie verbleiben dem Käufer als sein Eigentum. Kupferhaltige Abbrände werden entweder am Kupferwerk abgegeben oder von dem Käufer selber entkupfert und das zurückbleibende Eisenoxyd an Eisenwerke verkauft.

Analyse des Schwefelkieses. Bei der Analyse von Pyriten für technische Zwecke kommt in erster Linie nur ihr Gehalt an Schwefel in Betracht, und es ist daher in bei weitem den meisten Fällen üblich, nur den Schwefelgehalt, allenfalls auch noch den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen. Bei solchen Pyriten, welche später auch auf Kupfer zu verarbeiten sind, kommt natürlich auch dieses in Anschlag; wo jedoch, wie dies in der Mehrzahl der Fabriken der Fall ist, das Kupfer gar nicht von den Schwefelsäurefabrikanten mit angekauft, vielmehr die Abbrände dem Lieferanten zurückgegeben werden, wird ebenfalls die Bestimmung des Kupfers in den chemischen Fabriken in der Regel als unnütz unterlassen. Die Beschränkung auf eine Bestimmung des Schwefelgehaltes kann jedoch nur da statthaben, wo es sich um Pyrite von bekannten Fundstätten handelt, deren allgemeine Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen erforscht sind, und bei denen es also nur auf den Gehalt an dem Hauptbestandteil, dem Schwefel, ankommen kann. Absolut nötig ist eine Schwefelbestimmung, wenn der Pyrit jedesmal nach dem Schwefelgehalt bezahlt wird, wie es sicher am rationellsten scheint. In England wird nicht nur jede Schiffsladung, sondern jede aus dieser an verschiedene Fabrikanten

[1]) Chem.-Ztg. 1913, S. 1219. — [2]) Ebend. 1914, S. 2. — [3]) Ebend., S. 59. — [4]) Ebend., S. 318.

abgegebene Partie für sich untersucht, indem nach rationellen, allbekannten Methoden in Gegenwart von Agenten des Verkäufers in der Fabrik während oder nach der Ablieferung ein großes Durchschnittsmuster gezogen, gehörig verkleinert und reduziert und in beiderseitig versiegelten Flaschen einem gewöhnlich schon im Ablieferungskontrakte genannten Handelsanalytiker zugesendet wird, auf dessen Zeugnis hin der Schwefelgehalt bis zum viertel Prozent hinab bezahlt wird. Wenn z. B. ein Abschluß für Pyrit zu 6^d „pro Unit" gemacht wird, so bedeutet dies, daß für jedes bei der Analyse gefundene Prozent Schwefel die Einheitssumme von 6^d pro Tonne gezahlt wird; also z. B. bei $48^1/_4$ Proz. Schwefel: $48^1/_4 \times 6^d = 24$ sh. $1^1/_2$ d. pro Tonne. Man rechnet übrigens dabei allgemein die Tonne zu 21 Zentnern, statt 20 Zentnern, oder, in anderen Worten, man gibt dem Käufer eine Gewichtsreduktion von 5 Proz. zugute.

Die folgenden Angaben finden sich zum Teil schon in der letzten Ausgabe dieses Werkes, werden aber hier meist in der von Lunge und Berl in „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden", 6. Aufl., I, S. 322 ff. gewählten Anordnung wiedergegeben, nebst den in den letzten zehn Jahren neu dazu gekommenen Stoffen.

Der Schwefelkies kommt dem Analytiker meist in versiegelten, kontradiktorischen Durchschnittsmustern von 200 bis 300 g zu.

Die wichtigste Bestimmung darin ist natürlich die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel. Außerdem werden noch die Feuchtigkeit, seltener Kupfer, Arsen, Zink und kohlensaure Erden bestimmt. Die vollständige Analyse der Pyrite wird nur äußerst selten und dann wohl nur bei dem erstmaligen Bezuge dieses Rohmaterials vorgenommen.

1. Feuchtigkeit. Man trocknet den grob gepulverten Kies bei 105°, bis das Gewicht konstant bleibt. Für die folgenden Proben wird nicht getrockneter Kies, sondern das fein gepulverte und in gut verschlossener Flasche aufbewahrte Durchschnittsmuster direkt verwendet.

Die Analysenresultate werden auf den trockenen Kies berechnet, zu welchem Zweck eine besondere Wasserbestimmung für das Durchschnittsmuster vorgenommen wird.

2. Schwefel[1]**).** Es kommt zunächst darauf an, ob man den Gesamtschwefel oder den durch Königswasser aufschließbaren oder endlich den durch

[1]) In den letzten Jahren ist über die gravimetrische Analyse von Schwefelkies eine größere Anzahl von Arbeiten erschienen, von denen die wichtigsten hervorgehoben sein sollen: Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 913, 949 (1904); **18**, 449, 1656 (1905); **19**, 1854 (1906); Lunge und Stierlin, ebend. **18**, 1921 (1905); Hintz und Weber, Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 31 (1906); H. S. Pattinson, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 7 (1905); J. Pattinson und Dunn, ebend. **24**, 10 (1905); Silberberger, Ber. **36**, 2755 (1903); Monatsh. f. Chem. **25**, 220 (1904); Dennstedt, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1134 (1905); Dennstedt und Haßler, ebend. **18**, 1563, 1903 (1905); **19**, 1668 (1906); Gyzander, Chem. News **93**, 213 (1906); Bertiaux, Ann. chim. anal. **18**, 468. Über die störenden Einflüsse von Säuren und Salzen bei der Baryumsulfatlösung sei auf die Abhandlungen von Richards und Parker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 413, (1895); Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 949 (1904); Silberberger (s. o.); Hintz und Weber (s. o.); Lunge und Stierlin (s. o.); Hulett und Duschak, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 196 (1904); Graham, Journ. Franklin-Instit. **159**, 441, (1905); Chem. Zentralbl. 1905, II, S. 354; Folin, Journ. of Biolog. Chem. **1**, 131 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, I, S. 872; Ruppin, Chem.-Ztg. **33**, 17 (1909); Sacher, ebend. **33**, 218 (1909) verwiesen.

Erhitzen im Luftstrome austreibbaren Schwefel bestimmen will. Im ersteren Falle erhält man auch den Schwefel des etwa vorhandenen Schwerspats und Bleiglanzes, welcher für die Erzeugung von schwefliger Säure nutzlos ist. Aus diesem Grunde, dann aber auch wegen der sicheren und schnellen Arbeit und wegen der Vermeidung des (die Platintiegel sehr angreifenden) Schmelzens wird fast allgemein die nasse Aufschließung vorgezogen in der ihr durch Lunge gegebenen Form, welche durch das „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie" den Rang einer maßgebenden Entscheidungsmethode erhalten hat und beim Ankauf und Verkauf allgemein angewendet wird.

Die dritte Klasse von Methoden, bei der der austreibbare Schwefel bestimmt wird, fällt mit den bei Gasschwefel beschriebenen Verfahren zusammen; sie wird bei Schwefelkies in der Regel nicht angewendet.

Zur Vorbereitung jeder Art von Aufschließung dient feinstes Pulverisieren im Stahl- und darauf im Achatmörser (nicht in Porzellanmörsern, welche dabei ganz merkliche Mengen von Substanz an das Muster abgeben) und Beuteln des gesamten Musters, ohne Rückstand abzuschneiden, durch feinste Müllergaze.

Nasse Aufschließung und Chlorbaryumfällung. Das von Lunge[1]), Hintz und Weber[2]), H. S. Pattinson[3]), Lunge und Stierlin[4]) ausgebildete Verfahren der Schwefelkiesanalyse durch nasse Aufschließung ist folgendes.

Man behandelt etwa 0,5 g des fein gepulverten und gebeutelten Kieses mit etwa 10 ccm einer Mischung von 3 Vol. Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht und 1 Vol. rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen), unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung. In seltenen Ausnahmefällen wird etwas freier Schwefel ausgeschieden, den man durch vorsichtigen Zusatz einer Messerspitze von chlorsaurem Kali zur Oxydation bringen kann. Man verdampft im Wasserbad zur Trocknis, wiederholt dies zur völligen Zerstörung der Salpetersäure nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen), erwärmt den Rückstand mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure, bis alles außer der Gangart in Lösung gegangen ist, setzt etwa 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser zu, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht heiß aus. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann neben Kieselsäure und Silikaten auch die Sulfate von Baryum, Blei, möglicherweise auch Calcium enthalten, deren Schwefelsäure, weil völlig unnütz, absichtlich vernachlässigt wird[5]). Bei geringeren Mengen von Rückstand braucht man ihn gar nicht abzufiltrieren und schreitet sofort zur Fällung mit Ammoniak.

Das Filtrat mit den Waschwässern wird zur Entfernung des Eisens mit Ammoniak (spez. Gew. 0,91) neutralisiert, noch 5 ccm dieser Ammoniakflüssigkeit im Überschuß zugesetzt und die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten auf 60 bis 70° erwärmt, aber nicht zum Kochen erhitzt; sie muß noch immer ganz deutlich nach NH_3 riechen (anderenfalls enthält der Niederschlag etwas basisches Ferrisulfat). Das Eisenhydroxyd wird nun abfiltriert und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit ($^1/_2$ bis 1 Stunde) beendigen,

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **19**, 419 (1881); Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 473 (1889); 1656 (1905); 1854 (1906). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 31 (1906). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 7 (1905). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1921 (1905). — [5]) Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Bleisulfat vgl. Lunge, Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, S. 96.

wenn man folgende Vorsichtsmaßregeln anwendet: 1. Heißes Filtrieren und Auswaschen auf dem Filter mit heißem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage in der Weise, daß der ganze Niederschlag jedesmal mittels der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird (bei Dekantieren würde zuviel Waschwasser entstehen). 2. Anwendung eines hinreichend dichten, aber schnell filtrierenden Papieres. 3. Anwendung von genau richtig konstruierten Trichtern im Winkel von 60°, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird.

Fällung des Baryumsulfats. Man wäscht aus, bis etwa 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbaryum auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. In irgend zweifelhaften Fällen ist es rätlich, sich später von der völligen Abwesenheit basischer Sulfate zu überzeugen, indem man den Eisenhydroxydniederschlag trocknet, mit etwas reiner Soda schmilzt und die wässerige Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure prüft[1]). Filtrat und Waschwasser zusammen sollten das Volum 300 ccm nicht übersteigen und sind anderenfalls durch Abdampfen zu konzentrieren. Man neutralisiert mit reiner Salzsäure bis zur Rötung von Methylorange, setzt noch 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt zum vollen Kochen, entfernt die Lampe und gießt eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von reinem Chlorbaryum[2]) schnell in einem Gusse hinzu (hierdurch entsteht allerdings ein kleiner Fehler durch Mitreißen von Chlorbaryum in den Niederschlag, der aber den entgegengesetzten Fehler des Mitreißens von Ammonsulfat und der nicht völligen Unlöslichkeit des Baryumsulfats in der sauren und salmiakhaltigen Flüssigkeit gerade kompensiert, s. später). Bei einer 10proz. $BaCl_2$-Lösung wird man auf $^1/_2$ g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen, die man in einem mit Marke versehenen Reagierzylinder abmißt und gleich darin erhitzt. Ein größerer Überschuß von $BaCl_2$ muß vermieden werden, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen. Nach dem Fällen läßt man eine halbe Stunde stehen, worauf die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll und sofort noch heiß behandelt werden kann, ohne daß man, wie früher vorgeschrieben, erst einige Stunden zu warten braucht. Das Klare wird möglichst gut durch ein Filter dekantiert und 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach zwei bis drei Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und dekantiert werden kann. Man wiederholt das Übergießen mit siedendem Wasser und Dekantieren drei- bis viermal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und

[1]) Hunderte von Kontrollproben der im Text beschriebenen Art haben gezeigt, daß selbst Anfänger nach den oben gegebenen Anweisungen fast immer schwefelsäurefreies Eisenhydroxyd erhalten, und bei Geübteren ist dies stets der Fall. Küster und Thiel [Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899); ferner **22**, 424 (1900)], die irrigerweise annehmen, daß man das Eisenhydroxyd nicht vollständig durch Auswaschen von Schwefelsäure befreien könne, schlagen statt dessen vor, die Fällung mit Chlorbaryum ohne Abfiltrieren des Eisenhydroxyds vorzunehmen und das letztere nachträglich durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure aufzulösen; oder aber durch Zusatz größerer Mengen von Ammoniumoxalat die Fällung des Eisens überhaupt zu verhindern. Beide Methoden erfordern viel mehr Zeit als die im Text beschriebene, ohne irgend einen Gewinn an Genauigkeit [vgl. Lunge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 454 (1899), und Herting, Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 274 (1899); auch Chem.-Ztg. **23**, 768 (1899)]. — [2]) Nach J. Pattinson und Dunn [Journ. Soc. Chem Ind. **24**, 10 (1905)] enthält das im Handel als reines Baryumchlorid verkaufte Produkt häufig lösliche Schwefelverbindungen.

glüht ihn. Er soll völlig weiß sein und nicht zusammenbacken. Man verbrennt entweder das vom Niederschlag getrennte Filter in der Platinspirale, oder Niederschlag und Filter zusammen feucht im Platintiegel. Im letzteren Falle muß man das entstandene BaS durch mäßiges Glühen im schief liegenden Tiegel in $BaSO_4$ umwandeln[1]). 1 Tl. desselben ist gleich 0,1374 Tle. Schwefel.

Bei einiger Übung wird das Gesamtvolum der Flüssigkeit bis zur Fällung mit Chlorbaryum nicht 300 ccm übersteigen, so daß Eindampfen vor der Fällung nicht erforderlich ist. Muß man dies doch ausführen, so geschehe es im Wasserbad oder sonstwie in der Art, daß die schwefelhaltigen Flammengase die Flüssigkeit nicht verunreinigen können, z. B. auf einer Asbest- oder Aluminiumplatte.

Die Ausfällung des Eisens geschieht, weil dieses sonst eine Baryumeisensulfatverbindung in den Barytniederschlag bringt, die beim Glühen einen Teil der Schwefelsäure abgibt[2]). Der hierdurch entstehende Fehler kann bei der wirklichen Pyritanalyse höchstens $^1/_2$ Proz. betragen, wird aber durch Ausfällung des Eisens nach S. 89 beseitigt.

Andere Methoden zur Entfernung des Eisens beschreiben Heidenreich[3]) und Herting und Lehnhardt[4]).

Gyzander[5]) reduziert nach dem Aufschließen des Pyrits und Eindampfen mit Salzsäure das Eisenoxydsalz mit salzsaurem Hydroxylamin bis zur Farblosigkeit, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und fällt heiß mit Chlorbaryum.

Die von H. G. Smith[6]) gegebenen Vorschriften zur Fällung des Baryumsulfats enthalten nichts Neues.

Anwendung der Elektrolyse zur Entfernung des Eisens usw. Smoot[7]) entfernt aus der Königswasserlösung des Pyrits vor Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum die Metalle auf elektrolytischem Wege. Er behandelt 0,5 g oder ein halbes Faktorengewicht (0,6868 g) des getrockneten und durch ein 80-Maschensieb gesiebten Musters mit 12 ccm eines Gemisches von 3 Tln. Salpetersäure, spez. Gew. 1,20, und 1 Tl. Salzsäure, spez. Gew. 1,20, zu dem einige Tropfen Brom gesetzt werden. Man bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und läßt eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt dann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Reaktion, verdampft zur Trockne, treibt die Salpetersäure durch Erhitzen mit 5 ccm Salzsäure und nochmaliges Erwärmen bis zum Eintrocknen aus, behandelt den Rückstand mit 25 ccm heißem Wasser und wäscht alles in eine elektrolytische Glaszelle mit Quecksilberkathode. Hier verdünnt man auf 75 ccm und führt einen elektrischen Strom mittels einer Platinspirale als Anode ein, während das

---

[1]) De Koninck (Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 1458) und Pellet (ebend. 1907, II, S. 183) befürworten die nasse Veraschung des Filters bei niederer Temperatur im offenen Tiegel und stärkeres Erhitzen des Niederschlages nach vollzogener Veraschung. Die Befürchtung Truchots (Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 634), wonach eine Reduktion zu Baryumsulfid eintreten könnte, ist grundlos. Im übrigen ließe sich dieses durch Befeuchten mit Salpeterschwefelsäure und Abrauchen dieser in Baryumsulfat überführen. — [2]) Vgl. Jannasch und Richards, Journ. f. prakt. Chem. (2) **39**, 321 (1889). Berichtigung derselben infolge Lunges Reklamation, ebend. **40**, 236 (1889). Ferner Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 473 (1889). — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 233 (1899). — [4]) Chem.-Ztg. **23**, 768 (1899). — [5]) Chem. News **93**, 213 (1906). — [6]) Journ. Ind. and Engin. Chem. 1913, S. 416; Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 2. — [7]) Eng. Min. Journ. 1912, S. 412; Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 918.

Quecksilber als Kathode dient. Man läßt einen Strom von 0,8 bis 1,0 Amp. fünf oder sechs Stunden lang hindurchgehen, oder auch einen schwächeren Strom durch die Nacht hindurch, wobei das Eisen und alle anderen Metalle in das Quecksilber gehen. — Nach Beendigung dieser Abscheidung dekantiert man die Flüssigkeit und wäscht die Zelle und das Quecksilber fünfmal mit je 25 ccm nach, wobei alle Flüssigkeiten durch ein Filter gehen. Nach dem Auswaschen desselben verdünnt man auf 450 ccm, erhitzt zum Sieden und läßt ganz langsam 25 ccm einer 10proz. Lösung von Chlorbaryum einlaufen. Die Filtration, das Auswaschen, Trocknen, Verbrennung des Filters und Glühen des Baryumsulfats erfolgen in bekannter Weise. Das so erhaltene $BaSO_4$ enthält stets ein wenig Chlorbaryum, und zwar bei Anwendung von $^1/_2$ g Pyrit 0,06 bis 0,09 Proz. $BaCl_2$.

Einen ähnlichen Analysengang mit elektrolytischer Abscheidung der Metalle beschreibt Bertiaux[1]).

Fehlerquellen der Chlorbaryummethode. Durch die S. 90, Fußnote 1 zitierten Untersuchungen ist erwiesen worden, daß bei Gegenwart der Salze von Ammonium, Kalium und Natrium eine beträchtliche Löslichkeitssteigerung von Baryumsulfat eintritt, daß aber nebenher auch die Sulfate dieser Basen, entweder durch Adsorption oder Komplexsalzbildung in den Baryumsulfatniederschlag eingehen, wodurch die Wägung stets zu niedrige Resultate für Schwefel ergibt. Andererseits erfolgt durch Okklusion oder durch Komplexsalzbildung ein Mitreißen von Baryumchlorid durch den entstehenden Baryumsulfatniederschlag, wobei der Betrag des mitgerissenen Baryumchlorids um so größer ist, je schneller die Fällung erfolgt. Dieser Umstand, allein berücksichtigt, würde ein zu hohes Resultat für Schwefel bedingen. Die verschiedenen Fehler werden aber so gut wie vollständig gegeneinander kompensiert, wenn die Fällung des Baryumsulfatniederschlages nicht durch langsamen Zusatz, sondern, wie oben (S. 90) angegeben, in einem Gusse bewirkt wird. Man kompensiert die beiden Fehlerquellen durch diese Arbeitsweise, und man erhält dadurch schon bei der Wägung des rohen Baryumsulfatniederschlages ohne alle Korrektionen richtige Resultate.

Diese Vorschrift des Zusatzes von Chlorbaryum in einem Gusse ist nach Lunge und Stierlin[2]) auch bei der Analyse von stark zinkhaltigen Pyriten sehr gut anwendbar und führt zu genauen Resultaten. Auch bei der Analyse stark kupferhaltiger Pyrite hält das nach Lunge gefällte Eisenhydroxyd kein basisches Ferrisulfat zurück.

Vgl. auch Johnston und Adams[3]), sowie Järvinen[4]).

Nach Ruppin[5]) solle man richtige Werte für Schwefel und chlorbaryumfreie Baryumsulfatniederschläge erhalten, wenn man die Fällung mit Chlorbaryum in natriumbicarbonatalkalischer Lösung vornehme und nachträglich ansäure.

Auf folgendem, von Krak[6]) und Osborne[7]) benutztem Wege kann man Baryumsulfatniederschläge unter Anwendung von Saugwirkung filtrieren.

---

[1]) Ann. chim. anal. **18**, 468; Abstr. Amer. Chem. Soc. 8, 883 (1914). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1921 (1905); s. dagegen die Angaben von Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 443 (1900); **36**, 85 (1903), und Silberberger, l. c. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, S. 824. — [4]) Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 526. — [5]) Chem.-Ztg. **33**, 17 (1909). — [6]) Chem. Analyst 1912, S. 26. — [7]) Journ. phys. chem. XVII, S. 629; Chem. Zentralbl. **2**, 1082 (1913).

Man gießt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch das Saugfilter, fügt, bevor der Niederschlag zu folgen beginnt, etwa 10 ccm einer gesättigten, schwach sauren Ammoniumacetatlösung zum Niederschlag und rührt gut um. Das feine Baryumsulfat verwandelt sich augenblicklich in einen gröberen Niederschlag und kann nun abgesaugt werden, ohne durch das Filter zu gehen.

Waters[1]) will den Irrtum, der durch das in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases enthaltene SO_2 und SO_3 bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum verursacht wird, dadurch vermeiden, daß er statt des Leuchtgases Gasolingas zur Erhitzung verwendet, wofür er einen einfachen Generator beschreibt.

Andere nasse Aufschließungsmethoden. Weniger empfehlenswert als die beschriebene Art der Aufschließung von Schwefelkies, weil dabei leicht Schwefelabscheidung eintritt, ist die Anwendung von rauchender Salpetersäure oder von Salzsäure und chlorsaurem Kali[2]) oder von mit Brom gesättigter Salzsäure.

Schäfer[3]) schließt den Pyrit durch einen Chlorstrom auf. Hayes[4]) durch alkoholisches Natron und Kalk.

Shumacher[5]) empfiehlt folgende Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten und Pyrrhotiten an Stelle der nach ihm viel Zeit erfordernden von Lunge. Von dem feinstgepulverten Material werden 0,5 g in einer Porzellankasserole mit 10 ccm Königswasser zusammengebracht und nach viertelstündigem Stehen an einem warmen Orte zur Trockne verdampft. Nach dem Abkühlen fügt man 90 bis 100 ccm 5 proz. Salzsäure hinzu, und bringt die Lösung, nachdem sie dunkelgrün geworden ist, quantitativ in einen 250 ccm-Meßkolben, fällt das Eisen mit 6 ccm Ammoniakflüssigkeit, füllt bis zur Marke auf und mischt gut durcheinander. Zu 100 ccm in ein Becherglas abfiltrierter Lösung fügt man 2 ccm konzentrierte Salzsäure und fällt aus der zum Sieden erhitzten Lösung die Schwefelsäure mit 10 ccm 10 proz. Baryumchloridlösung, worauf die übliche Behandlung des $BaSO_4$-Niederschlages erfolgt. — Der Berichterstatter in der Chem.-Ztg. 1912, S. 350 bemerkt hierzu, daß es sehr fraglich ist, ob durch diese Schnellmethode eine vollständige Aufschließung des Pyrits erfolgt und ob keine Verluste an Schwefelsäure durch das ausgefällte Eisenhydroxyd entstehen. Diesen Bemerkungen muß ich mich durchaus anschließen.

Allen u. Bishop[6]) oxydieren eine ziemlich große Menge des Erzes durch eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, gefolgt von Salpetersäure, reduzieren das Ferrisulfat durch Aluminium zu Ferrosulfat und fällen das Baryumsulfat in der Kälte durch langsamen Zusatz einer Chlorbaryumlösung. Man solle auf diesem Wege 1,0 bis 1,5 Proz. Schwefel mehr als nach der Lungeschen Methode erhalten. Ähnlich verfährt H. G. Smith[7]).

Aufschließungsmethoden für Pyrit auf trockenem Wege. Von diesen ist vielleicht die genaueste, aber etwas langwierige, diejenige von Fresenius[8]). Man schmilzt 0,5 g Kies mit 10 g eines Gemisches von

[1]) Journ. Ind. and Eng. Chem. 1913, S. 853. — [2]) Noaillon, Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 351, 1897 empfiehlt chlorsaures Natron. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 145, 1906. — [4]) Amer. Chem. **5**, 271. — [5]) Scienc. Amer. 1912, S. 179. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 919. — [7]) Journ. Ind. and Eng. Chem. 1913, S. 416. — [8]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **16**, 335, 1877.

2 Tln. Soda und 1 Tl. Kaliumnitrat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt aus der Lösung das Blei durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalösung, filtriert, wäscht heiß aus, säuert die vereinigten Lösungen mit Salzsäure an, dampft zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt mit Chlorbaryum und reinigt schließlich das geglühte Baryumsulfat durch Auskochen mit Salzsäure. (Dieses sehr umständliche Verfahren ist in dem Freseniusschen Laboratorium selbst mit dem oben S. 89 ff. angegebenen vertauscht worden.)

Die anderen trockenen Verfahren dienen meist nur zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden (s. im vierten Kapitel) oder zu vorläufigen Proben von Schwefelkies oder auch zur Analyse von eigentlichen Kupferkiesen, für die die nasse Methode weniger gut ist, während die letztere für die nur etwa 4 Proz. Kupfer haltenden spanischen Kiese immer noch die beste ist. In Freiberg schmilzt man 1 g Kiespulver mit 2 g Soda und 2 g Salpeter im rotglühenden Muffelofen, löst in heißem Wasser, filtriert in überschüssige Salzsäure hinein und titriert mit Chlorbaryumlösung nach Wildensteins Methode (s. S. 99). Böckmann bringt 0,5 g des Kieses mit 25 g einer Mischung von 6 Tln. Natriumcarbonat und 1 Tl. Kaliumchlorat unter allmählicher Erhitzung bis zum Schmelzen, bis keine Sauerstoffentwickelung mehr auftritt, laugt aus und fällt mit Chlorbaryum. Nach Treadwell ist diese Methode der von Fresenius gleichwertig. Sie wird wohl in der Regel nur für den Schwefelgehalt der Abbrände benutzt (vgl. bei diesen).

Nach Pelouze[1]) soll man den feingepulverten Pyrit mit chlorsaurem Kali, Kochsalz und einer genau gewogenen Menge von Natriumcarbonat mengen und glühen, wobei man sich eines eisernen Löffels bedienen kann. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert, ausgewaschen und die nicht in Sulfat verwandelte Soda auf alkalimetrischem Wege bestimmt. Dieses Verfahren wird in französischen Werken noch neuerdings empfohlen, trotzdem viele Chemiker seine Ungenauigkeit konstatiert und zum Teil seine Fehlerquellen nachgewiesen haben, wie Barreswil, Bottomley, Bocheroff, Lunge und besonders Kolb[2]). Kolb fand die Fehlerquelle einerseits in der Bildung von Natriumsilikat, andererseits in der Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von Eisenoxyd in Chlor, Sauerstoff und Ätzkali. Neue, in meinem Laboratorium von H. Rey gemachte Versuche zeigen ebenfalls, daß die Methode unrichtig ist, selbst wenn man den von Pelouze zugegebenen „konstanten Fehler" von 1 bis 1,5 Proz. in Rechnung zieht. Namentlich ist es kaum möglich, mechanischen Verlust durch Spritzen bei der Schmelze zu vermeiden.

Nach Lunge und Stierlin[3]) kann man Pyrite nach der später bei der Analyse von Zinkblende (s. diese) genauer zu beschreibenden Methode für orientierende Analysen hinlänglich genau und rasch untersuchen, indem man 0,3206 g Pyrit mit 2,000 g Natriumbicarbonat, 2 g Kaliumchlorat und 2 bis 3 g Eisenoxyd im Nickeltiegel allmählich erhitzt und nach dem Auslaugen und Zusatz neutraler Kochsalzlösung das unverbrauchte Natriumcarbonat mit Salzsäure und Methylorange zurücktitriert. Ohne Zusatz von Kaliumchlorat werden viel zu niedrige Resultate erhalten.

---

[1]) Compt. rend. **53**, 685; Ann. de chim. et de phys. (3) **63**, 415; Wagners Jahresber. 1861, S. 148. — [2]) Notes sur l'essai des pyrites de fer, 1869; Hasenclever, a. a. O., S. 164. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 25 (1906).

Clark[1]) erhitzt den Pyrit mit Natriumbicarbonat und Magnesia und bestimmt die entstehende Schwefelsäure durch Gewichtsanalyse. Fahlberg und Iles[2]) schmelzen ihn im Silbertiegel mit großem Überschuß von Kalihydrat.

Ebaugh und Sprague[3]) erhitzen zur Schwefelbestimmung in Pyrit, Speise, Flugstaub usw. 0,5 g der Substanz mit so viel eines innigen Gemenges aus 1 Tl. trockener Soda und 4 Tln. Zinkoxyd, daß mindestens doppelt soviel Soda vorhanden ist, als der vorhandene Schwefel zur Bildung von Natriumsulfat erfordern würde. Die in einer Porzellanschale befindliche und mit dem Reagens bedeckte Mischung wird in einer Muffel 15 bis 20 Minuten zur Rotglut erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, aufgekocht, filtriert und nach dem Filtrieren und Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die in Lunges Laboratorium durchgeführte Nachprüfung ergab bei Pyrit stets zu niedrige Zahlen für Schwefel, hingegen ist diese Methode empfehlenswert für Schwefelbestimmung in Kiesabbränden.

Warunis[4]) mischt 0,5 g feingepulvertes Sulfid mit 4 Soda und 3 Kupferoxyd, bedeckt mit einer dünnen Schicht der Soda-Kupferoxydmischung, erhitzt anfangs gelinde, dann stärker und schließlich bei voller Flamme 2 Stunden lang unter Umrühren mit einem Platindraht. Zur Abhaltung von Schwefelverbindungen aus dem Leuchtgas stellt man den Tiegel in das Loch einer schräggestellten Asbestplatte. Die erkaltete Schmelze laugt man mit Wasser aus, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalösung, wäscht den Rückstand bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, übersättigt mit Salzsäure, dampft unter Zusatz von Salzsäure ein, filtriert von der Kieselsäure ab und fällt die Schwefelsäure im Filter mit kochender Chlorbaryumlösung.

Eine sehr gute trockene Aufschließungsmethode scheint diejenige mit Natriumsuperoxyd zu sein, die z. B. von Hempel, Höhnel und Glaser[5]) empfohlen wird. List[6]) empfiehlt dafür folgende Vereinfachung einer von Fournier angegebenen Arbeitsweise. Man mischt 0,5 g feinstgepulverten Kies (oder Abbrand) innig mit 5 bis 6 g gepulvertem Natriumsuperoxyd in einem schmiedeeisernen Tiegel, den man bedeckt und mit der Bunsenflamme leicht erhitzt. Bald beginnt die Reaktion, die in einer Minute beendigt ist. Sowie die Masse geschmolzen ist, entfernt man die Flamme, taucht den Tiegel in 150 bis 200 ccm erwärmtes Wasser, worauf sich die Schmelze sofort löst, spült den Tiegel ab, neutralisiert annähernd mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure, filtriert von dem unlöslich gebliebenen Eisenoxyd ab, wäscht dieses nach der von Lunge gegebenen Vorschrift (S. 89) aus und fällt das Baryumsulfat ebenso wie dort. Bei Abwesenheit der Sulfate von Blei oder alkalischen Erden stimmt nach List das Resultat mit Lunges nasser Methode. Der billige Eisentiegel hält über 50 Schmelzen aus.

Parr[7]) führt die Schwefelbestimmung mit Natriumsuperoxyd in der Parrschen Bombe aus, indem er 0,25 g Pyrit mit einer Mischung von 10 g Natriumsuperoxyd, 0,5 g Kaliumchlorat und 0,5 g Benzoesäure oxydiert und die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **4**, 329, 724 (1885). — [2]) Ber. **11**, 1187 (1878). — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1475 (1907). — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **50**, 270; Berl. Ber. 1912, S. 869; Chem. Zentralbl. 1911, I, S. 1441; 1912, I, S. 1735. — [5]) Chem.-Ztg. **18**, 1448 (1894). — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 414 (1903). — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 764 (1908).

Haßreidter und Prost (direkte Mitteilung) verfahren wie folgt: Man schmilzt in einem kleinen Eisentiegel 0,625 g des feingepulverten Musters, gemengt mit 6 bis 8 g schwefelsäurefreiem Natriumsuperoxyd, zuerst bei schwacher Flamme, dann stärker, bis die Masse dünnflüssig geworden ist, läßt erkalten und übergießt den Tiegel samt Inhalt in einem Becherglas mit kaltem Wasser. Wenn keine Reaktion mehr stattfindet, spült man die Flüssigkeit mit dem darin suspendierten Eisenoxyd in einem 250 ccm-Kolben, wäscht nach, läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf, mischt und gießt das Ganze in einen trockenen Meßzylinder von gleichem Inhalt. Nach dem Absetzen des Eisenoxyds entnimmt man 200 ccm der klaren Flüssigkeit, neutralisiert unter Verwendung von Methylorange als Indikator, versetzt mit noch 2 bis 3 ccm Salzsäure im Überschuß und kocht bis zum Verschwinden des auftretenden Chlors. Hierauf läßt man in einem Gusse in die kochende Flüssigkeit eine ebenfalls kochende Lösung von Chlorbaryum (15 ccm einer 10proz. Lösung auf 100 ccm verdünnt) zufließen, kocht noch eine Minute und läßt in der Wärme absitzen. Der Niederschlag wird dreimal durch Dekantation mit etwa 100 ccm heißem Wasser, später noch auf dem Filter gewaschen, getrocknet und gewogen.

Ganz ähnlich verfährt Zörnig, nach Max Liebig[1]).

Bestimmung des nutzbaren Schwefels im Pyrit.

Von den Methoden, welche die Bestimmung des nutzbaren Schwefels bezwecken, d. h. dessen, der beim Rösten in SO_2 umgesetzt wird, ist diejenige von Zulkowsky schon beim Gasschwefel beschrieben worden (S. 53). Schon früher waren ähnliche Methoden vorgeschlagen worden von Mixter[2]), Brügelmann[3]) und Sauer[4]); später von Jannasch[5]).

Dennstedt und Hassler[6]) halten das Verfahren von Zulkowsky in seiner ursprünglichen Gestalt für unbrauchbar, auch wenn man den platinierten Asbest, der stets Schwefelsäure zurückhält, durch den von Zulkowsky selbst vorgeschlagenen Platinquarz ersetzt. Der Hauptübelstand des Verfahrens besteht darin, daß die Oxyde des Schwefels, namentlich das Trioxyd, indem es mit Wasserdampf Nebel bildet, unabsorbiert durch die Absorptionsapparate hindurchgeht. Sie verbrennen deshalb den gepulverten Pyrit in einem Porzellanschiffchen, das in ein 86 cm langes Verbrennungsrohr bis an die schon glühende Platinlocke herangeschoben wird, im lebhaften Sauerstoffstrom und absorbieren die Gase durch vier mit Bleisuperoxyd oder kalzinierter Soda gefüllte Schiffchen, die mit einem Mikrobrenner auf etwa 300° erhitzt werden. Sie geben dann Einzelheiten über die Behandlung dieser Absorptionssubstanzen und weitere Notizen über das Verfahren in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1668. Eine scharfe Kritik ihrer Abhandlungen gibt Lunge ebend., S. 1854.

Heczko[7]) verwendet für diese Methode an Stelle des Glasrohres ein Quarzrohr, weil Glasröhren Schwefelsäure zurückhalten und jedesmal ausgespült und getrocknet werden müssen. Der Pyrit wird an einer Stelle erhitzt; in mäßig schnellem Sauerstoffstrom geht die Verbrennung von selbst

[1]) Zink und Cadmium, S. 23. — [2]) Amer. Chem. Journ. **2**, 396 (1880). — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **12**, 32 (1873). — [4]) Ebend. **15**, 175 (1876). — [5]) Journ. prakt. Chem. (2) **40**, 239 (1889) und **41**, 566 (1890). — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1134 und 1562. — [7]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1911, S. 748.

weiter und wird schließlich durch einviertelstündiges Erhitzen mit einem Teclubrenner zu Ende geführt. Die Oxydationsprodukte werden nach Passieren eines Platinsternes in zwei im gleichen Rohre liegenden Schiffchen durch trockene Soda aufgefangen und das Sulfat durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt. Die Operation dauert etwa eine Stunde. Hierbei gelangt allerdings viel Alkalisalz in die Lösung, wovon etwas durch das Baryumsulfat zurückgehalten wird, also das Resultat zu hoch erscheinen läßt. Andererseits kann es vorkommen, daß bei lebhafterem Gange des Sauerstoffstromes die Schwefelsäure nicht vollständig von der Soda absorbiert wird und daher für die Bestimmung verloren geht. Den ersteren Übelstand vermeidet Heczko nach einer zweiten Miteilung[1]) wie folgt: Er behandelt nach Beendigung der Verbrennung die aus den Schiffchen genommene Soda mit Brom, zur Oxydation von etwa gebildetem Sulfit, und bestimmt die Schwefelsäure nach der Methode von Raschig[2]) durch Niederschlagung mit Benzidin und Titrierung des Niederschlages mit Natronlauge und Phenolphtalein. Versuche, auch den „durch Säuren aufschließbaren Schwefel" auf diesem Wege zu bestimmen, schlugen fehl.

M. Dittrich[3]) hat diese Methode in mehrfacher Beziehung verbessert. Zum Erhitzen der Substanz verwendet er, statt des undurchsichtigen Quarzglasrohres, ein durchsichtiges Rohr aus geschmolzenem Bergkristall. Der Sauerstoff wird direkt der Bombe entnommen, passiert eine mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Drittel gefüllte Waschflasche und wird in das Bergkristallrohr durch ein eingeschliffenes Rohr eingeführt, das gleichfalls aus Quarzglas besteht, da Glas infolge seines größeren Ausdehnungskoeffizienten das Bergkristallrohr sprengt. Am anderen Ende ist das Bergkristallrohr auf 7 cm Länge konisch ausgezogen und hierauf ein knieförmig abgebogenes Rohr von 5 mm Lichtweite aus Quarzglas aufgeschliffen. Zum Zusammenhalten der Schliffstücke sind an den Röhrenenden Stückchen aus Quarzglas angeschmolzen, die durch Messingspiralfedern zusammengehalten werden; außerdem werden die Schliffe zur besseren Dichtung und zur leichteren Lockerung beim Auseinandernehmen mit feinem Graphitpulver eingerieben. Der absteigende Schenkel des Knierohres ist an der großen Kugel eines Zehnkugelrohres luftdicht befestigt. Zwischen der großen Kugel und den kleinen Kugeln ist ein 5 cm langes horizontales Rohr eingeschaltet, an das sich zwei größere Kugeln mit Tropfenfänger anschließen, um das Heraufreißen des in dem horizontalen Röhrenteile befindlichen Broms (s. unten) möglichst zu verhüten. An das Zehnkugelrohr schließt sich ein Peligot-Rohr und an dieses ein Volhardsches Kugelkölbchen.

Als Absorptionsflüssigkeit dient sulfatfreies Bromwasser, dessen Überschuß leicht verjagbar ist. In die große Kugel kommen außerdem noch 2 ccm reines Brom, das sich in dem horizontalen Rohre sammelt und dort die schweflige Säure momentan oxydiert. In das Peligot-Rohr kommt ebenfalls Bromwasser, in das Volhard-Kölbchen reine Natronlauge zum Zurückhalten der Bromdämpfe; hinter diesem kommt noch ein Becherglas mit reinem Wasser. Den Pyrit gibt man in ein dünnwandiges Porzellanschiffchen, das in das letzte Drittel des Quarzrohres nach dem zugespitzten Ende hin eingeschoben wird.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1912, S. 1. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 617. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 27 (1913).

Zur Ausführung einer Analyse setzt man den Sauerstoffstrom derart in Gang, daß 2 bis 3 Blasen in der Sekunde die Schwefelsäuretrockenflasche passieren. Dann beginnt man mit dem Erhitzen der Substanz; anfangs erwärmt man nur das dem Absorptionsapparat zunächst liegende Ende des Schiffchens mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners. Wenn die Reaktion in Gang gekommen ist, mäßigt man die Hitze, erwärmt aber auch den leeren Teil der Quarzröhre und auch das weitere Schiffstück, um ein Zurückströmen von SO_3-Dämpfen zu verhindern. Die Verbrennung geht bei gelindem Erwärmen des Schiffchens von selbst weiter; das entwickelte SO_2 und SO_3 werden von dem Bromwasser und Brom aufgenommen, das SO_2 unter Entfärbung des Bromwassers. Läßt die Reaktion im Schiffchen nach, so erwärmt man etwas stärker und erhitzt schließlich, wenn kein Erglühen mehr erfolgt, die Stelle vor dem Schiffchen ziemlich kräftig mit einem Teclubrenner, bis alle Teile gut durchgeglüht sind; schließlich auch noch die Schliffstelle an dem spitzen Ende des Rohres und das erste Stück des Knierohres, was bei Quarzschliffen ohne Gefahr geschehen kann. Man läßt unter weiterem Durchleiten von Sauerstoff abkühlen und nimmt den Apparat vor dem Schliff zwischen Erhitzungs- und Knierohr auseinander, spült das Knierohr mit Wasser aus, gibt alle Vorlageflüssigkeit mit Ausnahme des Inhaltes des Volhardkölbchens in ein Becherglas und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die braune Farbe des Broms verschwunden ist, setzt schließlich einige Tropfen Alkohol zu, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, zur Zerstörung der gebildeten Überschwefelsäure, und dampft, wenn nötig, auf 300 bis 400 ccm ein. Nun neutralisiert man nach Zugabe von etwas Methylorange mit Ammoniak, setzt 1 ccm konzentrierte Salzsäure zu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer annähernd berechneten Menge von 1 proz. Chlorbaryumlösung in einem Guß; das $BaSO_4$ wird wie gewöhnlich abfiltriert und gewogen.

Das Schiffchen mit dem Rückstande gibt man zunächst in ein flaches Schälchen und erwärmt mit starker Salzsäure bis zur Lösung; die Gangart scheidet man nach Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit starker Salzsäure und heißem Wasser ab, filtriert, wäscht aus (anfangs mit verdünnter Salzsäure) und verascht das getrocknete Filter im Platintiegel. Besitzt der Glührückstand keine weiße oder graue, sondern eine rötliche oder braune Farbe, so wird er zur Entfernung des Eisens auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure erwärmt und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen von neuem verascht. Die Behandlung des Filtrats hat natürlich verschieden zu erfolgen, je nachdem man Pyrit, Zinkblende oder andere Mineralien verwendet; stets ist aber in den Filtraten zu prüfen, ob noch SO_4-Ion vorhanden ist.

Nach Erneuerung der Vorlageflüssigkeit ist der Apparat sofort wieder für eine neue Bestimmung benutzbar. Jede Bestimmung erfordert im ganzen etwa $1^1/_2$ Stunden.

So ergaben z. B. vier Analysen eines Pyritmusters 51,30 — 51,03 — 51,04 — 51,00 Proz. Schwefel. Im Filtrat vom Eisen konnte in keinem Falle SO_4-Ion nachgewiesen werden, so daß also die Substanz völlig zersetzt war.

Andere Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure.

Fällung des Schwefels als Strontiumsulfat. Silberberger[1]) will die Gewichtsanalyse durch Chlorbaryum abschaffen. Er fällt die Schwefel-

[1]) Ber. **36**, 2755, 4259 (1903); Monath. f. Chem. **25**, 220 (1904).

säure durch Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung, wodurch chlor- und eisenfreie Niederschläge erhalten werden sollen, weshalb er die Methode namentlich für Pyritanalysen empfiehlt an Stelle der sonst üblichen. Die Nachprüfung dieser Methode durch Lunge[1]) und der Mitglieder der 9. Unterkommission der Internationalen Analysenkommission[2]) hat ergeben, daß die Methode von Silberberger zu verwerfen sei. Als Übelstände dieser Methode sind zu bezeichnen: Trübes Durchgehen der Waschflüssigkeiten, äußerst langsames Filtrieren, unangenehmes Verhalten des Strontiumsulfats beim Glühen, großer Verbrauch an Alkohol.

Maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure. Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure durch Einführung der Maßanalyse zu beschleunigen, aber die letztere erreicht, trotz der gegenteiligen Behauptung von Teschemacher und Smith[3]), durchaus nicht die Genauigkeit der Gewichtsanalyse[4]), und auch die Zeitersparnis ist, wenn nicht viele Bestimmungen nebeneinander vorgenommen werden müssen, keine erhebliche. Es seien hier die wichtigeren maßanalytischen Methoden für Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure im Zusammenhange aufgeführt, obgleich sie gerade bei der Schwefelkiesanalyse am wenigsten am Platze sind.

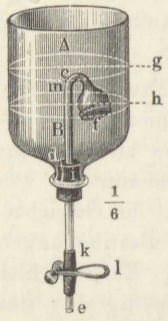
Wildenstein[5]) titriert mit Normalchlorbaryum und ermittelt den Endpunkt durch Prüfung einer kleinen abfiltrierten Probe. Diese Methode wird im besonderen gerade für Pyrit von Teschemacher und Smith[6]) empfohlen. Obwohl dieses Verfahren, trotz deren gegenteiliger Äußerung, ganz sicher nicht genauer als die Gewichtsanalyse, und in den meisten Händen weniger genau als diese ist, und obwohl es wohl nur von wenigen Chemikern in wichtigen Fällen angewendet wird, so wollen wir es doch hier beschreiben, da es in vielen Fabriken zur Bestimmung des Sulfats in Rohsoda und zuweilen auch zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit, Blende, Röstrückständen und dergleichen für innere Fabrikzwecke angewendet wird.

Man kocht die Flüssigkeit in einer Porzellanschale, setzt Chlorbaryumlösung aus einer Bürette zu und filtriert von Zeit zu Zeit einige Tropfen (mit einem Glasrohr entnommen) durch ein ganz kleines Filterchen auf eine Glasplatte mit schwarzer Unterlage, auf welche eine Anzahl Tropfen von verdünnter Schwefelsäure und andererseits von Chlorbaryum aufgesetzt sind. Wenn das Filtrat noch mit einem Chlorbaryumtropfen eine auf dem schwarzen Grunde leichter sichtbare Trübung gibt, so wirft man das Filterchen in die Porzellanschale zurück und setzt mehr Chlorbaryumlösung aus der Bürette zu, probiert wieder usf. Man hört auf, wenn ein filtrierter Tropfen sowohl mit Schwefelsäure als mit Chlorbaryum eine ganz leichte Trübung gibt. Die Arbeit wird sehr erleichtert, wenn man die von Wildenstein angegebene, in Fig. 7 dargestellte Vorrichtung anwendet. Die angesäuerte Lösung wird in ein Gefäß *A* geschüttet, bestehend aus einer Flasche mit abgesprengtem

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 913, 949 (1904). — [2]) Lunge, ebend. **18**, 449 (1905). — [3]) Chem. News **24**, 61, 66 (1871); vgl. auch ebend. S. 140. — [4]) Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat ist allerdings keineswegs eine der genauesten analytischen Operationen und kann trotz aller Kautelen Fehler bis zu $^1/_{500}$ des Betrages ergeben, also das Mehrfache wie z. B. bei der Chlorbestimmung als AgCl. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **1**, 432 (1862). — [6]) Chem. News **24**, 61, 66; vgl. auch Glendinning und Edger, ebend., S. 140.

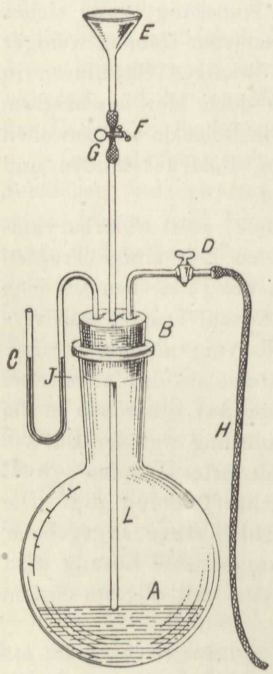
Boden und dergleichen, durch deren Stopfen eine gebogene Röhre *B* durchgeht, welche unten mit einem Quetschhahn *l*, oben mit einem abwärts gebogenen Trichter *f* endigt. Der letztere, welcher Glockenform haben muß, ist verschlossen mit zwei Scheiben Filtrierpapier und einem über alles gebundenen Stückchen Leinengaze, und die Flüssigkeit muß über dem Ganzen stehen. Diese Vorrichtung gestattet es, nach Belieben einige Tropfen klarer Flüssigkeit abzuziehen, welche man in ein Reagierrohr laufen läßt und mit einem Tropfen Chlorbaryumlösung versetzt. Natürlich muß man erst einige Kubikzentimeter aus dem Rohr *B* entnehmen und nach *A* zurückgießen, ehe man das eigentliche Pröbchen entnimmt, und nach der Probe muß man die Flüssigkeit immer wieder nach *A* zurückgießen. Wenn man zufällig den Endpunkt der Reaktion überschritten hat, setzt man einige Kubikzentimeter titrierter Schwefelsäure zu und zieht deren Betrag nachher wieder ab.

Fig. 7.



Tarugi und Bianchi[1]) beschreiben ein rasch auszuführendes Verfahren zur Bestimmung der Sulfate und der Baryumsalze. Es beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man ein Sulfat mittels Chlorbaryum fällt, und dann die trübe Flüssigkeit mittels eines geeigneten Druckes durch ein Rohr von engem Durchmesser aufsteigen läßt, fast sofort eine Klärung der Flüssigkeit eintritt, so daß man eine Probe entnehmen und mit $BaCl_2$ prüfen kann.

Fig. 8.



Die Analyse wird in dem Apparate (Fig. 8) durchgeführt. Der Kolben *A* (Inhalt etwa 300 ccm) ist durch einen Pfropfen *B* verschlossen, durch den ein U-Rohr *C*, als Quecksilbermanometer dienend, ein etwa 30 ccm fassendes Glasrohr *L* mit einem inneren Durchmesser von 5 mm und ein Glasrohr mit Hahn *D* und Gummischlauch *H* zum Saugen, geführt sind. Das Rohr *L* bleibt wenigstens 2 cm vom Boden des Kolbens *A* entfernt und ist etwa 5 cm über *B* mittels Gummischlauch *G* und Klemme *F* mit einem möglichst gleichkalibrigen Trichter *E* verbunden. Man versetzt nun die mit HCl oder HNO_3 angesäuerte Lösung des Sulfats in *A* durch *E* aus einer graduierten Bürette mit $^1/_{10}$ n-Chlorbaryumlösung, wäscht mit Wasser nach, so daß *L* in die Flüssigkeit taucht, läßt mittels des Gummischlauches *H* die Flüssigkeit in *L* bis wenigstens nach *F* ansteigen, saugt dann etwas Luft durch und mischt auf diese Weise gut. Man erhitzt dann bei geschlossenem Hahn *D* und Klemme *F* die Flüssigkeit auf 60 bis 70°, wobei das Manometer *C* den entstandenen Druck anzeigt. Wenn derselbe genügt, die Flüssigkeit in *L* aufsteigen zu lassen, öffnet man allmählich *F* und schließt wieder,

[1]) Gaz. chim. ital. **36**, I, 347 (1906); Chem. Zentrabl. 1906, II, S. 708.

wenn die Flüssigkeit bis nahe an *G* herangekommen ist. Nach einigen Augenblicken zeigt sich die Flüssigkeit im Rohre *L* in einer Zone von 2 bis 3 cm ganz klar. Man läßt von dieser klaren Flüssigkeit 2 bis 3 ccm in den Trichter *E* treten, stellt mittels *D* im Kolben wieder Gleichgewicht her und prüft die klare Flüssigkeit mit einem Tropfen titrierter Chlorbaryumlösung, ob die Fällung vollständig ist. Bei eintretender Trübung verfährt man unter Zusatz von $BaCl_2$-Lösung wie vorher. Lang und Allen[1]) beschreiben das gleiche Verfahren.

Nikaido[2]) fällt das Sulfat in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$n-Bleinitrat unter Anwendung von Jodkalium als Indikator. Die Methode ist nur in bestimmten Fällen anwendbar.

Riegler[3]) fällt das Sulfat mit einer bekannten Menge Chlorbaryum, behandelt mit Jodsäurelösung, filtriert das Baryumjodat ab und bestimmt zur Ermittelung des Baryums im Azotometer den damit durch Zusatz von Hydrazinsulfat entwickelten Stickstoff.

Wilsing[4]) setzt zu der mittels Phenolphtalein genau neutralisierten Lösung eines Sulfates, die in einer Porzellanschale kocht, eine 4proz. $BaCl_2$-Lösung von bekanntem Gehalt sowie etwas Phenolphtalein und titriert mit 2proz. Sodalösung auf rot. Die verbrauchte Soda ist das Maß für den verbrauchten Überschuß an Chlorbaryum.

Über ähnliche Methoden von Carl Mohr u. a. vgl. Mohr-Classen, 7. Aufl., S. 150 und 151; Knöfler[5]), ebend. S. 154; Mohnhaupt[6]); Blacher und Koerber[7]).

Martin[8]) setzt zu 0,5 g feingepulvertem Schwefelkies in einem 150 ccm-Kolben 25 ccm unmittelbar vorher aus gleichem Volumen Salpetersäure und Salzsäure hergestelltes Königswasser, läßt ohne Erhitzen über Nacht stehen, setzt 1 g Chlornatrium zu, verdampft auf dem Sandbade fast bis zur Trockne, nimmt mit 2 ccm Salzsäure + 2 ccm Wasser auf, setzt 50 ccm siedendes Wasser und darauf in kleinen Portionen 4 g reine Soda zu, wodurch die Schwermetalle niedergeschlagen werden und nur Alkalisalze mit Spuren von Kupfer in Lösung bleiben. Man filtriert und wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus. Zu der erkalteten Lösung setzt man 2 Tropfen einer Lösung von 1 g Methylorange in 1 Liter Wasser, neutralisiert genau bis zur Rosafarbe mit verdünnter Salzsäure, wobei man die Kohlensäure wegkocht, und setzt 60 ccm einer Lösung von 45 g Barythydrat im Liter zu; dann einen Tropfen Phenolphtalein, worauf man gewaschene Kohlensäure bis genau zum Verschwinden der Rosafarbe zusetzt. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit warmem, aber nicht kochendem Wasser gewaschen; die abfiltrierte Lösung titriert man nach dem Erkalten mit $^1/_2$n-Salzsäure bis zum Erscheinen der Rosafarbe; die verbrauchten Kubikzentimeter, mit 0,008 multipliziert, geben den Gehalt als Schwefel in der verarbeiteten Menge von Schwefelkies.

Großmann[9]) setzt die neutrale Lösung der Sulfate mit Barythydrat um, filtriert die Hälfte ab, fällt den Überschuß von Baryt mit Kohlensäure aus, kocht auf, läßt erkalten, verdünnt auf 500 ccm, entnimmt die Hälfte der

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1370 (1907). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 774 (1902). — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **41**, 17 (1902). — [4]) Chem. Ind. 1886, S. 25. — [5]) Liebigs Ann. **230**, 360 (1885). — [6]) Chem.-Ztg. **28**, 1125 (1904). — [7]) Ebend. **29**, 722 (1905). — [8]) Mon. Scient. 1913, S. 686. — [9]) Chem. News **41**, 114 (1880); Ber. **13**, 824 (1880).

klaren Flüssigkeit und titriert mit Normalsäure aus. Bei Anwendung von $^1/_2$ Äq. Na_2SO_4 = 3,552 g entspricht die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_1$ n-Salzsäure × 8 dem Gehalt an Na_2SO_4 in Prozent; doch muß man davon zur Korrektur für das Volum des Barytniederschlages 0,4 Proz. abziehen. Schließlich bleibt aber noch ein konstanter Verlust von 1,3 Proz., dessen Ursache nicht aufgefunden werden konnte, und den man ebenfalls in Rechnung ziehen muß (was die Verwendung dieses Verfahrens für irgend genauere Zwecke ausschließt).

Chromatmethoden. Andrews[1]) fällt in einer annähernd neutralen kochenden Lösung die Sulfate (mit höchstens 2 Proz. SO_3) durch einen Überschuß einer salzsauren Lösung von Baryumchromat; den Überschuß des Fällungsmittels nimmt man im Kochen durch Zusatz von Ammoniak oder Kreide fort, filtriert, wäscht heiß aus, kühlt das Filtrat (welches das dem angewendeten Sulfat entsprechende Alkalichromat enthält) ab, setzt konzentrierte Salzsäure hinzu, dann Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Wenn Eisen-, Nickel- oder Zinksalze anwesend sind, darf man nicht mit Kreide neutralisieren, da sonst unlösliche Chromate entstehen und zu wenig Schwefelsäure gefunden wird. In solchen Fällen muß mit Ammoniak neutralisiert werden. Neuerdings[2]) empfiehlt Andrews statt der Salzsäure, welche allmählich durch Chromsäure oxydiert wird, Trichloressigsäure zu verwenden. Nach Reuter[3]) soll man nur 5 ccm konzentrierte Salzsäure zusetzen, nach Zusatz des KJ fünf Minuten warten, das Becherglas inzwischen bedeckt halten und einen Kohlensäurestrom über die Oberfläche der Flüssigkeit leiten. (Die dort angegebenen Beleganalysen zeigen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit.)

Marboutin und Moulinié[4]) beschreiben ein ähnliches Verfahren, das genau äquivalente Lösungen von $BaCl_2$ und K_2CrO_4 erfordert. Man fällt die Schwefelsäure in saurer Lösung durch überschüssiges Chlorbaryum, schlägt das nicht verbundene $BaCl_2$ durch überschüssige Lösung von Kaliumchromat nieder und mißt den Überschuß des letzteren durch Arsen- und Jodlösung. Fast genau dasselbe empfehlen Telle[5]) und Scholtz[6]). Nach Scholtz ist die ursprüngliche Methode von Wildenstein (s. o.) deshalb ungenau, weil zwischen $BaSO_4$ und K_2CrO_4 eine umkehrbare Reaktion nach $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$ stattfindet. Entzieht man aber das Baryumsulfat der Einwirkung des Kaliumchromats, dann werden die Resultate einwandsfrei. Die Lösung des Sulfats wird in einem 150 ccm-Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, die heiße Lösung mit 50 ccm Baryumchloridlösung (8,1456 $BaCl_2 . 2H_2O$ im Liter) versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad gestellt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. (Bei den Filtrationen sind die zuerst durch das Filter laufenden Tropfen wegen stattgefundener Adsorption wegzuschütten.) Vom Filtrat pipettiert man 100 ccm ab, versetzt sie mit 50 ccm Kaliumchromatlösung (6,4086 g $KrCrO_4$ im Liter), filtriert wiederum durch ein trockenes Filter, hebt 100 ccm des Filtrates ab, gibt 10 ccm 10proz. Jodkaliumlösung und 10 ccm 15proz. Salzsäure hinzu und

[1]) Amer. Chem. Journ. **11**, 567 (1888); Chem.-Ztg. **13**, Rep. 39 (1889). — [2]) Amer. Chem. Journ. **32**, 467 (1905); Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1269 (1905). — [3]) Chem.-Ztg. **22**, 357 (1898). — [4]) Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 218. — [5]) Ebend., S. 793. — [6]) Arch. d. Pharm. **243**, 667 (1905); Chem. Zentralbl. 1906, I, S. 498.

titriert das ausgeschiedene Jod durch $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück. Der Gehalt der ursprünglichen Lösung an SO_4 berechnet sich nach der Formel: $g\,SO_4 = (2{,}25\,a - 25) \times 0{,}0032$, wobei a die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung bezeichnet.

Benzidinmethoden. Neuerdings interessieren die auf die Anwendung des Benzidins, das von Vaubel[1]) dafür zuerst in Aussicht genommen wurde, gegründeten Methoden[2]). Wolf J. Müller[3]) hat gefunden, daß man gebundene Schwefelsäure durch in ziemlich großem Überschuß zugesetztes Benzidinchlorhydrat quantitativ ausfällen kann, dessen Überschuß man dann direkt mit Alkalien zurücktitrieren kann, weil das Benzidin eine sehr schwache Base, also das salzsaure Salz sehr stark hydrolytisch dissoziiert ist und das HCl darin durch Phenolphtalein wie freies HCl angezeigt wird. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$R_2SO_4 + C_{12}H_8(NH_2)_2\,2\,HCl = 2\,RCl + C_{12}H_8(NH_2)_2 . H_2SO_4.$$

Man verwendet eine Lösung von etwa 30 g Benzidinchlorhydrat im Liter, deren Titer gegen Barytwasser (das hier der Natronlauge vorzuziehen ist, G. L.) mit Normalsäure und Phenolphtalein festgestellt worden ist. Die Umsetzung geschieht in einem 250 ccm-Kolben in der Wärme, da das ausgeschiedene Sulfat in der Kälte etwas Chlorhydrat mitreißt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, hält einige Minuten heiß, wobei man bei Gegenwart flüchtiger Säuren den Kolben verschließt, kühlt schnell ab, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrates das überschüssige Chlorhydrat durch Titrieren mit Alkalilauge und Phenolphtalein.

Raschig[4]) hat diese Methode in folgender Weise abgeändert. Man verreibt 40 g Benzidin mit 40 ccm Wasser, wäscht mit etwa $^3/_4$ Liter Wasser in einen Literkolben, setzt 50 ccm konz. Salzsäure zu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, worauf sich nach kurzem alles oder fast alles zu einer braunen Flüssigkeit löst, filtriert nötigenfalls und verdünnt auf das Zwanzigfache. Von diesem Reagens verwendet man 150 ccm zur Fällung von 0,1 g H_2SO_4. Man läßt die Lösung des zu untersuchenden Sulfats unter Umschwenken in die Benzidinlösung einfließen und bringt das Ganze nach der in kurzem eingetretenen Abscheidung des Benzidinsulfats auf ein Saugfilter, bestehend aus einem 200 ccm-Trichter mit Wittscher Filterplatte von 40 mm oberem Durchmesser, auf die man zwei feuchte Filter von 46 mm Durchmesser legt, deren vorstehende Ränder man nach dem Ansaugen mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem Wulst zusammendrückt, worauf sie vollständig dicht halten. Man spült den im Fällungsgefäß haftenden Niederschlag mit einem Teile des klaren Filtrates nach und wäscht in dem Augenblicke, wo der letzte Tropfen Mutterlauge im Saugfilter verschwindet, mit 5 bis 10 ccm Wasser (nicht mehr!) nach, was man noch einmal wiederholt.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **35**, 821 (1896). — [2]) Über die Bestimmung von Schwefelsäure mit Benzidin siehe Couturier (Dissertation, Tübingen 1897); W. Müller, Ber. **35**, 1587 (1902); Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 653, 1017 (1903); Müller und Dürkes, Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 477 (1903); Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 617, 818 (1903); **19**, 331 (1906); v. Knorre, Chem. Ind. **28**, 2 (1905); Friedheim und Nydegger, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 11 (1907); Huber, Chem.-Ztg. **29**, 1227 (1905); Järvinen, Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 526. — [3]) Ber. **35**, 1587 (1902). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 617 u. 818 (1903).

Bei diesem Verfahren, also Auswaschen mit dem Minimum von Wasser, fällt der von W. J. Müller, a. a. O. wegen der Löslichkeit des Benzidinsulfats im Waschwasser erhobene Vorwurf vollständig weg. Man nimmt dann den Trichter aus der Filterflasche, legt ein 50 bis 60 cm weites Uhrglas hinein, stülpt ihn um, stößt mit einem Glasstabe die Filterplatte mit dem Niederschlag in das Uhrglas, nimmt die Platte fort, wirft das Filter in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit 30 mm weiter Mündung, spült Uhrglas und Trichter mit nicht über 25 ccm Wasser nach, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt kräftig, bis ein gleichmäßiger Brei von Papierfasern und Niederschlag ohne alle Bröckchen von Benzidinsulfat entsteht. Man erwärmt nun auf 50°, setzt Phenolphtalein zu und titriert mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge aus, wobei man schließlich zum Kochen erhitzen muß, um den Einfluß der in den Flüssigkeiten enthaltenen Kohlensäure auf den Indikator aufzuheben. Ein etwaiger Überschuß von Natronlauge kann mit Normalsäure zurücktitriert werden. Auf diesem Wege kann man die Schwefelsäure im freien Zustande oder in Kupfer-, Ferro-, Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Aluminium- und Chromoxydsalzen bestimmen, jedoch nicht in Ferrisalzen, bei diesen muß man also das Eisen nach S. 89 ausfällen. Auch in manchen anderen Fällen, z. B. bei Anwesenheit von manchen organischen Substanzen, versagt die Methode.

Übrigens könnte man auch bei Gegenwart von Eisen, wenn nicht mehr als 1 At. S auf 1 At. Fe vorhanden ist, die Benzidinmethode anwenden, wenn man (was zuerst von M. Schlötter vorgeschlagen wurde) das Ferrisalz durch Hydrazin zu Ferrosalz reduziert, wozu Raschig eine verdünnte Lösung von salzsaurem Hydrazin benutzt; man kocht fünf Minuten lang mit nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gew.-Tln. Hydrazinchlorhydrat auf 2 Gew.-Tle. Eisen. v. Knorre[1]) erhielt mit Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel dann brauchbare Zahlen, wenn der Schwefel abfiltriert wurde. Ebenso kann man bei Anwesenheit von wenig Ferrisalz, wie bei der Pyritanalyse, durch Zusatz von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat zur Benzidinlösung die Einwirkung des Ferrisalzes auf Benzidin völlig vermeiden. Nach Friedheim und Nydegger[2]) ist die Reduktion des Ferrieisens in allen den Fällen nicht notwendig, wo pro Atom Eisen ein oder mehrere Atome Schwefel vorhanden sind. Ferner werden mit der Benzidinmethode nur dann brauchbare Resultate erhalten, wenn pro Mol. H_2SO_4 nicht mehr als 10 Mol. HCl, 15 Mol. HNO_3, 20 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Alkalisalze und 1 bis 2 Mol. Ferrieisen vorhanden sind. Nach diesen Autoren können bei der Fällung der Schwefelsäure als Benzidinsulfat allerdings erhebliche Fehler auftreten, die sich bei entsprechender Arbeitsweise kompensieren.

Raschig[3]) empfiehlt für die Pyritanalyse folgenden Arbeitsgang: Man wägt 0,8 g des feingepulverten Kieses ab, bringt sie in einen trockenen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt, fügt 5 ccm rauchende Salpetersäure zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. In einer halben Stunde ist die Lösung vollendet; man fügt etwa 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um abgeschiedenes Eisensalz aufzulösen, und bringt

[1]) Chem. Ind. **28**, 2 (1905). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 9 (1907). — [3]) Ebend. **19**, 332 (1906).

das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man völlig vernachlässigen kann, in einen 100 ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 ccm in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt pipettiert, etwa 10 ccm einer 1 proz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und nun 500 ccm Benzidinlösung (S. 103) zugefügt. Man rührt mit einem Glasstabe um und läßt 15 Minuten stehen, worauf der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat. Man saugt nun das abgeschiedene Benzidinsulfat auf die nach S. 103 vorbereitete Filterplatte ab und bringt den im Becherglase verbleibenden Rest mit etwas Mutterlauge oder Benzidinlösung aufs Filter. Nach ein bis zwei Minuten ist fast alle Lauge durchs Filter gesogen, und man muß nun dafür sorgen, daß der Niederschlag keine Risse bekomme. Im Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen aus ihm verschwindet, werden die Trichterwandungen mit 5 bis 10 ccm Wasser aus der Spritzflasche benetzt, wodurch alles Sulfat heruntergespült wird. Ist dieses Waschwasser im Niederschlage verschwunden, so gibt man nochmals 5 bis 10 ccm Wasser zu. (Das Filtrat wird mit Chlorbaryum geprüft und darf erst nach einer Viertelstunde schwach getrübt sein.) Sind diese abgesogen, dann entferne man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und lasse den Niederschlag so feucht als nur möglich. Man bringt nun, wie S. 104 beschrieben, den Niederschlag samt Filter in einen Erlenmeyerkolben und titriert warm mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge unter Verwendung von ziemlich viel Phenolphtalein als Indikator aus. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-Natronlauge gibt gerade den Schwefelgehalt des Pyrits an.

Friedheim und Nydegger[1]) schließen Pyrit nach der Lungeschen Methode (S. 89) mit Königswasser auf, dampfen die Säure auf dem Wasserbade ab und lösen den Rückstand mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Wasser zu 500 ccm. Nach dem Absetzen der Gangart werden 100 ccm abgemessen und mit 100 ccm Benzidinlösung (enthaltend 6,7 g Benzidinbase im Liter) gefällt. Die fernere Arbeitsweise ist wie bei Raschig.

Bei Gegenwart von Thiosulfaten, Sulfiten und Sulfiden läßt sich Schwefelsäure direkt nicht mittels Benzidin bestimmen, da obige Salze mit Benzidinchlorhydrat ebenfalls unter Bildung schwer löslicher Salze reagieren[2]).

Reduktionsmethoden. Eine andere Klasse von Methoden beruht auf der Reduktion des FeS_2 zu FeS, welches dann durch Salzsäure zersetzt wird, wobei man den entweichenden Schwefelwasserstoff in Jodlösung leitet und durch Rücktitrierung derselben bestimmt. Solche Methoden werden beschrieben von Gräger[3]), Treadwell[4]), Eliasberg[5]), Nickel[6]), Zehetmayr[7]).

Haßreidter und P. van Zuylen[8]) verwenden folgende Methode, die zur Bestimmung von Sulfiden bei Gegenwart von Eisenoxyd und Sulfaten brauchbar sein soll. Die feingepulverte Substanz wird zur Überführung der Ferri- in die Ferrostufe mit Zinnchlorürsalzsäure behandelt. Die so erhaltene Lösung wird in einem Kolben, der einerseits mit einem Kohlensäureapparat, andererseits mit einem mit Bromsalzsäure gefüllten Zehnkugelrohr in Verbindung steht, mit Salzsäure bei Gegenwart von Zinnpulver oder dünnen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 19 (1907). — [2]) Huber, Chem.-Ztg. **29**, 1227 (1905). — [3]) Dingl. polyt. Journ. **248**, 53 (1883). — [4]) Ber. **24**, 1937 (1891); **25**, 2377 (1892). — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 240 (1889). — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1560. — [7]) Ebend. 1910, S. 1359. — [8]) Bull. Soc. Chim. de Belgique **18**, 413 (1904); Chem. Zentralbl. 1905, I, S. 1433.

Zinngranalien versetzt und erhitzt. Man kocht den Inhalt des Kolbens, der mit einem vertikalen Kühler versehen ist, 15 bis 30 Minuten, leitet die entstandenen Gase mittels des Kohlendioxydstromes in das Zehnkugelrohr, sammelt dessen Inhalt in ein Becherglas, erhitzt zur vollständigen Austreibung des Broms und fällt mit Baryumchlorid. Scheidet sich im Zehnkugelrohr freier Schwefel aus, so oxydiert man ihn in der Kälte mit Brom und Kaliumchlorat zu Schwefelsäure. Die Gegenwart von Kupfer ist unschädlich.

Die Bestimmung der in allen diesen Fällen gebildeten Schwefelsäure erfolgt für alle genaueren Zwecke durch Fällung mit Chlorbaryum auf gewichtsanalytischem Wege (S. 90).

Die sogenannte mechanische Schwefelkiesprobe von Anthon[1]) ist zu roh und unzuverlässig auch nur für ganz ungefähre Bestimmungen; man soll in einer Glasröhre den Unterschied zwischen 8 g zusammengerütteltem feinem Pulver von reinem Schwefelkies, dann von 8 g feinem Quarzpulver beobachten, das entsprechende Röhrenstück in 50 Teile teilen und ein zu prüfendes Kieserz danach bis auf 2 Proz. bestimmen können, wenn man wieder 8 g davon in die Röhre bringt.

Bestimmung anderer Eisensulfide im Pyrit. Magnetkies (Pyrrhotit), Fe_7S_8, ist besonders in manchen amerikanischen Kiesen enthalten. Da dieses Erz seinen Schwefel in gewöhnlichen Brennern sehr unvollständig abgibt, so kann seine Bestimmung von Wichtigkeit werden. Cone[2]) nimmt sie dadurch vor, daß er das Erz zerreibt, bis es durch ein Sieb mit 60 Maschen pro Zoll geht (nicht feiner!), das Pulver auf Glanzpapier ausbreitet, einen Magnet darauf bringt, den mechanisch anhängenden Pyrit durch gelindes Klopfen des Magnets entfernt und dann den Magnetkies nach Anlegung des Ankers besonders abbürstet. Dies wiederholt man fünf- oder sechsmal und bestimmt den Schwefel in den getrennten Anteilen.

Markasit (Binarkies) und Pyrit kann man durch die leichtere Zersetzung des ersteren beim Kochen mit Lösungen von Ferrisalzen trennen, was H. N. Stokes im einzelnen ausgearbeitet hat[3]). Für die technische Analyse hat dies keine Bedeutung.

Bestimmung der anderweitigen Bestandteile von Pyriten.

Arsen. Die Bestimmung desselben im Schwefelkies ist etwas umständlich und wird deshalb nicht so häufig in Fabriken ausgeführt, als ihre Wichtigkeit es verdiente. Das Arsen geht nicht nur in die Schwefelsäure, sondern z. B. auch in die Salzsäure über und kann hier und in vielen anderen Fällen großen Schaden tun. Die zu seiner Bestimmung angewendeten Methoden geben leider recht voneinander abweichende Resultate.

Das in Freiberg von Reich eingeführte Verfahren soll hier nach der von Mc Cay[4]) ausgearbeiteten Abänderung beschrieben werden. Man schließt 0,5 g Schwefelkies mit konzentrierter Salpetersäure in einem Porzellantiegel auf, dampft die freie Säure ab, aber nicht bis zur Trockne, setzt 4 g Soda zu, trocknet auf dem Sandbade vollkommen ein, setzt 4 g Salpeter zu und erhitzt, bis die Masse 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen ge-

[1]) Dingl. polyt. Journ. **161**, 115. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 404. — [3]) Bulletin United States Geolog. Survey, Nr. 186. — [4]) Chem. News **48**, 7 (1883); Amer. Chem. Journ. **8**, 77 (1886); **9**, 174 (1887); **10**, 459 (1888).

wesen ist. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, säuert die filtrierte Lösung mit wenig Salpetersäure an, erhitzt längere Zeit zur Austreibung aller CO_2, setzt Silbernitrat zu und neutralisiert sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der Niederschlag, welcher alles Arsen als Ag_3AsO_4 enthält, wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und entweder das Silber nach Volhard durch Titrieren mit Rhodanammonium bestimmt oder aber die Lösung in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. 1 Tl. $Ag_3AsO_4 = 0{,}1621$ As. Will man das As als As_2S_5 niederschlagen, so soll man die Lösung in einem Kolben mit HCl ansäuern, mit luftfreiem Wasser fast auffüllen, H_2S bis zur Sättigung einleiten, den Stopfen aufsetzen und festbinden und den Kolben in einem Wasserbade eine Stunde lang erhitzen, worauf As_2S_5 ohne freien Schwefel entstanden ist.

Andere Methoden geben hiervon ziemlich stark abweichende Resultate.

Prost und Winiwarter[1]) empfehlen die von van de Casteele ausgearbeitete Methode zur Arsenbestimmung in Erzen, indem man die zu analysierende Substanz in rauchender Salpetersäure löst, die Salpetersäure durch Zusatz von Schwefelsäure verjagt und abgeschiedenes Bleisulfat abfiltriert. Das Filtrat wird mit Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und das Arsen mit Magnesiamischung[2]) gefällt; das anwesende Alkalitartrat verhindert das Ausfallen der das Arsen begleitenden Metalle. Um den Niederschlag von Ammoniummagnesiumarseniat eisenfrei zu erhalten, muß man ihn in Salzsäure lösen und nochmals mit Magnesiamischung fällen.

Blattner und Brasseur[3]) zitieren einen Fall, in dem verschiedene Chemiker zwischen 0,19 bis 0,57, bei einem anderen Falle zwischen 0,05 und 0,39 Proz. As fanden, und es ließen sich aus der Literatur noch größere Abweichungen nachweisen. Sie empfehlen folgende Methoden:

1. Nasse Aufschließung. Hierbei kann man bis 10 g Kies anwenden, die man mit einem Königswasser aus 125 ccm Salpetersäure von 40° Bé, 250 ccm Salzsäure von 22 bis 22° Bé und 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz in einem Literkolben unter gelinder Erwärmung behandelt. Man treibt die Salpetersäure größtenteils durch Salzsäure aus; da alles Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so verliert man kein $AsCl_3$ (?). Man setzt 100 ccm Wasser zu, läßt abkühlen, filtriert, setzt Ammoniak zu, bis ein wenig Eisenhydroxyd ausfällt, leitet in der Kälte Schwefligsäuregas bis zur völligen Reduktion zu Eisenoxydulverbindungen ein, vertreibt die überschüssige SO_2 durch Erwärmen, läßt auf 60 bis 70° abkühlen, schlägt das Arsen durch sechs- bis siebenstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff nieder, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit HCl- und H_2S-haltigem Wasser, bis kein Eisen mehr vorhanden ist, alsdann mit reinem Wasser, löst den Niederschlag nach Durchstoßen des Filters in Ammoncarbonat, filtriert diese Lösung, erwärmt sie nach starkem Ansäuern mit Salzsäure auf 50 bis 70°, schlägt das As_2S_3 durch einstündiges Einleiten von H_2S nieder und bestimmt darin das Arsen entweder als arsensaure Ammonmagnesia oder als Silberarseniat. Für den ersteren Zweck löst man den Niederschlag in starker Ammoniakflüssigkeit, verdampft im Wasserbade zur Trockne, nimmt mit

[1]) Chem. Zentralbl. 1903, II, S. 741. — [2]) Die Magnesiamischung wird bereitet, indem man 55 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid in 650 ccm Wasser löst und diese Lösung mit Ammoniak (spez. Gew. 0,96) zu einem Liter verdünnt. — [3]) Bull. de la soc. chim. du Nord de la France 1897, S. 13.

10 ccm Salpetersäure auf, dampft ein wenig ein, macht ammoniakalisch, setzt ein wenig Alkohol, dann die Magnesiamischung (s. o.) zu, läßt 12 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag auf ein aschenfreies Filter, wäscht mit einer Lösung von 1 Salmiakgeist und 1 Alkohol in 3 Wasser, trocknet und glüht den Niederschlag getrennt vom Filter, das man für sich unter Zusatz von ein wenig Ammoniumnitrat verbrennt. 100 Tle. der $As_2Mg_2O_7$ entsprechen 48,29 Tle. As.

2. Trockene Aufschließung. Man mischt 2 g Kies mit 10 bis 12 g eines Gemisches von $^1/_2$ Salpeter und $^1/_2$ Soda in einem 30 ccm haltenden Platintiegel, bedeckt nach Durchmischen mittels eines Platindrahtes mit 2 g der Salzmischung, deckt den Tiegel zu und erhitzt ihn durch eine 3 cm hohe Bunsenflamme. Nach beendigter Reaktion läßt man abkühlen, schüttet den Tiegelinhalt in 70 ccm kochendes Wasser, läßt ihn vollständig zergehen, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Alles Arsen ist nun im Filtrat als Arseniat. Man säuert mit Salpetersäure an, bringt zum Kochen, läßt abkühlen, neutralisiert genau mit NH_3, setzt einen Tropfen Salpetersäure zu und neutralisiert wieder, bis ein Tropfen auf rotem Lackmuspapier erst nach einigen Sekunden Bläuung hervorbringt. Nun setzt man tropfenweis Silbernitratlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, bringt das Ag_3AsO_4 auf ein Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, löst das arsensaure Silber auf dem Filter in sehr verdünnter Salpetersäure auf, setzt als Indikator 5 ccm einer schwefelsauersalpetersauren Eisenlösung zu und titriert mit $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung bis zum Eintritt der Rosafärbung. Jedes Kubikzentimeter der Lösung zeigt 0,0025 g Arsen an. Diese Methode ist sehr schnell auszuführen und gibt sehr gute, mit der ersten übereinstimmende Resultate, auch übereinstimmend mit derjenigen von Clark, bei der man mit einem Gemisch von Magnesia und Ätznatron aufschließt. (Wir würden die zweite Methode von Blattner und Brasseur der ersten schon darum vorziehen, weil bei dieser doch eine Verflüchtigung von $AsCl_3$ vorkommen kann.)

List[1]) erhitzt 2 g Kies mit 10 g Natriumsuperoxyd in einem Tiegel, wie S. 95 beschrieben, wobei alles Arsen in Arsensäure übergeht, und verfährt dann weiter wie Blattner und Brasseur.

Parr[2]) bestimmt in ähnlicher Weise wie den Schwefel in Pyriten auch das Arsen durch Oxydation mittels des gleichen Natriumsuperoxydgemisches wie S. 95 angeführt.

Ebaugh und Sprague[3]) schließen den Pyrit, wie S. 95 angegeben, mit Natriumcarbonat und Zinkoxyd auf, laugen den Rückstand mit Wasser aus, säuern mit Essigsäure an, fällen mit Silbernitrat und kochen einige Minuten auf. Das ausgeschiedene Silberarseniat wird nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure mit Rhodanammonium oder Rhodankalium titriert.

Low[4]) schließt zur Arsen- und Antimonbestimmung 1 g des Erzes in einem 150 ccm-Kolben mit 7 g Kaliumbisulfat, 0,5 g Weinsäure und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf, erwärmt zuerst vorsichtig, dann stark, bis aller freier Schwefel ausgetrieben und eventuell ausgeschiedene Kohle oxydiert ist. Die Schmelze wird erkalten gelassen, mit 50 ccm Wasser, 10 ccm kon-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 415 (1903). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 764 (1908). — [3]) Ebend. **29**, 1475 (1907). — [4]) Ebend. **28**, 1715 (1906).

zentrierter Schwefelsäure und 2 bis 3 g Weinsäure versetzt und kurze Zeit nahe bis zum Sieden erhitzt. (Bei wirklichem Sieden können leicht Arsenverluste eintreten.) Nach dem Filtrieren, Waschen mit heißem Wasser und Auffüllen des Filtrats mit heißem Wasser auf 300 ccm wird mit H_2S gefällt. Die Sulfide von As und Sb werden filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, mit wenig heißem Wasser in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von farblosem Kaliumsulfid durch Erwärmen in Lösung gebracht. Meistens genügt eine Extraktion, um alle löslichen Sulfide in Lösung zu bekommen. Das Filtrat wird in einem 300 ccm-Kolben mit 3 g Kaliumbisulfat und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und über freier Flamme erhitzt, bis aller Schwefel und der größere Teil der freien Säure ausgetrieben ist. Die Schmelze wird in schräg gehaltenem Kolben erkalten gelassen, mit 25 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und erwärmt. Nach dem Abkühlen und Zusatz von 40 ccm konzentrierter Salzsäure wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Arsentrisulfid wird abfiltriert und mit Salzsäure (2 : 1) ausgewaschen. Im Filtrat A befindet sich das Antimon, auf dem Filter Arsensulfid. Dieses wird in Schwefelammon gelöst und die Lösung wie früher mit 2 bis 3 g $KHSO_4$ und 5 ccm konzentrierter H_2SO_4 behandelt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, das vorhandene Schwefeldioxyd weggekocht, die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Salzsäure schwach angesäuert und nach Zusatz von 3 bis 4 g Natriumbicarbonat und Stärkelösung mit Jod titriert.

Zur Antimonbestimmung wird das Filtrat A mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Antimontrisulfid wird filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und durch Ammonsulfid in Lösung gebracht. Die Lösung wird im Kolben mit 3 bis 4 g $KHSO_4$ und 10 ccm konzentrierter H_2SO_4 wie oben behandelt, die abgekühlte Schmelze mit 50 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und einige Minuten gekocht. Dann werden noch 10 ccm konzentrierter Salzsäure zugesetzt, nach dem Abkühlen mit Wasser auf 200 ccm gebracht und mit Permanganat auf übliche Weise titriert.

Clark[1]) gibt folgende zwei Verfahren zur Bestimmung des Arsens in Pyriten:

1. Fällungsverfahren. Eine gewogene Menge der gepulverten Probe (etwa 3 g) wird in einem Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von kalzinierter Magnesia und reinem Ätznatron (erhalten durch Zusammenreiben gleicher Mengen frisch kalzinierter Magnesia und Ätznatron in einem Porzellanmörser) gemischt und der offene Tiegel etwa 10 Minuten über einer mäßigen Bunsenflamme erhitzt, wobei die Masse etwas schwindet, aber nicht schmilzt. Man laugt mit heißem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei reichlich H_2S entweicht, und kocht die nun fast farblose Lösung einige Minuten, wobei sich das Arsen als Sulfid ausscheidet. Nachdem man behufs Vollendung der Fällung noch mit H_2S gesättigt hat, filtriert man, wäscht, löst das Arsensulfid in Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig starker Salpetersäure und bestimmt das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat oder fällt es als Silberarseniat und berechnet es aus dem Silber, das volumetrisch nach

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 352 (1887).

Volhard oder durch Kupellation nach Richter bestimmt wird. Das Verfahren gibt sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung des Arsens, wenn dieses auch nur in sehr minimaler Menge zugegen ist.

2. Destillationsverfahren. Etwa 1,7 g des feingepulverten Pyrits werden in einem offenen Platintiegel mit dem sechsfachen Gewicht des Magnesianatrongemisches über einer mäßigen Bunsenflamme eine Stunde lang erhitzt, worauf die Oxydation beendet ist. Sodann wird der Tiegelinhalt, der nicht geschmolzen ist, in einer Flasche mit Wasser angefeuchtet und in etwa 70 ccm starker Salzsäure gelöst, wobei man schließlich erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Die Flasche, welche mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden Trichterröhre versehen ist, wird mit einer kleinen gläsernen Kühlschlange verbunden, an deren Ende eine gerade Chlorcalciumröhre befestigt ist, und dann durch die Trichterröhre ein beträchtlicher Überschuß des in starker Salzsäure gelösten Reduktionsmittels eingeführt. Zur Reduktion benutzt man Cuprochlorid, weil es mit Natriumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz gibt und wenigstens ebensogut reduziert wie die Ferrosalze. Ein durch Lösen von Kupfer in Ferrichlorid erhaltenes Gemenge von Cupro- und Ferrochlorid bildet gleichfalls ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Der Flascheninhalt wird nun langsam eine Stunde lang in Wasser hineindestilliert, worauf man frische starke Salzsäure (etwa 30 g) zufügt und wieder eine halbe Stunde lang destilliert. Alles Arsen ist sodann in der Vorlage, indes ist anzuraten, nochmals etwas Salzsäure zuzugeben, die Vorlage zu wechseln und das Destillat zu prüfen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt, oder es wird in üblicher Weise mit Jod titriert.

Dieses Destillationsverfahren, welches gleichfalls die völlig genaue Bestimmung selbst kleiner Mengen von Arsen gestattet, erfordert weniger Zeit als irgend eine andere Methode. Es läßt sich auch vorteilhaft zur Bestimmung des Arsens in metallischem Kupfer anwenden.

Die Arsenbestimmung kann nach Fischer-Hufschmidt[1]) mit größeren Mengen Erz durchgeführt werden. Man erhitzt 5 bis 10 g Kies mit Salpetersäure (Vol.-Gew. 1,2), entfernt durch Eindampfen mit Schwefelsäure die Salpetersäure, spült den Rückstand mit möglichst konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500 ccm Inhalt, fügt 20 bis 25 ccm gesättigte Eisenchlorürlösung (erhalten durch Behandeln von Eisenfeile mit 25 proz. Salzsäure am Wasserbade) hinzu und bringt das Volum mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 200 ccm. Der schiefgestellte Kolben wird mit einem Salzsäureentwickler in Verbindung gebracht, und nun unter fortgesetztem Einleiten von Salzsäuregas 80 bis 100 ccm abdestilliert. Das übergehende Destillat wird in einem Literkolben, der mit 400 bis 500 ccm Wasser gefüllt ist, aufgefangen. Die Bestimmung des in der Vorlage befindlichen Arsentrichlorids (in stark salzsaurer Lösung) kann entweder gewichtsanalytisch als Arsentrisulfid nach Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser, oder durch Titration mit Jodlösung nach Neutralisation mit Kalium- oder Natriumcarbonat erfolgen.

Nach Platten[2]) kann man das durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Arsentrisulfid durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in Schwefel-

[1]) Fischer, Liebigs Ann. **208**, 182 (1881); Classen und Hufschmidt, Ber. **17**, 2245 (1884). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **13**, 324 (1894).

wasserstoff (der entweicht) und arsenige Säure hydrolysieren, welche auf gewöhnliche Weise mit Jodlösung titriert wird.

Guedrias[1]) erhitzt in einem Kolben von 300 ccm Inhalt 1 g des feinstgepulverten Erzes mit 150 ccm Salzsäure und 5 g Zinnchlorür und fängt 40 ccm Destillat in einer graduierten Vorlage von 100 ccm Inhalt, die 50 ccm Wasser enthält, auf. Im Destillat wird das Arsentrichlorid nach Zusatz von einigen Gramm Natriumbicarbonat wie üblich mit Jod titriert.

Nach H. Fresenius[2]) bietet die Schmelzmethode gegenüber der direkten Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrome oder durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keinerlei Vorteile[3]).

Die von Kühn und Säger[4]) und Cloud[5]) vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Arsens durch Wägen des erhaltenen Arsenspiegels dürfte für technische Zwecke zu umständlich sein.

Vilstrup[6]) bestimmt im Pyrit den Schwefel und das Eisen nach Lunges Methode (s. o., S. 89). Zur Bestimmung des Arsens befeuchtet er 12,5 g des gepulverten Erzes in einem großen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Schwefelsäure, setzt starke Salpetersäure hinzu, bis kein weiteres Aufbrausen erfolgt, dampft die Flüssigkeit zu einem Teige ein und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. Wenn der Rückstand dabei nicht farblos wird, so wird die Flüssigkeit abgegossen und das Ungelöste mit Königswasser gekocht. Dieses wird dann abgedampft, der Rückstand zu der Hauptlösung gebracht und das Ganze auf 250 ccm verdünnt. Die Lösung wird durch ein trockenes Filter gegossen; der Rückstand wird gewaschen und durch Kochen mit Ammoniumacetat auf Blei untersucht; überschüssige Schwefelsäure fällt das Blei wieder aus. Von dem Filtrat behandelt man 200 ccm (= 10 g des Musters) mit H_2S. Der aus den Sulfiden von Kupfer und Arsen bestehende Rückstand wird mit Ammoniumcarbonat digeriert, welches das Schwefelarsen auflöst, das man dann durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Durchleiten von H_2S wieder niederschlägt, in einem Goochtiegel sammelt, mit Alkohol und CS_2 wäscht, bei 100° trocknet und wägt. Das Kupfersulfid wird von beigemengtem Schwefel und Spuren von Schwefelantimon durch Kochen mit Schwefelnatrium befreit und darauf gewaschen und zu Oxyd verbrannt. Das Filtrat von dem Kupfer-Arsen-Niederschlage wird auf 500 ccm verdünnt; 50 ccm davon (= 1 g des Musters) werden zum Kochen gebracht, mit Salpetersäure oxydiert und nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniak versetzt. Da das hierdurch niedergeschlagene Eisenoxyd Zink zurückhält, so wird es nach dem Auswaschen in Salzsäure aufgelöst, die Lösung neutralisiert und mit Ammonnitrit oder Acetat gekocht. Die vereinigten Filtrate enthalten sämtliches Zink. Nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Erhitzen zum Kochen wird sämtlicher Kalk und Magnesia durch Zusatz von ein wenig Ammoncarbonat und -phosphat gefällt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde umgerührt. Aus dem Filtrat wird das Zink-Ammoniumphosphat durch Wegkochen des freien Ammoniaks gewonnen und schließlich durch Glühen in Zinkpyrophosphat übergeführt und als solches gewogen.

[1]) Rev. générale de Chimie pure et appl. **11**, 251 (1908). — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **27**, 34 (1888). — [3]) Vgl. auch Nahnsen, Chem.-Ztg. **11**, 692 (1887). — [4]) Ber. **23**, 1798 (1890). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 524 (1904). — [6]) Chem.-Ztg. 1910, S. 350; Chem. Soc. Abstr. 1910, II, S. 458.

Wenn dessen Farbe nicht rein weiß sein sollte, so können Spuren von Kobalt- oder Nickelphosphat zugegen sein. In diesem Falle wird das Filtrat von dem Eisenniederschlage mit Essigsäure angesäuert und mit H_2S behandelt; nach 24 Stunden wird der Niederschlag gesammelt und mit kalter Normalsalzsäure behandelt, die das Zink auflöst und das Nickel und Kobalt zurückläßt. Aus dem Filtrat wird dann das Zink als Pyrophosphat in gewöhnlicher Weise gewonnen.

Ganz ähnlich ist das Verfahren von Hattensaur[1]).

Schürmann und Böttcher[2]) besprechen die Arbeit von Hattensaur, der das Verfahren von Nahnsen[3]) mit einer geringen Abänderung für das beste hält. Auch Schürmann und Böttcher bestätigen das, wobei sie das Verfahren in etwas abweichender Art abändern, während sie bei den Verfahren von Clark (s. oben S. 109), Blattner und Brasseur (s. oben S. 107) und List (s. oben S. 95 und 108) stets größere Abweichungen fanden. Sie schließen den Kies mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure auf. Die Gleichung:

$$2\,FeS_2 + 10\,CrO_3 + 14\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 5\,Cr_2(SO_4)_3 + 14\,H_2O$$

verlangt für 240 Gewichtsteile FeS_2 1001,2 Gewichtsteile CrO_3, auf 1 g Schwefelkies demnach etwa 4,2 g Chromsäure. In einem 500 ccm fassenden Rundkolben wägt man 3 g der äußerst fein gepulverten Kiesprobe mit etwa 12 g reiner kristallisierter Chromsäure ein, übergießt mit 30 ccm Schwefelsäure 1 : 1 und erhitzt, nachdem die erste stürmische Reaktion vorbei ist, unter gelindem Sieden vier Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 50 ccm Wasser, leitet zur Reduktion Schwefeldioxyd etwa eine Viertelstunde ein, setzt dann 100 ccm Salzsäure, Vol.-Gew. 1,19, und 2 g Bromkalium zu und sättigt zu der Kälte mit Salzsäuregas, worauf man das Arsen in einem Strome von HCl und SO_2 abdestilliert. Zuerst wird die überschüssige HCl mit kleiner Flamme ausgetrieben und erst dann die Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Der als Vorlage dienende Erlenmeyerkolben wird mit 150 ccm Wasser beschickt und durch Eis und Kochsalz gekühlt. Nachdem etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, setzt dem Kolbeninhalt 50 ccm Salzsäure (1,19) und 1 g KBr zu und destilliert nochmals. Das Destillat wird jetzt stets arsenfrei sein. Nach Verdünnung der ersten Fraktion mit dem gleichen Raumteil Wasser und Entfernung des SO_2 durch gelinde Erwärmung am Rückflußkühler unter Durchleiten von CO_2 fällt man das Arsen durch H_2S, filtriert das As_2S_3 ab und wäscht es zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser. Die Filtration muß durch Asbest, nicht durch ein Papierfilter geschehen, weil sonst später störende organische Substanzen hineinkommen. Das Arsen in dem As_2S_3 wird nunmehr maßanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Für das erstere löst man das As_2S_3 in Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade ein, behandelt den Rückstand mit Salpetersäure, entfernt deren Überschuß durch Abdampfen, reduziert die gebildete Arsensäure durch SO_2 zu arseniger Säure, entfernt den Überschuß des Schwefeldioxyds und titriert in bekannter Weise mit Jodlösung nach Mohr[4]). Bei kleinen Mengen und für Schiedsanalysen muß man aber

---

[1]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1911, S. 175; Chem.-Ztg., Rep. 1911, S. 391. — [2]) Chem.-Ztg. 1913, S. 49. — [3]) Ebend. 1887, S. 692. — [4]) Lunge-Berl, Chem.-Techn. Unt., 6. Aufl., II, S. 717 (1910).

gewichtsanalytisch verfahren. Man löst die wie oben gebildete Arsensäure in einem etwa 100 ccm fassenden Bechergläschen, stumpft die gebildete Schwefelsäure annähernd mit NH_3 ab, setzt etwa 1 g Ammoniumnitrat und Ammoniumacetat zu und fällt die Arsensäure durch Silbernitratlösung in kleinen Anteilen unter Umrühren in der Kälte. Der Niederschlag wird auf einen Goochtiegel gebracht, durch mehrmaliges Dekantieren mit kaltem, reinem Wasser ausgewaschen, dann mit Alkohol und Äther behandelt, bei 120° getrocknet und gewogen. $Ag_2AsO_4 \times 0{,}1621 = As$.

Statt der SO_2 verwendet man zur Reduktion des Schwefelsäure-Chromsäuregemisches noch bequemer Kupferchlorür.

Die im Original angeführten Beleganalysen ergeben sehr gut übereinstimmende Resultate.

Kupfer. Wir geben hier zunächst nach Lunge und Berls „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie", 5. Aufl., S. 137 (1914) das in der Duisburger Kupferhütte ausgearbeitete, dort zum ersten Male veröffentlichte Verfahren. Von dem pulverisierten und bei 100° getrockneten Kies werden 5 g in einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben mit 60 ccm Salpetersäure von 1,2 Vol.-Gew. allmählich in Lösung gebracht. Sobald die heftige Reaktion vorbei ist, wird der Kolben erhitzt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der trockene Salzrückstand wird in 50 ccm Salzsäure von 1,19 Vol.-Gew. aufgelöst, zur Reduktion des Eisenchlorids und Entfernung des Arsens als Trichlorid unterphosphorigsaures Natron (2 g NaH_2PO_2 aufgelöst in 5 ccm Wasser) zugegeben und einige Zeit gekocht. Man setzt nun einen Überschuß von konzentrierter Salzsäure zu, verdünnt mit etwa 300 ccm heißen Wassers, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert und wäscht den Niederschlag gut aus. Man stößt das Filter mit einem Glasstabe durch, spritzt den Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, bringt die noch am Filter haftenden Schwefelmetalle sowie die Hauptmenge des Niederschlages durch Salpetersäure in Lösung und dampft den Inhalt des Kolbens im Dampfbade zur Trocknis ein. Man nimmt wieder mit Salpetersäure und Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschuß zu. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man vom Bleisulfat und Rückstand ab, wäscht Kolben und Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzt zum Filtrat 3 bis 8 ccm Salpetersäure (1,4 Vol.-Gew.) und fällt das Kupfer elektrolytisch. Von den gefundenen Prozenten Cu wird 0,01 Proz. für Bi und Sb abgezogen.

Nahnsen[1]) bestimmt das Kupfer in Pyriten folgendermaßen: Von dem recht fein pulverisierten, nochmals getrockneten Kies werden 12,5 g in einem etwa 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure übergossen. Unter Bedeckung des Glases mit einer Porzellanschale fügt man in Teilen Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,4 so lange hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Man läßt die Flüssigkeit bei ziemlich starker Flamme sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale, welche durch die von ihr kondensierte Säure genügend abgespült ist, und setzt unter häufigem Umschwenken der allmählich sich verdickenden Flüssigkeit das lebhafte Sieden so lange fort, bis beim Umschwenken des Glases kaum noch ein Nachgeben der zähen Flüssigkeit stattfindet und über

[1]) Chem.-Ztg. **11**, 692 (1887).

derselben gelbe Salzteile sich abzuscheiden beginnen. Durch bereit gehaltenes warmes Wasser bringt man jetzt den Brei schnell in Lösung. Der ganze Vorgang nimmt bei einiger Übung 10 bis 15 Minuten in Anspruch.

Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben übergeführt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 200 ccm (= 10 g Kies) der so von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung werden einige Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrome behandelt, so lange, bis der Niederschlag zusammengeballt ist und die Flüssigkeit durchsichtig erscheint. Man filtriert und wäscht unter häufigem Ausquetschen des Niederschlages mittels eines Glasstabes mit reinem Wasser aus; schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ist hier wie überhaupt beim Auswaschen von Schwefelkupfer überflüssig, wenn man den Schwefelwasserstoff so lange hat wirken lassen, bis der Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit völlig hell erscheint. Den auf dem Filter befindlichen Teil des Niederschlages spült man mit möglichst wenig heißem Wasser zu der Hauptmasse zurück und fügt so viel starke Schwefelnatriumlösung hinzu, daß die Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten worden ist, keinen Schwefel mehr ungelöst zeigt. Man verdünnt mit heißem Wasser, läßt an warmem Orte klären, filtriert die Lösung, welche das Arsen und Antimon enthält und von Kupfer völlig frei ist, ab und wäscht das Schwefelkupfer mit heißem Wasser aus. Spuren von Schwefeleisen, welche dem Schwefelkupfer stets noch anhaften — sie betrugen in zwei Fällen 0,02 Proz. vom Kies —, zieht man durch heißes Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, aus, wäscht chlorfrei und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür.

Man prüft das Kupfersulfür auf einen Gehalt an Cadmium oder Wismut, indem man es in Salpetersäure löst und die Lösung einige Zeit mit kohlensaurem Ammon in der Wärme behandelt. Der etwa entstandene Niederschlag wird als Oxyd gewogen und in Abrechnung gebracht.

Zieht man es vor, 25 g Kies statt 12,5 g zur Analyse zu verwenden, so wird die Ausführung der geschilderten Methode nach dem Verfasser nur unerheblich schwieriger und zeitraubender. Bei einem Gehalt der Pyrite von 3 bis 5 Proz. Kupfer wird die Anwendung von 5 g Substanz ausreichen.

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Kupfer in Pyrit, namentlich auch über den „Cornish assay", gibt Westmoreland im Journ. Soc. Chem. Ind. **5**, 49 (1886); Kritik darüber ebend., S. 277, fernere Angaben s. auch L. und G. Campedon[1]) und Reimen[2]).

Heidenreich[3]) schließt den Kies nach Lunge mit Königswasser auf, nimmt nach dem Eindampfen mit Salzsäure auf, setzt Aluminiumblech zu und erwärmt. Das ausgefällte Kupfer filtriert man mit dem überschüssigen Aluminium ab, wäscht mit heißem Wasser, löst nach dem Veraschen des Filters in verdünnter Salpetersäure und elektrolysiert[4]).

List[5]) röstet den Kies in einem eigens geformten Porzellantiegel ab, schließt mit Salzsäure auf, neutralisiert mit Ammoniak, setzt SO_2 zu, fällt das Kupfer als Rhodanür, oxydiert mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu Sulfat und bestimmt das Kupfer durch Elektrolyse.

---

[1]) Stahl und Eisen **25**, 542 (1905). — [2]) Ebend. **25**, 1359 (1905). — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **40**, 15 (1901). — [4]) Siehe hierzu Haas, ebend. **40**, 789 (1901). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 416 (1903).

D. Treadwell[1]) verwendet ebenfalls die Elektrolyse. Man löst das Erz in Königswasser; um das zeitraubende Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure zu umgehen, fällt man das Kupfer elektrolytisch aus der ammoniakalisch gemachten Lösung, indem man das Eisen durch Seignettesalz in Lösung hält. Da die Gegenwart von Ferrisalzen bekanntlich die elektrolytische Fällung des Kupfers wegen ihrer an der Kathode eintretenden Reduktion verzögert, so reduziert man die ersteren am besten vorher nach A. Fischer mit Hydrazinsulfat. Mit reduzierender Kathode kann man dann in einer halben Stunde 0,5 g Kupfer fällen. Der etwas Eisen enthaltende Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Elektrolyse wiederholt.

Blei bleibt im Rückstande von der nach S. 107 mit Königswasser gemachten Aufschließung des Pyrits in Form von Sulfat. Man extrahiert dieses aus dem Rückstande durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumacetat, dampft die Lösung unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure ein, schließlich in einem Porzellanschälchen oder -tiegel, trocknet und glüht. 1 Tl. $PbSO_4$ = 0,6831 Pb.

Über die titrimetrische Bestimmung des Bleisulfats mit Natriumsulfidlösung hat Koch[2]) berichtet. Low[3]) löst das Bleisulfat in Natriumacetatlösung, führt es mit Kaliumbichromat in Bleichromat über, verwandelt dieses durch Digerieren mit heißer Oxalsäurelösung in Bleioxalat und titriert mit Kaliumpermanganatlösung.

Zink[4]) wird bisweilen in Schwefelkies bestimmt, weil der an Zink gebundene Schwefel kaum zu gewinnen ist. Das Prinzip der weiter unten bei Zinkblende beschriebenen Methode von Schaffner kann auch hier angewendet werden, wenn man das Eisen vorher nach dem Rotheschen Ätherverfahren abscheidet. Man löst 1,25 g Kies nach S. 107 in Königswasser, verjagt die Salpetersäure, nimmt den Rückstand in etwa 20 ccm Salzsäure vom Vol.-Gew. 1,105 auf, filtriert in einen Scheidetrichter von etwa 200 ccm Inhalt und wäscht mit der gleichen Säure nach. Das Filtrat soll 60 ccm nicht übersteigen. Hierauf fügt man 60 bis 70 ccm Äther hinzu, schüttelt (nötigenfalls mit Kühlung), überläßt der Ruhe, fängt die im unteren Teile des Scheidetrichters befindliche zinkhaltige Lösung in einem Erlenmeyerkolben auf, erwärmt diese Lösung schwach und verdampft zur Trockne. Den Abdampfrückstand nimmt man in 10 ccm Salzsäure von 1,105 Vol.-Gew. auf, verdünnt mit etwas Wasser und behandelt zur Abscheidung von Blei, Arsen und Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren der Schwefelmetalle wird die Lösung kochend mittels 2 bis 3 ccm Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,4 oxydiert und in einen 250 ccm-Kolben übergeführt. Nach dem Erkalten gibt man 25 ccm Salmiakgeist (Vol.-Gew. 0,915) hinzu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt, filtriert und verwendet 200 ccm des Filtrats (entsprechend 1 g Substanz) nach Verdünnung mit 100 ccm Wasser zur Titration mittels einer Schwefelnatriumlösung, von der jedes Kubikzentimeter 0,005 g Zn anzeigt. Die Titerflüssigkeit wird in analoger Weise hergestellt, indem man eine entsprechende Menge reines Zink in 5 ccm Salzsäure von 1,19 Vol.-Gew. löst, 1 bis 2 ccm Salpetersäure, Wasser und 25 ccm Salmiakgeist zufügt, auf 250 ccm

[1]) Chem.-Ztg. **36**, 961 (1912). — [2]) Ebend. **32**, 124 (1908). — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 587 (1908). — [4]) Nach Mitteilung von Hassreidter und Prost.

auffüllt und 200 ccm hiervon, vorher mit 200 ccm Wasser verdünnt, gleichzeitig mit der Analysenlösung titriert.

Statt dieses Verfahrens kann man auch das Zink durch Gewichtsanalyse bestimmen. Man löst 1 g Kies nach S. 93 in Königswasser, verjagt die Salpetersäure, nimmt den Rückstand in etwa 5 ccm konzentrierter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, fällt beim Vorhandensein von aus saurer Lösung fällbaren Metallen diese durch Schwefelwasserstoff aus, filtriert, verjagt aus dem Filtrat den H_2S durch Kochen und oxydiert mit etwas Königswasser. Nach dem Erkalten versetzt man mit Ammoniumcarbonat, bis der entstehende Niederschlag sich nur langsam wieder löst, dann mit Ammoniumacetat, kocht kurze Zeit und filtriert. Das gefällte basische Ferriacetat, welches zinkhaltig ist, wird in Salzsäure gelöst und wieder wie oben gefällt, und dies wird so lange wiederholt, als noch im Filtrat Zink nachzuweisen ist. Die vereinigten Filtrate konzentriert man nötigenfalls, fällt das Zink in der Hitze mit Schwefelwasserstoff, läßt 24 Stunden stehen, gießt das Klare ab, filtriert und wäscht das ZnS aus, löst es mit dem Filter in verdünnter Salzsäure, kocht den H_2S weg, filtriert, fällt mit Natriumcarbonat, wäscht das $ZnCO_3$ aus, trocknet und verwandelt durch Glühen in ZnO, wovon 1 Tl. = 0,8034 Zn. Für ganz genaue Bestimmungen muß ein etwaiger Gehalt des Zinkoxyds an SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 bestimmt und abgezogen werden, was selten nötig sein wird.

Mayer und Lösekann haben eine Methode zur Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat ausgearbeitet[1]).

Martin[2]) schmilzt 3 g Pyrit mit 2 g Schwefel und 8 g Kaliumcarbonat im Porzellantiegel, laugt aus, setzt zur Lösung 25 g kristallisiertes Natriumacetat, filtriert und wäscht. Die Sulfide von Zink, Blei und Kupfer bleiben auf dem Filter. Man löst das ZnS durch verdünnte Salzsäure heraus, fällt es aus der Lösung durch Schwefelammonium und wägt es als ZnS. Das zurückgebliebene Gemisch von Schwefelkupfer und Schwefelblei trennt man am besten durch Elektrolyse.

Kohlensaure Erden werden bisweilen bestimmt, weil sie Schwefel als Sulfate binden. Da ihre Menge stets gering ist, so bestimmt man die Kohlensäure nicht durch Gewichtsverlust u. dgl., sondern direkt nach Austreibung mittels starker Säuren entweder dem Gewichte nach durch Auffangen in Natronkalk, unter Zurückhaltung von Feuchtigkeit, überschüssiger Säure usw., in den Apparaten von Fresenius[3]) oder Classen[4]); oder aber schneller und sicherer dem Volumen nach in dem Apparat von Lunge und Rittener[5]).

Bisweilen kann die Aufgabe gestellt werden, in Pyriten **Kohlenstoff** zu bestimmen, nämlich in solchen, die aus den Steinkohlen ausgelesen werden und englisch als „coal-brasses" bezeichnet werden[6]). Dies geschieht nach Treadwell und Koch[7]) durch Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse im Porzellanschiffchen unter Vorlage einer Schicht von 30 cm Kupferoxyd und 25 cm Bleisuperoxyd zur Zurückhaltung des Schwefels; kürzer und bequemer durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure. Sie wenden dazu das Verfahren von Corleis[8]) an, doch leiten sie das Gas

[1]) Chem.-Ztg. **10**, 729 (1886). — [2]) Mon. Scient. 1913, S. 688. — [3]) Quant. Anal. I, S. 449. — [4]) Mohrs Titriermethoden, 7. Aufl., S. 641. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1849 (1906). — [6]) Vgl. oben S. 69 — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 173 (1903). — [8]) Stahl und Eisen **14**, 587 (1894); vgl. Lunge und Berl, Chem. techn. Unters.-Meth., 6. Aufl., II, S. 472 (1910).

nach Verlassen des Zersetzungskolbens durch eine 10 cm lange Röhre mit glühendem Kupferoxyd, dann durch 10 cm festes Chromtrioxyd, dann durch zwei kleine U-Röhren, jede 3 ccm einer Lösung von Chromtrioxyd in konzentrierter Schwefelsäure enthaltend, dann durch ein Rohr, enthaltend mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen, hierauf durch zwei Chlorcalciumröhren und schließlich durch zwei gewogene Natronkalkröhren. Diese Methode gab identische Resultate mit der Elementaranalyse.

Lepsoë[1]) schmilzt ein Gemisch von feinem Pyritpulver und Natriumperoxyd in einem Ledeburporzellantiegel über einer kleinen Flamme 15 Minuten lang, bedeckt nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser, bringt sie in ein Kölbchen, erhitzt darin mit Salzsäure, läßt das aus den kohligen Beimengungen des Pyrits entwickelte Kohlendioxyd durch Baryumhydroxydlösung absorbieren, filtriert das ausfallende Baryumcarbonat ab, wäscht und wägt dieses.

Selen. Klason[2]) gibt an, daß bereits $^1/_2$ mg Selen im Liter die Schwefelsäure für die Behandlung von Stoffen für Papierfabrikation unbrauchbar mache. So kleine Mengen kann man in Rohschwefel oder Schwefelkies durch Jodwasserstoffsäure nachweisen, welche durch selenige Säure unter Ausscheidung von Jod, das man durch Stärkelösung nachweisen kann, zersetzt wird. Man kann diese Methode sowohl bei Schwefel (s. oben S. 56) wie bei Pyrit anwenden. Das Selen geht zum Teil in die Röstgase, zum Teil in die Röstrückstände über. Je höher die Temperatur, desto mehr Selen geht in das Röstgas, aber die Abbrände enthalten doch mindestens 30 Proz. des Gesamtselens, und im Falle von kupferigen Kiesen noch mehr. Der Schwefelkies von Falun enthält im Mittel 10 g Se pro Tonne, aber zuweilen drei- bis viermal so viel. Durch sein Jodwasserstoffverfahren vermochte Klason 92 Proz. des Selens in der Kochsäure zu finden, selbst bei Mengen von nur $^1/_4$ mg pro Liter. Genaueres über diese Methode von Klason und Mellquist in Ark. Kemi 4, Nr. 29 (1912); Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 514 ff.; Chem.-Ztg. 1913, Rep., S. 464; Journ. Chem. Soc. Abstr. 1912, II, S. 201. Nach ihnen kann sowohl die Gloversäure wie auch die Kammersäure durch kolloidales Selen eine rote Färbung erhalten. Obwohl der Gloverturm etwas zurückhält, geht doch der größte Teil des den Röstgasen folgenden fein verteilten Selens faktisch durch den Turm und findet sich dann in der Kammersäure vor. Nach diesen Autoren kann Selendioxyd durch die Reaktion: $SeO_2 + 4HJ = Se + 2H_2O + 2J_2$ genau bestimmt werden. Man löst das SeO_2 in 100 bis 300 ccm Wasser, setzt 2 bis 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure zu, erhitzt den Kolben auf dem Wasserbade, wobei man die Luft durch CO_2 verdrängt, setzt 2 bis 3 g Jodkalium zu, verkorkt den Kolben, läßt abkühlen und im Dunkeln eine Stunde lang stehen, worauf man das freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert. Die Salzsäure muß frei von Chlor und das Jodkalium frei von Jodat sein. Um Selen in Rohschwefel zu bestimmen, verbrennt man diesen im Sauerstoffstrom, in einem zwischen zwei Asbestflächen und einem 1 m langen Glasrohr liegenden Porzellanschiffchen, wobei das Selen fast vollständig von dem Asbest zurückgehalten wird, sublimiert das entstandene SeO_2 mehrmals hin und her, bis es ganz weiß ist, löst es aus der Röhre und

[1]) Tids. f. Kemie etc. 1913, Nr. 24; Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 54. — [2]) Chem.-Ztg. 1911, S. 1345.

den Asbestflächen durch eine warme Lösung von Cyankalium auf und fällt aus dieser Lösung das Selen durch Salzsäure und SO_2. Das niedergeschlagene Selen wird auf einem Asbestpflock gesammelt, dann, wie oben beschrieben, in SeO_2 verwandelt, das man in Wasser auflöst und jodometrisch bestimmt. So fand sich in verschiedenen Proben von japanischem Schwefel 1,1 bis 20,3 g Selen pro Tonne, in einer Probe von sizilianischem Schwefel 0,9 g pro Tonne.

Zur Bestimmung von Selen in Pyriten löst man 20 bis 30 g des Pyrits in konzentrierter Salzsäure und Kaliumchlorat, filtriert von der ungelösten Gangart ab, reduziert das Eisen durch Zink zu dem Ferroso-Zustande, setzt mehr Salzsäure zu, bringt die Lösung zum Kochen und schlägt das Selen mit Zinnchlorür nieder. Um etwa mitabgeschiedenes Arsen zu entfernen, sammelt man das Selen auf einem Asbestfilter, löst es in Cyankalium auf und schlägt es durch Salzsäure und SO_2 wiederum nieder, worauf man wie oben bei Rohschwefel beschrieben verfährt. In einigen Mustern von Faluner Pyrit fand sich 89,5 bis 90,1 g Selen pro Tonne. Einfache Röstung des Kieses in einem Sauerstoffstrome verwandelt nicht alles Selen in Dioxyd. — Nach denselben Autoren verbrennt man das durch Zinnchlorür niedergeschlagene, gewöhnlich Arsen und zuweilen Tellur enthaltende Selen in der Sublimationsröhre, löst den Inhalt des Rohres in heißer konzentrierter Salzsäure und schlägt Selen und Tellur durch SO_2 nieder, wobei das Arsen in Lösung bleibt. Den Niederschlag oxydiert man wiederum in dem Rohre und löst in Wasser auf, wobei das Telluroxyd ungelöst bleibt; die in Lösung gegangene selenige Säure wird dann jodometrisch bestimmt. Die Untersuchung von 14 verschiedenen Pyriten zeigte, daß die relativen Beträge des mit den Verbrennungsgasen fortgehenden und des in den Abbränden vom Pyrit zurückbleibenden Selens stark variieren. Wenn der Pyrit Kupfer oder Blei enthält, bleibt viel mehr Selen in den Abbränden als sonst. Die von Grabe und Petrén[1]) gegebenen Mengen von Selen in Pyriten sind nicht zuverlässig, da sie die bei Gegenwart von Arsen ungenaue Methode von Norris u. Fay anwendeten.

Man vergleiche auch die Angaben über die bei der Selenbestimmung vorkommenden Fehler im dritten Kapitel bei der Bestimmung des Selens als Verunreinigung der Schwefelsäure.

3. Zinkblende.

Dieses Mineral ist jetzt das wichtigste Zinkerz. Vor Reduktion des Zinks muß man die Blende rösten, um sie in Zinkoxyd zu verwandeln, was man früher ohne Rücksicht auf Verwertung des Schwefeldioxyds tat, bis die Behörden aus Rücksicht auf die Schädigung der Umgebung durch den Hüttenrauch eine Abstellung dieses Übelstandes erzwangen. Ein Teil des entstehenden Schwefeldioxyds wird heutzutage auf flüssiges Schwefeldioxyd verarbeitet, wie wir im vierten Kapitel sehen werden; das meiste dient zur Darstellung von Schwefelsäure, und Blende ist jetzt eines der wichtigsten Rohmaterialien dieser Industrie. Die historische Entwickelung ihrer Verwertung wird im vierten Kapitel beschrieben werden..

Blende kommt in großen Mengen in Schlesien, Westfalen, Rheinland, Sachsen, Österreich, Belgien, Wales, auf der Insel Man, in Spanien, Italien,

[1]) Tekn. Tids. Kem., April 1911.

Frankreich und den Vereinigten Staaten vor und wird fast in allen diesen Ländern zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt.

Statistisches über ihre Anwendung ist im letzten Kapitel dieses Bandes angeführt.

Reine Zinkblende, ZnS, enthält 32,9 Proz. S und 67,1 Proz. Zn. Das gewöhnliche Erz ist natürlich immer unrein. Minor[1]) gibt folgende Analysen von rheinländischer Blende:

Schwefel	30,24	27,94	22,11	21,05
Zink als ZnS	22,73	27,14	34,46	31,16
„ in anderen Formen	5,03	4,75	5,83	6,65
Eisen	15,98	12,12	2,06	2,33
Gangart (durch Diff.)	21,02	27,02	35,54	38,84

Drasche fand in Blende aus Kärnten: ZnS 68,41 Proz., PbS 4,55 Proz., FeS_2 2,05 Proz., $ZnCO_3$ 2,40 Proz., $CaCO_3$ 8,93 Proz., $MgCO_3$ 10,62 Proz., Al_2O_3 0,63 Proz., Quarz usw. 2,32 Proz. Genth in Blende aus Pennsylvanien: S 32,69 bis 33,06 Proz., Zn 66,47 Proz., Fe 0,38 Proz., Co 0,34 Proz. Jurisch[2]) gibt Analysen verschiedener in der chemischen Fabrik Rhenania verwendeter Blenden, mit Schwefelgehalt von 18,40 bis 32,20 und Zinkgehalt von 14,90 bis 50,22 Proz. Hänisch u. Schröder[3]) geben den Schwefelgehalt schlesischer Blenden = 23 bis 37 Proz. an, bei ordinären 8 bis 21 Proz. S.

Nach direkter Auskunft von der chemischen Fabrik Rhenania vom Jahre 1902 wurde dort meist Blende aus Westdeutschland, zum Teil aber auch aus anderen Weltgegenden abgeröstet, mit 20 bis 30 Proz., durchschnittlich 25 bis 28 Proz. Schwefel. Einen nachteiligen Einfluß des Eisengehaltes auf die Abröstung hat man dort nicht gefunden, wohl aber natürlich einen solchen des Kalkes, der sein Äquivalent an S als $CaSO_4$ zurückhält. Ein Bleigehalt wirkt nachteilig auf die Haltbarkeit der Ofensohlen; ein Teil des Bleies verflüchtigt sich mit etwas Silber und findet sich im Flugstaub, in den Türmen und Kammern wieder. Häufig findet sich Fluor und Quecksilber vor, welche bei der Röstung sich verflüchtigen und in den Konzentrationsapparaten schädlich wirken (s. später). An Quecksilber enthält die rheinische Blende nur 0,02 Proz., aber diejenige von Aviles in Asturien 0,135 Proz. Arsen kommt im allgemeinen in der Blende so wenig vor, daß man die daraus dargestellte Schwefelsäure meist als technisch arsenfrei bezeichnen kann. Nach anderen Quellen kommt in der Blende häufig Cadmium vor.

In der letzten Auflage dieses Werkes, S. 65, ist erwähnt worden, daß fluorhaltige Blende in Belgien von den Schwefelsäurefabriken nicht verwendet werde[4]). Nach Truchot[5]) enthält aber Blende fast immer etwas Fluorcalcium, von wenigen Gramm bis auf 250 oder 300 g auf 100 kg. Blei wird merklich angegriffen von Schwefelsäure, die kleine Mengen von Fluorwasserstoffsäure oder Kieselflußsäure enthält, und sicherlich muß die Lebensdauer der Kammern, und noch mehr die des ersten Turmes und des Glover-

[1]) Chem. Zeitschr. 1889, S. 1602. — [2]) Schwefelsäurefabrikation, S. 61. — [3]) Chem. Ind. 1884, S. 118. — [4]) Prost u. Lecocq, Chem. Zentralbl. 1902, II, S. 168. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 207.

turmes durch die Verwendung von fluorhaltiger Blende verkürzt werden. Die Fluorverbindungen greifen auch das Kieselsäurefutter des Gloverturmes an. — Delplace (D. R.-P. Nr. 200747) entfernt das Fluor aus der Blende durch Erhitzen des gemahlenen Erzes mit Schwefelsäure, nötigenfalls unter Zusatz von Kieselsäure in Form von Glas- oder Quarzpulver; die Fluorverbindungen werden gewonnen und ausgenutzt.

Chemische Untersuchung der Zinkblende.

1. Gesamtschwefel. Man übergießt 0,5 g des aufs feinste gepulverten Musters mit etwa 20 ccm eines Gemisches von 3 Tln. konzentrierter Salpetersäure und 1 Tl. konzentrierter Salzsäure, oder aber mit Brom gesättigter Salzsäure, läßt über Nacht bedeckt stehen, dampft bis fast zur Trockne ab, setzt einige Kubikcentimeter Salzsäure und 50 ccm Wasser zu, filtriert heiß und fällt mit Chlorbaryum in einem Gusse, bei größeren Mengen von Eisen nach Fällung desselben durch Ammoniak, wie S. 89 beschrieben.

Nach Thiel[1]) findet man bei Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart größerer Mengen von Zink infolge der Bildung von Komplexsalzen durch Fällung mit Chlorbaryum zu wenig Schwefel (bei äquivalenten Zinkmengen 0,33 Proz.). Dies könne vermieden werden, wenn man vor dem tropfenweisen Zusatz des Chlorbaryums alles Zink mit Ammoniak als Hydroxyd genau abscheidet und es vor dem Filtrieren des gemeinschaftlichen Niederschlages durch wenig überschüssige Salzsäure wieder auflöst.

Lunge und Stierlin[2]) haben die Angaben von Thiel nachgeprüft, aber in keinem Falle zinkfreie Baryumsulfatniederschläge erhalten. Aus den Versuchen von Lunge und Stierlin sind folgende Schlüsse zu ziehen: Wenn neben Zinksulfat und freier Säure kein Ammonsalz vorhanden ist, so erhält man bei langsamer Fällung mit Chlorbaryum richtige Resultate. Die Gegenwart von Ammonsalzen bewirkt aber einen erheblichen Fehler durch Lösung von Baryumsulfat, weshalb hier die rasche Fällung infolge Kompensation durch okkludiertes Baryumchlorid richtige Werte ergibt.

Lunge und Stierlin[3]) haben ihre Methode zur Schwefelbestimmung in Abbränden (s. d. im vierten Kapitel) auch auf ungeröstete (grüne) Zinkblende ausgedehnt und empfehlen folgenden Arbeitsgang: 0,3207 g Blende, 2,000 g Natriumbicarbonat (dessen Titer vorher bestimmt wurde), 2 g Kaliumchlorat, 2 g schwefelfreies Eisenoxyd werden im Nickeltiegel 10 Minuten lang mit ganz kleiner Flamme und 30 Minuten bei allmählich steigender Hitze bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens erhitzt. Der Tiegelinhalt wird in eine Porzellanschale entleert und nach Zusatz von chlormagnesiumfreiem Kochsalz filtriert und mit Salzsäure titriert. Wenn 2,000 g Bicarbonat A ccm und die Lösung der Schmelze beim Rücktitrieren B ccm von $^1/_1$ n-Salzsäure brauchen, so ergibt sich der Schwefelgehalt in Prozenten $= 5\,(A - B)$, bei Anwendung von $^1/_5$ n-Säure $= (A - B)$.

Dittrich wendete die von ihm beschriebene Methode zur Schwefelbestimmung (oben S. 97) auch auf Zinkblende an. Anfangs wollte es nicht gelingen, eine vollständige Zersetzung zu erzielen; immer blieben etwa 1 bis 2 Proz. Schwefel im Schiffchen zurück. Erst nachdem man die Substanz

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **36**, 85 (1903). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1923, 1929 (1905). — [3]) Ebend. **19**, 23 (1906).

sehr fein gepulvert hatte und sie in einem längeren, 12 cm langen Schiffchen, also bei größerer Oberfläche und in dünnerer Schicht, erhitzte, konnte man durch $^5/_4$stündiges Erhitzen einen vollständigen Aufschluß erreichen, so daß es im Filtrat von Zink keine Spur von SO_4-Ion mehr nachzuweisen gab. Beispiel: 30,21 bis 30,30 bis 30,22 Proz. S in derselben Probe.

2. Zink[1]).

I. Titrimetrische Methoden.

A. Mit Schwefelnatriumlösung nach Schaffner.

a) Belgische Methode[2]). Man behandelt 2,5 g bei 100° getrockneter und fein gepulverter Blende in einem etwa 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 12 ccm rauchender Salpetersäure, erst kalt, dann unter schwachem Erwärmen bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, setzt 20 bis 25 ccm konzentrierter Salzsäure zu, dampft auf dem Sandbade zur Trocknis ein, nimmt in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf, erwärmt, bis sich so viel wie möglich gelöst hat, fügt noch 50 bis 60 ccm Wasser zu und erwärmt auf 60 bis 70°, bis alles außer Gangart und ausgeschiedenem Schwefel gelöst ist. Nun leitet man einen mäßigen Strom Schwefelwasserstoff ein und setzt unter beständigem Umschwenken nach und nach 50 bis 100 ccm kaltes Wasser zu, bis alles Blei und Cadmium gefällt ist, was man daran erkennt, daß die aufsteigenden Gasblasen durchsichtig geworden sind. Übermäßiges Verdünnen und allzu langes Einleiten von H_2S ist zu vermeiden, da hierbei Zinksulfid sich ausscheidet. Man filtriert und wäscht mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, dem 5 ccm Salzsäure zugesetzt sind, aus, bis ein ablaufender Tropfen keine Reaktion mit Schwefelammonium auf Zink gibt. Filtrat samt Waschwässern (zusammen etwa 300 ccm) wird zur Austreibung von H_2S gekocht (Kontrolle mit Bleipapier) und das Eisenoxydul durch Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure höher oxydiert. Nach vollständigem Erkalten füllt man die Lösung in einen $^1/_2$ Liter-Kolben, fügt 100 ccm Ammoniakflüssigkeit vom Vol.-Gew. 0,9 bis 0,91 und 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von käuflichem kohlensauren Ammoniak zu, schwenkt tüchtig um und läßt erkalten.

Mittlerweile bereitet man eine ammoniakalische Zinklösung von bekanntem Gehalt, den „Titer", indem man eine dem Zinkgehalt des Erzes annähernd entsprechende Menge chemisch reinen Zinks in einem $^1/_2$ Liter-Kolben in 5 ccm Salpetersäure + 20 ccm Salzsäure löst, mit etwa 250 ccm Wasser verdünnt, 100 ccm Ammoniak und 10 ccm einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak zusetzt, umschwenkt und bis zum Erkalten stehen läßt. (Bei Gegenwart von Mangan setzt man vor dem Ammoniak 10 ccm

[1]) Nissenson und Kettembeil [Chem.-Ztg. **29**, 951 (1905)] berichten über die im Auftrage der Internationalen Analysenkommission durchgeführten vergleichenden Untersuchungen über Zinkbestimmung nach der Schaffnerschen, der Ferrocyankaliummethode, nach der gravimetrischen Schwefelwasserstoffmethode und durch Elektrolyse. Eine Zusammenfassung findet sich auch in Nissenson: Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Zusammenstellungen über die auf dem Gebiete der Zinkerzanalyse durchgeführten Arbeiten gibt Brunck [Chem.-Ztg. **27**, 399 (1903); **28**, 510 (1904); **29**, 858 (1905); **30**, 777 (1906); **31**, 567 (1907); **32**, 549, 562 (1908)]. —
[2]) Nach Mitteilung von V. Haßreidter und E. Prost [s. a. Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 166 (1892)],

Wasserstoffsuperoxyd zu.) Nach vollständigem Erkalten füllt man beide Kolben mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert die das Erz enthaltende Lösung durch ein trockenes Faltenfilter. Zur Titrierung pipettiert man von der Erzlösung und dem „Titer" je 100 ccm heraus, läßt in dickwandige Zylinder, sogenannte Batteriegläser, laufen und verdünnt mit je 200 ccm Wasser. Als Titrierflüssigkeit dient eine konzentrierte Lösung von käuflichem kristallisierten Schwefelnatrium, welche mit dem 10 bis 20fachen Volum Wasser versetzt ist und pro Kubikcentimeter 0,005 bis 0,010 g Zink anzeigt. Man läßt sie aus zwei nebeneinander stehenden 50 ccm-Büretten abwechselnd in beide Lösungen fließen, und zwar zuerst 2 bis 3 ccm weniger als nötig, rührt um und setzt mittels dünner Glasstäbe gleichzeitig einen Tropfen von jeder Lösung auf einen Streifen empfindlichen Bleipapieres (sogenanntes Polkapapier nach Schott[1]), bestehend aus glattgewalztem, mit Bleicarbonat überzogenem Glanzpapier). Nach 15 bis 20 Sekunden langer Einwirkung bläst man die Tropfen mittels einer kleinen Spritzflasche ab und fährt mit dem Schwefelnatriumzusatze fort, bis beide Tropfen nach gleichlanger Einwirkung eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Bräunung von gleicher Intensität erzeugt haben. Hat man zu viel Flüssigkeit für das Tüpfeln verbraucht, so wiederholt man den Versuch noch ein- bis zweimal; jedenfalls muß die Endreaktion in beiden Gläsern gleichmäßig auftreten und auf 0,05 ccm abgelesen werden.

Wenn man die als „Titer" abgewogene Menge von reinem Zink mit a, die für 100 ccm des „Titers" verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelnatriumlösung mit b, die zur Titrierung von 100 ccm der Erzlösung (= 0,5 g Erz) verbrauchten Kubikzentimeter mit c bezeichnet, so zeigt der Ausdruck: $\frac{40\,a\,c}{b}$ den Prozentgehalt des Erzes an Zink an.

Für genaue Bestimmungen setzt man dem „Titer" eine dem Eisengehalt des Erzes entsprechende Menge Eisenchlorid zu, um dem Einwande zu begegnen, daß das Eisenhydroxyd etwas Zink mitgerissen haben könne. Die beim Fällen von Eisenoxydhydrat mit Ammoniak mitgerissene Menge Zink wächst unter sonst gleichbleibenden Umständen, je mehr Zink in der Lösung vorhanden ist, je mehr Eisen sie enthält, und je geringer der Ammoniakgehalt der sich ergebenden Lösung ist.

Nach Beyne[2]) hebt ein Zusatz von 15 bis 20 g Chlorammonium vor der Ammoniakfällung die Adsorption von Zink praktisch auf; natürlich muß dieser Zusatz auch bei dem „Titer" gemacht werden.

Nissenson[3]) behauptet, daß eine doppelte Eisenfällung unter allen Umständen unerläßlich sei, daß der Zinkverlust nicht durch höhere Ammoniakkonzentration herabgemindert werde, und daß bei größeren Mengen freien Ammoniaks die Reaktion auf Bleipapier eine schlechte werde. Haßreidter[4]) gibt dem oben erwähnten Kompensationsverfahren, dem „Titer" eine dem Eisen-, Aluminium- und Mangangehalt des Erzes annähernd gleiche Menge Eisen als Eisenchlorid zuzusetzen, den Vorzug gegenüber der doppelten Eisenfällung[5]). Haßreidter weist darauf hin, daß die zuweilen unscharfen

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, 209 (1871). — [2]) Bull. soc. chim. Belg., Juli 1912. — [3]) Die Untersuchungsmethoden des Zinks, Stuttgart 1907, S. 40 u. 41. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 66 (1908). — [5]) Siehe auch Huybrechts Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 1460.

Flecken auf dem Bleipapier die Erkennung des Endpunktes erschweren, und führt dies nicht auf zu hohen Ammoniakgehalt der Lösungen, sondern vielmehr auf deren zu hohe Temperatur und zu großen Ammonsalzgehalt zurück; er schlägt vor, bei nicht höheren Temperaturen als 20° zu titrieren.

Die Behauptung von Deckers[1]), daß bei der Zinktitration nach Schaffner überschüssige Ammonsalze einen Mehrverbrauch von Natriumsulfid bedingen, wird von Haßreidter[2]) als irrig widerlegt. Bei Überschuß von Natriumsalzen wird im Gegenteil weniger Natriumsulfid gebraucht.

Über die Anwendung von Eisen-, Kobalt-, Thallium-, Nitroprussidverbindungen und von Phenolphtalein als Indikatoren bei der Schaffnerschen Methode wird von Nissenson und Kettembeil[3]) referiert.

Walker[4]) erhitzt das Erz mit Salzsäure, dann mit Salpetersäure und endlich mit Schwefelsäure, schließt unaufgeschlossenes Erz durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat auf, oxydiert die Lösung mit Ammoniak und Natriumsuperoxyd und führt in der so erhaltenen Lösung die Zinkbestimmung durch.

Die Aufschließung des Zinkerzes nach Fr. Meyer[5]) ist ähnlich der unten bei der deutschen Methode beschriebenen.

b) Deutsche Methode (mitgeteilt nach Nissenson und Kettembeil, l. c.): 0,5 g Substanz (bei Zinkgehalten über 30 Proz.), sonst 1,0 g werden im Kolben eingewogen und mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist. Dann wird mit 10 ccm eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches (7 : 3) abgeraucht, bis weiße Dämpfe entweichen, hierauf abkühlen gelassen, mit etwa 50 ccm heißem Wasser und bei anwesendem Kupfer mit 7 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 : 10) versetzt, dann aufgekocht, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Bei Anwesenheit von Cadmium wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und direkt in einem Erlenmeyer-Kolben filtriert. Wenn die Blende kupfer-, mangan- oder cadmiumhaltig ist, so wird mit Bromwasser oder weniger gut mit Natrium-(Wasserstoff-)superoxyd oxydiert, mit 20 ccm Ammoniak gefällt, aufgekocht, filtriert, der Erlenmeyerkolben und der Niederschlag zweimal ausgewaschen, der Niederschlag mit heißer Salzsäure in den Erlenmeyerkolben zurückgelöst, wieder — eventuell nach nochmaliger Oxydation — mit Ammoniak gefällt, aufgekocht, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit kaltem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und über Nacht stehen gelassen. Die Titration geschieht mit einer Schwefelnatriumlösung, die ungefähr 40 g Schwefelnatrium und etwa 2 g Natriumbicarbonat in 1000 ccm enthält. Bei 0,5 g Einwage entspricht 1 ccm dieser Lösung ungefähr 2 Proz. Zink. Zur Titerstellung werden zweimal 0,2 bis 0,25 g chemisch reines Zink in 12 ccm verdünnter Salzsäure + 3 ccm Salpetersäure gelöst, verdünnt, mit 20 ccm Ammoniak versetzt, auf 500 ccm aufgefüllt und ebenfalls über Nacht stehen gelassen. Von diesen Lösungen wird die eine am Anfang, die andere am Ende einer Reihe von Analysen titriert.

Zur Ausführung bedient man sich des bleihaltigen Glanzpapieres (Polkapapier nach Schott, S. 122), auf das man einen mit einem Glasrohr der

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1936 (1907). — [2]) Ref. ebend. **21**, 495 (1908). — [3]) Chem.-Ztg. **29**, 951 (1905). — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 325 (1904). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 391 (1894).

Flüssigkeit entnommenen Tropfen fallen läßt, bis 20 zählt, dann einen Tropfen auf dieselbe Stelle fallen läßt, ihn sofort wegnimmt und sieht, ob der erste Tropfen sich als Fleck abhebt. Zur Kontrolle gibt man als Nachreaktion noch 0,2 ccm der Natriumsulfidlösung zu und wiederholt den Versuch. Die Reaktion muß dann entsprechend stärker sein.

Als Schnellmethode empfehlen Nissenson und Neumann[1]) folgenden Arbeitsgang: 1 g Blende, Galmei oder Zinkasche wird in einem $^1/_2$ Liter-Kolben mit 14 ccm Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches erhitzt, mit 6 ccm Salpetersäure oxydiert und die Lösung nach Zusatz von 14 ccm Schwefelsäure (1 : 2) 5 bis 10 Minuten lang gekocht, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit 40 ccm Ammoniak (Vol.-Gew. 0,925), kocht auf, füllt bis zur Marke auf, filtriert 250 ccm ab und titriert.

B. Nach der Ferrocyankaliummethode von Galetti[2]).

Die Ferrocyankaliummethode findet in England und Amerika häufig in der ihr von Schulz und Low[3]) gegebenen Modifikation Anwendung. Koninck und Prost haben festgestellt, daß bei Zufügung von Ferrocyankalium zur Zinksalzlösung sich das Doppelsalz Kaliumzinkferrocyanür, $[Fe_2(CN)_{12}]K_2Zn_3$, bildet, welches aber noch etwas Ferrocyanzink, $[Fe(CN)_6]Zn_2$, enthält, das mit Ferrocyankalium sich allmählich nach

$$3\,[Fe(CN)_6]Zn_2 + [Fe(CN)_6]K_4 = 2\,[Fe_2(CN)_{12}]K_2Zn_3$$

vollständig in Kaliumzinkferrocyanür umsetzt. Dieser Vorgang ist langsam verlaufend; Versuche haben ergeben, daß 15 Minuten hinreichen, um vollständige Umsetzung zu erreichen. Nach Koninck und Prost ist es vorteilhaft, mit einem Überschuß von Ferrocyankaliumlösung zu arbeiten und nach einer Viertelstunde mit einer bekannten Zinklösung zurückzutitrieren. Chlorammonium sowie Salzsäure in größeren Mengen bedingen einen Mehraufwand von Ferrocyankalium, so daß für genauere Versuche Titerstellung und Titration unter gleichen Bedingungen anzustellen sind. Ammonnitrat sowie Brom vermögen einen Teil des Ferrocyankaliums zu Ferrisalz zu oxydieren, und da letzteres Zink nicht fällt, so resultiert ein Mehrverbrauch an Ferrocyanür. Diesem Einfluß läßt sich durch geringen Zusatz von Natriumsulfid entgegenwirken. [Nissenson und Kettembeil (l. c.) konnten einen Einfluß der Oxydationsmittel nicht finden.] Mangan muß vorher abgeschieden werden, da es ebenfalls von Ferrocyankalium gefällt wird.

Titrationsmethode nach Schulz und Low[4]). Genau 0,5 g des Erzes werden in einem etwa 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 2 g Kaliumnitrat und 5 ccm konzentrierter Salzsäure behandelt. Man dampft bis zur Hälfte ein, gibt 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorat in

---

[1]) Chem.-Ztg. **19**, 1624 (1895). — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [2] **2**, 83 (1864); s. hierzu besonders De Koninck und Prost, Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 460, 564 (1896), und Nissenson und Kettembeil, Chem.-Ztg. **29**, 952 (1905); in beiden Abhandlungen zahlreiche Literaturangaben. — [3]) Siehe Low, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 198 (1900); Waring, ebend. **26**, 4 (1904); H. Salvin Pattinson, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 228 (1905) und Seaman, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 205 (1907). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **11**, 846 (1892); Chem. News **67**, 5, 17 (1893); Low, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 198 (1900).

starker Salpetersäure zu und verdampft zur Trockne unter fortwährender Bewegung über freier Flamme, um Stoßen zu vermeiden. (Das Kaliumnitrat verdünnt den Rückstand und begünstigt die spätere Extraktion des Zinks.) Man läßt erkalten, setzt 30 ccm einer ammoniakalischen Salmiaklösung (200 ccm Ammonchlorid in 500 ccm starkem Ammoniak und 350 ccm Wasser gelöst) hinzu, kocht zwei Minuten schwach, filtriert dann durch ein Filter (9 cm Durchmesser) und wäscht mit einer verdünnten ammoniakalischen Salmiaklösung (100 g Salmiak, 50 ccm konzentriertes Ammoniak mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt). Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert und ein Überschuß von 6 ccm konzentrierter Säure zugefügt[1]). Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 150 ccm werden 50 ccm kalt gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, wodurch Kupfer und Cadmium gefällt werden. Wenn nur wenig Niederschlag entsteht, so braucht er nicht abfiltriert zu werden. Die Flüssigkeit A ist nun für die Titration fertig.

Bereitung der Ferrocyankaliumlösung. Man löst 22 g Ferrocyankaliumkristalle in Wasser, verdünnt auf 1000 ccm und stellt auf folgende Weise ein. Genau 0,100 g Zink werden in einem etwa 400 ccm fassenden Becherglase in 6 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und 10 g Ammonchlorid und 100 ccm kochendes Wasser zugefügt. Man titriert nun mit der Ferrocyankaliumlösung, bis ein Tropfen bei Zusatz von einer konzentrierten Urannitratlösung (ursprünglich wurde Uranacetatlösung verwendet) auf einer mit Vertiefungen versehenen Porzellanplatte bräunliche Färbung gibt. 1 ccm der Lösung entspricht ungefähr 0,005 g Zn, bzw. bei 0,5 g Erzeinwage ungefähr 1 Proz. Man liest den Bürettenstand ab, wartet noch einige Minuten und sieht nach, ob sich nicht in den vorhergehenden Tropfen die bräunliche Farbe entwickelt. In diesem Falle muß die Bürettenablesung entsprechend korrigiert werden. Ebenso muß durch einen blinden Versuch das Volumen der Ferrocyanidlösung, das bei Abwesenheit von Zink unter sonst gleichen Umständen die bräunliche Färbung hervorbringt, ermittelt und in Abzug gebracht werden.

Titration der Erzlösung. Man gießt ein Drittel der Flüssigkeit A ab und stellt es beiseite. Der Rest wird, wie eben beschrieben, titriert, hierauf wird der größere Teil der abgegossenen Portion zugefügt und wiederum der Endpunkt ermittelt. Endlich gießt man die letzten Kubikzentimeter der abgegossenen Portion zu, vollendet sorgfältig die Titration und korrigiert die Ablesung, wie oben beschrieben.

H. S. Pattinson und Redpath[2]) empfehlen die Methode von Schulz und Low mit folgenden Abänderungen: Das Erz wird anfangs nur mit Salzsäure behandelt, erst später wird nach und nach Salpetersäure zugesetzt. Die Extraktion mit Ammoniak und Ammonchlorid wird zweimal durchgeführt, und zwar wird jedesmal mit 1 g NH_4Cl und 3 bis 5 ccm Ammoniaklösung für je 1 g Erz extrahiert. Das Auswaschen geschieht mit einer 5proz. Ammonchloridlösung. Seaman[3]) hat die Methode von Schulz und Low überprüft und empfiehlt folgenden Arbeitsgang: 0,5 g des Zinkerzes werden zuerst mit 7 ccm konzentrierter Salpetersäure und dann mit 7 ccm Salzsäure übergossen,

[1]) Gerade bei dieser Azidität erfolgt die Ausfällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff quantitativ, während das Blei in Lösung bleibt, aber auf die Titration keinen störenden Einfluß ausübt. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 228 (1905). — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 205 (1907).

15 Minuten bei einer Temperatur von höchstens 60° stehen gelassen, dann mit 7 g Ammonchlorid versetzt und auf einer Asbestplatte zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 5 ccm Ammoniaklösung und 15 ccm Bromwasser auf, kocht drei Minuten, filtriert heiß und wäscht dreimal mit einer heißen Lösung von Ammoniak und Salmiak. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Fällung von Kupfer, Blei, Cadmium drei Minuten lang mit einem Aluminiumblech in Berührung gebracht. Dann entfernt man das Blech, erhitzt zum Sieden und titriert, ohne die gefällten Metalle vorher zu entfernen, nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure nach den Angaben von Low. Das Flüssigkeitsvolumen soll bei den einzelnen Titrationen möglichst gleich sein und 150 oder 200 ccm betragen; man beginnt die Titration bei etwa 85°, so daß sie beendet ist, ehe die Flüssigkeit kälter als 40° geworden ist. Die Titerstellung der Ferrocyankaliumlösung geschieht auf reines Zinkoxyd.

Über fernere Ausführungsformen der Zinktitration mit Ferrocyankalium berichten Nissenson und Kettembeil[1]). In Stolberg wird nach diesen Autoren wie bei der „deutschen" Methode (S. 123) das Erz aufgeschlossen und bis einschließlich der Eisenfällung genau wie dort verfahren. Das Titerzink wird in 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, auf etwa 200 ccm verdünnt, mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und ebenfalls über Nacht in der Wärme stehen gelassen. Die Analyse und der Titer werden am nächsten Tage vor dem Titrieren mit 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, gut aufgekocht und heiß titriert. Als Indikator dient entweder eine 1proz. Urannitratlösung oder eine Ammonmolybdatlösung (9 g pro Liter). Da die Umsetzung nicht sofort vor sich geht, muß stets vor der Probenahme einige Zeit unter Umschütteln gewartet werden. Als Nachreaktion werden 0,2 ccm zugesetzt.

Im Auftrage der American Chemical Society hat eine Kommission die vergleichende Untersuchung der einzelnen Methoden durchgeführt, und Stone und Waring[2]) berichten über die erhaltenen Ergebnisse. Die im nachfolgenden beschriebene Aufschlußmethode von Waring[3]) ist für alle Zinkerze brauchbar[4]). Galmei, Willemit, Franklinit, Blende usw. werden mit Salzsäure oder Königswasser zersetzt und durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure die nitrosen Dämpfe vollkommen verjagt. Sind Zinkspinelle oder Aluminate zugegen, so wird der unlösliche Rückstand mit Soda-Boraxgemisch geschmolzen und die Lösung der Schmelze zur Hauptlösung zugesetzt. Silikate werden vor der Behandlung mit Salzsäure mit Soda geschmolzen. Die Kieselsäure kann in gelatinöser Form durch Filtration aus der Lösung entfernt und leicht ausgewaschen werden. Das Filtrat wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach angesäuert und durch 15 bis 20 Minuten langes Kochen bei Gegenwart eines Streifens reinen Eisens alle bei der Schwefelwasserstofffällung mit dem Zink ausfallenden Metalle mit Ausnahme des Cadmiums gefällt. Soll nur Zink bestimmt werden, so wird mit Aluminium gearbeitet, wobei Blei, Cadmium und die Metalle der Kupfergruppe gefällt werden. Es wird nun in einen 300 ccm-Kolben filtriert, Methylorange zugefügt und sehr verdünnte Natronlauge bis zur schwach alkalischen

---

[1]) Chem.-Ztg. **29**, 952 (1905). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 262 (1907). — [3]) Ebend. **26**, 4 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 694. — [4]) Siehe Jentsch, Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 155 (1894).

Reaktion unter beständigem Schwenken zugesetzt, wobei die sich ausscheidenden Hydroxyde sich nicht mehr vollkommen lösen. Dann wird tropfenweise 50proz. Ameisensäure (Vol.-Gew. 1, 12) bis zur bleibenden Rosafärbung und $^1/_2$ ccm im Überschuß zugesetzt, auf 200 bis 250 ccm verdünnt (100 ccm sollen nicht mehr als 0,15 bis 0,2 g Zn enthalten) und auf etwa 80° erwärmt. Durch die heiße Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff in langsamem Strome geleitet. Das Zinksulfid wird abfiltriert und gewaschen, in ein großes Becherglas gespült, mit 10 ccm Salzsäure und heißem Wasser das zur Fällung benutzte Glas und das untere Ende des Einleitungsrohres abgespült und das saure Waschwasser allmählich durch das Filter auf den Niederschlag gebracht. Wenn das Volumen der Lösung 125 bis 130 ccm beträgt, dann wird das Zinksulfid durch gelindes Erwärmen gelöst. Ist Cadmium zugegen, so kann bei einiger Übung das Zinksulfid vollkommen gelöst werden, bevor Cadmiumsulfid in Lösung geht. Die Lösung des Schwefelzinks in verdünnter Salzsäure wird auf 60° oder höher erwärmt, mit heißem Wasser auf 200 bis 250 ccm gebracht, etwas Ammonchlorid zugefügt und mit Ferrocyankalium titriert.

Bei kleinen Zinkmengen wird der Zinksulfidniederschlag nach dem Veraschen des noch feuchten Filters in einer Muffel bei niederer Temperatur (etwa 450°) in Zinkoxyd übergeführt.

Über die Methoden zur Bestimmung des Zinks durch Gewichtsanalyse und durch Elektrolyse sehe man Lunge und Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., I, S. 353 ff., welchem Werke auch die obige Zusammenstellung der maßanalytischen Methoden sowie die folgenden zur Bestimmung der Verunreinigungen entnommen sind.

3. Blei. Die durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle werden, wenn nötig, mit ziemlich konzentrierter Schwefelnatriumlösung digeriert; man verdünnt, filtriert, wäscht aus, löst den Rückstand samt Filter in verdünnter Salpetersäure, filtriert, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ein und bestimmt das Blei als Sulfat. 1 Tl. $PbSO_4$ = 0,6831 Pb.

Waring[1]) löst je nach dem Bleigehalt 0,5 bis 3 g in Salpetersäure und erhitzt hierauf mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach dem Verdünnen, Filtrieren, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Rückstand mit 15 bis 20 ccm heißer Ammoncarbonatlösung digeriert, das Bleicarbonat in 5 bis 6 ccm heißem Eisessig gelöst und mit Ferrocyankaliumlösung (25 g in 2400 ccm Wasser) unter Anwendung von Uranacetat oder -nitrat als Indikator titriert und eine eingestellte Zinkacetatlösung für die Rücktitration verwendet. Unter 50 mg Blei kann man gewichtsanalytisch bestimmen, indem man das Bleisulfat mit Ammonacetat in Lösung bringt, mit Salzsäure nachwäscht, mit Zink das Blei ausfällt und den Bleischwamm (nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier und über Schwefelsäure) wägt.

4. Kalk und Baryt[2]) werden stets bestimmt, da sie beim Rösten Schwefel binden. (Auch Strontian sollte aus diesem Grunde bestimmt werden.) Man löst 2,5 g Blende, wie oben (S. 121) angegeben, nimmt den Abdampfrückstand in wenig verdünnter Salzsäure und Wasser auf und versetzt die

[1]) Eng. Min. Journ. **78**, 298 (1904); s. auch Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 342 (1905). — [2]) Nach Haßreidter und Prost.

Lösung mit Chlorammonium, um das gebildete Calciumsulfat wieder in Lösung zu bringen. Man filtriert (Filtrat A), wäscht den Rückstand, spritzt ihn vom Filtrat ab und extrahiert ihn mit ammoniakalischem Ammoniumtartrat, um das Bleisulfat zu entfernen. Dann glüht man den Rückstand, äschert das Filter ein und schmilzt in einem Platintiegel mit Kaliumnatriumcarbonat. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen, wobei Baryum- (bzw. Strontium-) carbonat zurückbleiben; man filtriert sie ab, löst in wenig Essigsäure, verdünnt die Lösung etwas, erwärmt auf 50 bis 60° und fällt mit Ammonchromat. Nach einstündigem Absetzen in der Wärme filtriert man das gefällte Baryumchromat, wäscht es mit verdünnter kalter Ammoniumacetatlösung aus, glüht bei niedriger Temperatur und wägt. 1 Tl. $BaCrO_4$ = 0,6053 Tle. BaO.

Das Filtrat A wird mit Ammonflüssigkeit neutralisiert und mit Ammoncarbonat versetzt. Das gebildete Strontiumcarbonat läßt man 10 Stunden bei 50° absetzen, filtriert, wäscht, löst den Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure und fällt schließlich bei 50° mit wenig verdünnter Schwefelsäure als $SrSO_4$, wovon 1 Tl. = 0,5641 SrO [1]).

Bei Abwesenheit von Strontium wird das auf dem Filter befindliche Baryumcarbonat in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure gefällt, 1 Tl. $BaSO_4$ = 0,6570 Tle. BaO.

Nach Beyne [2]) enthalten manche Blenden bis 4,8 Proz. Strontian, was bei der Berechnung des nutzbaren Schwefels einen Fehler verursacht, wenn man, wie es oft geschieht, den Strontian mit als Baryt bestimmt und verrechnet, da 1 Tl. BaO 0,209 Tln. Schwefel entspricht, aber 1 Tl. SrO 0,309 Tln. Schwefel.

5. Arsen wie oben S. 106 ff.

6. Kohlensäure kann wie im Schwefelkies, S. 116, bestimmt werden. Diese Bestimmung ist selbst neben derjenigen von CaO und MgO noch von Interesse, da die Blende zuweilen Spateisenstein und Galmei enthält.

7. Fluor bestimmen Prost und Balthasar [3]) durch Mischen von 5 g Blende mit Quarzpulver, Erhitzen mit Schwefelsäure, Auffangen des Siliciumfluorids in Wasser, Abfiltrieren der ausgeschiedenen Kieselsäure, Fällung der Kieselfluorwasserstoffsäure durch Kaliumchlorid und Alkohol und Wägen auf tariertem Filter. Dabei erhält man 0,6 bis 0,8 Proz. des Fluors zu wenig.

Bein [4]) bestimmt das Fluor indirekt aus der wie oben erhaltenen Kieselsäure. Das Verfahren ist aber ungenau.

Bullheimer [5]) erhielt die besten Resultate durch eine Abänderung des bekannten Freseniusschen Verfahrens [6]) wie folgt. Einen Erlenmeyerkolben von 300 bis 350 ccm Inhalt versieht man mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen für ein Thermometer, Zuleitungs- und Ableitungsrohr. Letzteres verbindet man mit einem mit Glaswolle gefüllten U-Rohre und dieses mit einer Winklerschen Schlange, welche durch Einstellen in Wasser gekühlt werden kann. An diese schließt sich eine Drehschmidtsche Waschflasche, gefüllt mit 80 ccm wässeriger Chlorkaliumlösung. Das Zuleitungsrohr wird,

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **44**, 754 (1905). — [2]) Chem. Zentralbl. **2**, 174 (1913). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 101 (1901). — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 733 (1887). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 103 (1901). — [6]) Quant. Anal., 6. Aufl., I, S. 431.

wie bei Fresenius, zur Einleitung von Luft benutzt, die durch Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet ist. Der Kolben wird beschickt mit etwa 2,5 g Blende, innig vermischt mit 3 bis 5 g Quarzpulver, 20 g Chromsäure und 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Ist die Chromsäure nicht absolut trocken, so wird sie mit der Schwefelsäure schon vorher gemischt. Man verschließt rasch, schüttelt und beginnt das Einleiten von Luft, anfangs kalt, später mit langsamer Erwärmung auf etwa 80°. Wenn die Sauerstoffentwickelung nachzulassen beginnt, so erwärmt man von neuem, dieses Mal auf 150 bis 160°. Solange Sauerstoff entwickelt wird, kann die Luftzuleitung unterbleiben. Die Reaktion geht manchmal ruhig, manchmal stürmisch. Nach dreistündigem Erwärmen ist alles Siliciumfluorid in die Vorlage übergetrieben; aus der Absorptionsflasche entweicht nichts mehr. Man entleert deren Inhalt, setzt ein gleiches Volum Alkohol zu, läßt etwas stehen und titriert mit $^1/_{10}$n-Lauge unter Anwendung von Phenolphtalein. Man muß rasch titrieren und die erste Rötung gelten lassen[1]).

8. Verwertbarer Schwefel. Man zieht von dem nach S. 120 gefundenen Gesamtschwefel ab:

Für 1 Tl. in Nr. 3 gefundenes	Pb	. . . . .	0,1549 Tle.
„ 1 „ „ „ 4 „	CaO	. . . . .	0,5718 „

Der Rest zeigt den für die Schwefelsäurefabrikation verwertbaren Schwefel an (derjenige des Schwerspats bleibt schon im Auflösungsrückstande).

Vorübergehend gebildetes $MgSO_4$ wird bei normaler Röstung vollständig in MgO übergeführt.

Blei wird um so weniger sulfatisiert, je weniger Kieselsäure in der Blende vorhanden ist.

4. Andere Schwefelmetalle.

Der eigentliche Schwefelkies hat so gut wie gar keine anderweitige Verwendung als diejenige für Schwefelsäurefabrikation, und er wird fast ausschließlich speziell für diesen Zweck gefördert. In manchen Fällen kann allerdings der Röstrückstand auf Eisen oder Eisensalze verarbeitet werden, was aber immer Nebensache bleibt. Bei dem kupferhaltigen Schwefelkiese steht die Sache schon so, daß der Schwefelgehalt desselben nur einen Teil, aber allerdings einen wesentlichen Teil seines Wertes ausmacht. Wie die Preisverhältnisse des Kupfers stehen, würde die Verhüttung von daran so armen Erzen wie die, um welche es sich hier handelt, nicht lohnen, abgesehen von dem unerträglichen „Hüttenrauche“ bei der unvermeidlichen Röstung, wenn der Grundpreis solcher Erze nicht ein sehr mäßiger wäre, und dies ist eben nur dadurch ermöglicht, daß die Schwefelsäurefabrikanten einen Teil des Preises bezahlen, was sie auch ganz gut können, da die kupferhaltigen Pyrite gewöhnlich gerade zu den gutartigsten gehören, was ihr Verhalten im Kiesofen betrifft, und sie dem Schwefelsäurefabrikanten im Verhältnisse ihres Schwefelgehaltes ebensoviel wert sind wie die besten kupferfreien Pyrite.

Anders steht es nun freilich mit den meisten anderen geschwefelten Erzen, welche in der Hüttenpraxis vorkommen, also früher der Zinkblende und noch heute dem Bleiglanz, den vielen gemischten Erzen, welche die obigen

[1]) Siehe Penfield, Chem. News **39**, 179 (1879).

Mineralien neben Eisenkies und Kupferkies enthalten, den reicheren Kupferkiesen selbst und endlich den sogenannten „Hüttenprodukten“ oder „Steinen“, Bleistein, Kupferstein usw. Auch diese bedürfen zu ihrer metallurgischen Verwertung einer Röstung, wobei sich schweflige Säure entwickelt; aber die Verhältnisse liegen dabei anders als bei einem guten Eisenkiese, ob derselbe einige Prozente Kupferkies enthalte oder nicht. Im allgemeinen sind alle diese Erze und Produkte viel ärmer an Schwefel als die gewöhnlichen guten Pyrite und sind schon darum schwieriger in solcher Weise zu rösten, daß die Röstgase nützlich verwendet werden können, weil die Wärmeentwickelung durch Verbrennung ihres eigenen Schwefels nicht mehr hinreicht, um den Prozeß lebhaft zu unterhalten. Es mußte eine äußere Veranlassung dazu kommen, um die betreffenden Hütten mächtiger anzuspornen, an eine Verwertung der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure zu gehen, und diese lag in den Verwüstungen, welche durch den „Hüttenrauch“ in der Umgebung der Hütten weit und breit angerichtet wurden. Die dadurch verursachten Entschädigungsforderungen, Prozesse und Maßregeln der Behörden machten es schließlich den Hütten an sehr vielen Orten unmöglich, in der alten Weise fortzuarbeiten, und obwohl es anfangs den Anschein hatte, als könne man die schweflige Säure in diesem Falle gar nicht oder nur mit pekuniärem Verlust zu Schwefelsäure kondensieren, so ist doch die Technik dahin gelangt, für die meisten (wenn auch nicht alle) Fälle dieser Art die gestellte Aufgabe zu erfüllen, wesentlich durch Konstruktion verbesserter Röstöfen, wovon im vierten Kapitel näher die Rede sein wird. Freilich kann man nicht behaupten, daß diese Aufgabe in ihrem vollen Umfange gelöst worden sei; der Erfolg ist wohl in den meisten Fällen nur ein teilweiser gewesen. In vielen Fällen, wo die Röstung eines einzelnen Erzes unmöglich mit Verwertung der schwefligen Säure hätte geführt werden können, hat man sich durch Gattierung desselben mit anderen geholfen, wie z. B. die Halsbrücker Hütte bei Freiberg Bleiglanz und Blende mit kiesigen Erzen zusammen röstet und aus den Röstgasen schon 1870 über 8000 t Schwefelsäure dargestellt hat; über die Produktion der Okerhütten s. u.

Was die als „Hüttenrauch“ entweichende schweflige Säure betrifft, so führt Leplay an[1]), daß vor etwa 50 Jahren in Süd-Wales jährlich gegen 46000 t Schwefel als Schwefeldioxyd in die Luft gingen. Daneben gehen aus diesen Hütten Arsen-, Fluor-, Blei- und Zinkverbindungen in die Luft, trotz aller Kondensationskammern u. dgl. In der Tat war damals die Umgegend von Swansea von allem Pflanzenwuchs fast entblößt, und auch in Freiberg bezahlten die Hütten noch 1864 über 55000 ℳ Entschädigung für durch sie bewirkten Schaden, während nach Einführung besserer Kondensationseinrichtungen im Jahre 1870 nur noch 4783 ℳ zu zahlen waren. Übrigens darf man nicht vergessen, daß Schwefeldioxyd in quantitativ enormen Mengen, wenn auch in viel weniger konzentriertem Zustande, auch in allem Steinkohlenrauche und folglich in der Atmosphäre und dem Regenwasser (noch mehr im Schnee) aller großen Städte vorhanden ist, und daß keine noch so vollkommene „Rauchverbrennung“ diesen Übelstand beseitigen kann. Weit schädlicher als der durch hohe Schornsteine entweichende und dadurch bald verdünnte Rauch zeigt sich derjenige von Feldziegeleien, Koksöfen und

[1]) Bei Percy, Metallurgy **1**, 337 (1862).

ähnlichen Feuerungen, welche ihren Rauch in geringer Höhe über dem Boden ausstoßen.

Der englische Sodafabrikinspektor Fletcher hat berechnet, daß die um 1890 zu St. Helens entweichenden Säuredämpfe folgende Beträge ausmachten:

Aus gewöhnlichen Feuergasen	800 t	wöchentlich
„ Kupferhütten	380 t	„
„ Glashütten	180 t	„
„ Sodafabriken	25 t	„

Genauere Angaben machte derselbe im 28. Alkali-Report (für 1891), S. 16, wo er die zu St. Helens in die Luft gehenden Säuremengen, als HCl berechnet, pro Jahr wie folgt angab:

	t	t
Aus Kupfer- und Bleihütten	11 480	
„ Glashütten	7 500	19 313
„ Fabriken von Englischrot	338	
„ Kohlen ($1^1/_2$ Proz. von 1 040 000 t)		15 600
„ Chance-Claus-Verfahren		620
„ Bleikammern	173	
„ Sulfatöfen usw.	402	575
		36 108

Dies ist das Äquivalent von 72 216 t SO_3 oder 110 586 H_2SO_4, wozu die Schwefelsäure- und Sodafabriken nur $1^1/_2$ Proz. beitragen. Diese Säuren wurden auf einem Areal von etwa drei englischen Quadratmeilen abgegeben, so daß in St. Helens jede Quadratmeile das Äquivalent von 12 036 t Schwefel in Form von Säuren des Schwefels erhielt, während London im Sommer nur 11 t, im Winter 44 t Schwefel erhielt.

Ähnliche Berechnungen sind von Hasenclever gemacht worden[1]), der starke Beweise für den durch Steinkohlenrauch an sich angerichteten Schaden geliefert hat.

Im vierten Kapitel werden wir die verschiedenen Versuche zur Verwertung oder wenigstens Verdichtung der beim Rösten von Erzen entstehenden sauren Gase behandeln und werden hier nur die verschiedenen Klassen von Erzen und Hüttenprodukten aufzählen, welche zu „Hüttenrauch“ Veranlassung geben, der auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann.

Von Zinkblende ist schon früher (S. 118 ff.) besonders die Rede gewesen.

Kupferkiese und Gemenge von solchen mit Zinkblende, Bleiglanz usw. werden an verschiedenen Orten mit Benutzung des Schwefeldioxyds für Bleikammern in Schachtöfen (Kilns) geröstet. So z. B. in Chessy bei Lyon; in Oker am Harz; in Mansfeld; in Swansea. Auf der Altenauer Silberhütte im Oberbergamtsbezirk Klausthal wurden im Jahre 1872 4568 Ztr. Schwefelsäure von 50° Bé aus Kupferkiesen (und 6283 Ztr. von 50° Bé aus Bleistein) hergestellt[2]). In Freiberg sind zwei Hütten: die Muldener und Halsbrücker Hütte, welche in ähnlicher Weise arbeiten, jedoch nur die schwefelreicheren Erze und Hüttenprodukte auf Schwefelsäure benutzen.

Durch die Güte des Herrn Geh. Bergrat Dr. Bräuning habe ich folgende Mitteilungen über die zu Oker verarbeiteten Materialien erhalten. Die Erze sind:

[1]) Chem. Ind. 1879, S. 225. — [2]) Wagners Jahresber. **20**, 276 (1874).

	Stufferz t	Schliech t	Summa
Kupfererze Nr. 1	1 205	895	2 100
„ „ 2	4 095	88	4 183
„ „ 3	1 417	73	1 490
Melierte Erze	7 916	3770	11 686
Kiesiges Bleierz	805	64	869
Kupferstein	6 288	—	6 288
Bleistein	3 377	—	3 377
Spurstein	—	1620	1 620
	25 103	6510	31 613

Zusammensetzung dieser Materialien:

	Kupfererz			Gemischtes Erz	Kiesiges Bleierz	Kupferstein	Bleistein	Spurstein
	1	2	3					
Cu	17,70	9,70	4,75	4,60	1,05	30,47	18,20	64,38
Fe	23,00	30,40	33,50	12,40	24,50	24,80	21,70	8,93
Zn	9,50	5,80	4,90	21,50	15,50	8,75	15,00	1,34
Pb	3,70	2,40	1,75	10,05	6,75	5,80	7,10	2,95
S	32,00	36,00	40,5	24,00	34,00	18,70	17,00	26,70

Die jährliche Säuregewinnung in Oker betrug damals 21 000 t von 50° Bé, wozu fünf Kammersysteme von zusammen 19 656 cbm dienen, d. h. 1068,38 kg Säure 50° Bé pro Kubikmeter Kammerraum. Die Röstgase halten 4 bis 5 Proz. SO_2.

Spuren von Quecksilber, Cadmium, Thallium und Selen sind teils in den Erzen, teils in den daraus erhaltenen Zwischenprodukten nachgewiesen worden.

Am geeignetsten für die Fabrikation der Schwefelsäure sind, abgesehen von den reinen Schwefelkiesen, die „ordinären Erze", welche den Schwefel vorzugsweise als FeS_2 enthalten; weniger günstig sind die gemischten Erze wegen ihres Gehaltes an Bleiglanz, sowie die reichen Kupfererze wegen des hohen Kupferkiesgehaltes. Von den Bleierzen sind nur die reichlich mit Schwefelkies durchsetzten brauchbar für die Schwefelsäurefabrikation. Der Schwefelgehalt der zu Oker verarbeiteten Erze schwankt zwischen 20 und 40 Proz. und beträgt im Mittel 30 Proz., wobei jedoch zu bemerken ist, daß der Schwefel des Bleiglanzes als vollständig unwirksam für die Schwefelsäurefabrikation anzusehen ist. Nicht viel günstiger gestaltet sich dies Verhältnis bei vorherrschendem Kupferkies, da dieser erstens weniger konzentrierte Gase liefert und zweitens bei der Röstung dekrepitiert und zu Pulver zerfällt. Wenn jedoch der Kupferkies nicht mehr als 35 Proz. vom Schwefelkies ausmacht, so schadet er nichts. Ähnlich, aber etwas günstiger, verhält sich die Blende; Bleierze, welche 35 Proz. Blende neben 25 Proz. Schwefelkies enthalten, geben noch für den Kammerbetrieb ganz geeignete Gase.

Die erste Schwefelsäurefabrik zu Oker wurde im Jahre 1841 erbaut; jetzt existiert dort eine der umfangreichsten Produktionen von Schwefelsäure in ganz Deutschland.

Das Eng. Min. Journ. 78, 216 (1904) gibt einen Bericht über die Verwertung des in den Erzen von Broken Hill enthaltenen Schwefels durch das Verfahren von Carmichael und Bradford. Das Rohmaterial wird mit 15 bis 25 Proz. Gips gemischt, das Gemisch bis auf Haselnußgröße zerkleinert und in Schachtöfen in der Art geröstet, daß die Temperatur im unteren Teile der Öfen auf 400 bis 500° kommt. Wenn man Luft hindurchstreichen läßt, so wird SO_2 abgegeben, teilweise auch von dem Gips, und die Gase werden in Bleikammern geführt, wo man etwa 350 kg Schwefelsäure aus je 1 t Erz von 14 Proz. Schwefelgehalt erhält. Die Anlage ergab damals 35 t Kammersäure pro Woche und sollte vergrößert werden.

Kupferrohstein wird namentlich im Mansfeldschen auf Schwefelsäure geröstet. Ein solcher aus 34 Proz. Kupfer, 28 Proz. Eisen und 28 Proz. Schwefel bestehend, gibt nach Bode $5^1/_2$ Vol.-Proz. Schwefeldioxyd in den Röstgasen und ebenfalls eine hinreichend hohe Temperatur, um mit dem Gloverturm arbeiten zu können. In vielen Fällen ist es aber bis jetzt nicht gelungen, Kupferstein mit Verwertung des Schwefeldioxyds zu rösten.

Bleiglanz wurde früher wohl nirgends in der Weise verhüttet, daß man seinen Schwefel als Schwefelsäure ausbrachte. An und für sich enthält reinster Bleiglanz nur 13,4 Proz. Schwefel, geht aber beim Rösten in Bleisulfat über und verliert erst in stärkster Weißglut einen Teil seines Schwefels als Schwefeldioxyd; obendrein sind die metallurgischen Prozesse, denen er unterworfen wird, nicht derart, daß andere als sehr arme Gase daraus resultieren könnten. Dieser Gegenstand ist ausführlich von Bode in seinen „Beiträgen zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation", Berlin 1872, S. 32 bis 33, S. 63 bis 71, erörtert worden, wobei er zu dem Resultat kommt, daß selbst in Mengungen von Bleiglanz mit kiesigen Erzen der Gehalt an ersterem nicht über 18 bis 20 Proz., oder 16 bis 17 Proz. Blei, steigen dürfe, wenn man sie noch mit Vorteil in Röstöfen für Schwefelsäure soll abrösten können.

Neuerdings wird jedoch, wie ich aus privater Quelle vernehme, auch aus Bleiglanz Schwefeldioxyd in für Verwertung hinreichend konzentrierter Form dadurch erhalten, daß man das Erz in Bessemerbirnen bläst.

Bleistein wird in Freiberg und im Unterharz, wohl auch anderwärts, zur Schwefelsäurefabrikation verwendet und zu diesem Zwecke in großen, weiten Schachtöfen von $12^1/_2$ t Inhalt geröstet. Der Stein verliert dabei die Hälfte seines Schwefelgehaltes und gibt Gase, welche ungefähr 4 bis 6 Proz. (nach Bode 5 bis $5^1/_2$ Proz.) Schwefeldioxyd enthalten. Die Temperatur ist dabei noch immer so hoch, daß man dabei, nach Bode, noch mit dem Gloverturm arbeiten kann.

Von verschiedenen Sulfiderzen von durchschnittlich 16 Proz. Schwefelgehalt wurden nach dem Bull. United States Geol. Survey für 1911 [1]) in Ducktown (Tenn.) im Jahre 1911 in sieben großen Gebläseöfen 400 000 t abgeröstet und daraus pro Tag 160 t, ausnahmsweise 200 t Schwefelsäure von 60° Bé hergestellt.

Die Gase aus dem „Pyritschmelzverfahren" werden nach J. Parke Channing (Amer. Pat. 962 498; D. R.-P. Nr. 253 492) zur Schwefelsäure-

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1912, S. 505.

fabrikation benutzt. Er schmilzt mit möglichst wenig Kohle (etwa 1 C auf vier verfügbaren S) und mit 3 bis 5 kg Sauerstoff über die zur Bildung von SO_3 erforderliche Menge hinaus.

5. Nebenprodukte von anderen Fabrikationen (Gasschwefel, Schwefelwasserstoff usw.).

A. Gasschwefel.

Gasschwefel, d. h. die bei der Reinigung des Leuchtgases mit Eisenhydroxyd erhaltene schwefelreiche Masse (häufig auch Lamingsche Masse genannt, welche eigentlich etwas anderes ist und heutzutage fast gar nicht mehr angewendet wird), deren Verwertung zur Darstellung von freiem Schwefel wir schon auf S. 32 beschrieben haben, wird an vielen Orten zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Dieser Schwefel stammt im Grunde auch von Pyriten, nämlich denjenigen, welche der Steinkohle beigemengt sind (vgl. S. 130) und bei deren trockener Destillation dem dabei produzierten Leuchtgas einen Schwefelgehalt, größtenteils in Form von Schwefelwasserstoff, mitteilen. Die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff geschieht fast in allen größeren Fabriken nach dem Verfahren von F. C. Hills, patentiert 1857, nämlich durch eine Mischung von Eisenhydroxyd mit Sägemehl. Dabei entsteht Einfach-Schwefeleisen neben Wasser und Schwefel nach der Gleichung

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = 2\,FeS + S + 6\,H_2O,$$

und wenn die untätig gewordene Reinigungsmasse der Luft ausgesetzt wird, so geht sie wiederum in Eisenhydroxyd mit weiterer Abscheidung von Schwefel über nach der Gleichung

$$2\,FeS + O_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + S_2.$$

Das so regenerierte, allerdings mit Schwefel gemischte Eisenhydroxyd wird von neuem in den Reinigungskästen angewendet und auf diese Weise 30- bis 40mal abwechselnd gebraucht und regeneriert, bis sich der Schwefel darin so weit angehäuft hat, daß die Mischung nicht mehr genügend wirkt; sie wird alsdann durch frische Masse ersetzt und die unbrauchbar gewordene an die Schwefelsäurefabriken abgegeben.

Nach Phipson enthält eine solche Masse ungefähr:

Wasser	14 Proz.
Schwefel	60 „
Organische Substanz, unlöslich in Alkohol	3 „
„ „ löslich in Alkohol (Ferrocyancalcium, Rhodancalcium, Rhodanammonium, Salmiak, Kohlenwasserstoffe)	1,5 „
Ton und Sand	8 „
Calciumcarbonat, Eisenoxyd usw.	13,5 „
	100 Proz.

Durch heißes Wasser kann man die Ferrocyan- und Rhodanverbindungen, neben Salmiak, ausziehen und die zur Trocknis eingedampfte Lösung durch Alkohol in zurückbleibendes Ferrocyancalcium und sich lösende Rhodanverbindungen (neben Chlorammonium) zerlegen.

Wenn die Masse nicht von Cyanverbindungen befreit wird, so können diese, nach dem englischen amtlichen Alkali Report, Nr. 31, S. 89 schlimme Störungen im Kammerbetriebe veranlassen.

Nach genaueren Analysen von Davis[1]) enthielten drei Proben von gebrauchtem Eisenoxyd:

	I	II	III
Schwefel	64,376	62,358	67,956
Eisenhydroxyd	14,421	17,112	15,335
Unlösliches	11,052	5,099	8,304
Feuchtigkeit	2,079	5,387	3,900
Kalk (als CaS)	2,399	—	—
Sägemehl	2,470	1,776	1,002
Calciumcarbonat	—	5,135	3,006
Rhodanammonium	2,662	1,324	1,102
Chlorammonium, Cyanammonium	0,605	—	—
Ferrocyanammonium	—	1,663	—
Berliner Blau	Spur	0,366	Spur
	100,064	100,220	100,605

Diese Muster scheinen von gefälltem Eisenhydroxyd herzurühren, nach den weiteren Analysen von Davis in Chem. News **36**, 189 zu schließen, worin auch auf teerige Substanzen Rücksicht genommen ist.

Rückstände, herrührend von

	gefälltes $Fe(OH)_3$	Raseneisenerz	Eisenvitriol	„Schlechte Oxyde“
Eisenhydroxyd	17,74—19,36	15,96—26,42	5,04— 6,84	8,72—20,40
Sägespäne	1,98— 4,72	1,14— 3,72	1,04— 3,24	2,16— 9,76
Calciumcarbonat	0 — 1,04	0 — 1,73	0	0 —10,36
Ammoniumrhodanür	1,99— 2,74	0,94— 1,93	1,98— 3,41	1,18— 4,72
Ammoniumferrocyanür	Spuren	Spur— 0,21	0,27— 0,64	Spur— 0,44
Teerige Substanzen	0,72— 1,22	0,92— 1,14	0,72— 1,18	0,55— 1,04
Schwefel	62,44—67,18	48,76—57,44	48,76—55,74	32,42—42,16
Unlöslich in verd. HCl	3,66— 5,47	9,74—11,42	7,82—12,68	12,12—20,71
Berliner Blau	—	Spur— 0,17	Spur— 1,74	Spur— 0,64
Calciumsulfat	—	—	Spur— 1,43	0 — 3,23
Ammoniumsulfat	—	—	12,78—16,72	0 — 1,14
Feuchtigkeit (d. Differenz)	4,72— 5,76	7,22—10,82	7,98— 9,22	7,49—33,41

Man sieht aus diesen Analysen, erstens, daß es besser ist, die Masse erst mit Wasser auszuziehen, um die Ammoniakverbindungen zu entfernen, welche an sich wertvoll sind, und andererseits, wenn sie in den Gloverturm und die Kammern gelangen, eine große Menge salpetrige Säure zerstören würden; zweitens, daß man in manchen Fällen erhebliche Mengen von Calciumcarbonat vorfindet, welches in den Gasfabriken durch absichtlich oder fehlerhaft zugesetzten Kalk hineinkommen kann und natürlich eine äquivalente

[1]) Chem. News **29**, 30 (1874).

Menge von Schwefel in Form von Gips binden wird. In der Tat enthielt auch eine Probe des nach dem Abrösten bleibenden Rückstandes:

Unlösliches	33,386
Eisenoxyd	52,399
Calciumsulfat	13,315
Schwefel	0,200

Die Analyse der gebrauchten Gasreinigungsmasse ist schon früher (S. 53 ff.) beschrieben worden.

Das Abrösten des Gasschwefels findet gewöhnlich in Plattenöfen, ähnlich wie sie für Pyritschliech gebraucht werden, statt; sie werden im vierten Kapitel näher beschrieben werden. Das Engl. Pat. 4770 von 1913, von Mackenzie über diesen Gegenstand enthält nichts wesentlich Neues. Schon 1861 wurden zu Barking Creek an der Themse 2180 t davon verbraucht, aber man hätte noch viel größere Quantitäten davon erzielen können, denn nach A. W. Hofmann[1]) wurden schon damals mindestens 10000 t Schwefel im Londoner Leuchtgase entwickelt.

Nach neueren Nachrichten von Davis (1902) wird in England nicht gerade viel Gasschwefel verbraucht; die daraus gemachte Säure wird als „brimstone acid" verkauft (d. h. eigentlich Säure aus sizilianischem Rohschwefel).

Auch in Frankreich hatte sich um 1862 die Verwendung des aus den Gasfabriken stammenden Schwefels schon in großartigem Maßstabe verbreitet; die der Gesellschaft von St. Gobain gehörige Fabrik in Aubervilliers benutzte nur solchen; ferner tun dies Seybel & Co. in Liesing und Kunheim in Berlin[2]).

Die rationelle Behandlung der Gasreinigungsmasse zur Gewinnung von Ammoniaksalzen, Ferrocyaniden und Rhodansalzen ist in Lunge und Köhlers „Steinkohlenteer und Ammoniaks", 5. Aufl., **2**, 132 ff. (1912) beschrieben. Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß eine ganz vollständige Entfernung der Ammoniaksalze nicht leicht möglich ist, und daß deshalb besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden sollten, um nicht durch die Reaktion von NH_3 auf N_2O_3 Verluste zu erleiden, wie wir im sechsten Kapitel sehen werden.

Nach dem 41. Berichte der englischen Sodafabriks-Inspektoren, S. 105, erfordert die Fabrikation von Schwefelsäure aus Gasreinigungsmasse sehr gute Beaufsichtigung wegen der Verschiedenheiten in den darin enthaltenen, Salpetersäure zerstörenden Verbindungen. Manche Sorten davon kann man nicht verbrennen, ohne den Kammerprozeß erheblich zu stören, wenn man nicht die Masse vor der Röstung auswäscht.

Messel[3]) erwähnt, daß er bei dem Schwefelsäure-Kontaktverfahren mit der Verarbeitung von Gasreinigungsmasse keine guten Ergebnisse erzielt habe. Zwar enthalte sie verhältnismäßig wenig Arsen, aber man erhalte daraus keine so helle und farblose Säure wie aus Pyrit infolge der Anwesenheit von organischer Substanz im Ausgangsmaterial, in der Bildung von Stickoxyd, das man in den Brennergasen nachweisen könne und das durch die Auswaschungsvorrichtungen nicht entfernt werde.

---

[1]) Report 1862, S. 15. — [2]) Wagners Jahresber. **10**, 153 (1864); Hasenclever, a. a. O. 1875, S. 167. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 856.

B. Schwefelwasserstoff.

Der im Leblanc-Sodarückstande in Gestalt von Schwefelcalcium enthaltene Schwefel ist schon oft als Material zur Schwefelsäurefabrikation vorgeschlagen worden, wobei er fast immer zunächst in Gestalt von Schwefelwasserstoff freigemacht wird. Das einzige erfolgreiche Verfahren dieser Art, dasjenige von Chance, gehört in den Bereich der Sodafabrikation und kann nicht in diesem Bande erörtert werden; es ist in Bd. II der dritten Auflage dieses Werkes, S. 802 ff. eingehend beschrieben, nur die Vorrichtungen zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs werden im nächsten Kapitel beschrieben werden.

Bornträger (D. R.-P. Nr. 15 757) will die gelben Laugen vom Sodarückstande mit gemahlenen, nassen Kiesabbränden behandeln, den niedergeschlagenen Schwefel und das Schwefeleisen abfiltrieren, trocknen und in Etageöfen verbrennen. (Eisenoxyd in dieser Form ist ein sehr ungenügendes Reagens zur Entfernung des Schwefels aus gelben Laugen u. dgl.)

Ein anonymer Erfinder hat zur Lösung einer Preisaufgabe der Mülhausener Industriegesellschaft den Vorschlag gemacht, Schwefelwasserstoff durch in Wasser suspendiertes Eisenhydroxyd zu absorbieren, den Rückstand durch eine Filterpresse zu schicken, zu trocknen und auf Etagenöfen zu verbrennen. Wyß [1]) hat gezeigt, daß dieser Vorschlag weder neu noch irgend aussichtsreich ist.

Der bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak entstehende Schwefelwasserstoff wird häufig zur Schwefelsäurefabrikation verwendet [2]), leidet jedoch an dem Nachteil, daß er zu sehr mit anderen Gasen verunreinigt und dabei von sehr ungleicher Konzentration ist, so daß seine Verarbeitung auf Schwefelsäure meist keinen Vorteil bringt. Wenn man das Gas in richtiger Weise in den Brenner einführt, wie im vierten Kapitel gezeigt ist, so ist der Verbrauch an Salpeter nicht übermäßig. Die große, diesen Schwefelwasserstoff begleitende Menge von Kohlenoxyd ist allerdings sehr störend und muß durch Vergrößerung des Kammerraumes ausgeglichen werden. Dasselbe gilt von den meisten anderen Fällen, in denen Schwefelwasserstoff als ein Nebenprodukt entsteht.

Nach Iron Age, 10. Juli 1902, wird z. B. der beim Raffinieren von Asphalt zu Ventura (Kalifornien) entwickelte H_2S verbrannt und in Bleikammern in Schwefelsäure umgewandelt, wovon täglich 10 t erzeugt werden.

Feld (D. R.-P. Nr. 237 667) nimmt H_2S und SO_2 aus Gasen und Dämpfen dadurch heraus, daß er sie auf Lösungen oder Suspensionen von Verbindungen von Zink, Mangan oder Eisen wirken läßt, nötigenfalls unter Zusatz von Ammoniak und bei Zutritt von Luft oder anderen Oxydationsmitteln, mit oder ohne Erhitzung, um dadurch entweder freien Schwefel, oder Schwefelsäure, oder Sulfate zu erhalten (vgl. oben S. 43).

F. Perry (Engl. Pat. 20 063, 1911) will den in Generatorgas usw. enthaltenen Schwefelwasserstoff zur Herstellung von Schwefelsäure benutzen, indem er das Gas auf eine Lösung von Kupfervitriol einwirken läßt, wobei Schwefelsäure frei wird und Schwefelkupfer ausfällt. Wenn man das letztere

[1]) Bull. Soc. ind. Mulh. 1890, S. 281. — [2]) Vgl. Lunge und Köhlers Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., 2, 268 ff. (1913).

röstet, so wird es wieder in Kupfersulfat umgewandelt, jedoch nur zu 70 Proz., indem auch Kupferoxyd entsteht. Das Verfahren ist insbesondere dazu bestimmt, die verdünnte Schwefelsäure herzustellen, die man zur Gewinnung des Ammoniaks aus Mond-Gas oder anderen Generatorgasen braucht, wobei das Gas gleichzeitig von Schwefelwasserstoff befreit wird.

C. Schweflige Säure aus anderen Quellen.

Schweflige Säure entsteht als lästiges Nebenprodukt bei vielen anderen Fabrikationsprozessen als den schon früher erwähnten, und auch hierbei ist öfters ihre direkte oder indirekte Umwandlung in Schwefelsäure vorgeschlagen worden. Die speziellen Fälle, in denen dies versucht worden ist, werden im vierten Kapitel behandelt werden.

6. Chilisalpeter.

Chilisalpeter ist ein etwas verunreinigter Natronsalpeter (Natriumnitrat), dessen Eigenschaften im reinen Zustande zuerst beschrieben werden sollen.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, besteht aus

$$\tfrac{1}{2}(Na_2O) = 31{,}00 \qquad 36{,}47 \text{ Proz.}$$

$$\tfrac{1}{2}(N_2O_5) = \frac{54{,}01}{85{,}01} \qquad \frac{63{,}53}{100{,}00} \text{ Proz.}$$

Härte 1,5 bis 2; Vol.-Gew. 2,09 bis 2,39. In großen Kristallen farblos, durchsichtig, glasglänzend, in kleinen Kristallen weiß und undurchsichtig. Die Kristalle sind Rhomboeder mit den Winkeln 106° 30′ und 73° 30′. Schmelzpunkt 316 bis 319° [1]); bei Rotglut zerfällt es in Natriumnitrit und Sauerstoff. Sein Gemisch mit Kohle brennt beim Erhitzen unter Funkensprühen ab. Es hat einen kühlenden, bitteren Geschmack. An der Luft ist es in ganz reinem Zustande beständig, aber wenn es nur ganz wenig mit Chloriden verunreinigt ist, zieht es Wasser an und wird feucht. Es ist leicht löslich in Wasser, mit bedeutender Temperaturerniedrigung. 1 Tl. $NaNO_3$ braucht nach Marx 1,58 Tle. Wasser bei — 6°, 1,25 Tle. bei 0°, 0,46 Tle. bei 119° zur Lösung. Nach Kopp braucht bei 18,5° 1 Tl. $NaNO_3$ 1,14 Tle. Wasser, oder 100 Tle. Wasser lösen 87,72 Tle. des Salzes. Durch Gegenwart von Chlornatrium wird die Löslichkeit vermindert (s. f. Tab.).

Natriumnitrat kommt an vielen Orten in kleineren Mengen vor; aber die einzigen großen Lager, welche die Welt mit dieser Ware versorgen, befinden sich an der Westküste von Südamerika, in einem früher zu Peru und jetzt zu Chile gehörigen Landstriche.

Dieses Vorkommen und die darauf gegründete Industrie sind in verschiedenen Mitteilungen von Langbein beschrieben worden [2]); auch von Billinghurst, von dessen (spanisch geschriebenem) Buche Darapsky in der Chem.-Zeitschr. **11**, 752 einen Auszug gibt; vgl. auch einen amerikanischen Konsularbericht im Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, S. 664. Ferner Buchanan [3]); Behrend [4]); Martell [5]).

Ein besonderes Büchlein über die Chilenische Nitratindustrie ist von Semper und Michels, Berlin 1904, veröffentlicht worden.

---

[1]) Carnelly, Journ. Chem. Soc. **2**, 277 (1878). — [2]) Wagners Jahresber. 1871, S. 300; 1872, S. 290; 1879, S. 380. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, S. 128. — [4]) Zeitschr. deutsch. Ing. 1899, S. 1199; Fischers Jahresber. 1899, S. 406. — [5]) Zeitschr. f. d. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen 1912, S. 193.

Löslichkeitstabelle nach Gerlach bei 20°.

Proz. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proz. $NaNO_3$	Volumgewicht	Proz. $NaNO_3$	Volumgewicht
1	1,0065	18	1,1260	35	1,2679
2	1,0131	19	1,1338	36	1,2770
3	1,0197	20	1,1418	37	1,2863
4	1,0264	21	1,1498	38	1,2958
5	1,0332	22	1,1578	39	1,3055
6	1,0399	23	1,1659	40	1,3155
7	1,0468	24	1,1740	41	1,3255
8	1,0537	25	1,1822	42	1,3355
9	1,0606	26	1,1904	43	1,3456
10	1,0676	27	1,1987	44	1,3557
11	1,0746	28	1,2070	45	1,3659
12	1,0817	29	1,2154	46	1,3761
13	1,0889	30	1,2239	47	1,3864
14	1,0962	31	1,2325	48	1,3968
15	1,1035	32	1,2412	49	1,4074
16	1,1109	33	1,2500	50	1,4180
17	1,1184	34	1,2589		

Die Salpeterlager finden sich hauptsächlich in der Provinz Tarapacá, zwischen 68° 15′ und 70° 18′ geographischer Länge und 19° 12′ und 21° 18′ 30′ südlicher Breite; auch etwas weiter südlich, besonders bei Antofagasta und Taltal. Sie sind 1821 von Mariano de Rivero entdeckt und nach Scott Elliott (London 1911, S. 259) zuerst durch einen Franzosen, Hector Bacque, im Jahre 1826 in Naria ausgebeutet worden, intensiver seit Beendigung des Krieges zwischen Chile und Peru im Jahre 1879. Die Salpeterzone befindet sich in einer Höhe von 1100 m über dem Meeresspiegel. Die gesamte Oberfläche derselben wurde von Billinghurst auf 21 212 Estacas (etwa 60 000 ha) und die daraus gewinnbare Menge von Natronsalpeter auf 1980 Millionen spanische Zentner angeschlagen.

Im Jahre 1863 entdeckte Don José Santos Ossa die Salpeterlager von Salar del Carmen zwischen dem 24. und 22. Grad südlicher Breite, und die Lager von Aguas Blancas, südwestlich von Antofagasta (23. Grad südlicher Breite), beide in der Provinz Antofagasta, die damals zu Bolivien gehörte, jetzt aber zu Chile. Es bildete sich eine chilenische Aktiengesellschaft zu ihrer Ausbeutung, zunächst des Lagers von Salar del Carmen, und begann ihre Arbeit im Jahre 1869, zuerst in sehr primitiver Art durch Auslaugung der Salpetererde in offen gefeuerten Pfannen. Im Jahre 1871 wurden Maschinen eingeführt, und die Produktion stieg auf 15 000 Quintals im Monat; es wurde eine Schmalspurbahn von Antofagasta nach Salar angelegt und 1875 nach Carmen Alto verlängert; die Produktion dieser Felder stieg auf 100 000 Quintals im Monat und sollte 1895 auf 120 000 Quintals (= 6000 t) pro Monat gebracht werden. Die nach diesen Feldern führenden Eisenbahnen wurden der englischen Antofagasta and Bolivia Railway Company verkauft; sie haben eine Länge von 924 km. Neuerdings sind noch einige andere Salpeterlager in der Nähe dieser Bahn erschlossen worden: 1. durch eine

italienische Gesellschaft, die Oficina Lastenia, bei der Station Salinas (exportiert im Jahre 52 000 t); 2. eine englische Gesellschaft, die Oficina Anita (exportiert im Jahre 75 000 t); 3. eine andere englische Gesellschaft, die Oficina Lucie (im Jahre 75 000 t), alle diese mit modernen deutschen, elektrisch betriebenen Fabrikationseinrichtungen; 4. Oficina Riviera (40 000 t): 5. Oficina Ausonia; 6. Oficina Filomena, diese drei Eigentum von Italienern; einige neue sollten noch eingerichtet werden.

Die Ausbeutung der Aguas Blancas Felder, 99 km per Bahn von Antofagasta, begann erst 1881 und wurde einige Jahre später eingestellt, weil die Kosten des Transportes zur Küste zu hoch waren; erst 1892 wurden sie von einer spanischen Firma wieder eröffnet. Von dieser und einer deutschen Firma wurden dann mehrere Oficinas eingerichtet. Die Gesamtproduktion des Antofagastadistriktes im Jahre 1905 betrug 543 000 t, sollte aber bedeutend erhöht werden, so daß sie auf die Höhe des früher erschlossenen Tarapacádistriktes kommen würde.

Eine Untersuchung der chilenischen Regierung über die Ausdehnung der Salpeterfelder[1]) zeigte, daß der Staat 2 Millionen Hektar besaß, enthaltend mindestens 1000 Millionen Tonnen Salpeter, was die höchsten Ansprüche des Exportes auf 125 Jahre decken würde. Außerdem befindet sich eine viermal größere salpeterhaltige Fläche noch in den Händen von Privatpersonen und -gesellschaften.

Einen ausführlichen Bericht über die Lage der chilenischen Salpeterindustrie machte Hartwig[2]). Seit 1908, wo der Nitrattrust zusammenstürzte, ist die Erzeugung von Salpeter enorm gestiegen. Außerdem beeinflußt die beständig anwachsende Produktion von synthetischen Nitraten den Markt in so ausgedehnter Weise, daß z. B. Dänemark seit 1908 keinen Salpeter aus Chile mehr bezog. Schweden wird bald folgen, und Ostindien, Afrika und Peru verbrauchen viel weniger als früher, andere Länder allerdings mehr. Die Preise sind auch erheblich zurückgegangen. Augenscheinlich werden in Zukunft die älteren, gut eingerichteten Fabriken den Markt in freier Konkurrenz versorgen, aber die anderen müssen entweder aufhören zu arbeiten oder aber in die Hände ihrer mächtigen Konkurrenten übergehen. Ähnliche Ansichten finden sich in dem Berichte des Deutschen Konsulats in Valparaiso[3]). Die Erzeugungskosten des Nitrates bis zum Verschiffungshafen, abgesehen von Zinsen und Amortisation des Kapitals, belaufen sich auf 4 bis 17 Dollar, im Durchschnitt auf 12 Dollar, wozu 11 Dollar Ausfuhrzoll kommen. Der Gesamtvorrat von Salpeter im Norden von Chile wird auf 245 827 000 t geschätzt, was den gegenwärtigen Verbrauch für die nächsten 50 Jahre decken würde.

Weitere ausführliche Berichte über die chilenischen Salpeterfelder sind von dem amerikanischen Konsul[4]) und von dem Deutschen Konsulat in Antofagasta[5]) gemacht worden; ferner von Ossa[6]).

Seit 1890 wird auch der Salpeterdistrikt von Togo-Pampa ausgenutzt, der aber nur einzelne reiche Felder enthält. Hier (wie übrigens auch in den anderen Distrikten) gibt es noch ausgedehnte Ländereien, die vermutlich

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 502. — [2]) Chem.-Ztg. 1909, S. 1162. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1465; Chem. Ind. 1910, S. 400 und 588. — [4]) Journ. Ind. and Eng. Chem. 1909, S. 45 ff. — [5]) Chem. Ind. 1911, S. 760. — [6]) Chem.-Ztg. 1912, S. 1072.

Salpeter enthalten, aber bisher von der Regierung noch nicht hergegeben worden sind; ferner seit etwa 1905 die Taltal-Pampa.

Im Jahre 1910 bestanden in Chile 155 Salpeterfabriken („Oficinas"), von denen aber nur etwa 100 im Betriebe standen. Davon gehörten 63 Engländern, 53 Chilenen, 15 Deutschen; die letzteren stehen in bezug auf Leistungsfähigkeit an der Spitze, und von der Gesamtproduktion werden etwa 40 Proz. von deutschen Firmen in Valparaiso exportiert. Eine im Jahre 1900 gegründete Kombination zur Beseitigung der Überproduktion und intensiveren Ausbeutung der Lager wurde 1909 aufgelöst.

Zusammensetzung und Verarbeitung der rohen Salpetererde. Die eigentliche Salpeterschicht wird Caliche genannt; sie tritt in Mächtigkeiten von 0,25 bis 1,5 m auf und enthält meist 17 bis 20 Proz. Natriumnitrat, neben 20 bis 40 Proz. Chlornatrium und wechselnden Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid usw., sowie unlöslichen Erden und organischen Substanzen. Darüber liegt in Mächtigkeiten von 0,5 bis 2 m ein schwach salpeterhaltiges Gestein, „Costra" genannt, das wesentlich aus einem harten Konglomerat von Sand, Feldspat, Phosphaten usw. besteht und heute, wo der Caliche schon großenteils erschöpft ist, ebenfalls zur Verarbeitung gelangt. Auch die früher auf die Halde gestürzten Fabrikationsrückstände, „Ripio" genannt, die manchmal noch über 10 Proz. Salpeter enthalten, kommen jetzt zur Verarbeitung.

Analysen von roher Salpetererde.

	Caliche				Costra
	a	b	c	d	e
Natriumnitrat	70,62	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat	1,90	0,73	—	—	—
Natriumjodid	—	—	Spuren	Spuren	—
Natriumchlorid	22,39	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat	1,80	4,56	8,99	9,02	16,64
Kaliumchlorid	—	—	8,55	4,57	2,44
Magnesiumchlorid	—	—	0,43	1,25	1,62
Magnesiumsulfat	0,51	5,88			
Calciumsulfat	0,87	1,31			
Calciumcarbonat	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure und Eisenoxyd	—	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches	0,92	4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser	0,99	5,64			
	100,00	100,00			

Die Analysen a und b (a weißer, b brauner Caliche) rühren von Machattie[1]) her, sind aber einigermaßen verdächtig, einmal wegen völliger Abwesenheit von Kaliumsalzen, zweitens wegen des höchst unwahrscheinlich hohen Gehaltes an Natriumjodat. Dies ist um so auffallender, als Machattie zu gleicher Zeit angibt, daß der Durchschnittsgehalt von fünf Proben Mutterlauge 0,56 Proz. Jod, gleich 0,873 Proz. Natriumjodat, ergeben habe, was

[1]) Chem. News **31**, 263 (1875).

eher der Wahrheit näher kommen mag. Die Analysen c, d und e stammen von V. L'Olivier[1]). Analysen von Dafert[2]) bieten nichts Neues in dieser Beziehung.

Zuweilen wird bei rohem Chilisalpeter eine blaue Farbe beobachtet, die von Hundeshagen[3]) auf die Gegenwart gewisser Algen zurückgeführt wurde, aber später[4]) fand er, daß diese Färbung durch die Bildung von Jodstärke zu erklären ist, die sich aus dem in den rohen Salpeterlaugen teilweise in freier Form vorkommenden Jod und den zur Klärung der Laugen zugesetzten stärkehaltigen Stoffen (Mehl) bildet[5]).

Nach Parchow[6]) wäre diese Erklärung unrichtig und die Blaufärbung des Salpeterrohstoffes auf ähnliche Ursachen wie die des blauen Steinsalzes zurückzuführen.

Das Gestein wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Diese sind teils offene viereckige Behälter, teils (und besser) geschlossene eiförmige Kessel mit zwei beweglichen Deckeln, oben zum Einfüllen des Caliche, unten zum Entleeren des Rückstandes. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden; die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial ganz, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und wurden früher stets durch direkten, unter dem falschen Boden einströmenden Dampf erhitzt. Nach $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden wird die dann genügend mit Salpeter gesättigte Flüssigkeit in Klärbottiche abgelassen; aus diesen fließt sie nach mehrstündiger Ruhe in einen zweiten Klärbottich, wo sie durch halbstündige Ruhe noch mechanisch suspendiertes Kochsalz absetzt, und gelangt dann in flache Kristallisiergefäße. Der Rückstand aus dem Siedekessel, der noch 15 bis 35 Proz. Natronsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch einmal mit frischem Wasser ausgekocht. Die in den Kristallisiergefäßen abgeschiedenen Kristalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer großen, dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 cm Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Die Gesamtkosten des Natronsalpeters bis zur Einfuhr nach europäischen Häfen sollen sich nach Langbein im Jahre 1871 auf 8,90 ℳ pro Zentner belaufen haben, was bei dem damaligen Durchschnittspreise von 12 ℳ (zeitweise ist derselbe bis 16 ℳ und höher gegangen) einen schönen Nutzen ließ; heute ist sowohl der Gestehungs- wie der Verkaufspreis viel niedriger (vgl. S. 140).

Die oben beschriebene Art der Auflösung durch direkte Dampfeinströmung ist neuerdings durch geschlossene Dampfschlangen und dergleichen ersetzt worden; zugleich wird auf 120 bis 150° erwärmte Luft vermittelst Injektoren durch die Flüssigkeit gepreßt, um die Verdampfung zu vermehren. Auf diesem Wege erhält man stärkere und zugleich reinere Laugen, indem die Menge des Chlornatriums dieselbe in den stärkeren wie in den schwächeren Laugen ist.

Fairweather (Engl. Pat. 7478, 1906, als Mitteilung von Beaver und Nordenflycht) beschreibt eine verbesserte Einrichtung zur Auflösung von Caliche. Ebenso Lamb (Amer. Pat. 1 065 053).

---

[1]) Compt. rend., 26. Oktober 1875. — [2]) Monatshefte f. Chem. 1908, S. 235ff. — [3]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1912, S. 91. — [4]) A. a. O. 1913, S. 72. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 1649, 1913, S. 306. — [6]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. **19**, 145; Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 748.

Sulman, Picard und Broadbridge (Engl. Pat. 23591, 1912) zermalmen den Caliche zu grobem Pulver und mischen dieses mit kalt gesättigter Calichelauge zu einem Brei und lassen diesen durch ein Sieb gehen, von dem die zurückbleibenden gröberen Teile in einen Wascher gehen, während der feine Brei in ein Absatzgefäß geht, aus dem die sich abscheidende klare gesättigte Lösung wieder in den Mahlapparat zurückgeht. Der in dem Absatzgefäß zurückbleibende dickere Brei wird mit der aus dem zweiten, heißen Umtriebsapparat kommenden Lauge gemischt, so daß sich in dieser alles Nitrat mit einem Minimum von Kochsalz löst. Die heiße Flüssigkeit geht durch ein mechanisch betriebenes Druck- oder Vakuumfilter, in dem sie auf die erforderlichen höheren Temperaturen, um ein Auskristallisieren von Nitrat zu zermeiden, mittels eines Heißluft- oder Dampfmantels erhalten wird. Von hier läuft die starke, heiße Nitratlauge in Kristallisiergefäße; der auf dem Filter bleibende Rückstand wird zur Wiedergewinnung des darin enthaltenen Nitrates mit heißem Wasser ausgewaschen und die erhaltene Lösung in den Rührapparat zurückgeführt.

Beim Ausschütten des Chilisalpeters aus den Säcken bleibt immer eine nicht unbedeutende Menge des stets feuchten Salzes daran hängen, was nicht nur Verlust verursacht, sondern auch die Säcke unbrauchbar und zugleich höchst feuergefährlich macht. Man tut daher gut, die Säcke mit heißem Wasser auszulaugen und dann zu trocknen; die Lösung dampft man auf ein kleines Volumen ein und läßt kristallisieren. In der Mutterlauge bleiben immer sehr viel Chloride, was dafür spricht, daß die Zerfließlichkeit des Natronsalpeters nicht ihm selbst, sondern dem beigemengten Magnesium- und Calciumchlorid zukommt, da gerade nur das feuchteste Salz an den Säcken hängen bleiben wird. Die gewaschenen und getrockneten Säcke sollten nicht in größeren Mengen aufbewahrt werden, da sie sehr leicht brennbar sind.

Nebenprodukte der chilenischen Salpeterfabriken. Als solche sind zu nennen das aus den Mutterlaugen gewonnene Jod, das jetzt eine der Hauptquellen dieses Stoffes ist; ferner chlorsaure und überchlorsaure Salze.

Verunreinigungen des Chilisalpeters und Reinigung desselben.

Eine früher übersehene Verunreinigung des käuflichen Natriumnitrats ist Natriumperchlorat (und Chlorat). Beckurts[1]) fand in allen Sorten des Handelsnitrates kleine Mengen davon, und dies ist von vielen Seiten bestätigt worden.

Um Natriumnitrat frei von Perchlorat herzustellen, das in den zuerst anschießenden Kristallen nicht vorkommt, aber sich in der Mutterlauge anhäuft und, nachdem diese drei- oder viermal verwendet worden ist, in den Nitratkristallen bis zu 1 Proz. ausmachen kann, kühlen Foelsch u. Co. (D. R.-P. Nr. 125206) die unreinen Mutterlaugen auf 0° ab, wobei 1 cbm davon 160 kg eines Gemisches von Salzen liefert, wovon 150 kg aus $NaNO_3$ und $NaClO_4$ bestehen. Wenn man die neue Mutterlauge zur Auflösung von frischem Salpeter verwendet, so erhält man zuerst perchloratfreies Nitrat.

Eger (D. R.-P. Nr. 165310) behandelt für denselben Zweck das rohe Nitrat mit gerade genug kaltem Wasser, um alles $NaNO_3$ aufzulösen, wobei alles KNO_3 und Perchlorat zurückbleibt.

[1]) Arch. f. Pharm. 224, 333.

Uebel (Franz. Pat. 451062, Amer. Pat. 1082781, Österr. Pat.-Anm. A. 9848) erhitzt das ungepulverte Nitrat mit Schwefelsäure oder Bisulfat oder anderen starken Säuren in einer den Verunreinigungen (Chlorid, Chlorat, Perchlorat, Brom- und Jodverbindungen) mindestens äquivalenten Menge auf 100 bis 150° wodurch das Chlorid usw. zerstört wird.

Lamb und die Allis-Chalmers-Company (Amer. Pat. 1065053) gewinnen Salpeter aus dem Rohmaterial durch Auslaugen, Trennen der Lauge von dem Absatz, Rieseln derselben über Türme oder Verdunsten in flachen Gefäßen bis zur Trockne und Lösen des Salzrückstandes in heißer Mutterlauge von einer früheren Operation zu einer bei 120° mit Nitrat gesättigten Lösung, wobei das meiste Kochsalz zurückbleibt und entfernt wird; man läßt dann die Lauge durch Abkühlen kristallisieren.

A. Schmidt (D.R.-P. Nr. 243949) beschreibt eine speziell auch zur Behandlung von rohem Salpeter dienliche Auslaugevorrichtung, bestehend aus hintereinander geschalteten, mit Transportschnecken versehenen Gefäßen, in denen das Gut im Gegenstrome zur Laugereiflüssigkeit bewegt wird.

Anderweitige Vorkommen von Salpeter.

In Kalifornien, in der Mohawewüste, in Bernardino und Inyo County, 80 bis 100 Meilen entfernt von Manvel an der Santa Fé-Bahn, ist ein großes Lager von reicher Salpetererde entdeckt worden. Nach Engl. Min. Journ. 1903, S. 186 wären 22 Mill. Tonnen „in Sicht", aber diese Zahl bedürfe der Revision. Es werde zwei bis drei Jahre dauern, ehe diese Ware an den Markt kommen könne, da wohl erst eine Bahn gebaut und Werke errichtet werden müssen. Vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 169.

Graeff[1]) beschreibt die Salpeterlager der California Nitrate Company im Osten von San Bernardino County (Süd-Kalifornien), die eine Ausdehnung von 12000 Acres haben, und gibt Analysen von Proben aus dieser Gegend, welche 7,2 bis 22,6 Proz. $NaNO_3$ zeigen. Da reichlich Wasser vorhanden ist, so könnten diese Lager leichter als die chilenischen verarbeitet werden.

Turner[2]) erklärt die Berichte über die großen Salpeterlager im Coloradodistrikt für stark übertrieben.

Nach Renson[3]) befinden sich zu Guayamango im Departement Ahuachapan (Salvador) große Lager von Salpetererde mit 2,53 bis 3,4 Proz. Nitrat. Das hieraus extrahierte Nitrat ist sehr zerfließlich, so daß man es nicht in Säcken transportieren kann, wohl aber nach Mischung mit gelöschtem Kalk. Eine Analyse ergab: Chlorammonium 5,07 Proz., Ammonnitrat 7,57 Proz., Mangannitrat 2,52 Proz., Calciumnitrat 25,18 Proz., Magnesiumnitrat 14,54 Proz., Kaliumnitrat 9,43 Proz., Natriumnitrat 30,60 Proz., Aluminiumsulfat 0,52 Proz., Wasser 4,57 Proz.

Ein Lager von Natriumnitrat ist in Kolumbien aufgefunden worden[4]). Es befindet sich etwa 100 km entfernt von San Juan de la Cienaga und war bis dahin auf einem Bezirke von 75 qkm nachgewiesen worden. Es hat eine Mächtigkeit von 30 cm bis 3 m, hält durchschnittlich 11 bis 12 Proz. $NaNO_3$, daneben Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Silikate. Eine Schätzung des

[1]) Eng. and Min. Journ. 1910, S. 173. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1157. — [3]) Chem. Trade Journ. **53**, 236 (1913). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 1001.

zu gewinnenden Nitrates hat eine Menge von über 7 Mill. Tonnen ergeben, wovon aber im Handel noch nichts erschienen ist. Von einem anderen, angeblich sehr reichhaltigen Lager in Texas wird in Chem. Ind. 1902, S. 265 berichtet.

Ein großes Lager von Kalisalpeter ist bei Cochabamba in Bolivien gefunden worden[1]). Es besteht aus 60,7 Proz. Kaliumnitrat, 30,7 Proz. Borax, etwas Kochsalz und 8,6 Proz. organischer Substanz. Wenn man die Salzmasse in heißem Wasser auflöst und abkühlen läßt, so kristallisiert reiner Kalisalpeter aus. Der Untergrund enthält große Mengen von Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium, Borax, Phosphaten und fossilen Knochen, so daß man annehmen darf, das Lager sei durch die Zersetzung von enormen Mengen vorweltlicher Tiere entstanden. Vermutlich bildeten sich gleichzeitig Kalium- und Natriumnitrat, von denen das erstere durch Kapillarität an die Oberfläche geriet, während das letztere durch den Regen ausgewaschen und in der Nähe der Küste in Form der allbekannten Lager von Chilisalpeter (Caliche) abgesetzt wurde. Diese Hypothese, betreffend die Bildung der Salpeterlager, widerspricht allerdings der sonst ziemlich allgemein angenommenen von Nöllner[2]), wonach durch Stürme gewaltige Mengen von Seetang in jene damals viel tiefer liegende Bucht geworfen worden seien und der Stickstoffgehalt des Tanges bei seiner langsamen Oxydation Veranlassung zur Bildung von Natriumsalpeter gegeben habe. Dafür spricht der konstante Gehalt des Caliche an Jod, das Vorherrschen der Westwinde in jener Gegend, die Regenlosigkeit derselben, welche das Auswaschen des gebildeten Salpeters verhindern mußte, und die bekannte allmähliche Erhebung jener ganzen Küste über den Meeresspiegel.

Leather und Mukerji besprechen die in Indien zur Extraktion der Salpetererde und Raffinierung des Salpeters verwendeten Methoden und beschreiben einen neuen Apparat zur Läuterung des rohen Salpeters. A. Schmidt beschreibt einen besonderen Apparat dafür (D. R.-P. Nr. 243 949).

Statistisches.

Statistische Angaben über den Handel mit Chilisalpeter in früheren Jahren finden sich in der zweiten Auflage dieses Werkes, I, S. 66, 67 u. 816. Hier seien die Zahlen für den Verbrauch von Chilisalpeter in späteren Jahren angegeben (s. Tab. a. f. S.).

Im Jahre 1903 machte der amerikanische Statistiker Vergara die Schätzung, daß, falls der Verbrauch von Natriumnitrat sich wie bisher steigern sollte, die Lager in Chile um das Jahr 1923 erschöpft sein würden. Bertrand[3]) nimmt an, daß sie bis zum Jahre 2032 reichen werden. Nach der chilenischen Statistik wären 1908/1909 mindestens noch 340 Mill. Tonnen gewinnbar, also mindestens für 136 Jahre ausreichend.

Bernthsen[4]) gibt den Export aus Chile im Jahre 1908 auf 1 730 000 t an, wovon Deutschland 450 000 t für landwirtschaftliche Zwecke und 150 000 t in den chemischen Industrien verbrauchte. Im Jahre 1910 importierte Deutschland 825 000 t Chilisalpeter und aus Norwegen 780 t Natriumnitrat und 11 368 t Calciumnitrat. Die deutsche Einfuhr betrug im Jahre 1910 749 945 t, 1911

[1]) Sacc, Compt. rend. **99**, 84. — [2]) Wagners Jahresber. 1868, S. 290. — [3]) L'Engrais 1908, Nr. 28. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1169.

	1898 t	1899 t	1900 t	1901 t	1902 t	1906 t	1907 t	1908 t	1909 t	1910 t
England	132 500	121 000	126 000	118 000	111 000	1 335 689	1 247 540	1 644 505	1 583 278	1 651 000
Deutschland und andere europ. Länder	904 500	981 000	1 026 000	1 036 000	897 000					
Vereinigte Staaten	125 000	133 000	170 000	192 000	185 000	330 805	341 470	326 818	453 831	510 000
Andere Länder	16 000	25 000	28 000	13 000	18 000	40 934	47 175	55 367	70 401	89 000
Zusammen	1 178 000	1 260 000	1 350 000	1 364 000	1 209 000	1 707 399	1 636 187	2 026 690	2 101 510	2 250 000
Preis in Liverpool am 31. Dezember	—	7 s. 9 d.	8 s. 6 d.	9 s. — d.	—	—	—	—	—	—
Produktion in Chile	—	—	—	—	—	1 800 829	1 816 917	2 037 564	2 239 723	2 625 000

Amtliche Statistik[1]) über Produktion und Export von Chile (in Tonnen):

Jahr	Produktion	Export nach				Ablieferungen in			
		Europa	Vereinigten Staaten	Anderweitig	Insgesamt	Europa	Vereinigten Staaten	Anderweitig	Insgesamt
1911	2 491 100	1 827 087	518 613	74 000	2 419 700	1 702 450	537 000	74 000	2 313 450
1912	2 555 190	1 891 000	482 580	91 170	2 464 740	1 925 590	469 100	91 170	2 485 860
1913	2 720 000	1 968 000	687 000	88 000	2 743 000	1 816 170	—	—	—

Die Preise für einen Doppelzentner Salpeter waren nach einer Statistik des Hamburger Senates[2]):

In den Jahren	1851—1855	1861—1865	1871—1875	1881—1885	1891—1895	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910
Mark	47,08	28,11	26,92	22,39	17,15	17,09	18,20	19,91	19,58	20,85	21,46	21,61	19,69	18,81	18,50

[1]) Nach Chem. Trade Journ. **52**, 79 (1913) und Chem. Ind. 1914, S. 164. — [2]) Nach Großmann, Die Stickstofffrage, 1911, S. 9. — Nach Chem. Ind. 1914, S. 164 war der Preis pro Zentner 1912: 10,1 sh.; 1913: 10,3 sh.

730 939 t, 1912 812 898 t, 1913 774 298 t; die Ausfuhr 1910 27 024 t, 1911 27 953 t, 1912 27 431 t, 1913 27 507 t.

Großbritannien (nach den Angaben der Blaubücher):

	1906 t	1907 t	1908 t	1909 t	1910 t	1911 t	1912 t
importierte an Natriumnitrat	108 486	113 894	145 724	90 207	126 498	128 487	123 580
exportierte „ „	4 723	6 529	10 622	6 917	7,133	—	—

Analyse des Chilisalpeters.

Der Chilisalpeter soll mindestens 95 Proz., bessere Sorten 96 bis 98 Proz. Natriumnitrat enthalten. Daneben kommen vor: Kaliumnitrat[1]) zuweilen bis 9 Proz., Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumjodat, Natriumperchlorat, Unlösliches; ausnahmsweise Soda, Bittersalz, Salze schwerer Metalle.

I. Qualitative Prüfung.

Kali ist nachzuweisen durch Platinchlorid.

Jodsaures Salz. Nach Beckurts[2]) säuert man die Lösung mit Salpetersäure an und versetzt mit Jodkaliumstärkelösung, was noch $^1/_{100}$ mg Jodsäure in 1 g Salpeter nachweisen soll. Oder man reduziert die Jodsäure mit Zink, macht das Jod durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure frei, verdünnt und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff aus, der das Jod mit rosenroter Farbe aufnimmt.

Brom würde bei der gleichen Farbe den Schwefelkohlenstoff gelb bis rotgelb färben.

Perchlorat, auf das man zuerst im Jahre 1886 durch Beckurts[3]) und dann später sehr häufig aufmerksam gemacht worden ist, findet man nach van Breukeleeven[4]) am leichtesten auf mikrochemischem Wege durch Zusatz von ein wenig Rubidiumchlorid zu einigen Tropfen einer konzentrierten, filtrierten Lösung, die sich auf einem Objektträger befinden. Man färbt die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat weinrot und verdunstet, bis einzelne Kriställchen entstehen, worauf man unter dem Mikroskop beobachtet, ob neben den farblosen Salpeterkriställchen auch rotviollette Kristalle des Rubidiumperchlorats auftreten. H. Fresenius und Bayerlein[5]) empfehlen dieselbe Methode.

II. Technische Salpeterprobe (Refraktionsmethode[6]).

Im Großhandel mit Chilisalpeter hat sich eine indirekte Methode ausgebildet, nach der bis auf die neueste Zeit der gesamte in Hamburg und England zum Verkauf kommende Salpeter untersucht wurde und großenteils noch wird. Hierbei bestimmt man nur, wie unten angegeben, den Gehalt an Feuchtigkeit, Chlornatrium, Natriumsulfat und in Wasser Unlöslichem, was

[1]) Nach Lunge, Chem. Ind. **9**, 269 (1886); ferner Hagen, Chem.-Ztg. **15**, 1528 (1891); vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 495 u. 698 (1893). — [2]) Pharm. Zentr. 1886, S. 233. — [3]) Arch. Pharm. **224**, 333. — [4]) Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 960. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **37**, 501 (1898). — [6]) Dieser Abschnitt und der folgende sind im wesentlichen aus Lunge u. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., I, S. 374 ff., entnommen.

man zusammen als „Refraktion“ bezeichnet, und nimmt an, daß der Rest wirkliches Natriumnitrat sei. Alberti und Hempel[1]) äußern sich über diese Methode in folgenden durchaus richtigen Sätzen:

1. Die zur Untersuchung von Chilisalpeter noch vielfach angewendete indirekte Differenzmethode (Bestimmung der Refraktionsgrade) muß vollständig aufgegeben werden. Sie liefert äußerst ungenaue Resultate, und vom Standpunkte des Chemikers aus ist ihre Anwendung nicht länger zu rechtfertigen.

2. Die direkten Bestimmungsmethoden des Stickstoffes im Chilisalpeter mit dem Lungeschen Nitrometer nach der von Wagner verbesserten Schlösing-Grandeauschen Methode und nach der Ulschschen Vorschrift geben genaue Resultate, und es ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

3. Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirtschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

4. Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist neben der direkten Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff die Bestimmung der verunreinigenden Bestandteile erforderlich, und wird eine genaue Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen notwendig sein.

Auch Fresenius[2]), sowie Beck[3]) schließen sich diesen Folgerungen an. Nach Beck kann die „Refraktionsmethode“ bis zu 1,5 Proz. zu hohe Werte für Natriumnitrat ergeben; nach Stroof[4]) sogar 2 Proz.

Beispielsweise wird bei der Refraktionsmethode ein Gehalt an Kaliumnitrat ganz übersehen, der selbst im raffinierten Salpeter mehrere Prozente betragen kann. Nun spielt aber für die Zwecke, für welche der Natronsalpeter Verwendung findet (Herstellung von Salpetersäure, von Sprengstoffen usw.), sein höherer Stickstoffgehalt gegenüber dem der Kaliverbindung die Hauptrolle, und es kann dem Fabrikanten durchaus nicht gleichgültig sein, ob er beispielsweise an Stelle von 9 Proz. Natriumnitrat 9 Proz. Kaliumnitrat erhält, oder ob eine Ware, die nach den auf die „Refraktion“ gegründeten Angaben des Handelschemikers 96 bis 97 Proz. salpetersaures Natron enthält, mit dem Nitrometer untersucht nur einen Gehalt von 94 bis 95 Proz. anzeigt. Ebenso wird bei der „Refraktionsmethode“ auch das Perchlorat als Nitrat verrechnet.

Auch W. S. Allen[5]) verwirft die „Refraktionsmethode“ als ungenau und empfiehlt statt ihrer die direkte Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach der modifizierten Methode von Devarda (s. u. S. 152).

III. Vollständige Analyse des Chilisalpeters mit Ausnahme der Nitrat- und Perchloratbestimmung.

a) Feuchtigkeit. Von einer gut durchgemischten, fein zerriebenen größeren Probe werden 0,8000 g in einem Platintiegel abgewogen und über

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 103 (1892). — [2]) Bericht des 5. Internat. Kongresses f. angew. Chem. in Berlin 1903. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 669 (1906). — [4]) Chem. Ind. 1883, S. 369. — [5]) 8. Internat. Kongreß f. angew. Chem. 1912, L. 19; Chem.-Ztg. 1912, S. 1287.

einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so daß der Salpeter eben schmilzt. Bei genügender Übung trifft man diesen Punkt sehr genau, ohne daß man nötig hat, die Temperatur dabei zu beobachten. Man läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, um sich von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Oder man trocknet 10 g Chilisalpeter bei etwa 130° im Luftbade bis zum konstanten Gewichte.

b) In Wasser Unlösliches. 50 g Chilisalpeter werden im Becherglase auf einer mindestens 0,05 g noch scharf anzeigenden Wage abgewogen. Man löst in Wasser und filtriert durch ein Filter, welches durch ein genau gleich schweres zweites Filter tariert wurde. Der ausgewaschene Rückstand wird gleichzeitig mit dem Tarafilter getrocknet.

Läßt das äußere Aussehen des Filterrückstandes erheblichere Mengen organischer Substanz erkennen, so verbrennt man Filter samt Unlöslichem, um annähernd den Gehalt an ersterer zu erfahren. Das vorherige Trocknen des Rückstandes nimmt man alsdann besser bei einer höheren Temperatur, z. B. etwa 120 bis 130° vor, weil sonst an und für sich stets eine geringe Differenz zwischen der Wägung des bei 100° getrockneten und des geglühten — auch ganz von organischen Substanzen freien — Rückstandes sich ergeben wird.

c) Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und des Natrons. Man löst 5 g auf einem über einer 500 ccm-Flasche stehenden Filter durch Aufgießen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück und wird nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht; von diesen werden 50 ccm verwendet, um durch Titrieren oder Ausfällen mit Silberlösung den Chlorgehalt zu ermitteln, nach welchem man das Chlornatrium berechnet. Weitere 50 ccm werden siedend heiß mit Chlorbaryum versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt, gewogen und als schwefelsaurer Kalk berechnet. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile entweder gleich durch Rechnung oder auf die Weise, daß man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft und den Rückstand glüht, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden, wird natürlich auch dieses abgerechnet.

d) Bestimmung des Kalis. Diese geschah früher durch Umwandlung in Sulfat und „indirekte Analyse", was aber gerade bei so kleinen Mengen des einen der Bestandteile ganz unsichere Resultate ergibt.

Weitaus genauer ist die Bestimmung des Kalis durch mehrmaliges Eindampfen des Salpeters mit konzentrierter Salzsäure und Fällung mit Platinchlorid oder durch Umwandlung in Perchlorat[1]).

Man verrechnet das Kali als Kaliumnitrat, worin 100 Tle. äquivalent mit 84,078 Tln. $NaNO_3$ sind.

[1]) Caspari, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 68.

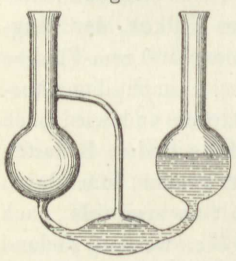
IV. Bestimmung des Nitrats.

Wir können hier nicht die zahlreichen Methoden aufführen, die für Bestimmung von Salpetersäure in Nitraten vorgeschlagen worden sind, und verweisen dafür auf die Zusammenstellung in Lunge und Berl, a. a. O., S. 377 ff. Hier werden wir nur die wichtigsten dieser Methoden beschreiben.

a) Methode von Ulsch nach der in der landwirtschaftlichen Versuchsstation Wiesbaden durchgeführten Abänderung, s. Beck[1]).

33 g Chilisalpeter werden genau abgewogen und zu 1 Liter (bei 15°) gelöst. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in einen 500 ccm fassenden Rundkolben mit langem, sich gegen das Ende erweiterndem Halse, in dem sich bereits 5 g Eisen in Form von Ferrum hydrogenio reductum puriss. (pro analysi Merck) befinden. (Dasselbe soll frei von Oxydul, also nicht von schwarzer Farbe sein, soll ein hellgraues Aussehen zeigen und darf mit verdünnter Schwefelsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickeln.) Man setzt noch 10 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (Vol.-Gew. 1,35, 1 Vol. konzentrierter H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) zu und erwärmt den Inhalt des senkrecht eingespannten Kolbens über einem Drahtnetz mit kleiner Flamme, so daß eine lebhafte, aber nicht stürmische Wasserstoffentwickelung stattfindet. Um Verluste beim Sieden zu verhindern, setzt man ein birnförmiges, zum Teil mit Wasser gefülltes Glasgefäß (aus einer 50 ccm-Pipette durch Abschmelzen gefertigt) als Kühler in den Hals des Kolbens und vermeidet durch Einhängen eines Platindrahtes einen dichten Verschluß zwischen Kolben und Kühler.

Fig. 9.



Ist nach etwa 10 Minuten die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak beendet, so spritzt man Kühler und Platindraht in den Rundkolben ab und setzt 200 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge (Vol.-Gew. 1,35) hinzu. Sofort verbindet man den Kolben mit einem zum Abdestillieren des Ammoniaks bestimmten Apparat, bestehend aus einem Liebigschen Kühler und tubulierter Vorlage, an welche noch eine Peligotsche Röhre angefügt ist.

Vorteilhaft ist die Anwendung der von Pannertz[2]) (Fig. 9) abgeänderten Peligotröhre, welche ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit in den Destillationskolben unmöglich macht.

Zur Verbindung von Kolben und Kühler dient ein knieförmiges Glasrohr mit angeblasener Kugel[3]). Das Erhitzen des schräg gestellten Kolbens erfolgt auf einem Drahtnetz über einer kräftigen Flamme, und nach 25 bis 30 Minuten ist alles Ammoniak ausgetrieben. Zur Absorption desselben werden 15 ccm $^1/_2$ n-Schwefelsäure vorgelegt, von denen etwa 4 ccm mit Wasser verdünnt in die modifizierte Peligotröhre eingebracht werden. Der Rest kommt in die Vorlage. Das Zurücktitrieren erfolgt mit $^1/_2$ n-Natronlauge und Methylorange als Indikator. Man spült den Inhalt von Vorlage und Peligotrohr aus,

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 671 (1906). — [2]) Ebend. **39**, 318 (1900). — [3]) Auf eine Fehlerquelle, die durch Abgeben von Alkali aus dem Glase an das Destillat entstehen kann, macht Jalowetz, ebend. **45**, 649 (1906), aufmerksam. Aus diesem Grunde bevorzugen manche Chemiker ein Kühlrohr aus Jenenser Glas.

verdünnt auf 1000 ccm und titriert mit Hilfe von Büretten aus, welche, in $^1/_{20}$ ccm eingeteilt, das Abschätzen auf $^1/_{100}$ ccm gestatten. Durch einen blinden Versuch muß man sich von der Reinheit der angewendeten Reagenzien überzeugen; ebenso ratsam ist es, jede Chilisalpeterprobe auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen. 1 ccm $^1/_2$ n-Schwefelsäure entspricht 0,042 505 g $NaNO_3$.

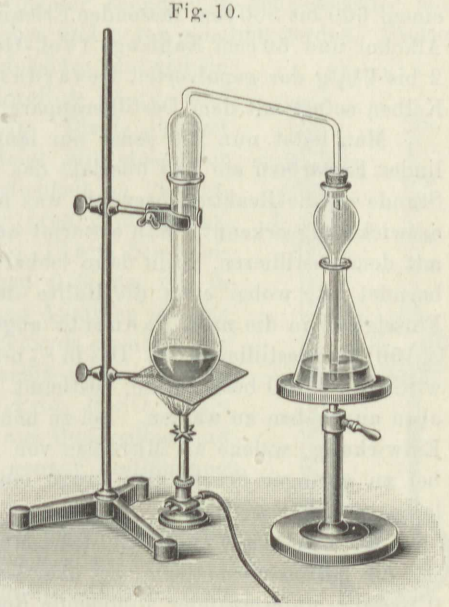
Werden bei Anwendung von 10 ccm der Lösung von 33 g Chilisalpeter zu 1 Liter a ccm $^1/_2$ n-Schwefelsäure verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt an

Stickstoff	zu	$2{,}1227 \times a$
Salpetersäureanhydrid, N_2O_5	„	$8{,}1832 \times a$
Natriumnitrat, $NaNO_3$	„	$12{,}8801 \times a$
Kaliumnitrat, KNO_3	„	$15{,}3195 \times a$

Eine Schattenseite dieser sonst sehr guten Methode ist es, daß das käufliche Ferrum hydrog. reductum nicht immer den nötigen Grad der Reinheit besitzt, wodurch nach Brandt[1]) Fehler bis zu 0,8 Proz. entstehen können.

Vogtherr[2]) empfiehlt für die Ausführung der Methode von Ulsch den im folgenden beschriebenen Apparat, der in erster Linie für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bestimmt war (wobei man die Digestion mit Schwefelsäure ohne Anwendung eines Abzuges und in demselben Apparate die Destillation des Ammoniaks vornimmt) und auch für die Bestimmung von Ammoniak in Ammoniumsulfat und analoge Fälle dienen kann. Fig. 10 zeigt diesen Apparat. Ein Jenenser Kjeldahlkolben von 500 ccm Inhalt ist oben mit einer luftdicht eingeschliffenen Glasglocke versehen, die in eine seitlich abfallende und dann senkrecht nach abwärts gebogene Glasröhre ausläuft. Die letztere ist durch einen Kork- oder Gummistopfen mit einer Glasbirne verbunden, deren unteres offenes Ende in einen Kolben mündet, der die Absorptionsflüssigkeit enthält. Der lange Hals und die Glasglocke verhüten ein Überspritzen aus dem Entwickelungskolben, die Birne verhindert das Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit, und Kork oder Kautschuk sind auf ein Minimum reduziert.

Fig. 10.



Kleiber[3]) schlägt vor, die Reduktion des Nitratstickstoffs zu Ammoniak mit Zinnchlorür, Eisenfeile und Salzsäure zu bewirken. Zu diesem Zwecke werden 10 g Substanz in Wasser zu 150 ccm gelöst. Von der Lösung gibt man 7,5 ccm = 0,5 g in einen Destillierkolben von 700 bis 1000 ccm Inhalt,

[1]) Chem.-Ztg. **22**, 22 (1898). — [2]) Ebend. **27**, 988 (1903). — [3]) Ebend. **33**, 479 (1909).

versetzt mit 5 g käuflichem Zinnchlorür, 15 ccm konzentrierter Salzsäure und etwa 4 bis 5 g Eisenfeile, erwärmt 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade oder Drahtnetz mit kleiner Flamme, gibt dann 90 bis 100 ccm Wasser, eventuell noch ein erbsengroßes Stück Paraffin und 40 ccm konzentrierter Natronlauge hinzu und destilliert gleich vom Anfang mit starker Flamme ab, so daß die Destillation nicht mehr als $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. In die Vorlage kommen 20 ccm $^1/_2$ n-Schwefelsäure. Für das im Destillationskolben zurückbleibende Ammoniak sind 0,1 ccm $^1/_2$ n-Schwefelsäure hinzu zu addieren.

b) Methode von Devarda[1]. Diese vorzügliche und vielfach angewendete Methode beruht auf der Überführung von Salpetersäure in Ammoniak in alkalischer Lösung durch die Devardasche Legierung (45 Tle. Aluminium, 50 Tle. Kupfer, 5 Tle. Zink, zu beziehen von der Aluminium-Industrie-A.-G. in Neuhausen). Die Legierung ist spröde wie Glas und kann leicht gepulvert werden.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 10 g des zu untersuchenden Salpeters zu 1000 ccm gelöst und 50 ccm dieser Lösung = 0,5 g Salpeter in einem 600 bis 800 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge (Vol.-Gew. 1,3) versetzt. Hierauf fügt man 2 bis $2^1/_2$ g der gepulverten Devardaschen Legierung zu und verbindet den Kolben sofort mit dem Destillierapparat.

Man leitet nun die sonst nur langsam eintretende Reaktion durch gelindes Erwärmen ein und überläßt das Ganze sich selbst. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet, was man an der Abnahme der Wasserstoffentwickelung erkennt. Man erwärmt neuerdings, beginnt anfänglich langsam mit dem Destillieren, kocht dann lebhaft, so daß die Destillation in $^1/_4$ Stunde beendet ist, wobei etwa die Hälfte der im Reduktionskolben vorhandenen Flüssigkeit in die nach Pannertz abgeänderte Peligotsche Vorlage (Fig. 9, S. 150) überdestilliert wird. Das in $^1/_2$ n-Schwefelsäure aufgefangene Ammoniak wird, wie S. 150 beschrieben, bestimmt. Die Konzentration der Lauge ist wie oben angegeben zu wählen. Bei zu hoher Konzentration erfolgt zu energische Einwirkung, welche zu Mitreißen von kleinen Laugetröpfchen führen kann; bei zu geringer Stärke der Lauge muß behufs vollständiger Reduktion zu lange erwärmt werden.

W. S. Allen[2] empfiehlt diese Methode sehr, sie gehe nicht so schnell wie die Nitrometermethode, sei aber leichter zu handhaben und gebe bis auf 0,15 Proz. untereinander stimmende Resultate.

c) Nitrometrische Methode von Lunge. Das Prinzip dieser Methode rührt ursprünglich von W. Crum[3] her, wurde aber erst durch das „Nitrometer" von Lunge[4] praktisch verwertbar und von diesem nach allen Richtungen weiter ausgebaut. Es beruht darauf, daß Salpetersäure, salpetrige Säure und die Salze (und Ester) beider, bei Gegenwart von sehr viel überschüssiger Schwefelsäure in innige Berührung mit Quecksilber gebracht, ihren Stickstoff quantitativ als Stickoxyd abgeben, dessen Volum gemessen wird. Die Bruttogleichung der Reaktion ist:

$$2HNO_3 + 3H_2SO_4 + 6Hg = 2NO + 3Hg_2SO_4 + 4H_2O.$$

---

[1]) Chem.-Ztg. **16**, 1952 (1892) und Zeitschr. f. analyt. Chem. **33**, 113 (1894). — [2]) Chem.-Ztg. 1912, S. 1185; Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 921; Chem. Trade Journ. **52**, 112 (1913). — [3]) Phil. Mag. **30**, 426 (1847). — [4]) Berl. Ber. 1878, S. 434; 1885, S. 1878 u. 2030 und verschiedene spätere Mitteilungen.

Die Reaktion geht über einen unbeständigen blaugefärbten Körper, dessen Auftreten schon Lunge (s. o.) beobachtet hat, und der von Sabatier[1]), Trautz[2]), Raschig[3]), Lunge und Berl[4]) genauer studiert worden ist. Besonders auf Grund der Untersuchung von Raschig (s. o.) ist die Nitrometerreaktion folgendermaßen zu formulieren:

$$2HNO_3 + 2Hg_2 + 4H_2SO_4 = 2Hg_2SO_4 + 4H_2O + 2SO_5NH$$

(Nitrosylschwefelsäure),

$$2SO_5NH + Hg_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2SO_5NH_2$$

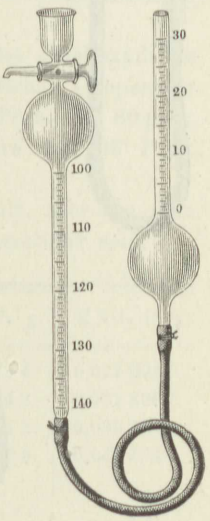
(Nitrosisulfonsäure von Raschig, Sulfonitronsäure von Lunge u. Berl, blau gefärbt),

$$2SO_5NH_2 = 2H_2SO_4 + 2NO.$$

Über die vielseitigen Anwendungen des Nitrometers für andere Zwecke, wie auch dessen Abänderungen in einzelnen Teilen verweisen wir auf Lunge und Berl[5]), wir beschreiben hier nur seine Anwendung zur Bestimmung der Stickstoffsäuren in der „Nitrose" und in Nitraten. Die Anwendung für Analyse der „Nitrose" usw. wird im dritten Kapitel beschrieben.

Die Konzentration der im Nitrometer befindlichen Schwefelsäure muß innerhalb bestimmter Grenzen nach oben und unten gehalten werden. Säuren, die stärker sind als 97proz. Schwefelsäure, entwickeln beim Schütteln mit Quecksilber schweflige Säure, sind deshalb vom Gebrauch auszuschließen. Die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure steigt mit steigender Konzentration der Säure. Die Löslichkeit in 96proz. Säure beträgt 3,5 Volumprozent, in 90proz. 2, in 80proz. Schwefelsäure 1,1 Volumprozent, d. h. 10 ccm Schwefelsäure von 96 Proz. H_2SO_4 vermögen 0,35 ccm NO in Lösung zu halten usw.[6]). Bei genauen Analysen ist eine Korrektur für die Löslichkeit des Stickoxyds anzubringen, die für schwächere Säuren zu vernachlässigen ist. Die Verwendung von Säuren unter 75 Proz. H_2SO_4 führt zur Bildung von grauem Schlamm, aus Quecksilber und Mercurosulfat bestehend, der eine genaue Bestimmung unmöglich macht.

Fig. 11.



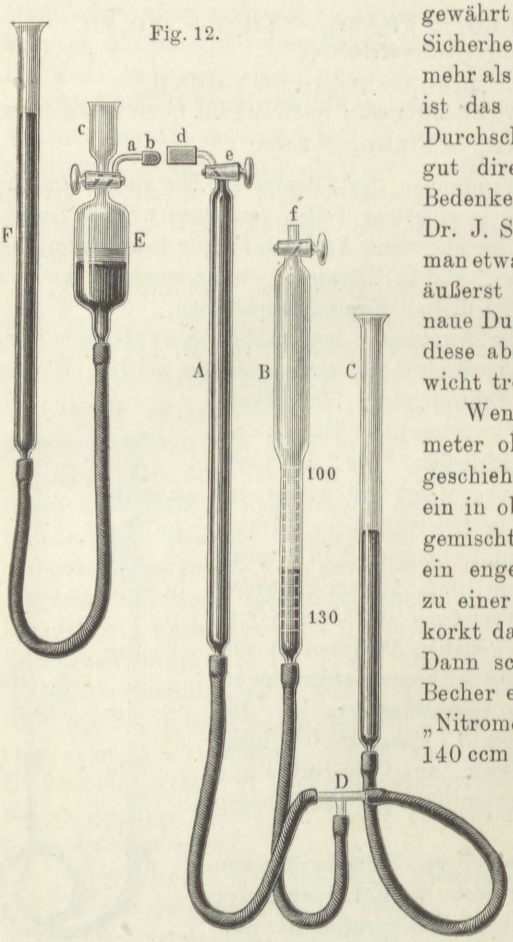
Man benutzt bei der Analyse von Salpeter das von Lunge speziell dazu konstruierte Kugelnitrometer (Fig. 11). Weit besser aber ist es, die Operation der Zersetzung des Salpeters mit Quecksilber und Schwefelsäure in einem besonderen Schüttelgefäße vorzunehmen, wie es Fig. 12 zeigt, wo dann das Gas über trockenem Quecksilber zur Messung kommt. Man kann selbstverständlich auch in einem gewöhnlichen, einfachen Nitrometer arbeiten, muß aber dann Thermometer und Barometer beobachten und das Gasvolumen auf Normalbedingungen reduzieren. Es ist also weit bequemer, das im 3. Kapitel beschriebene Gasvolumeter anzuwenden, welches das Gasvolumen sofort im reduzierten Zustande angibt.

---

[1]) Bull. soc. chim. [8] **17**, 782 (1897). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 601 (1903). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1303 (1905). — [4]) Ebend. **19**, 807 (1906). — [5]) Techn. chem. Unters.-Methode, 6. Aufl., I, S. 157ff. — [6]) Lunge, Ber. **18**, 1391 (1885); Nernst und Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 219 (1906); Tower, ebend. **50**, 382 (1906).

Wie sofort erhellen wird, wägt man für diese Methode nur etwa 0,35 g Salpeter ab [1]), und dies hat wohl mancherorts Bedenken dagegen hervorgerufen. Soweit sich diese auf die Genauigkeit der Bestimmung selbst beziehen, sind sie völlig unbegründet, denn da man über 100 ccm Gas bekommt und dieses mit Leichtigkeit auf 0,05 ccm, ja noch genauer ablesen kann, so gewährt die Methode an und für sich Sicherheit auf mindestens $^1/_{2000}$, d. h. mehr als irgendeine andere. Begründeter ist das Bedenken, daß eine richtige Durchschnittsprobe von nur 0,35 nicht gut direkt zu erreichen ist. Dieses Bedenken wird nach Mitteilung von Dr. J. Stroof dadurch beseitigt, daß man etwa 20 g Salpeter bei 110° trocknet, äußerst fein zerreibt, hieraus die genaue Durchschnittsprobe entnimmt und diese abermals bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Fig. 12.



Wenn man mit dem Kugelnitrometer ohne Schüttelgefäß arbeitet, so geschieht dies wie folgt: Man bringt ein in oben beschriebener Art sehr gut gemischtes, fein zerriebenes Muster in ein enges Wiegeröhrchen, welches bis zu einer Marke etwa 0,35 g hält, verkorkt das Röhrchen und wägt zurück. Dann schüttet man den Inhalt in den Becher eines inzwischen vorgerichteten „Nitrometers für Salpeter", d. h. ein 140 ccm fassendes (Fig. 11), bei dem die Teilung erst unterhalb der etwa 100 ccm fassenden Kugel anfängt und von 100 bis 140 ccm geht, indem man die Substanz möglichst auf den Boden des Glasbechers bringt. Man läßt nun etwa $^1/_2$ ccm warmes Wasser einlaufen, wartet kurze Zeit, bis der Salpeter fast oder ganz zergangen ist, saugt die Lösung mit den Kristallen durch vorsichtiges Öffnen des Glashahns bei gesenktem Niveaurohr in das Innere des Meßrohres, spült mit $^1/_2$ bis höchstens 1 ccm warmem Wasser nach und läßt nun etwa 15 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure nachlaufen. (Wenn man zuviel Wasser anwendet, d. h. mehr als höchstens im ganzen $1^1/_2$ ccm, so verdünnt sich die Schwefelsäure zu sehr, und es entsteht dann ein das genaue Ablesen verhindernder, längere Zeit

[1]) Man muß so viel abwägen, daß bei der herrschenden Temperatur und Barometerstand das entwickelte Stickoxyd keinesfalls unter 100 ccm oder über 120 ccm beträgt.

bleibender Schaum, indem sich viel basisches Quecksilbersulfat ausscheidet.) Die Reaktion wird durch kräftiges Schütteln der sauren Lösung mit dem Quecksilber beendigt. Man stellt dann das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit die Gefahr eines Undichtwerdens des Hahnes zu vermeiden, und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur Abkühlung. Jetzt stellt man definitiv ein, indem man für je $6^1/_2$ Teilstriche der Säureschicht im Meßrohr einen Teilstrich des Quecksilbers im Niveaurohr zugibt. Man liest das Gasvolum ab, überzeugt sich aber dann, ob es wirklich unter Atmosphärendruck steht, indem man einige Tropfen Schwefelsäure in den Becher gießt und diese durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes einfließen läßt.

Temperatur und Barometerstand werden zugleich abgelesen, das Gasvolumen nach den bekannten Tabellen auf 0° und 760 mm Druck reduziert, was bei Lunges „Gasvolumeter“ (Fig. 12) ja fortfällt, wie im 3. Kapitel beschrieben werden wird, und dadurch x ccm NO erhalten. Jedes Kubikzentimeter NO entspricht 0,003 796 4 g $NaNO_3$; das Ganze, dividiert durch das angewendete Gewicht a und multipliziert mit 100, gibt den Prozentgehalt, der also $= \frac{0{,}379\,64\,x}{a}$ ist.

Die folgende Tabelle gibt die für 1 bis 9 ccm Stickoxyd umgerechneten Werte für Natriumnitrat und Kaliumnitrat in Grammen.

Für genauere Analysen muß man die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure berücksichtigen. Diese beträgt bei gewöhnlicher Temperatur bei 96proz. Säure 3,5 Vol.-Proz., bei 90proz. Säure 2 Vol.-Proz., bei 80proz. Säure 1,1 Vol.-Proz., d. h. 3,5 ccm NO in 100 ccm Säure von 96 Proz. H_2SO_4 usw.[1]).

Natürlich muß das Nitrometer wirklich richtig eingeteilt, also von dem Gebraucher oder einer der amtlichen Prüfungsanstalten kontrolliert sein.

ccm NO	$NaNO_3$ in g	KNO_3 in g	ccm NO	$NaNO_3$ in g	KNO_3 in g
1	0,003 796 4	0,004 515 5	6	0,022 778 4	0,027 093 0
2	0,007 592 8	0,009 031 0	7	0,026 574 8	0,031 608 5
3	0,011 389 2	0,013 546 5	8	0,030 371 2	0,036 124 0
4	0,015 185 6	0,018 062 0	9	0,034 167 6	0,040 639 5
5	0,018 982 0	0,022 577 5			

Bei diesem Verfahren kann man leicht Übereinstimmung der Resultate auf 0,2 Proz. erreichen. Mit noch größerer Genauigkeit, bei einiger Übung sicher bis mindestens 0,1 Proz., arbeitet man bei Anwendung des besonderen Zersetzungsgefäßes unter Überführung des Gases in das Gasmeßrohr, wie es S. 153 beschrieben ist. Bei diesem Verfahren ist die Arbeit viel reinlicher; auch kann man mit mehreren Schüttelgefäßen zugleich arbeiten und die Gase zur Messung in ein und dasselbe Gasmeßrohr überführen.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß bei Anwendung eines Gasvolumeters das Reduktionsrohr auf trockenes Gas eingestellt sein muß oder aber, bei einem für feuchtes Gas eingestellten, das Gas ebenfalls mit Feuchtigkeit ge-

[1]) Vgl. Lunge, Ber. **18**, 1391; Nernst u. Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 219; Tower, ebend. **50**, 382; Joyce u. La Tourette, Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 1017.

sättigt werden muß durch Einsaugen eines winzigen Wassertröpfchens in das Gasmeßrohr.

Baskerville und Miller hatten behauptet [1]), daß Quecksilber von Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,84 bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von SO_2 angegriffen werde, was eine Ungenauigkeit in nitrometrischen Arbeiten hervorrufen würde. Die Grundlosigkeit dieses Einspruches wird von Pitman nachgewiesen [2]) und später von den Obigen selbst zugegeben [3]), indem sie nun sagen, daß eine Wirkung der angegebenen Art nur bei Säuren von 99 Proz. eintritt, aber nicht bei der allgemein in Laboratorien angewendeten Stärke von 94 bis 95 Proz. H_2SO_4.

d) Die Methode von Schlösing-Grandeau [4]) beruht auf der Reduktion des Nitrats durch Eisenchlorür und Messung des dadurch entstehenden Stickoxyds. Sie wird hauptsächlich für die Bestimmung von Nitraten in Wasser angewendet, und wir verweisen deshalb für ihre Beschreibung in den Formen, die ihr verschiedene andere Chemiker gegeben haben, auf Lunge und Berl (a. a. O., S. 385 ff.); ebenso für die Beschreibung der „Nitronmethode" von Busch (a. a. O., S. 390 ff.).

e) Die Chromat- und die Quarz-Glühmethode. Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung (s. S. 148) entwässerten 0,8000 g Substanz werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Teile von saurem und neutralem chromsauren Kali gebracht und hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmäßig schmilzt. Gewichtsverlust $= N_2O_5$. Hierbei dürfen keine kohlensauren Alkalien zugegen sein. Unter ähnlichen Verhältnissen kann man nach Reich [5]) 2 g des Salzes mit der etwa 7 fachen Menge von geglühtem carbonatfreien Quarzsand oder Quarzpulver 2 bis 4 Stunden erhitzen, so daß der Tiegel lebhaft glüht.

Fresenius [6]), Abesser [7]) und Pauli [8]) empfehlen diese Methode, aber Alberti und Hempel [9]) wie die meisten anderen Chemiker halten sie für nicht genügend zuverlässig. Bei Anwesenheit von Perchlorat läßt sie von vornherein im Stich. Bei Gegenwart von NaCl gibt sie wegen Verflüchtigung zu hohe Resultate, ebenso bei Anwesenheit von Sulfaten, da bei der Glühtemperatur die nicht flüchtige Kieselsäure die flüchtige Schwefelsäure (die sich dabei natürlich dissoziiert) austreibt.

Bestimmung des Perchlorats und Chlorats.

Das für manche Verwendungen des Salpeters geradezu schädliche Perchlorat, dessen qualitative Nachweisung auf S. 147 angeführt worden ist, kommt wohl in jeder Sendung von Chilisalpeter vor. Jedenfalls muß heute stets darauf geachtet werden.

Alle Methoden zur Bestimmung des Perchlorats beruhen darauf, das schon vorhandene Chlor des Chlorids im Salpeter zu bestimmen, dann in einer anderen Probe von Salpeter das Perchlorat in Chlorid umzuwandeln und durch eine neue Titrierung auf Chloride das Gesamtchlor, mithin durch Differenz das Perchlorat zu bestimmen.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 85. — [2]) Ebend. 1898, I, S. 709. — [3]) Ebend., II, S. 89. — [4]) Ann. chim. phys. (30) **40**, 479 (1853). — [5]) Zeitschr. analyt. Chem. **1**, 86 (1862). — [6]) Ebend., S. 184. — [7]) Ebend. **12**, 282 (1873). — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 494 (1897). — [9]) Zeitschr. angew. Chem. **5**, 103 (1892).

Die Zahl der für diesen Zweck ausgearbeiteten Methoden ist sehr groß, und wir müssen dafür auf Lunge und Berl (a. a. O., S. 393 ff.) verweisen, indem wir nur folgendes anführen.

Besonders empfohlen wird von verschiedenen Autoren ein Zusatz von Braunstein (Pyrolusit) zur besseren Zersetzung des Perchlorats, zuerst von Hellich[1]). Auch Ahrens und Hett[2]) erhitzen, um die Zersetzung des Perchlorats zu erleichtern, den Salpeter mit Soda und chlorfreiem Mangandioxyd bis zum Schmelzen und Rotglühen, versetzen die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat bis zu bleibender Rötung und titrieren dann das Chlorid nach Volhard.

C. Gilbert hat in einer Broschüre: Methoden zur Bestimmung des Perchlorats (Tübingen 1899), folgende bestimmte Anweisungen für die Braunsteinmethode gegeben.

a) Man löst 25 g Salpeter zu 250 ccm und bestimmt in 50 ccm des Filtrats das Chlorid durch Titrieren mit Silbernitratlösung (1 ccm = 0,01 g NaCl) und Kaliumchromat in bekannter Art (beschrieben z. B. in Lunge und Berl, I, S. 487).

b) Ferner erhitzt man 25 g Salpeter, am besten unter Zusatz von 2,5 g reinstem gepulverten Pyrolusit (von Merck), in einem Nickeltiegel mit tief konkavem Deckel von 70 ccm Inhalt im Luftbade auf 540° und erhält etwa $^1/_2$ Stunde lang auf dieser Temperatur[3]). Die wässerige Lösung der Schmelze wird auf 250 ccm gebracht, filtriert und das Chlorid von neuem wie oben bestimmt. Die Differenz der Bestimmungen a) und b), multipliziert mit 2,37, ergibt den Gehalt an Natriumchlorat. Als Luftbad dient das bekannte von Lothar Meyer konstruierte (zu beziehen von Edm. Bühler, Mechaniker in Tübingen), welches 3 bis 6 Tiegel aufzunehmen vermag, unter Anwendung eines guten Gasdruckreglers (z. B. von Junckers & Co. in Dessau) und eines Pyrometers von Le Chatelier oder eines bis 550° gehenden Glasthermometers. Auch kann man als Pyroskop einen bedeckten Nickeltiegel verwenden, in dem auf einem Scheibchen Asbestpappe ein Platintiegel mit etwa 1 g Kaliumperchlorat steht. Man prüfe nach Beendigung der Arbeit, ob der Rückstand im Platintiegel noch ohne merkliche Gasentwicklung schmilzt. Man kann natürlich das Chlorid auch nach Volhard (Lunge und Berl, I, S. 150) oder gewichtsanalytisch bestimmen.

Bei Gegenwart von Jodat schmilzt man nach Ahrens und H. Gilbert unter Zusatz von Soda. 20 g der getrockneten Salpeterprobe werden mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Sodalösung durchtränkt, 1 g MnO_2 zugesetzt, eingetrocknet und 15 Minuten bei dunkler Rotglut im Schmelzen erhalten. Die Lösung der Schmelze wird mit Permanganatlösung oxydiert und das Chlor nach Volhard bestimmt.

Neuerdings hat man neben Perchlorat im Natronsalpeter auch Natriumchlorat gefunden und sich mit seiner gesonderten Bestimmung beschäftigt. So wurde nach Märcker[4]) in 107 Proben Salpeter an Perchlorat gefunden:

---

[1]) Chem.-Ztg. **18**, 485 (1894). — [2]) Chem. Zentralbl. 1898, II, S. 558; Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 1020 (1898). — [3]) Dupré, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 825 (1902) verfährt im wesentlichen ganz wie oben, läßt aber den Pyrolusit fort und erhitzt eine Stunde lang auf 545° in dem von Gilbert empfohlenen Luftbade. — [4]) Chem. Zentralbl. 1898, II, 925.

Maximum 5,64, Minimum 0,27, im Mittel 0,94 Proz. Perchlorat; daneben nach der dort angewendeten Methode 0,1 bis 1,0 Proz. Chlorat. Es wird vorgeschlagen, $1^1/_2$ Proz. Perchlorat in bezug auf Schädlichkeit für die Landwirtschaft nicht zu beanstanden; doch sind die praktischen Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen.

Arnould (Mémorial des poudres et salpêtres, 1902) beschreibt die in dem französischen Regierungslaboratorium angewendete Methode. Man fällt das schon vorhandene Chlorid mit neutraler Silbernitratlösung, filtriert, erwärmt auf 90° und reduziert das Chlorat durch Zusatz eines Überschusses von Bleinitrat, das man mit Wasser aufschüttelt und ohne Filtrieren anwendet. Die Trübung wird durch einige Tropfen verdünnter Salpetersäure fortgenommen. Wenn dann noch eine Opalisierung bleibt, so ist Chlorat vorhanden gewesen, das man durch Vergleichung mit ähnlich hergestellten, mit bekannten Mengen Chlorat versetzten Flüssigkeiten schätzt. Es wird für die französischen Pulverfabriken verlangt, daß der Salpeter weniger als 0,01 Proz. Chlorid, 0,01 Proz. Chlorat und 0,1 Proz. Perchlorat enthalte.

7. Salpetersäure.

Zwar ist diese Säure selbst ein Erzeugnis der Fabrikindustrie, sie muß aber doch hier behandelt werden, da sie zu den bei der Fabrikation der Schwefelsäure gebrauchten Ausgangsmaterialien gehört.

Über die Geschichte der Salpetersäure[1]) erwähnen wir nur, daß sie nach E. v. Lippmann[2]) schon im Mittelalter bekannt war. Baptista Porta beschreibt ihre Darstellung in gläsernen Retorten, deren langer Hals durch nasse Gewebe gekühlt wurde. In den spätbyzantinischen Schriften aus dem Ende des 13. und Anfange des 14. Jahrhunderts, die der Mineralsäuren zuerst Erwähnung tun, erscheint das zum Trennen des Goldes und Silbers dienende „starke Wasser“ oder „Scheidewasser“ als ein Präparat, das man durch Erhitzen am „Salonitrion“ mit „bitriolo Romano“ in einem „furno“ erhält, wobei die Dämpfe in die „Kaputrin“ (den Helm) entweichen, welche Ausdrücke in ihrer lateinisch-italienischen Form auf Italien als das Land hinweisen, dem diese Kenntnisse entlehnt wurden und dem sie wohl auch entstammen (welcher Schluß übrigens von Berthelot, der diese Stellen in seiner „Collection des alchimistes grecs“ 1888, 2, 326 usw. anführt, nicht gezogen wurde).

Eigenschaften.

Die reine Salpetersäure, HNO_3, hat das Molekulargewicht 63,02 (O = 16) und kann gedacht werden als bestehend aus 85,71 Gewichtsteilen Salpetersäureanhydrid und 14,29 Gewichtsteilen Wasser. Im reinsten Zustande ist sie farblos, aber gewöhnlich ist die stärkste Säure gelb oder selbst rot gefärbt, indem sie etwas Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), N_2O_4, enthält. Sie siedet bei 86°. Beim Sieden von wasserhaltiger Säure geht zuerst starke Säure über, bis der Siedepunkt auf 126° gestiegen ist, bei welchem Punkte das Thermometer stehen bleibt, und eine Säure von konstanter Zusammen-

[1]) Einige interessante Angaben über die Darstellung von Salpetersäure in England im 18. Jahrhundert macht Guttmann, J. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 7. Damals kosteten 200 Pfund = 91 kg Säure vom Vol.-Gew. 1,375 ohne Arbeitslohn etwa 165 ℳ. — [2]) Chem.-Ztg. 1913, S. 142.

setzung für jeden bestimmten Druck überdestilliert. Genau denselben Punkt erreicht man andererseits durch Destillation verdünnterer Säuren, wobei zuerst Wasser übergeht und die Rückstandsäure immer konzentrierter wird, bis derselbe Punkt erreicht ist, bei dem die Säure beinahe die Zusammensetzung $2NO_3H$, $3H_2O$, einen Gehalt von 68,9 Proz. HNO_3 und ein Volumgewicht von 1,42 hat.

Folgendes sind die Siedepunkte der Salpetersäuren von verschiedener Stärke:

Vol.-Gew.	Siedepunkt	Vol.-Gew.	Siedepunkt	Vol.-Gew.	Siedepunkt
1,15	104	1,35	117	1,48	115
1,20	108	1,40	119	1,50	99
1,30	113	1,42	123	1,52	86

Hydrate der Salpetersäure. H. Erdmann[1]) hat durch Darstellung im kristallisierten Zustande, konstante Siedepunkte usw. eine Anzahl von „Hydraten" der Salpetersäure als bestimmte chemische Individuen nachgewiesen, nämlich:

Orthosalpetersäure, $N(OH)_5 = N_2O_5 + 5H_2O$, Schmelzpunkt — 35°, beständig unter — 15°, siedet unter 13 mm Quecksilberdruck bei 40 bis 40,5° unter Dissoziation. Gleicht einer Säure von 63,63 Proz. HNO_3.

Achtbasische Salpetersäure, $(HO)_4N{-}O{-}N(OH)_4$, vergleichbar der kristallisierenden Arsensäure und dem Tetracalciumphosphat der Thomasschlacke; äußerst zähe Flüssigkeit, Schmelzpunkt — 39°; ist identisch mit der durch Kochen verschiedener Konzentrationen entstehenden Säure von 68,87 Proz. HNO_3.

Dreibasische Salpetersäure, $O{=}N(OH)_3$; Schmelzpunkt — 34° = 77,78 Proz. HNO_3.

Vierbasische Salpetersäure, $(HO)_2NO{-}O{-}NO(OH)_2$, Schmelzpunkt — 65,2°; siedet unter 15 mm Druck bei 48° = 87,52 Proz. HNO_3.

Küster und Kremann[2]) widersprechen den Behauptungen Erdmanns über die Existenz dieser Hydrate.

Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Stärke.

Die älteren Tabellen über die Beziehungen des Volumgewichtes von Salpetersäuren zu ihrem Prozentgehalte, namentlich auch die von Kolb, sind durch die Untersuchung von Lunge und Rey[3]) überflüssig geworden, auf der die unten folgende Tabelle basiert, bei der die ursprünglich von diesen Autoren gegebenen Zahlen auf das neuerdings genauer bestimmte Atomgewicht des Stickstoffs, nämlich 14,01, umgerechnet sind. In neuerer Zeit sind von einer Reihe von Autoren neue Tabellen zur Gehaltsbestimmung konzentrierter Salpetersäuren durch das Volumgewicht veröffentlicht worden. Die Angaben von Veley und Manley[4]), Veley[5]), Ferguson[6]) und Pützer[7]) stimmen mit den Zahlen von Lunge und Rey weitgehend überein, während die falschen Werte

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **32**, 431. — [2]) Ebend. **41**, 1—42. — [3]) Ebend. **4**, 165 (1891). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 1227 (1903); Chem.-Ztg. **29**, 1207 (1905). — [5]) Chem. News **104**, 309 ff. (1911). — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 781 (1905). — [7]) Chem.-Ztg. **29**, 1221 (1905).

von Winteler[1]) im Maximum bis 2,8 Proz. abweichen. Ein Vergleich der Angaben der verschiedenen Beobachter ist durch folgende Tabelle ermöglicht:

Dichten	1,485	1,490	1,495	1,500	1,505	1,510	1,515	1,520
1. Lunge und Rey . .	87,7	89,6	91,6	94,1	96,4	98,1	99,1	99,7
2. Veley und Manley .	87,5	89,6	91,1	94,0	96,5	97,8	98,7	99,8
3. Ferguson	87,6	89,7	91,4	93,7	—	—	—	—
4. Pützer	—	90,1	92,1	94,6	96,9	98,5	99,6	—
5. Winteler.	86,3	88,2	90,2	91,8	93,6	95,6	97,3	99,7

Für Beobachtungen bei etwas höheren oder niedrigeren Temperaturen müssen folgende Korrektionen gemacht werden:

Korrektion der beobachteten Volumgewichte für Temperaturen zwischen 13 und 17° C.

Volumgewicht	Korrektion für $\pm 1^0$	Volumgewicht	Korrektion für $\pm 1^0$
1,000—1,020	± 0,0001	1,281—1,310	± 0,0010
1,021—1,040	0,0002	1,311—1,350	0,0011
1,041—1,070	0,0003	1,351—1,365	0,0012
1,071—1,100	0,0004	1,366—1,400	0,0013
1,101—1,130	0,0005	1,401—1,435	0,0014
1,131—1,161	0,0006	1,436—1,490	0,0015
1,162—1,200	0,0007	1,491—1,500	0,0016
1,201—1,245	0,0008	1,501—1,520	0,0017
1,246—1,280	0,0009		

Eine ausführlichere Tabelle für die Temperaturkorrektionen gibt Fuchs in Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 747.

Selbstverständlich ist obige Tabelle, wie alle ähnlichen, für ganz reine Säuren ausgearbeitet worden und kann für die immer verunreinigten technischen Säuren nicht genau stimmen. Bei Schwefelsäure und Salzsäure ist der Unterschied mit Ausnahme der stärksten Säure nicht groß, wohl aber bei der technischen Salpetersäure infolge ihres Gehaltes an niedrigeren (meist als Untersalpetersäure in Rechnung gestellten) Stickstoffoxyden. Man hatte wohl schon von verschiedenen Seiten [Loring Jackson und Wing][2]) und R. Hirsch[3]) auf diesen Einfluß der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht aufmerksam gemacht, ohne jedoch einen Weg zur Abhilfe zu zeigen. Denn die von Hirsch (l. c.) gemachte Annahme, daß 1 Proz. HNO_2 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist unstatthaft, wie Lunge und Marchlewski bewiesen haben[4]). Ihre Beobachtungen zeigten für die praktisch wichtigste stärkste Säure folgendes Ergebnis (s. Tab. a. f. S.).

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch dieser Tabellen bei gleichzeitigem Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure verdeutlichen. Man habe das Volumgewicht einer 2,93 Proz. N_2O_4 enthaltenden Salpetersäure zu 1,4994 bei 20° festgestellt. Man ersieht sodann zunächst aus der

[1]) Chem.-Ztg. **29**, S. 689, 1009 (1905); s. hierzu Lunge, ebend., S. 689, 1072. — [2]) Ebend. **11**, Rep., 273 (1887). — [3]) Ebend. **12**, 911 (1888). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 10 (1892).

Volumgewicht der Ausgangssäure: 1,4960 bei $^{15}/_{4}{}^{0}$ im luftleeren Raum.

N_2O_4 Proz.	Änderung des Vol.-Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proz.	Änderung des Vol.-Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proz.	Änderung des Vol.-Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proz.	Änderung des Vol.-Gew. durch N_2O_4
0,25	0,00050	3,50	0,02165	6,75	0,04475	10,00	0,06600
0,50	0,00075	3,75	0,02350	7,00	0,04650	10,25	0,06815
0,75	0,00150	4,00	0,02525	7,25	0,04720	10,50	0,06975
1,00	0,00300	4,25	0,02690	7,50	0,05000	10,75	0,07135
1,25	0,00475	4,50	0,02875	7,75	0,05165	11,00	0,07300
1,50	0,00675	4,75	0,03050	8,00	0,05325	11,25	0,07450
1,75	0,00775	5,00	0,03225	8,25	0,05500	11,50	0,07600
2,00	0,01050	5,25	0,03365	8,50	0,05660	11,75	0,07750
2,25	0,01250	5,50	0,03600	8,75	0,05825	12,00	0,07850
2,50	0,01425	5,75	0,03775	9,00	0,06000	12,25	0,08050
2,75	0,01625	6,00	0,03950	9,25	0,06160	12,50	0,08200
3,00	0,01800	6,25	0,04175	9,50	0,06325	12,75	0,08350
3,25	0,01985	6,50	0,04300	9,75	0,06500		

Korrektionstabelle auf S. 160, welche auch bei etwas unter 13° und über 17° liegenden Temperaturen unbedenklich Verwendung finden kann, daß das Volumgewicht bei 15° beträgt: 1,4994 + (0,0016 . 5) = 1,5074. Nach der obigen Tabelle ist von letzterem Gewichte für 2,93 Proz. (oder rund 3 Proz.) N_2O_4 abzuziehen 0,0180. Man hat also nach Beseitigung des Einflusses der Untersalpetersäure als Volumgewicht der reinen Säure 1,5074 — 0,0180 = 1,4894. Für diese Zahl findet man in der großen Tabelle (S. 162 f.) die runde Ziffer 1,490, entsprechend einem Prozentgehalt von 89,56 NO_3H. Hätte man aber statt dessen ohne Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure direkt das auf 15° reduzierte Gewicht 1,5074 in der großen Tabelle aufgesucht, so hätte man es gefunden in der Mitte zwischen 1,507 mit 97,08 Proz. HNO_3 und 1,508 mit 97,45 Proz. HNO_3, also entsprechend einem Gehalt von $\frac{(97{,}08 + 97{,}45) \cdot 4}{10}$ = 97,21 Proz. Man hätte also statt des wirklichen Gehaltes von 89,56 Proz. irrtümlich einen solchen von 97,21 Proz. angenommen.

Bei Verwendung dieser stärksten Salpetersäure für Nitrierungszwecke pflegt man die gesamte N_2O_4 als unwirksam anzusehen, worauf der Gebrauch der obigen Tabelle sich stützt. Für viele Fälle (besonders bei Mischung mit starker Schwefelsäure) ist es allerdings das Richtigere, die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen nach der Formel: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. Man müßte dann den halben Abzug machen, für den eine besondere Tabelle anzufertigen wäre.

Lunge und Marchlewski[1]) haben auch noch mit zwei schwächeren Salpetersäuren (1,4509 und 1,4018 Vol.-Gew.), welche sich ebenfalls den im Handel vorkommenden Stärken anschließen, ähnliche Tabellen zur Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure aufstellen wollen, indessen — augenscheinlich wegen der teilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Unter-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 330 (1892).

Tabelle

der Volumgewichte von Salpetersäuren bei 15° C, bezogen auf Wasser von 4°, nach Lunge und Rey, umgerechnet nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte (N = 14,01).

NB. Diese Tabelle gilt nur für chemisch reine, auch von Untersalpetersäure freie Salpetersäure, nicht für Säuren des Handels.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von			N_2O_5	HNO_3	Säure von		
					36° Bé	40° Bé	$48^1/_2{}^0$ Bé			36° Bé	40° Bé	$48^1/_2{}^0$ Bé
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	0,5	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	1	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	1,5	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	2	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	2,5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	3	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	3,5	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	4	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	4,5	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	5	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	5,5	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	6	9,14	10,67	20,22	17,24	10,95	0,097	0,113	0,214	0,183	0,116
1,065	8,7	6,5	9,86	11,50	21,79	18,59	11,81	0,105	0,122	0,232	0,198	0,126
1,070	9,4	7	10,56	12,32	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	7,5	11,26	13,14	24,90	21,24	13,49	0,121	0,141	0,268	0,228	0,145
1,080	10,6	8	11,95	13,94	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,285	0,243	0,155
1,085	11,2	8,5	12,63	14,73	27,91	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	9	13,30	15,52	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,174
1,095	12,4	9,5	13,98	16,31	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,338	0,289	0,183
1,100	13,0	10	14,66	17,10	32,40	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	10,5	15,33	17,88	33,88	28,89	18,35	0,169	0,198	0,374	0,319	0,203
1,110	14,2	11	15,99	18,66	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,213
1,115	14,9	11,5	16,66	19,44	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,222
1,120	15,4	12	17,33	20,22	38,32	32,67	20,75	0,194	0,226	0,429	0,366	0,232
1,125	16,0	12,5	17,99	20,99	39,78	33,91	21,54	0,202	0,236	0,448	0,381	0,242
1,130	16,5	13	18,65	21,76	41,24	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	13,5	19,31	22,53	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,262
1,140	17,7	14	19,97	23,30	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,503	0,429	0,273
1,145	18,3	14,5	20,63	24,07	45,61	38,89	24,70	0,236	0,276	0,522	0,445	0,283
1,150	18,8	15	21,28	24,83	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,541	0,461	0,293
1,155	19,3	15,5	21,93	25,59	48,49	41,35	26,26	0,253	0,296	0,560	0,478	0,303
1,160	19,8	16	22,59	26,35	49,93	42,57	27,04	0,262	0,306	0,579	0,494	0,314
1,165	20,3	16,5	23,24	27,11	51,37	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	17	23,89	27,87	52,81	45,03	28,59	0,280	0,326	0,618	0,527	0,335
1,175	21,4	17,5	24,53	28,62	54,23	46,24	29,36	0,288	0,336	0,637	0,543	0,345

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von			N_2O_5	HNO_3	Säure von		
					36° Bé	40° Bé	$48\frac{1}{2}^0$ Bé			36° Bé	40° Bé	$48\frac{1}{2}^0$ Bé
1,180	22,0	18	25,17	29,37	55,66	47,45	30,14	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	18,5	25,82	30,12	57,08	48,67	30,91	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	19	26,46	30,87	58,50	49,86	31,68	0,315	0,367	0,696	0,593	0,377
1,195	23,5	19,5	27,08	31,60	59,88	51,06	32,43	0,324	0,378	0,716	0,610	0,388
1,200	24,0	20	27,72	32,34	61,28	52,25	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	20,5	28,34	33,07	62,67	53,43	33,94	0,341	0,398	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	21	28,97	33,80	64,05	54,61	34,68	0,351	0,409	0,775	0,661	0,420
1,215	25,5	21,5	29,59	34,53	65,43	55,79	35,43	0,360	0,420	0,795	0,678	0,430
1,220	26,0	22	30,22	35,26	66,82	56,97	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	22,5	30,86	36,01	68,24	58,18	36,95	0,378	0,441	0,836	0,713	0,453
1,230	26,9	23	31,51	36,76	69,66	59,40	37,72	0,388	0,452	0,857	0,731	0,464
1,235	27,4	23,5	32,15	37,51	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,878	0,749	0,475
1,240	27,9	24	32,80	38,27	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,899	0,767	0,487
1,245	28,4	24,5	33,45	39,03	73,96	63,06	40,05	0,416	0,486	0,921	0,785	0,499
1,250	28,8	25	34,11	39,80	75,42	64,31	40,84	0,426	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	25,5	34,76	40,56	76,86	65,54	41,62	0,436	0,509	0,965	0,823	0,522
1,260	29,7	26	35,42	41,32	78,30	66,76	42,40	0,446	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	26,5	36,07	42,08	79,74	67,99	43,18	0,456	0,532	1,009	0,860	0,546
1,270	30,6	27	36,73	42,85	81,20	69,24	43,97	0,466	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	27,5	37,39	43,62	82,66	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,899	0,571
1,280	31,5	28	38,05	44,39	84,12	71,73	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	28,5	38,71	45,16	85,57	72,97	46,34	0,497	0,580	1,100	0,938	0,595
1,290	32,4	29	39,37	45,93	87,04	74,21	47,13	0,508	0,592	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	29,5	40,03	46,70	88,50	75,46	47,92	0,518	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	30	40,69	47,47	89,96	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	30,5	41,35	48,24	91,41	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	31	42,04	49,05	92,95	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	31,5	42,74	49,88	94,52	80,59	51,19	0,562	0,656	1,243	1,060	0,673
1,320	35,0	32	43,45	50,69	96,06	81,90	52,02	0,574	0,669	1,268	1,081	0,687
1,325	35,4	32,5	44,15	51,51	97,61	83,23	52,86	0,585	0,683	1,293	1,103	0,700
1,330	35,8	33	44,86	52,34	99,18	84,57	53,71	0,597	0,696	1,319	1,125	0,714
1,3325	36,0	33,25	45,23	52,77	100,00	85,26	54,15	0,603	0,703	1,333	1,136	0,722
1,335	36,2	33,5	45,59	53,19	100,80	85,94	54,58	0,609	0,710	1,346	1,147	0,729
1,340	36,6	34	46,32	54,04	102,41	87,36	55,49	0,621	0,725	1,372	1,171	0,744
1,345	37,0	34,5	47,05	54,90	104,04	88,71	56,34	0,633	0,738	1,399	1,193	0,758
1,350	37,4	35	47,79	55,76	105,67	90,09	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	35,5	48,54	56,63	107,31	91,50	58,11	0,658	0,767	1,454	1,240	0,787
1,360	38,2	36	49,32	57,54	109,04	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,266	0,803
1,365	38,6	36,5	50,10	58,45	110,76	94,44	59,98	0,684	0,798	1,512	1,289	0,819
1,370	39,0	37	50,88	59,36	112,49	95,91	60,91	0,697	0,813	1,541	1,314	0,834
1,375	39,4	37,5	51,66	60,27	114,21	97,38	61,85	0,710	0,829	1,570	1,339	0,850
1,380	39,8	38	52,49	61,24	116,05	98,95	62,84	0,724	0,845	1,601	1,366	0,867
1,3833	40,0	38,33	53,05	61,89	117,28	100,00	63,51	0,734	0,856	1,622	1,383	0,879
1,385	40,1	38,5	53,32	62,21	117,89	100,52	63,84	0,738	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	39	54,17	63,20	119,76	102,11	64,85	0,753	0,878	1,665	1,419	0,901
1,395	40,8	39,5	55,04	64,22	121,70	103,76	65,90	0,768	0,896	1,698	1,447	0,919

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von			N_2O_5	HNO_3	Säure von		
					36° Bé	40° Bé	$48\frac{1}{2}^0$ Bé			36° Bé	40° Bé	$48\frac{1}{2}^0$ Bé
1,400	41,2	40	55,94	65,27	123,69	105,46	66,98	0,783	0,914	1,732	1,476	0,938
1,405	41,6	40,5	56,89	66,37	125,77	107,23	68,11	0,799	0,932	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	41	57,83	67,47	127,86	109,01	69,24	0,815	0,951	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	41,5	58,80	68,60	130,00	110,84	70,40	0,832	0,971	1,840	1,568	0,996
1,420	42,7	42	59,80	69,77	132,21	112,73	71,60	0,849	0,991	1,877	1,601	1,017
1,425	43,1	42,5	60,81	70,95	134,45	114,63	72,81	0,867	1,011	1,916	1,633	1,038
1,430	43,4	43	61,83	72,14	136,71	116,56	74,03	0,884	1,032	1,955	1,667	1,059
1,435	43,8	43,5	62,86	73,35	139,00	118,51	75,27	0,902	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	44	63,97	74,64	141,44	120,60	76,59	0,921	1,075	2,037	1,737	1,103
1,445	44,4	44,5	65,09	75,94	143,91	122,70	77,93	0,941	1,097	2,079	1,773	1,126
1,450	44,8	45	66,20	77,24	146,37	124,80	79,26	0,960	1,120	2,122	1,810	1,149
1,455	45,1	45,5	67,33	78,56	148,87	126,93	80,62	0,980	1,143	2,166	1,847	1,173
1,460	45,4	46	68,51	79,94	151,49	129,16	82,03	1,000	1,167	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	46,5	69,74	81,38	154,22	131,49	83,51	1,022	1,192	2,259	1,926	1,223
1,470	46,1	47	71,01	82,86	157,02	133,88	85,03	1,044	1,218	2,308	1,968	1,250
1,475	46,4	47,5	72,34	84,41	159,96	136,38	86,62	1,067	1,245	2,359	2,012	1,278
1,480	46,8	48	73,71	86,01	162,99	138,97	88,26	1,091	1,273	2,412	2,057	1,306
1,485	47,1	48,5	75,13	87,66	166,12	141,63	89,95	1,116	1,302	2,467	2,103	1,336
1,490	47,4	49	76,75	89,56	169,72	144,70	91,90	1,144	1,334	2,529	2,156	1,369
1,495	47,8	49,5	78,47	91,56	173,51	147,93	93,96	1,173	1,369	2,594	2,212	1,405
1,500	48,1	50	80,59	94,04	178,21	151,94	96,50	1,209	1,410	2,673	2,279	1,448
1,501	—	—	81,03	94,55	179,17	152,76	97,02	1,216	1,419	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,46	95,03	180,08	153,54	97,52	1,224	1,427	2,705	2,306	1,465
1,503	—	—	81,85	95,50	180,97	154,30	98,00	1,230	1,435	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,24	95,95	181,83	155,03	98,46	1,237	1,443	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	50,5	82,57	96,34	182,56	155,66	98,86	1,243	1,450	2,749	2,343	1,488
1,506	—	—	82,88	96,71	183,27	156,25	99,24	1,248	1,456	2,760	2,353	1,495
1,507	—	—	83,20	97,08	183,97	156,85	99,62	1,254	1,463	2,772	2,364	1,501
1,508	48,5	—	83,52	97,45	184,67	157,45	100,00	1,259	1,470	2,785	2,374	1,508
1,509	—	—	83,81	97,79	185,31	158,00	100,35	1,265	1,476	2,796	2,384	1,514
1,510	48,7	51	84,03	98,05	185,80	158,42	100,62	1,269	1,481	2,806	2,392	1,519
1,511	—	—	84,22	98,27	186,22	158,77	100,84	1,273	1,485	2,814	2,399	1,524
1,512	—	—	84,40	98,48	186,62	159,11	101,06	1,276	1,489	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,57	98,68	187,00	159,44	101,26	1,280	1,493	2,829	2,412	1,532
1,514	—	—	84,72	98,85	187,32	159,71	101,44	1,283	1,497	2,836	2,418	1,536
1,515	49,0	51,5	84,86	99,02	187,64	159,99	101,61	1,286	1,500	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	84,98	99,16	187,91	160,21	101,76	1,288	1,503	2,849	2,429	1,543
1,517	—	—	85,09	99,29	188,15	160,42	101,89	1,291	1,506	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,20	99,41	188,38	160,62	102,01	1,293	1,509	2,860	2,438	1,549
1,519	—	—	85,29	99,52	188,59	160,79	102,12	1,296	1,513	2,867	2,444	1,552
1,520	49,4	52	85,38	99,62	188,78	160,96	102,23	1,298	1,514	2,869	2,447	1,554

salpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure (s. hierzu Saposchnikoff, Chem. Centralbl. 1900, II, S. 708; 1901, II, S. 1330) — keine regelmäßigen Ergebnisse erzielt; noch weniger mit schwächeren Säuren.

Schaller [1]) fand in der rauchenden Salpetersäure des Handels 7,5 bis 13,4 Proz. niedrigere Stickstoffoxyde, berechnet als N_2O_4, und 0,5 bis 8,1 Proz. Schwefelsäure.

Die analytische Bestimmung der Untersalpetersäure in technischer Salpetersäure wird am Schlusse dieses Abschnittes beschrieben werden.

Die Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure sind von Saposchnikoff studiert worden [2]). Er beobachtete den Partialdruck der Salpetersäure in Gemischen mit zunehmenden Mengen von Schwefelsäure, die Zusammensetzung der durch Luft bei 25° weggeführten Dämpfe, die Dichte dieser Dämpfe und ihre spezifische Leitfähigkeit. Seine Beobachtungen erwiesen, daß keine chemische Verbindung zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure vorhanden ist, aber bei Vorhandensein großer Mengen von Schwefelsäure entsteht etwas Salpetersäureanhydrid, N_2O_5. Der Dampfdruck der Salpetersäure wird durch den Zusatz von Schwefelsäure verringert; die Dämpfe bestehen zuerst aus reiner Salpetersäure, späterhin teilweise aus N_2O_5. Er bestimmte die Volumgewichte und ihre spezifische Leitfähigkeit solcher Gemische. Das Volumgewicht zeigt ein Maximum etwa bei 90 Proz. H_2SO_4, infolge der Bildung von N_2O_5; oberhalb 90 Proz. H_2SO_4 nimmt es infolge der Wechselwirkung der H_2SO_4 auf die Stickstoffoxyde ab. Derselbe Verfasser gab dann eine Fortsetzung dieser Arbeit im Jahre 1905 [3]). Hiernach bestehen in allen diesen Gemischen die Dämpfe aus reiner HNO_3; daher erhält die Beimischung von Schwefelsäure die Konzentration der Salpetersäure und macht ihre nitrierende Wirkung energischer. Die Zusammensetzung des die höchste Dampfspannung zeigenden Gemisches ist: $5\,HNO_3 + 2\,H_2SO_4 + 3\,H_2O$.

Eine Untersuchung über die Bedingungen des Gleichgewichtes von Salpetersäure, salpetriger Säure und Stickoxyd haben Lewis und Edgar angestellt [4]).

Die oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure sind wohl bekannt und können hier nicht weiter beschrieben werden, nur sei angeführt, daß eine Säure, welche mit niedrigeren Stickstoffoxyden beladen ist als die „rote rauchende Salpetersäure", noch stärker oxydierend wirkt als reine Salpetersäure, was wir später bei der Theorie der Schwefelsäurebildung werden in Betracht ziehen müssen.

Die Wirkung des Lichtes auf Salpetersäure ist von Reynolds und Taylor [5]) untersucht worden.

Fabrikation der Salpetersäure.

Salpetersäure ist seit der Zeit Gebers, im 8. Jahrhundert v. Chr., bekannt gewesen; 1225 zeigte Raymundus Lullus, wie man sie durch Destillation einer Mischung von Ton und Salpeter darstellen könne. Heute wird

[1]) Chem.-Ztg. 1904, S. 594. — [2]) Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 1322; II, S. 396 und 385. — [3]) Ebend. 1905, II, S. 381 und 1152; Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, S. 1031. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 292 ff. (1911). — [5]) Chem. News **104**, 315 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 978.

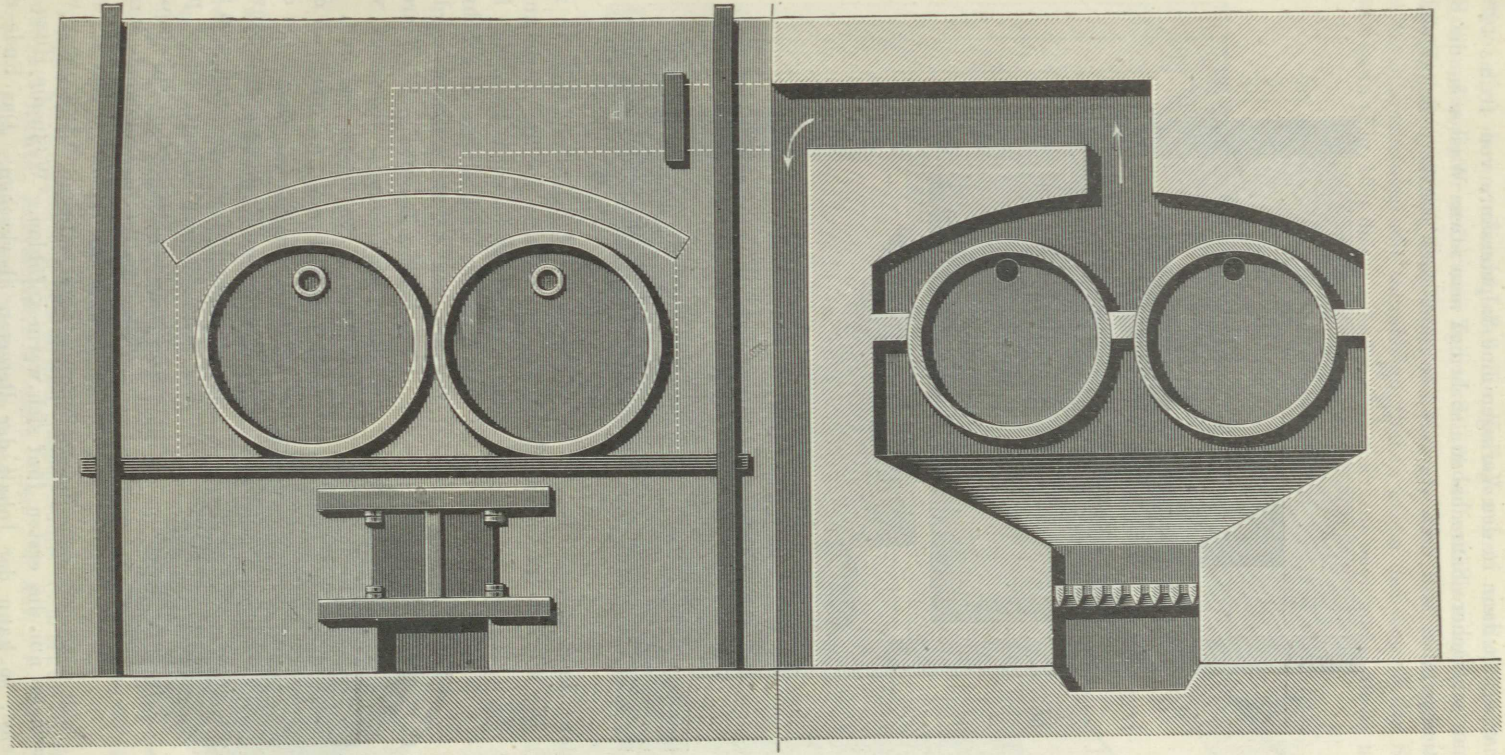
sie stets durch Destillation von Chilisalpeter mit Schwefelsäure gewonnen, wobei man in der Praxis mehr Säure, als nach der Formel:

$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + Na_2SO_4$$

erforderlich wäre, anwenden muß. Nach dieser Formel brauchen 85 Tle. $NaNO_3$ 49 Tle. H_2SO_4 und geben 63 Tle. HNO_3 mit 71 Tln. Na_2SO_4, oder, was dasselbe sagen will, 100 Tle. 95 proz. Chilisalpeters brauchen 57,6 Tle. H_2SO_4 oder 60 Tle. gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure (66° Bé). Wenn man aber mit diesen Verhältnissen arbeitet, so wird stets ein gewisser Teil der Salpetersäure unter Abspaltung von Sauerstoff zersetzt und rote rauchende Säure erhalten. Um diesen Verlust zu vermeiden, wird stets mehr als die theoretische Menge der Schwefelsäure, nämlich 20 bis 30 Proz. Überschuß angewendet. Dies hat zugleich den Vorteil, daß eine entsprechende Menge von Natriumbisulfat entsteht, welche den Destillationsrückstand leichter schmelzbar macht und seine Entfernung aus den Retorten ungemein erleichtert. Wenn die Säure in Sodafabriken gemacht wird, wendet man meist noch mehr Schwefelsäure als oben angegeben an, da der Rückstand (technisch „Bisulfat" genannt) ja nicht verloren geht, sondern in Mischung mit Kochsalz in die Sulfatfabrikation eingeht.

Die Fabrikation der Salpetersäure findet in ganz ähnlichen Apparaten statt, wie sie früher auch zur Salzsäurefabrikation angewendet wurden und im zweiten Bande dieses Werkes beschrieben sind, nämlich in Glasretorten (jetzt kaum mehr im großen angewendet) und gußeisernen Retorten, entweder in Zylinder- oder in Kesselform. Die Zylinder haben z. B. etwa 0,6 m im Durchmesser und 1,5 m Länge, mit 4 cm Metallstärke, wobei zwei von derselben Feuerung geheizt werden. Jeder Zylinder nimmt eine Beschickung von 75 kg Salpeter und dieselbe Menge Schwefelsäure von 58 bis 60° Bé auf. Fig. 13 und 14 zeigen die früher gewöhnlich angewendete Gestalt der Retorten und deren Einmauerung nach richtigen Maßen in $^1/_{50}$ der Naturgröße. Die beiden Enden der Zylinder liegen gewöhnlich frei und bestehen aus 4 cm dicken Gußeisenscheiben, welche in an die Enden des Zylinders angegossene Falze mit dem gewöhnlichen Eisenkitt (100 Eisenfeile, 5 Schwefelblüte, 5 Salmiak) oder einer Mischung derselben mit gemahlenem, feuerfestem Ton und dergleichen eingekittet werden. Jedenfalls ist das hintere Ende in dieser Weise festgekittet; es ist mit einem Abzugsrohr für die Dämpfe versehen; das andere ist zum Abnehmen eingerichtet und dient zum Eintragen des Salpeters, zur Entleerung des Rückstandes und (vermittelst eines S-förmigen Rohres) zur Beschickung mit Schwefelsäure. Diese Deckel verursachen große Abkühlung und daher Verlust an Brennmaterial; man kann sie aber durch schlechte Wärmeleiter (Steinplatten) so ziemlich vor Abkühlung schützen, da der hintere überhaupt gar nicht herausgenommen zu werden braucht und der vordere ebenfalls an seiner Stelle bleiben kann, wenn in ihm ein kleines Mannloch zum Eintragen des Natronsalpeters und dicht über dem Boden ein mit geschliffenem Eisenstopfen versehenes Auslaufrohr für das am Ende der Operation zurückbleibende flüssige Salzgemenge angebracht ist, genau wie dies später bei Anwendung von Salpeter hinter den Pyritöfen beschrieben werden wird. Man muß dann natürlich etwas mehr Schwefelsäure bei der Zersetzung verwenden, um einen leichter flüssigen Rückstand zu erhalten. Die Konzentration der Schwefelsäure wird für die Schwefelsäurefabrikation gewöhnlich zu 60° Bé genommen,

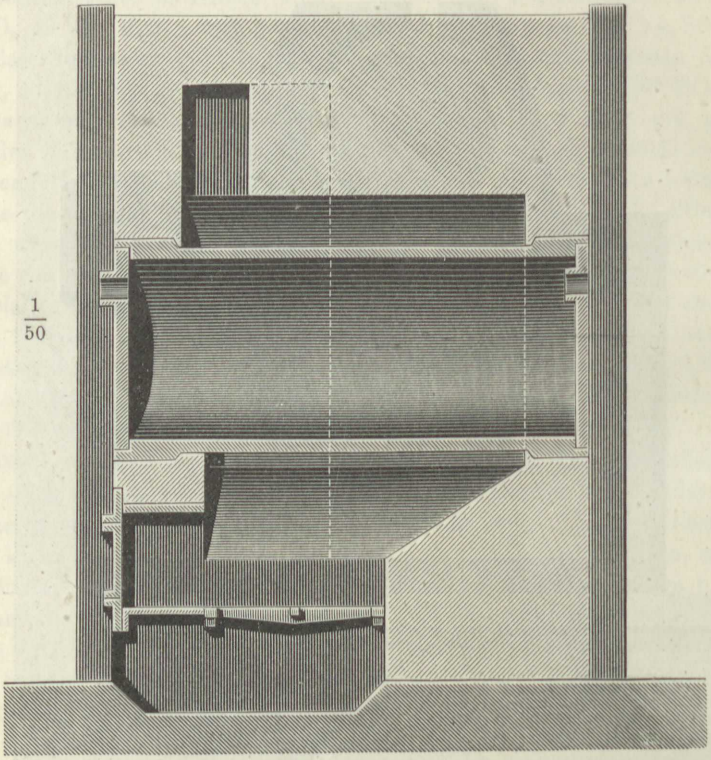
Fig. 13.



$\frac{1}{50}$

und man erhält dann in den Vorlagen eine Salpetersäure von 40 bis 42° Bé; will man schwächere Säure haben, so bringt man etwas Wasser in die Kondensationsgefäße; will man stärkere, so muß man stärkere Schwefelsäure

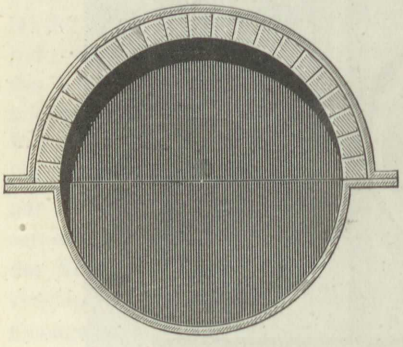
Fig. 14.



$\frac{1}{50}$

anwenden; doch kommt dies für die Schwefelsäurefabrikation nicht in Betracht. Die stärkste rauchende Säure von 50° Bé, wie sie für Nitrierungszwecke gebraucht wird, kann nur aus getrocknetem Chilisalpeter und Schwefelsäure von 66° Bé erhalten werden.

Fig. 15.



Der bei der Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Überschuß von Schwefelsäure ist nicht verloren, da der Rückstand (das „Bisulfat") in den Sodafabriken immer als Zusatz bei der Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure angewendet wird, und man soviel Schwefelsäure erspart, als er primäres Natriumsulfat (SO_4HNa) enthält.

Zuerst feuert man ziemlich stark; sobald aber die ersten Vorlagen warm werden, hält man mit dem Feuern inne, so daß während 18 Stunden von acht Vorlagen nur die ersten fünf sich warm anfühlen. Wenn die Hitze zu sehr steigt, so kann der Inhalt der Retorten überkochen. Das Ende der

Operation wird daran erkannt, daß die Vorlagen kalt werden; man verstärkt dann das Feuer auf kurze Zeit und läßt es hernach ausgehen.

Die Zylinder werden zuweilen in der Art gegossen, daß man ihre obere Hälfte durch Ausmauern mit säurefesten Steinen gegen den Angriff der Säure schützen kann (Fig. 15); dieses schadet aber vielleicht eher mehr, als es nützt,

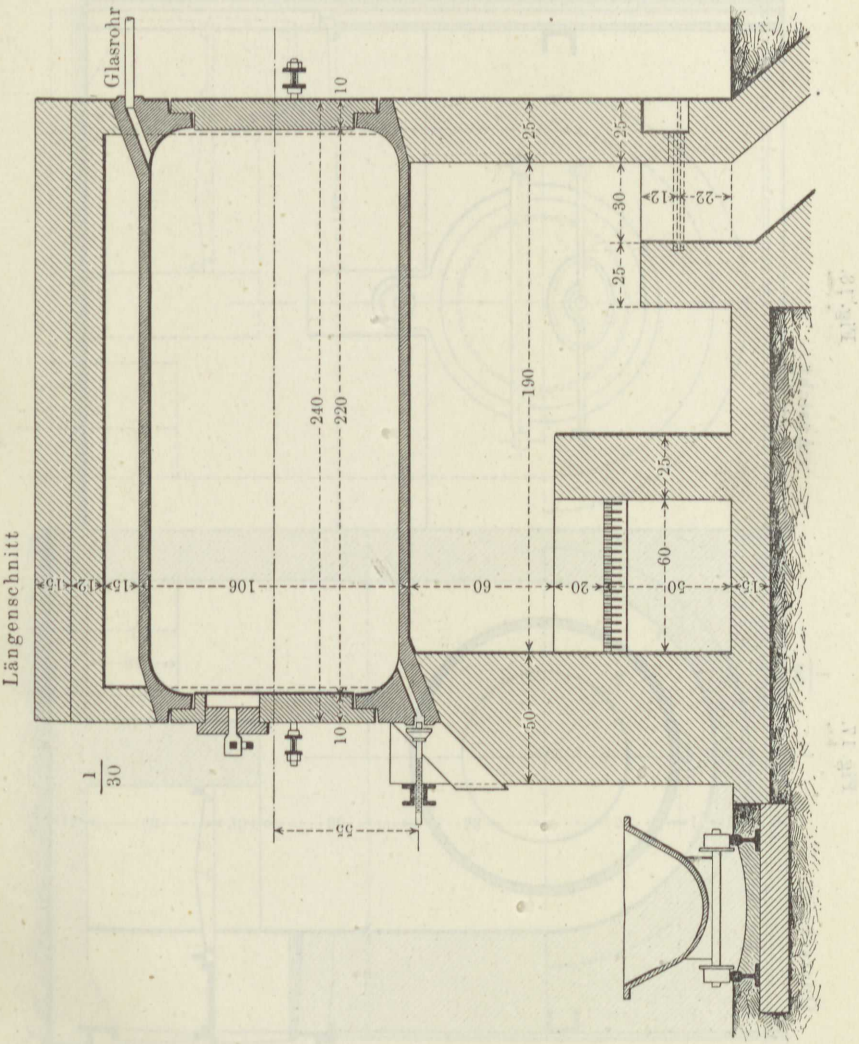


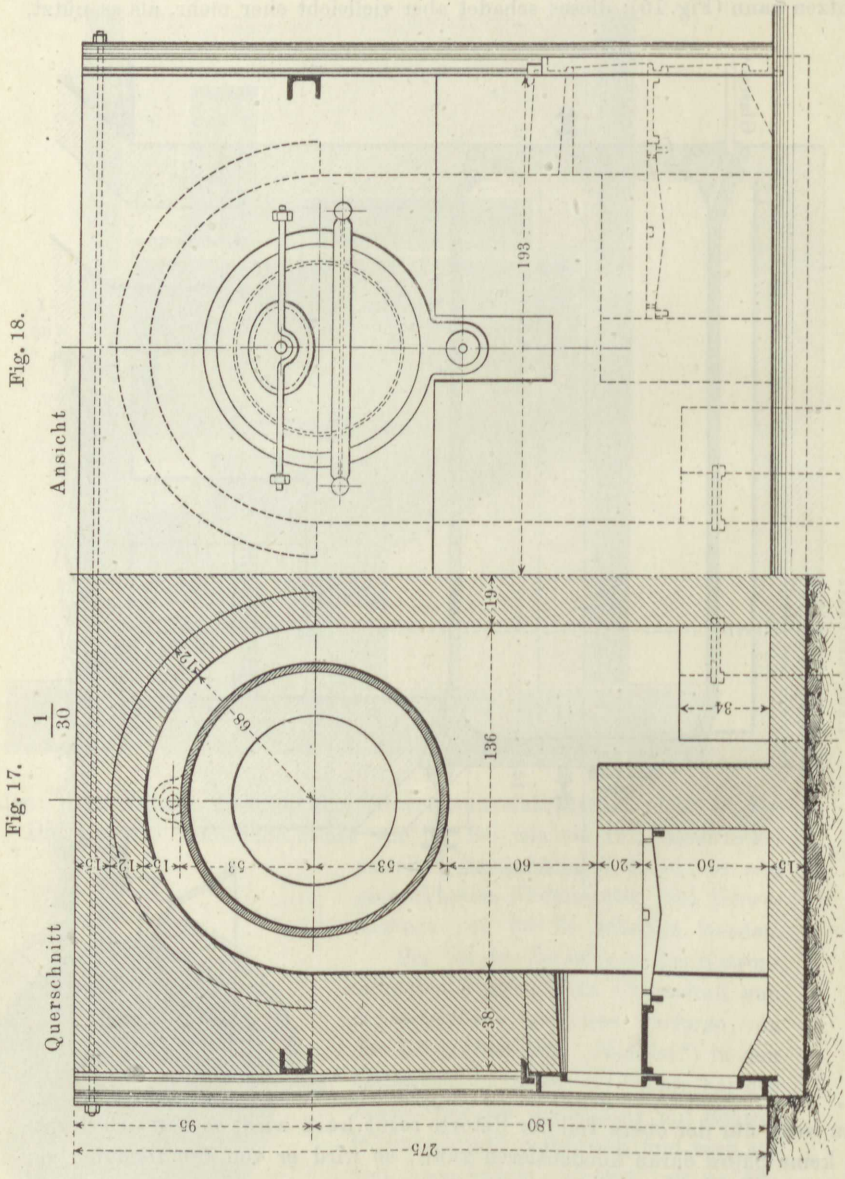
Fig. 16.

denn wenn nur der obere Teil der Retorte recht heiß wird, so daß sich durchaus keine Säure daran kondensieren kann, so wird er von den Dämpfen gar nicht angegriffen.

Eine bessere Form von Zylindern sind die in Fig. 16 bis 19 gezeigten wie sie in Griesheim angewendet werden. Die Maße sind alle eingetragen [1])

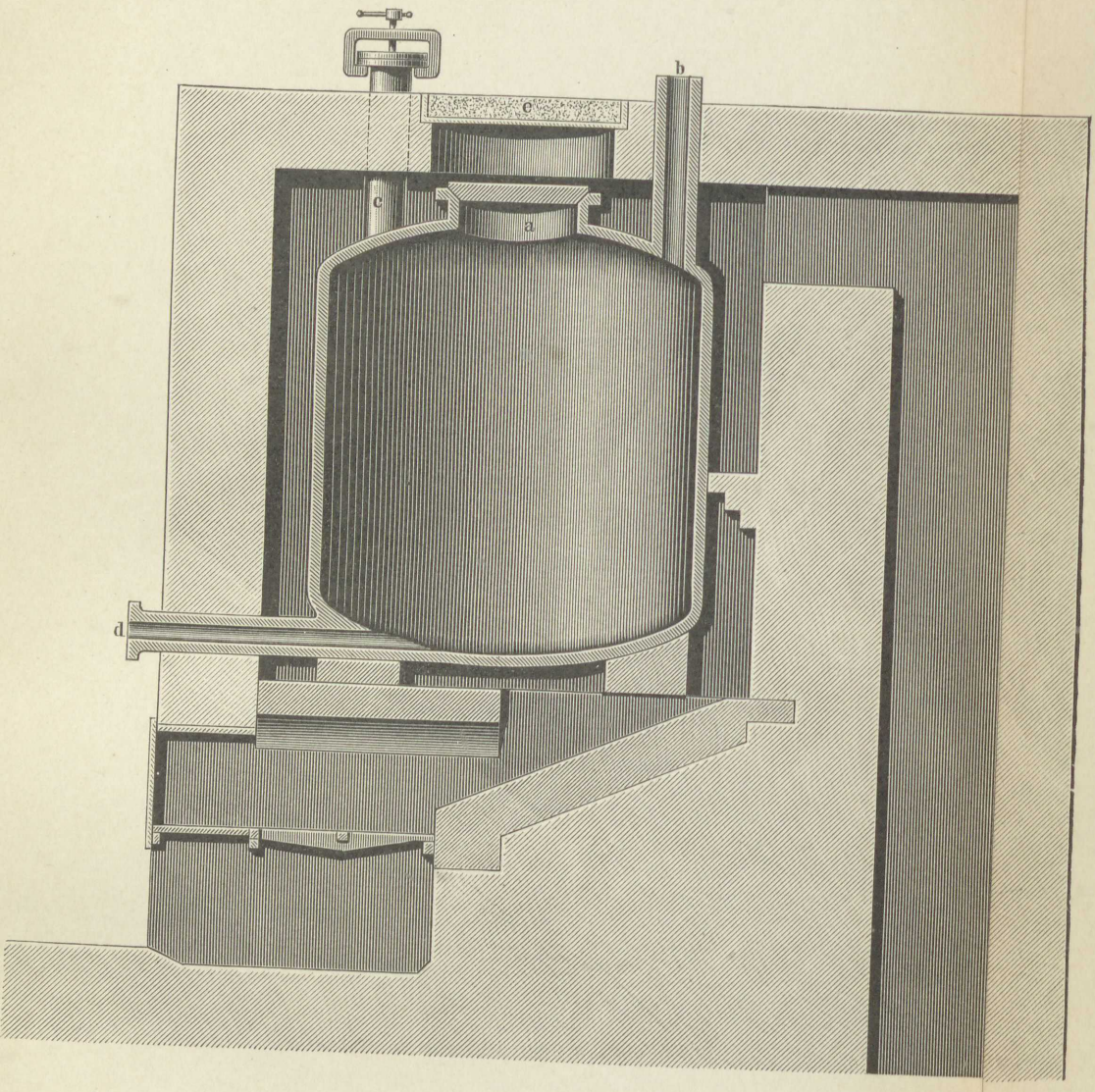
[1]) Diese Zeichnungen sind dem Artikel „Salpetersäure“ (von Haeußermann) in Muspratt-Bunte, Encyklopädie d. techn. Chem., 4. Aufl., 7, 651 ff., entnommen, wie auch einige andere Notizen im folgenden.

Diese Retorten verarbeiten in 24 Stunden je 400 kg Salpeter mit Verbrauch von etwa 125 bis 130 kg Kohlen. Nötigenfalls kann man noch 100 kg mehr verarbeiten, ohne Überschäumen befürchten zu müssen, was überhaupt eher bei Anwendung von starker (1,84 Vol.-Gew.) als von schwächerer Schwefel-



säure (1,70 Vol.-Gew.) eintritt. Die Einmauerung ist derart, daß die Feuergase den Zylindermantel vollständig umgeben. Die Enden bestehen aus Sandsteinplatten, die eingekittet und durch von außen gegen sie drückende eiserne Schienen festgehalten werden. Bei dieser Konstruktion findet kein Angriff des Eisens statt, weshalb die in Fig. 15 gezeigte Konstruktion ganz unnötig ist. Die Gasaustrittsöffnung setzt sich in ein Glasrohr fort, das mit dem

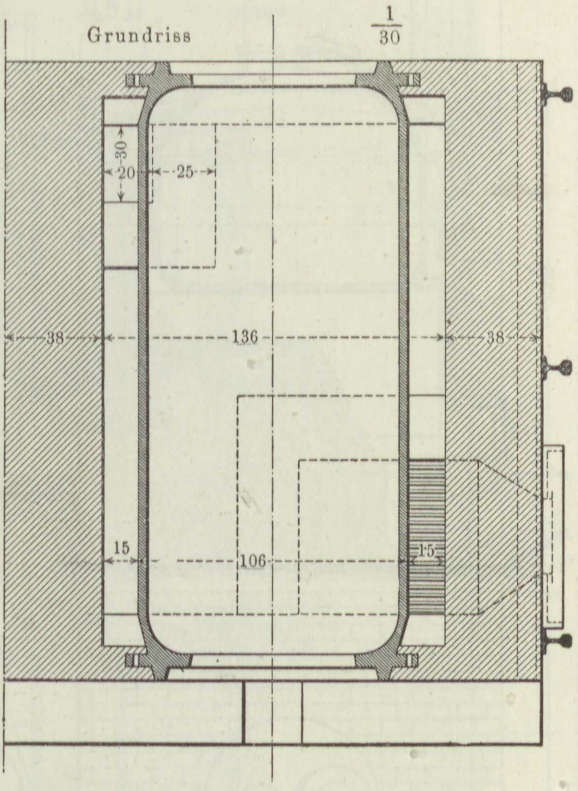
Fig. 20.



Kondensationsapparat in Verbindung steht. Die Vorrichtung für Ablassen des Bisulfats ist aus der Zeichnung deutlich ersichtlich.

Der bisweilen gegen die zylindrischen Retorten erhobene Vorwurf, daß man damit nicht leicht die stärkste Salpetersäure machen könne, wird durch die vieljährige Erfahrung in den verschiedenen Anlagen der chemischen Fabrik Griesheim widerlegt.

Fig. 19.

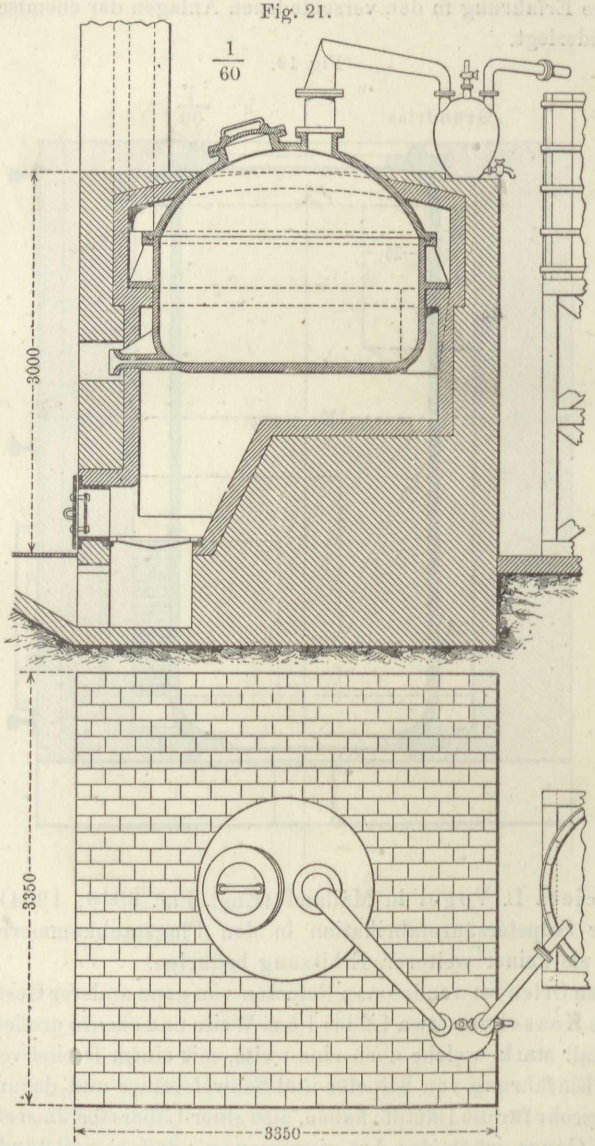


Die Società L. Vogel in Mailand (Engl. Pat. 6846, 1904) bringt die Zylinder für Salpetersäurefabrikation in den Flugstaubkammern der Pyritöfen an, wo sie keiner weiteren Erhitzung bedürfen.

An vielen Orten verwendet man Retorten von ganz anderer Gestalt, nämlich gußeiserne Kessel von etwa 1,2 bis 1,5 m Weite und ebenso großer Höhe, 4 bis 5 cm im Metall stark, welche oben eine weite, mit einem Deckel verschließbare Öffnung zur Einführung von Salpeter und Schwefelsäure und darunter ein seitliches Abzugsrohr für die Dämpfe haben, also einer Laboratoriumsretorte ähnlich sehen. Das Ganze ist in der Art eingemauert, daß es vollständig von den Feuergasen umgeben ist. Fig. 20 zeigt die Retorte mit Einmauerung, nach richtigen Maßen in $^1/_{50}$ der wirklichen Größe. *a* ist der Hals zum Beschicken, verschlossen durch einen mit einer Mischung von Ton und Gips verkitteten Deckel. *b* ist das Rohr zur Ableitung der Dämpfe, welches auch, wie bei einer Laboratoriumsretorte, seitlich abgebogen sein kann; es sollte mit einem tönernen Rohre so weit ausgefüttert sein, daß es sich bis zu dem Punkte abkühlen kann, wo das Metall von der Salpetersäure angegriffen werden würde.

Das Rohr *c* dient zur Einführung der Schwefelsäure, *d* zum Ablassen des Rückstandes (durch einen Überzug vor dem Verbrennen zu schützen). Zuweilen fehlt das Rohr *d*; dann muß man den Rückstand am Schluß der Operation durch *a* ausschöpfen, was sehr unangenehm ist. Die Tür *e*, be-

Fig. 21.



stehend aus einer mit Asche gefüllten Eisenschale, dient dazu, zu dem Mannloch *a* zu gelangen. Der Umstand, daß die ganze Retorte, einschließlich des Deckels, von den Feuergasen umgeben ist, bewirkt Ersparnis von Brennmaterial und gleichförmigere Erhitzung, was wegen der Gefahr des Springens vorteilhaft ist. Ein Kessel von 1,5 m Weite und gleicher Höhe faßt eine Beschickung von 450 kg Salpeter und braucht 16 bis 18 Stunden für jede Operation, einschließlich des Füllens und Entleerens. Hiervon kann man eine

Stunde zum Beschicken und Dichten, sechs Stunden für das erste Stadium, wo rote Dämpfe auftreten, etwa ebenso viel für das zweite Stadium der fast farblosen Dämpfe und vier oder fünf Stunden für das letzte Stadium rechnen,

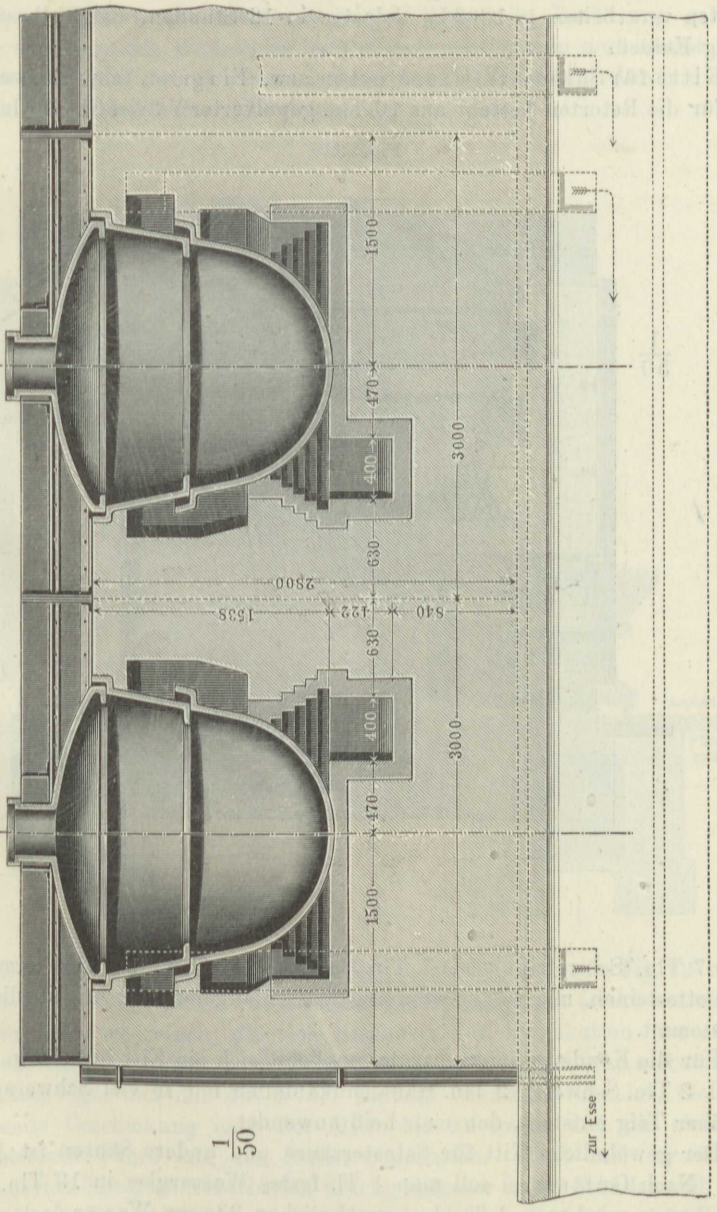


Fig. 22.

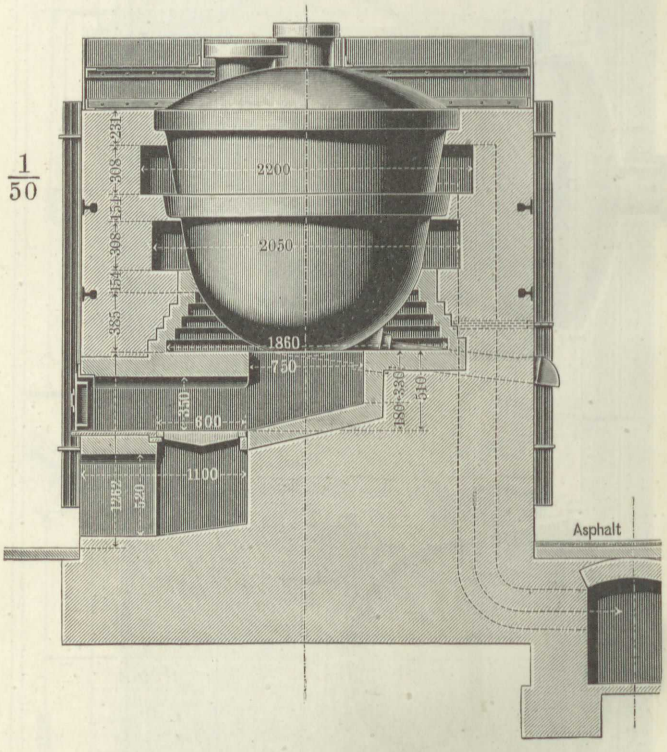
wo die Temperatur viel höher steigen muß, gelbe und rote Dämpfe wieder auftreten und mehr Wasser mit der Säure herüberkommt.

Eine andere Klasse von Kesselretorten, bei denen der Deckel (mit Mannloch) der Luft ausgesetzt ist, ist in Fig. 21 im Maßstab 1 : 60 dargestellt. Diese Retorte gehört zu dem später zu beschreibenden Vakuum-

verfahren von Valentiner. Der für eine Beschickung von 1000 kg bestimmte Kessel besteht aus zwei Teilen. Das Ablaßrohr für Bisulfat läuft fast horizontal und ist daher leicht zu reinigen. Das Gasaustrittsrohr mündet in eine kleine Vorlage, wo der überspritzende Schaum zurückgehalten wird. Diese Retorten verarbeiten je 1000 kg Salpeter in 12 Stunden, mit Verbrauch von 200 kg Kohlen.

Kitte für Salpetersäureretorten usw. Ein guter, sehr hart werdender Kitt für die Retorten besteht aus 10 Tln. gepulverter Volviclava, 7 Tln. Eisen-

Fig. 23.



feile, 7 Tln. Schwefelpulver, 7 Tln. feuerfestem Ton, 10 Tln. gemahlenen Schamottesteinen, mit möglichst wenig Wasser angefeuchtet und in die Fugen eingestemmt.

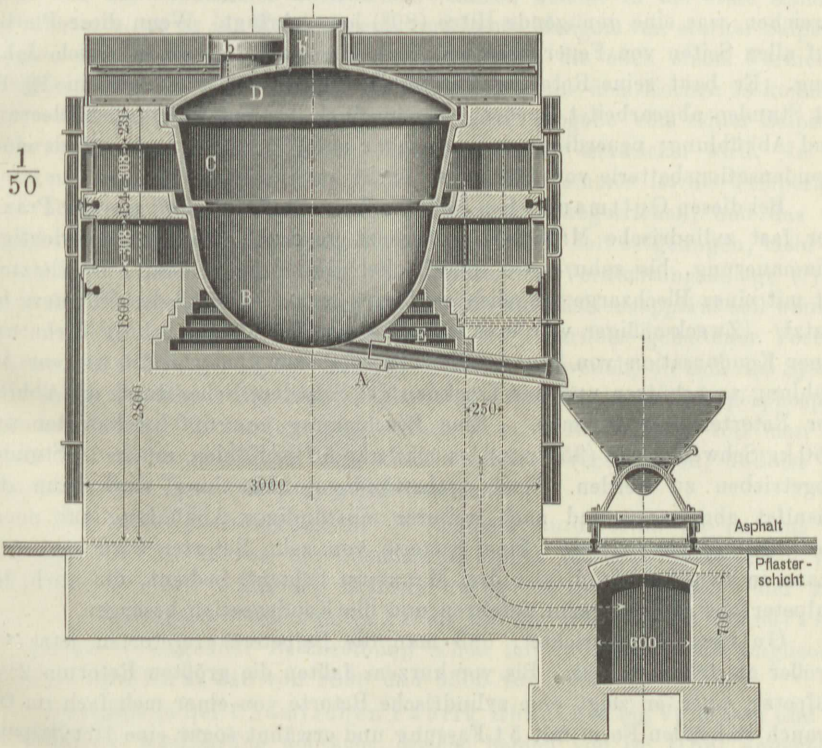
Für die Kondensationsapparate empfiehlt sich ein Kitt aus 5 Tln. heißem Leinöl, 2 Tln. Schwefel, 2 Tln. Kautschukabfällen mit so viel Schwerspat, daß ein zäher Teig entsteht, den man heiß anwendet.

Der gewöhnliche Kitt für Salpetersäure und andere Säuren ist Asbestkitt. Nach Guttmann soll man 1 Tl. festes Wasserglas in 19 Tln. Wasser lösen (besser wird man 1 Tl. der gewöhnlichen 33 proz. Wasserglaslösung mit ihrem achtfachen Volum Wasser vermischen), in kleine Mengen Asbestpulver nach und nach hineinkneten, bis ein zäher Teig entsteht. Um sehr harten Kitt zu erhalten, setzt man etwas Schwerspatpulver zu, aber dies ist nicht anzuraten, wenn man Tonröhren auswechseln muß, weil man diesen Kitt nicht ohne Gefahr für die Röhren entfernen kann. Der Kitt wird in kleinen Mengen

in die Fugen eingebracht und mit einem stumpfen Werkzeug eingestemmt. Die Oberfläche wird geebnet und mit etwas Wasserglaslösung befeuchtet. Wenn der Kitt in den Fugen schwindet, so kratzt man etwa 10 mm heraus und gibt frischen Kitt hinein.

Asbestkitt darf nie zuerst mit reinem Wasser in Berührung gebracht werden, da dieses das Wasserglas herauslösen würde; man muß zuerst Säure (oder Säuredämpfe) darauf wirken lassen, um die Erhärtung durch die sich ausscheidende Kieselsäure zu bewirken.

Fig. 24.



Herrn H. H. Niedenführ verdanke ich die Zeichnungen Fig. 22 bis 24, welche die von Guttmann für sein Kondensationssystem (siehe unten) verwendeten Retorten zeigen, die sich besonders für Fabrikation von starker Säure sehr bewährt haben. Die Zeichnungen erklären sich von selbst; es sei nur hinzugefügt, daß der Zweck der inneren Flanschen der ist, die überschäumende Beschickung nach der Mitte hin zu leiten und die sich etwa kondensierende Säure von den Seiten abzuhalten. Diese sehr zweckmäßig eingemauerten Retorten verarbeiten 600 kg Salpeter in 29 Stunden mit einem Kohlenverbrauch von 17 Proz. Die Deckel sollten mit Asche bedeckt oder übermauert sein, um sie vor Abkühlung zu schützen. Das Trocknen des Salpeters wird dann nicht auf dem Deckel, sondern an einem am Ende der Batterie eingerichteten Orte durch die abziehenden Feuergase bewirkt.

Im Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1331 erklärt allerdings Guttmann, daß die (schon in unserer 3. Auflage 1903 wiedergegebenen) Ansichten und

Zeichnungen Niedenführs nicht von ihm autorisiert seien und Irrtümer enthielten, aber er sagt nicht, worin die letzteren bestehen. In einem Briefe an mich gibt er folgende Fehler in Niedenführs Zeichnungen an. Die Feuerung sei unnötigerweise mit Schamotteziegeln gefüttert; der Retortenboden werde nicht genügend erhitzt. Das Ablaufrohr für das Bisulfat würde sicher zum Lecken kommen, und die Aufstellung von Wagen dafür in demselben Raume wie für die Kondensation sei verwerflich. Die Armaturschienen außerhalb des Ofens seien unnötig. Die gezeigte Anordnung der Retortendeckel zum Trocknen des Salpeters sei unrichtig; er selbst verwende dazu Gußeisenplatten, unter denen die aus dem Ofen austretenden Feuergase streichen, was eine genügende Hitze (80°) hervorbringt. Wenn diese Platten auf allen Seiten von Feuergasen umgeben sind, so halten sie sich viele Jahre lang. Er baut seine Retorten für Beschickungen von je 1 t, die in 12 bis 14 Stunden abgearbeitet werden, einschließlich der Beschickung, Entleerung und Abkühlung; neuerdings gehe er sogar auf $2^1/_2$ t, was man mittels einer Kondensationsbatterie von 12 Röhren leicht bewältigen könne.

Bei diesen Guttmannschen Retorten hält, nach Auskunft aus der Praxis, der fast zylindrische Mittelteil unbegrenzt lange; der Boden, bei richtiger Einmauerung, bis zehn Jahre, der Deckel aber nur ein Jahr. Der letztere ist mit einer Blechzarge umgeben und wird zum Trocknen des Salpeters benutzt. (Zweckmäßiger würde es mir scheinen, den Deckel behufs Verhütung einer Kondensation von Säure durch Übermauerung oder sonst wie vor Abkühlung zu schützen und das Trocknen des Salpeters lieber durch die Abhitze der Retorten vorzunehmen.) Eine Beschickung von 600 kg Salpeter und 650 kg Schwefelsäure (95 Proz.) braucht nur 50 kg Kohlen, um in 14 Stunden abgetrieben zu werden. Nach sechsstündiger Abkühlung wird dann das Bisulfat abgelassen und nach weiterer einstündiger Abkühlung zur neuen Beschickung geschritten. Eine Batterie von zehn Retorten wird von sechs Mann in zwei Schichten (also drei Mann pro Schicht) bedient, die auch den Salpeter aus dem Magazin anfahren und die Kondensation besorgen.

Guttmann[1]) berichtet, daß man die Salpetersäureretorten jetzt viel größer als früher macht. Bis vor kurzem faßten die größten Retorten $2^1/_2$ t Salpeter, aber er zeigt eine zylindrische Retorte von einer mehrfach im Gebrauch stehenden Form mit 5 t Fassung und erwähnt sogar eine 10 t Salpeter fassende Retorte.

An manchen Orten verwendet man halbzylindrische Gußeisentröge mit breiten Flanschen und senkrecht aufstehendem Rande, um ein Gewölbe darüber zu spannen oder eine Steinplatte darauf legen zu können; oder große, auf der Seite liegende Kessel mit gerundetem Boden, während das offene Ende in der Vorderwand des Ofens liegt und durch eine Steinplatte verschlossen ist. Beide Formen sind nicht sehr gebräuchlich.

Prentice (D. R.-P. Nr. 79 645; Engl. Pat. 6960, 1893) nimmt den Prozeß in kontinuierlicher Weise vor. Das Natriumnitrat wird außerhalb der Retorte innig mit Schwefelsäure gemischt, am besten in einer Mörtelmühle (nach dem Engl. Pat. 8902, 1893 soll man dabei einen großen Überschuß von Schwefelsäure nehmen und den Rückstand später zur Fabrikation von Superphosphat benutzen). Der so entstehende Schlamm wird in eine erwärmte Vorkammer

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 668.

geführt, in der sich das Nitrat in der Säure auflöst, aber noch keine Salpetersäure abgespalten wird (?); hier werden Chlor und Untersalpetersäure frei und entweichen in eine Verdichtungsvorrichtung. Infolge davon werde die Salpetersäure später rein von flüchtigen Verunreinigungen sein (?). Das Gemenge kommt nun in die Retorte, welche länglichen Grundriß hat und durch vom Deckel herkommende, nicht ganz bis zum Boden reichende Scheidewände in eine Anzahl von Einzelkammern geteilt ist. Über jeder derselben ist der Deckel mit einem Helm und Dampfabzug versehen. Die Retorte wird von unten geheizt und die Feuergase umspülen dann auch die Seiten derselben. Das aus der Vorkammer austretende Gemisch kommt in die erste Kammer der Retorte, wo es ins Kochen gerät und große Mengen von starker Salpetersäure, mit etwas Untersalpetersäure, entwickelt, die nach einem Verdichter abgeleitet werden. Das Gemisch fließt nun, ohne aus dem Kochen zu kommen, immer weiter von Kammer zu Kammer, unter Abgabe von reiner Salpetersäure, die aber in den folgenden Kammern immer schwächer wird. In der letzten, unmittelbar über dem Feuer liegenden Kammer ist die Temperatur am höchsten; hier wird die letzte Salpetersäure abgetrieben, und das von Salpetersäure freie Bisulfat abgezogen. Hierdurch soll es gelingen, mehr als zwei Drittel an Brennstoff und vier Fünftel der Verdichtungsanlage (?) zu sparen. Ein wöchentlich 4000 kg erzeugender Destillationsapparat soll weniger als 2000 kg wiegen. — Ein von Prentice[1]) darüber gehaltener Vortrag bietet nichts Neues. In der Diskussion wurde bezweifelt, ob sich das System für solche Fabriken, die nicht zugleich aus dem Rückstande Superphosphat machen können, anwenden lasse. Nach neueren Nachrichten soll man viel mehr Schwefelsäure als bei dem alten Verfahren verbrauchen, und ist das Verfahren von Prentice eingestellt worden.

Eine wichtige Neuerung in der Salpetersäurefabrikation ist das als D. R.-P. Nr. 106 962 von der Chemischen Fabrik Rhenania patentierte Verfahren von Übel, wofür ich R. Hasenclevers Beschreibung[2]) hier ausführlich wiedergebe. (Ein zweites Patent von Dr. Übel ist Nr. 127 647; sein Inhalt ist in folgender Beschreibung schon mit inbegriffen; die englischen Patente sind Nr. 27 240 von 1898 und 3305 von 1901.)

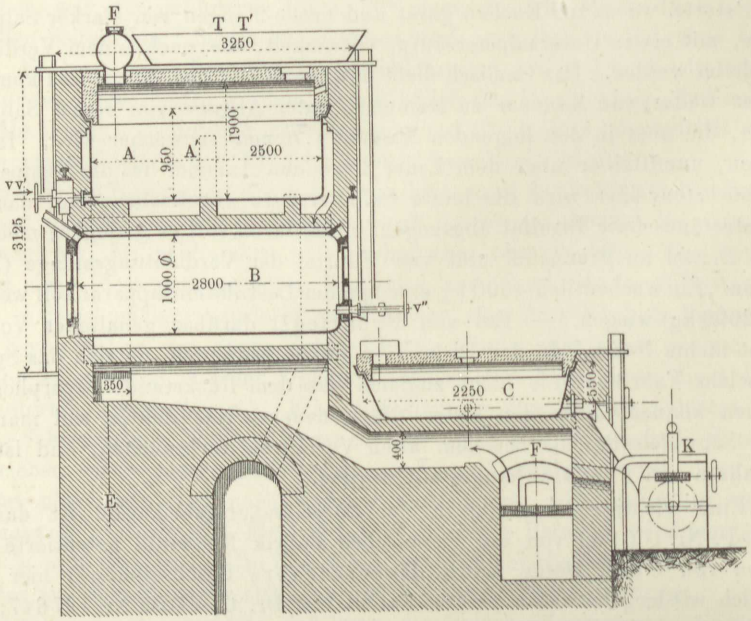
Es wurde in der Chemischen Fabrik Rhenania ein Verfahren und ein Apparat zur Ausführung gebracht, welche beiden von Dr. Übel angegeben sind, und wodurch in vollkommenster Weise die Übelstände, die mit der bisherigen Salpetersäuredarstellung verbunden sind, vermieden werden. Es wird bei bedeutend verminderten Anlage- und Fabrikationskosten eine kontinuierliche Darstellung von Salpetersäure, getrennt in hochprozentige und schwache Säure, ermöglicht. Das Verfahren gestattet die Darstellung hochprozentiger Salpetersäure auch ohne Verwendung konzentrierter (66°) Schwefelsäure und können dazu nitrose Abfallsäuren, welche man direkt in die Schale *C* einführt, verwendet werden.

Das Verfahren beruht im Prinzip auf der Beobachtung des Erfinders, daß beim Erhitzen von Bisulfat mit wässeriger Schwefelsäure bis 300° C nur Wasser entweicht unter Bildung von Polysulfat, welches als Ersatz für konzentrierte Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters dienen kann. Ferner liegt der Anordnung des Apparates die Beobachtung zugrunde, daß beim

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 323. — [2]) Chem. Ind. 1901, S. 189.

Einlassen von noch salpetersäure- und wasserhaltigem, also durch nur gelindes Erhitzen von starker Salpetersäure befreitem Bisulfat in auf 300° erhitztes Bisulfat eines zweiten Kessels die Austreibung der letzten Reste von HNO_3 und H_2O in kürzester Zeit und unter Vermeidung des Aufschäumens erfolgt. Durch Kombination zweier nebeneinander liegender Salpeterzersetzungskessel derart, daß diese mit einer gemeinschaftlichen Kondensation verbunden, abwechselnd beschickt, erhitzt und dann in den unteren Kessel abgelassen werden, wird eine kontinuierliche Destillation der Salpetersäure erzielt. Aus den Fig. 25 bis 27 ist die Anordnung des Apparates ersichtlich:

Fig. 25.



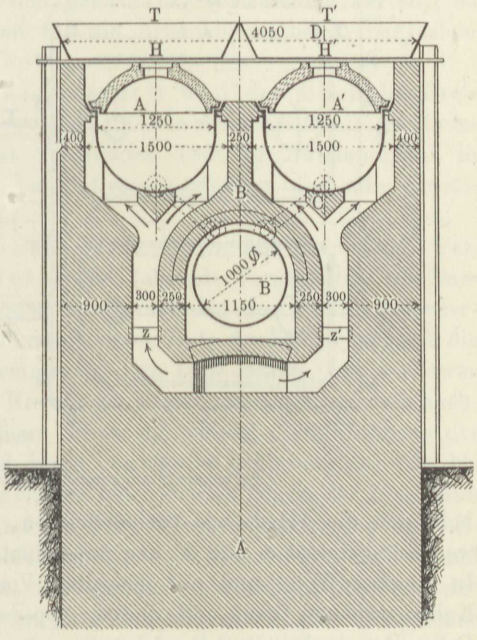
Zwei nebeneinander liegende Kessel A und A' werden abwechselnd mit Salpeter und, wenn starke Salpetersäure fabriziert werden soll, mit Polysulfat beschickt und erhitzt. Ist dann die Hauptmenge der Salpetersäure ausgetrieben, so wird der Inhalt der oberen Kessel in einen darunter befindlichen Kessel B abgelassen, welcher stets heißes Bisulfat enthält. Hier entweichen die letzten Reste von Salpetersäure. Das heiße Bisulfat des unteren Kessels wird mit vorgewärmter 60er Schwefelsäure in berechnetem Verhältnisse in eine vorgelegte Gußschale C abgezogen, wobei das Hydratwasser der Schwefelsäure entweicht und durch einen Dunstfang abgeleitet wird. Die Hälfte des gebildeten Polysulfats wird zur Zersetzung einer neuen Menge Salpeter im oberen Kessel hochgebracht. Ist eine anderweitige Verwendung des überschüssigen Polysulfats nicht beabsichtigt, so wird jeweils nur die Hälfte des im unteren Kessel B ausgefeuerten Bisulfats mit Schwefelsäure in die Schale C abgezogen, die andere Hälfte dagegen seitwärts abgelassen und wie bisher als Bisulfat anderweitig verwendet oder verkauft.

Die Feuerung F erhitzt die Retorte C und dann den Kessel B, welche beide vor der Stichflamme durch Gewölbe geschützt sind, und die abziehenden Gase bestreichen, je nach der Schieberstellung, dann die Kessel A oder A'.

Die beiden oberen Kessel, welche zur ersten Zersetzung des Salpeters dienen, werden zu diesem Zwecke auf eine Temperatur von 170 bis 200° erhitzt. Der Ablaßstutzen von B zur Schale C mit Ventil v'' ist so hoch angeordnet, daß B nie vollständig leer laufen kann, sondern darin ein Sumpf von Bisulfat zurückbleibt. Dieses im unteren Kessel B stets befindliche Bisulfat wird auf einer konstanten Temperatur von 280 bis 300° C gehalten, um aus dem zufließenden Inhalt der oberen Kessel die letzten Reste von HNO_3 und H_2O auszutreiben und die für die Entwässerung des zu bildenden Polysulfats nötige Temperatur zu erreichen.

Die Arbeitsweise ist folgende: Der Apparat wird angefeuert; einer der oberen Kessel, z. B. A, wird mit etwa 400 kg Salpeter beschickt, der in flachen Trockenschalen TT' auf der Ofendecke vorgetrocknet werden kann; die Einführung des Salpeters erfolgt durch die Öffnungen HH', welche nach dem Einfüllen und Ausbreiten im Kessel durch gut passende Deckel verschlossen und durch aufgeworfenen Salpeter vollständig abgedichtet werden. Ist in vorstehender Weise Kessel A mit Salpeter beschickt, so wird durch den S-Verschluß geschmolzenes Polysulfat mittels des hochgebrachten Kippkübels K direkt oder nach vorheriger Entleerung in Meßkasten allmählich eingeführt.

Fig. 26.

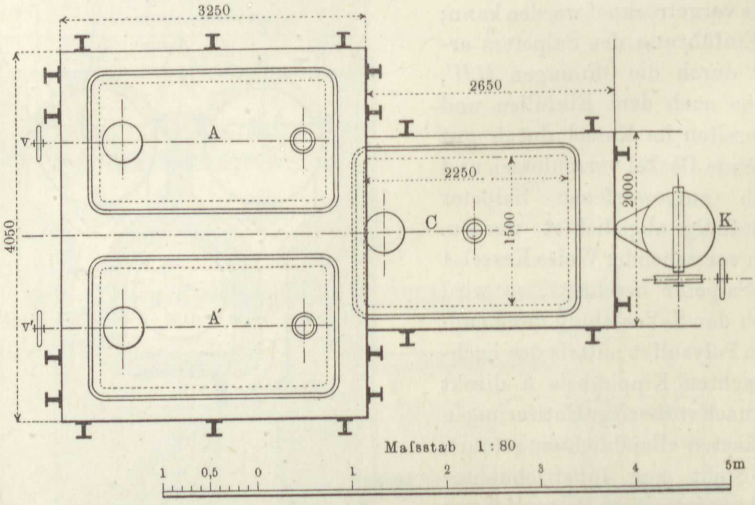


Steht zur Inbetriebnahme des Apparates kein Polysulfat zur Verfügung, so hat natürlich die erste Beschickung der beiden oberen Kessel mit Salpeter und Schwefelsäure zu erfolgen. Die Einführung des etwa 120 bis 150° heißen Polysulfats muß zur Vermeidung einer zu heftigen Salpetersäuredestillation allmählich geschehen und erfordert je nach der Größe der angewandten Salpetermenge $^1/_2$ bis 1 Stunde. Während der Einführung des heißen Polysulfats ist der Feuerschieber z von Kessel A geschlossen und z' geöffnet. Hierauf wird Kessel A durch Öffnung von Schieber z erwärmt. Hat der Kesselinhalt von A eine Temperatur von etwa 170° C erreicht, so ist die meiste Salpetersäure ausgetrieben, und die leicht flüssige Schmelze enthält nur noch geringe Mengen Salpetersäure mit Wasser, dessen Menge abhängig ist von dem Feuchtigkeitsgehalt des Salpeters und dem Wassergehalt des Polysulfats oder der Schwefelsäure. Es wird dann der Inhalt von A durch Ventil v langsam in den unteren Kessel B abgelassen. Durch das Einlassen des oberen nur etwa 170 bis 180° heißen und daher ungenügend ausgetriebenen Kesselinhaltes von A in die heiße Bisulfatschmelze des unteren Kessels B wird unter Vermeidung des beim direkten Ausfeuern der Kessel nach altem Verfahren so lästigen starken Aufschäumens des Kesselinhaltes

alle noch in der Schmelze enthaltene Salpetersäure und alles Wasser in kürzester Zeit ausgetrieben.

Der von *A* abgelassene Inhalt bleibt so lange in *B*, bis der in der Zwischenzeit beschickte Kessel *A'* so weit abgetrieben ist, daß er nach *B* abgelassen werden kann. Es dauert dies etwa $3^1/_2$ bis 4 Stunden. Dann wird Kessel *B* in Schale *C* abgelassen und gleichzeitig läuft die gemessene Menge 60er Schwefelsäure oder Abfallsäure zu. Dadurch ist Kessel *B* zur Aufnahme des unterdessen abgetriebenen Inhaltes von *A'* vorbereitet. Zur Wiederbeschickung von Kessel *A* nach ungefähr einstündigem Stehen bei geschlossenem Schieber *z* zur Abkühlung wird der Inhalt der Polysulfatschale *C* in den Kübel *K* abgezogen, mittels Hebevorrichtung hochgezogen, und es wieder-

Fig. 27.



holt sich die Arbeit wie vorbeschrieben, indem etwa alle vier Stunden abwechselnd Kessel *A* und *A'* neu mit Salpeter und Polysulfat beschickt werden. In gleicher Weise und mit denselben Vorteilen in bezug auf Leistung und Kohlenersparnis kann mit diesem Apparat die Salpeterzersetzung statt mit Polysulfat auch mit Schwefelsäure ausgeführt werden. Dies wird zweckmäßig in solchen Fällen geschehen, wo nicht die Herstellung von ausschließlich hochprozentiger Säure gefordert wird oder die Beschaffung von hochkonzentrierter Schwefelsäure, wie z. B. bei Herstellung derselben nach dem Anhydridverfahren, keine wesentlich höheren Unkosten verursacht als die geringerer Konzentration. Bei der Zersetzung des Salpeters mit Schwefelsäure ohne vorgängige Überführung in Polysulfat fällt natürlich das Hochbringen des in Schale *C* hergestellten Polysulfats fort und auch diese Schale selbst, falls nicht anderweitige Verwertung des Polysulfats beabsichtigt ist[1]).

[1]) Dr. Übel machte bereits vor einigen Jahren die Beobachtung, daß, wenn man zu erhitztem, flüssigem Bisulfat verdünnte Schwefelsäure einfließen läßt, nur Wasserdampf entweicht und sich Salze bilden zunächst von der Formel $NaHSO_4$, H_2SO_4, dann bei weiterem Zufluß von Schwefelsäure und stärkerer Erhitzung: $Na_2S_2O_7$, $3\,H_2SO_4$. Diesen Salzen und den Zwischenprodukten gibt er den Kollektivnamen Polysulfat. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese an Säure angereicherten Sulfate wie rauchende Schwefelsäure wirken, jedoch natürlich nur in den Fällen gebraucht werden können, wo der Natriumgehalt der Verwendung nicht hinderlich ist.

Vergleicht man die Kosten für Errichtung einer alten Anlage für Salpetersäure mit einer solchen nach dem Übelschen Verfahren, so ergibt sich, daß für die gleiche Leistung, für Aufstellen der Apparate zur Entwickelung und Kondensation nur der halbe Raum beansprucht wird. Das Fabrikgebäude kostet also für die gleiche Gewichtsmenge an produzierter Salpetersäure nur die Hälfte und die Einmauerungskosten und die Ausgaben für gußeiserne Apparate sind viel billiger. Da der Betrieb ein kontinuierlicher ist, so genügt dieselbe Kondensationsanlage für die Gewinnung der doppelten Menge Salpetersäure im Vergleich zum bisher üblichen Verfahren.

Was die Ersparnis bei den Herstellungskosten betrifft, so ist durch die bessere Ausnutzung der Wärme eine weit geringere Kohlenmenge nötig, und da die Arbeiter weniger Feuerungen zu bedienen haben und durch die Betriebsweise sich die Arbeit auf den ganzen Tag gleichmäßig verteilt, so reduzieren sich auch die Ausgaben für die Arbeitslöhne beim Übelschen Verfahren ganz wesentlich.

Nach einem Vortrage von Hasenclever[1]) wird das Übelsche Dreikesselsystem in vielen Fällen angewendet. Es bewirkt Ersparnis an Raum und Brennmaterial. Der Apparat verarbeitet 1800 kg Natriumnitrat in 24 Stunden. Nach Duisberg[2]) habe dieses Verfahren das alte Einzelretorten-Verfahren ganz verdrängt.

Ein späteres Patent von Übel (D. R.-P. Nr. 261874; Engl. Pat. 19881 von 1913; Franz. Pat. 461452) gibt folgende Vorschriften zur Darstellung von Salpetersäure. Die ganze zur Zersetzung des Nitrats erforderliche Schwefelsäure wird zunächst nur mit einem Teile der Nitratcharge in die Retorte eingeführt und auf eine Temperatur von 140° erhitzt, bei der zwar die ganze Menge des eingeführten Nitrats umgesetzt wird, jedoch nur hochprozentige Salpetersäure überdestilliert (Phase 1), worauf die Einführung des Restes der Nitratcharge erfolgt und durch gesteigerte Erhitzung auf 160 bis 170° die vollständige Umsetzung des Nitrats bewirkt wird (Phase 2). Man kann in der ersten Phase das Nitrat und die Schwefelsäure gleichzeitig und allmählich einführen, wobei die Schwefelsäure stets im Überschusse bleibt, und in der zweiten Phase Nitrat ohne Schwefelsäure ebenfalls allmählich einführen. In dieser Phase kann man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur erhitzen, bei der nur konzentrierte Salpetersäure überdestilliert, worauf der Reaktionsrückstand in einem besonderen Raume auf etwa 250° erhitzt wird, um das Wasser und die letzten Reste der Salpetersäure auszutreiben. Durch dieses Verfahren wird namentlich der Übelstand des gewöhnlichen Verfahrens vermieden, daß sich am Boden des Reaktionsraumes kaum Salpeterkrusten ansetzen, die Veranlassung zum Überschäumen und zu explosionsähnlichen Gasentwickelungen geben, und auch zu Verlusten an Salpetersäure führen. Bei dem neuen Verfahren erzielt man sehr konzentrierte Salpetersäure, eine sehr gleichmäßige Destillation, einen sehr hygienischen und gefahrlosen Betrieb und eine gesteigerte Produktion, da man nicht wie bisher die Kessel von einer Charge zur anderen abkühlen lassen muß.

Ein englisches Patent (Claes, Nr. 1072, 1900) beschreibt die Fabrikation von „Polysulfat“ aus gewöhnlichem Bisulfat und Schwefelsäure zu Verkaufszwecken.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1293. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 2.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R.-P. Nr. 170532) beschreibt eine Abänderung der Salpetersäurefabrikation. Natriumnitrat und Schwefelsäure werden allmählich in die Retorte eingeführt, zu gleicher Zeit, aber an verschiedenen Stellen, unter Ausschluß von Luft, in der Art, daß die Temperatur in der Retorte immer über 140° bleibt. Dadurch vermeidet man stoßweise Destillation, Überschäumen, die Notwendigkeit einer Abkühlung der Retorte für die nächste Beschickung und verringert die Abnutzung der Retorte und der Steinzeugapparatur. (Dieses Verfahren ist eine Zeitlang in Offenbach ausgeführt worden, aber das Patent hat man fallen lassen.)

Valentiner und Schwarz (Franz. Pat. 374902; Amer. Pat. 920224) verengern bei der Fabrikation von Salpetersäure unter vermindertem Druck den Übergang von der Retorte zu der Kühlschlange auf die Hälfte des Durchmessers der Schlange. Der dadurch in der Retorte hervorgebrachte höhere Druck verhütet das Aufströmen des Nitrates durch die darüberliegende Säure, was die Destillation beschleunigt. Die Kühlschlange ist bis zum Boden der ersten Vorlage einer Batterie fortgesetzt, so daß sich ein Flüssigkeitsverschluß bildet und die Gase, wie die niederen Stickstoffoxyde und Chlorwasserstoff, weiter gehen, indem sie reine Salpetersäure zurücklassen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 227377) stellt Salpetersäure in folgender Weise kontinuierlich dar. Das Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure geht durch eine Reihe von Blasen, die jede für sich auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt werden und worin der Inhalt in mechanischer Bewegung erhalten wird. Die Antrittsöffnungen für die Dämpfe sind heberförmig gestaltet und die Dämpfe werden voneinander getrennt verdichtet. Bei einer Batterie von fünf Blasen sind die Temperaturen und die Konzentrationen der verdichteten Säuren:

	Temperatur	Stärke der Säure
Blase Nr. 1	110—120°	96—97 Proz. (60 Proz. der Gesamtsäure)
„ „ 2	150—170°	88—90 „
„ „ 3	210—250°	60 „
„ „ 4	260—280°	2— 5 „
„ „ 5	280—300°	

Schellhaass (D. R.-P. Nr. 241711) stellt ebenfalls Salpetersäure in kontinuierlichem Verfahren her. Schwefelsäure und geschmolzener Salpeter werden zerstäubt in eine turmartige, auf 180° gehaltene Retorte eingeführt, wo sie sich im Schweben vollkommen mischen und restlos miteinander reagieren können. Eine hochgradige Salpetersäure destilliert über. Der Rückstand von salpetersäurehaltigem Bisulfat wird in einer zweiten, auf etwa 300° erhitzten Retorte gesammelt, aus der eine verdünntere Salpetersäure abdestilliert.

Die Aktiengesellschaft der chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf-Stettin und G. Schuler (D. R.-P. Nr. 261634) verwenden zur Salpetersäurefabrikation eine Retorte mit zylindrischem Unterteil, in der die Masse durch rotierende Schraubenflächen vom kalten nach dem heißen Ende hin bewegt wird. Der ganze Retortenraum wird in so viele Abteilungen zerlegt, als Schraubenflächen vorhanden sind. Man kann so die Gase aus jedem

Abteil gesondert abführen und kondensieren. An der tiefsten Stelle besitzt die Retorte einen Überlauf für das Bisulfat.

Klages und die Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co. (D. R.-P. Nr. 267869; Engl. Pat. 3264, 1913) stellen Salpetersäure im kontinuierlichen Verfahren dadurch her, daß sie Kaliumnitrat und Schwefelsäure in annähernd äquivalentem Verhältnis gleichzeitig auf die Oberfläche einer großen Menge von geschmolzenem Kaliumbisulfat in einer Retorte fließen lassen. Das Destillat wird in der gewöhnlichen Art kondensiert und das auf den Boden der Retorte herabsinkende frisch gebildete Bisulfat kontinuierlich durch eine Überlaufvorrichtung entfernt. Das entsprechende deutsche Patent der Saccharinfabrik ist Nr. 267869. — Die Salpetersäureretorte wird hierbei zu etwa einem Drittel mit geschmolzenem Bisulfat gefüllt gehalten; die in nahezu äquivalenten Verhältnissen eingetragenen Mengen von Salpeter- und Schwefelsäure setzen sich, ohne daß ein Überschäumen eintritt, bei der Berührung mit der heißen Salzschmelze um.

Winteler[1]) gibt folgende Regeln, um Salpetersäure von höchster Konzentration und in guter Ausbeute zu erhalten: 1. Man halte die Destillationstemperatur so niedrig wie möglich. 2. Man vermeide Überhitzung des Retorteninhalts an irgend welcher Stelle. 3. Man erhitze deshalb langsam. 4. Die höchst konzentrierte Säure, mit bestem Ausbringen, erhält man nicht durch Verwendung von hoch konzentrierter Schwefelsäure und getrocknetem Salpeter, sondern mit Schwefelsäure von etwa 92 Proz. H_2SO_4. 5. Das Ausbringen an konzentrierter Salpetersäure wird erhöht durch Zulassung von atmosphärischem Sauerstoff in den Retorten. 6. Es ist gut, die destillierenden Dämpfe so schnell als möglich abzukühlen. — Bei der Destillation wird wässerige Salpetersäure, deren Siedepunkt höher als der der konzentrierten Säure ist, vor dieser konzentriert; daher kann man durch fraktionierte Kühlung Säuren von verschiedenen Konzentrationsgraden erhalten. — Guttmann (ebend., S. 934) deutet auf einige Irrtümer Wintelers in obiger Beschreibung hin, und dieser antwortet ebend., S. 1010.

Die Chemischen Werke vorm. Byk (D. R.-P. Nr. 208143 und 217476) lösen kristallisiertes Calciumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure, erhitzen auf 100° und trennen die Salpetersäure von dem Gips durch Pressen oder Zentrifugieren. Wenn die Salpetersäure nicht über 59 Proz. hat, so kommt der Gips in vollständig hydratisierter Form heraus.

F. W. de Jahn (Amer. Pat. 1023133, übertragen an die General Chemical Company) rührt Natriumnitrat und Schwefelsäure in einer verdünnten Atmosphäre bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des entstehenden Bisulfats um, am besten unterhalb 384° F. (195° C). Sein kanadisches Patent dafür ist Nr. 142484.

Die Aktiengesellschaft Dynamit Nobel (D. R.-P. Nr. 263120) gewinnt das Natriumbisulfat der Salpetersäurefabrikation in einer unmittelbar kalzinierbaren Form durch Einrühren vergasbarer Stoffe, wie Sägemehl, Torf und dergleichen in das heiße flüssige Bisulfat, wodurch dasselbe beim Erstarren porös wird.

Trainc u. Hellmers, Weyer u. Brandenburg (D. R.-P. Nr. 269656) stellen Salpetersäure aus Calciumnitrat dar.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1905, S. 820.

Vorgänge in der Salpetersäureretorte.

Die aus den Retorten entweichenden Gase und Dämpfe. Diese enthalten neben Salpetersäure: Wasserdampf, Stickstoffperoxyd, Chlorwasserstoff (der fast vollständig in die beiden folgenden Gase umgewandelt wird), Chlor, Nitrosylchlorid und ein wenig Jod. HCl, Cl und NOCl entweichen hauptsächlich anfangs infolge der Zersetzung von NaCl; aber gegen das Ende treten sie wieder auf, infolge der Zersetzung von Perchlorat. Sie sind alle in kalter Salpetersäure löslich und kommen daher in der gewöhnlichen ungebleichten Salpetersäure vor.

Volney hat eine größere Zahl von Laboratoriumsuntersuchungen über die Vorgänge in der Salpetersäureretorte vorgenommen[1]). Das Schäumen tritt nach ihm immer erst im letzten Stadium ein, wenn die starke Säure übergegangen ist und die letzten Anteile des Salpeters plötzlich angegriffen werden. Jetzt ist neben $NaNO_3$ nur noch $NaHSO_4$ vorhanden, und entwickelt sich Wasserdampf. In der ersten Periode, wenn die Temperatur nicht über 100° ist, bildet sich eine Verbindung $NaH_3(SO_4)_2$, welche er als Trisulfat bezeichnet, die aber ein Tetrasulfat ist, durch die Reaktion:

$$NaNO_3 + 2H_2SO_4 = HNO_3 + NaH_3(SO_4)_2.$$

Zwischen 100 und 121° spielt sich die zweite Periode ab mit der Reaktion:

$$NaNO_3 + NaH_3(SO_4)_2 = HNO_3 + 2NaHSO_4.$$

In der ersten Periode destilliert reine Salpetersäure über, Siedep. 81 bis 88°; in der zweiten zersetzt diese sich zum Teil in niedrigere Oxyde und Wasser, so daß jetzt verdünntere Säure entsteht. Später unterschied Volney drei Perioden: 1. Temperatur 77 bis 122°, wo Säure von 77 bis 90° Siedep. überdestilliert. 2. Temperatur 130 bis 165°, überdestillierende Säure vom spez. Gew. 1,505, Siedep. 94 bis 100°. 3. Darüber zersetzt sich HNO_3 und gelbe Säure destilliert über. Arbeitet man bei vermindertem Luftdruck[2]), z. B. bei 300 mm, so geht die erste Periode bei 65 bis 100° vor sich, während die stärkste Säure dabei von 45 bis 75° siedet; die zweite Periode, wo das Polysulfat auf weiteres Nitrat wirkt, fängt dann bei 100° an und endet bei 120°, statt bei 165° unter gewöhnlichem Luftdruck.

[Volneys Versuche wurden im kleinen in Glasretorten gemacht. Im großen, beim Arbeiten in Eisengefäßen, lassen sich höhere Temperaturen nicht vermeiden und es entstehen daher auch mehr nitrose Dämpfe. Das Schäumen im letzten Stadium schreibt man gewöhnlich der teilweisen Zersetzung von Bisulfat in Pyrosulfat und Wasser zu: $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$.]

Bei sehr starkem Vakuum (110 mm absoluter Druck) geht nach Volney die erste Periode bei 74°, die zweite Periode (Einwirkung des Polysulfats) bei 85° vor sich. Die Außentemperatur des Bades war 140°; der Siedepunkt des Monohydrats, HNO_3, lag bei 30°. Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure entstand starkes Schäumen, aber nicht mit 60 grād. Säure. Bei Anwendung der letzteren destilliert die meiste Salpetersäure ohne Schäumen bei 118°; bei 110 mm Druck bei 74° mit geringem Schäumen; in beiden

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1891, S. 246; 1901, S. 489; 1902, S. 226; Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 544, 1189. — [2]) Siehe unten Valentiners Verfahren S. 193 ff.

Fällen bestand der Rückstand aus Bisulfat mit Kristallwasser. Die entstehende Salpetersäure zeigte in beiden Fällen 1,38 Vol.-Gew. bei 21° und mußte zur Gewinnung stärkerer Säure mit konzentrierter Schwefelsäure umdestilliert werden.

Kondensation der Salpetersäure.

Die Kondensation der Salpetersäure ist im wesentlichen nur ein Abkühlungsprozeß, wird aber am besten in der Art ausgeführt, daß zunächst die stärkere und schwächere Säure, wie sie in den verschiedenen Stadien übergeht, getrennt voneinander aufgefangen werden, und daß man wo möglich die S. 184 erwähnten Verunreinigungen aus der Säure entfernt hält und besonders behandelt. Es kommt uns jetzt sonderbar vor, daß man viele Jahre hindurch bei diesem Prozesse nur Luftkühlung anwendete; erst viel später ist die bei anderen Destillationsprozessen allgemein angewendete Wasserkühlung auch auf die Salpetersäure, und zwar durchaus erfolgreich, angewendet worden.

Der früher allgemein angewendete Kondensationsapparat bestand ausschließlich aus einer Anzahl von Steinzeugvorlagen (Woulffschen Flaschen, Bombonnes, Turills), von denen je nach der Größe der Retorten 6 bis 20 oder mehr kombiniert werden. Zuweilen werden zwei oder drei solcher Vorlagen übereinander gestellt, um die Kühlfläche zu vergrößern.

Man vergleiche hier auch die Beschreibung der für Salzsäurekondensation sehr gut eingeführten Cellarius-Turills in Bd. II, S. 306 ff. der 3. Auflage dieses Werkes (1909). Eine neue Form derselben ist im D. R.-P. Nr. 232 864 beschrieben.

Je nach der beabsichtigten Konzentration der Salpetersäure läßt man diese Vorlagen leer oder beschickt sie mit ein wenig Wasser. Zuweilen, aber nur ausnahmsweise, werden sie auch auswendig mit Wasser gekühlt. Jede Vorlage hat einen Bodenhahn zum Ablassen der Säure; diejenige aus den beiden ersten Vorlagen ist stets durch etwas übergerissene Schwefelsäure und Eisen verunreinigt. Je weiter die Vorlagen von der Retorte abstehen, desto schwächer ist die Säure. Da diese Flaschen hin und wieder springen, so ist es zweckmäßig, sie auf mit einer Schnauze versehene schüsselförmige Unterlagen zu stellen. Die dafür angewendeten Kitte sind S. 174 beschrieben worden.

Solche Apparate findet man auch heute noch vielfach, namentlich in kleineren Fabriken, aber man muß sie für durchaus rückständig erklären, da die Luftkühlung dabei zu unvollkommen ist, die vielen Dichtungen sehr lästig sind und das häufig vorkommende Springen der Turills großen Schaden und Gefahr mit sich bringt, wobei auch die Kondensation der Dämpfe stets unvollkommen ist.

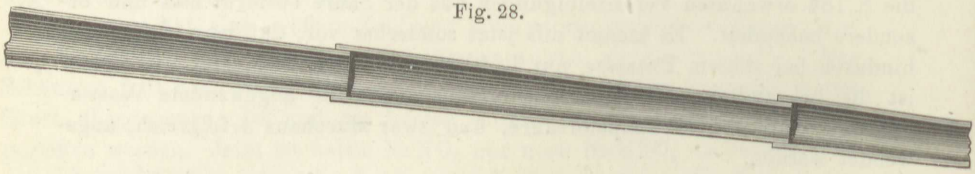
Eine gewisse Verbesserung besteht darin, daß man zwischen der Retorte und dem ersten Turill eine Leitung von Glasröhren anbringt, welche etwas konisch zulaufen und einfach ohne Verkittung ineinander gesteckt werden (Fig. 28 a. f. S.); nur muß man dem ganzen System so viel Fall geben, daß die kondensierte Säure nicht in den Röhren stehen bleiben und durch die Fugen zurücktreten kann. Bei einer Länge von 3 bis 4 m (je länger desto besser) ist die Kühlung durch die Luft allein schon sehr wirksam.

Schroeder (D. R.-P. Nr. 233 061) beschreibt eine neue Art der Verbindung solcher Röhren.

Wasserkühlung wurde meines Wissens zum erstenmal von Göbel[1]) vorgeschlagen in Form eines geraden, an beiden Enden abgebogenen Glasrohres, das in einem Wassertroge lag. Dieses Verfahren hat sich vermutlich wegen häufigen Springens der Röhren kaum weiter verbreitet, obwohl es im Prinzip schon ganz rationell war.

Trobridge (Engl. Pat. 25435, 1906) schützt Steinzeugröhren, die bei der Fabrikation von Salpetersäure verwendet werden, gegen Bruch infolge der schroffen Abkühlung durch kaltes Wasser in folgender Weise: Jedes senkrechte Rohr ist vom Boden des Wasserbehälters bis nahe an die Oberseite von einem etwa 25 mm im Lichten weiteren Bleirohre umgeben.

Fig. 28.



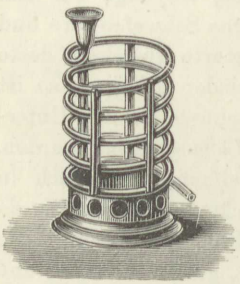
Ostwald (D. R.-P. Nr. 207154) leitet heiße Stickstoffoxyde in Röhren aus Nickelstahl, aber man muß Sorge tragen, daß keine Kondensation stattfindet, da dieses Metall nur gasförmigen Stickstoffoxyden gegenüber standhält.

Donnacchie[2]) (Engl. Pat. 24332, 1903) beschreibt einen Salpetersäure-Kondensationsapparat, bestehend aus einer Anzahl senkrechter, wassergekühlter Röhren.

Leblanc (Franz. Pat. 462712) verwendet von innen (durch ein konzentrisches Rohr) und außen gekühlte Glasröhren.

Sehr wirksam und dauerhaft sind Steinzeugschlangen, in einem mit Wasser gespeisten Kühlbottich stehend. Zuerst wurden solche von Doulton und Watts in Lambeth (London) angefertigt, wie sie in Fig. 29 gezeigt sind; seit längerer Zeit werden sie auch von mehreren deutschen Firmen, z. B. den Vereinigten Tonwarenfabriken in Charlottenburg, in vorzüglicher Qualität geliefert. Diese Schlangen ersetzen eine große Anzahl von Turills, halten oft über 300 Operationen aus und gestatten eine gute Fraktionierung der Produkte. Sie werden gewöhnlich nur bei Darstellung schwächerer Säure, bei 1,41 Vol.-Gew., angewendet.

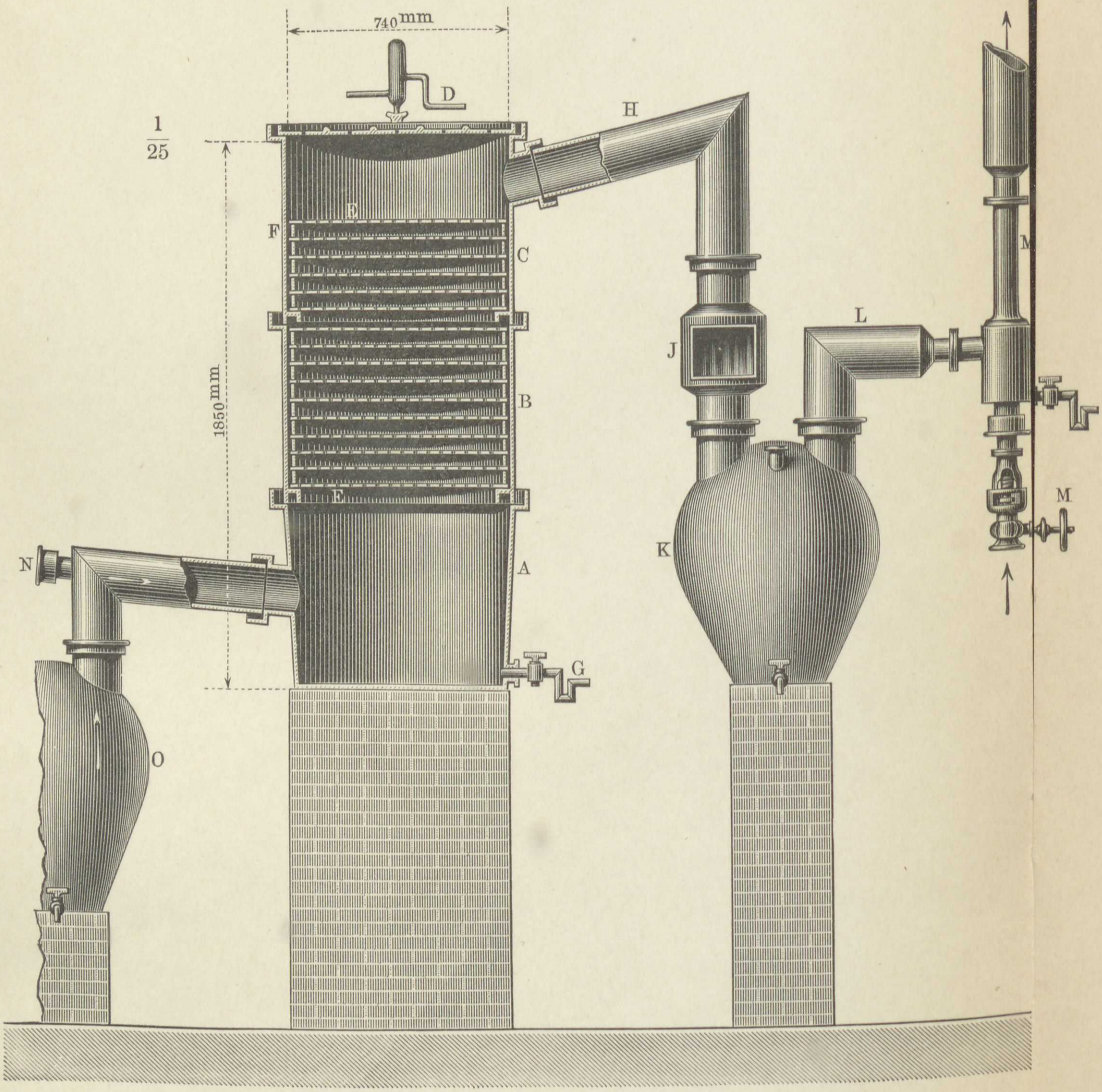
Fig. 29.



Es gilt heute für unerläßlich, eine Vorrichtung anzubringen, um die aus der letzten Vorlage austretenden Gase noch mit Sicherheit aller nicht kondensierten, aber noch nützlich verwendbaren Stickstoffoxyde zu berauben, ehe sie in das Kamin treten. Zuweilen ist dafür in Schwefelsäurefabriken ein kleiner Gay-Lussacscher Absorptionsturm angebracht, bestehend aus übereinander gesetzten Tonröhren, gefüllt mit Koks und kontinuierlich mit Schwefelsäure von 60 oder 62° Bé gespeist; die Gase treten unten ein und oben aus und geben dabei sämtliche salpetrige und Untersalpetersäure an die Schwefelsäure ab, welche unten als mehr oder weniger reiche „Nitrose“

[1]) Dinglers Journ. **220**, 241. — [2]) Chem. Trade Journ. **35**, 380 (1904).

Fig. 30.



anlangt und als solche in der Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann. Auf je 1000 kg Salpeter verbraucht man 180 bis 200 kg Schwefelsäure und erhält dadurch, je nach dem Chlorgehalt des Salpeters, Stickstoffverbindungen entsprechend 3 bis 5 Proz. Salpetersäure von 1,33 Volumgewicht.

Man kann auch (namentlich empfiehlt sich dies für Salpetersäurefabriken, welche nicht in Verbindung mit einer Schwefelsäurefabrik stehen) den Koksturm anstatt mit Schwefelsäure nur mit Wasser speisen. Wenn man dafür sorgt, daß immer überschüssige Luft vorhanden ist, so wird nicht nur der letzte Rest von Salpetersäure kondensiert, sondern auch nach der Formel $N_2O_4 + O + H_2O = 2HNO_3$ die Untersalpetersäure in Salpetersäure umgewandelt und so gleichfalls verwertet. Man benutzt ja dieselbe Reaktion schon in mehreren anderen Fällen, um die früher als unnütz verloren gegebenen niedrigen Säuren des Stickstoffs wieder in Salpetersäure umzuwandeln.

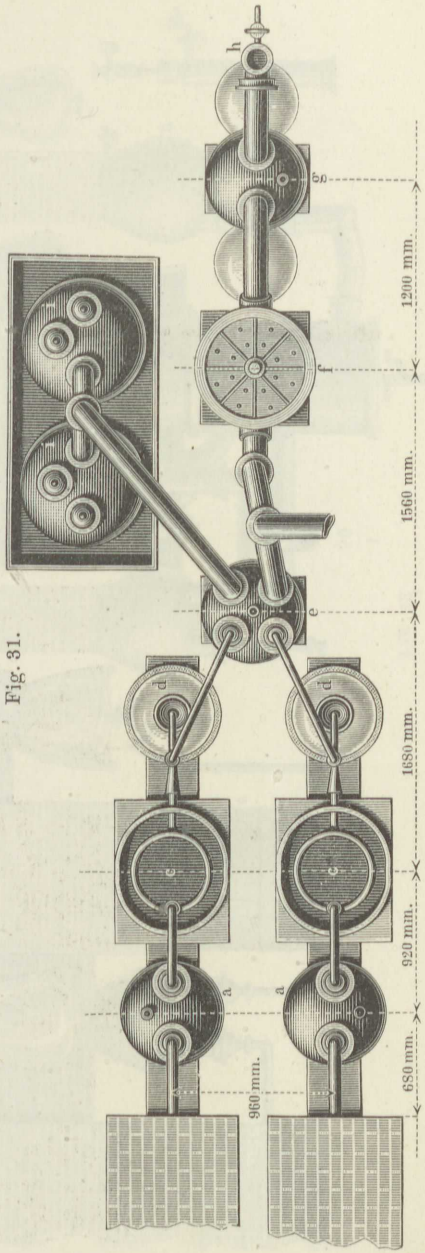


Fig. 31.

Den Kokstürmen entschieden vorzuziehen sind die von Lunge erdachten und in Gemeinschaft mit L. Rohrmann konstruierten „Plattentürme“, deren Konstruktion später (im 6. Kapitel) im einzelnen beschrieben werden soll. Hier sei schon darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Koks schon darum unmöglich rationell sein kann, weil dieser Salpetersäure zu salpetriger Säure und sogar Stickoxyd reduziert. Der Plattenturm besteht nur aus bestem säurebeständigen Steinzeug und ist so konstruiert, daß die bestmögliche Kondensationswirkung eintritt, indem die Berührung zwischen den Gasen und dem Wasser usw. eine möglichst vielfache und innige ist.

Fig. 30 zeigt die in der Tonwarenfabrik zu Krauschwitz für Salpetersäure ausgeführte Kombination. Es bedeutet hier *A B C* den aus Tonzylindern zusammengesetzten Turm, *D* den Deckel mit Verteilungsvorrichtung (Näheres im Kapitel 8), *E* die eigentümlich konstruierten (später zu beschreibenden)

Platten mit je 1200 Löchern zu 6 mm Weite, *F* die Ringträger der Platten, *G* Ablaßhahn mit hydraulischem Verschluß, *H* Austrittsrohr, *J* Laterne zur Beobachtung der Kondensation, *K* Vorlage zur Aufsammlung des letzten Kondensates, *L* Vermittelungsrohr zum Injektor, *M* Injektor zum Aussaugen von Luft durch den Rohrstutzen *N*, in Verbindung mit der letzten Kondensationsvorlage *O*.

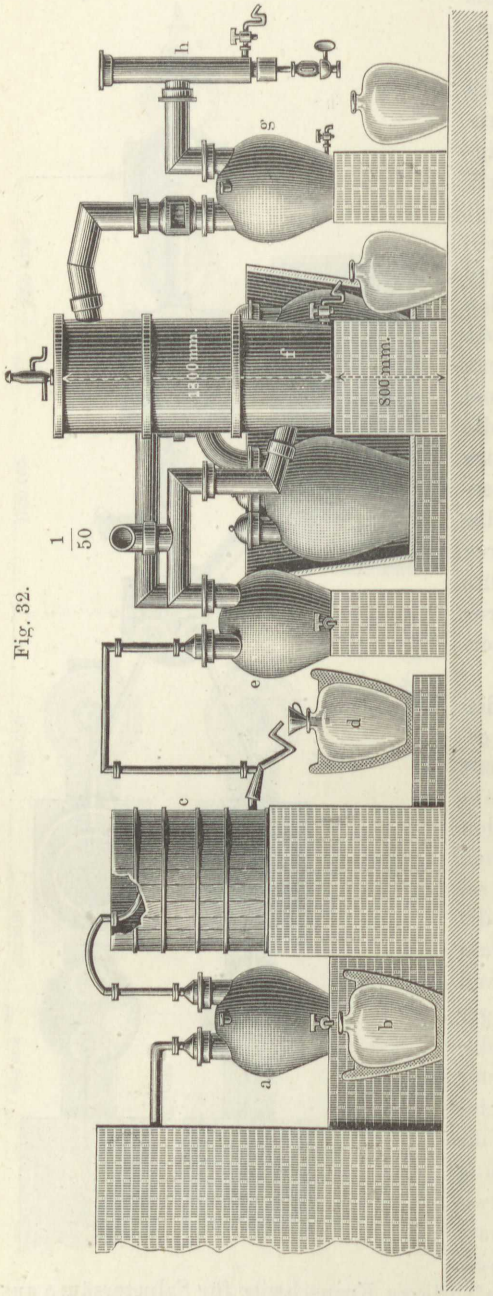
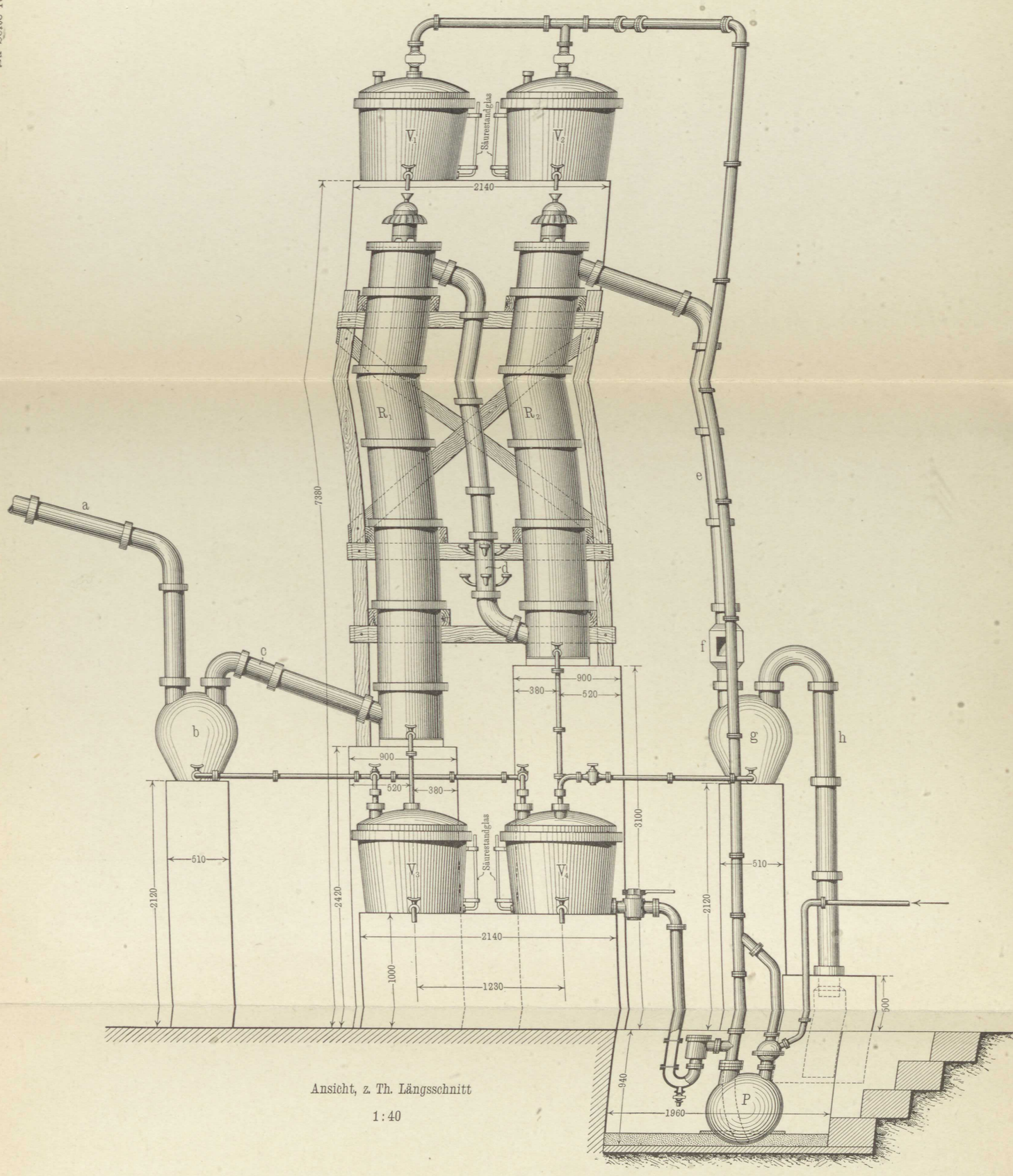


Fig. 32.

Fig. 31 und Fig. 32 geben (in Vorderansicht und von oben gesehen) eine Zusammenstellung der ganzen Salpetersäurekondensation, wie sie von der Rohrmannschen Fabrik in Krauschwitz für eine Menge von Fabriken geliefert worden sind, für zwei Retorten zu je 300 kg Salpeterfüllung, zugleich mit Einrichtung für Raffinierung (Bleichen) der Salpetersäure (siehe unten). *aa* sind Vorlagen für die unreine Säure, welche in die Ballons *b* abgelassen wird. *cc* Kühlschlangen, aus denen die reine Säure nach *d* fließt; *e* eine Vorlage, in der sich die abziehenden Gase sammeln, um in den Plattenturm *f* zu streichen, hinter dem wieder eine Vorlage *g* und der Injektor *h* kommen; *ii* sind „Abtreibetöpfe“ zum Bleichen der Säure, gleichfalls mit dem Plattenturm *f* verbunden.

Apparate dieser Art dienen namentlich auch zur Wiedergewinnung (Regeneration) von Stickstoffoxyden in großen Mengen in Form von Salpetersäure nach der a. v. S. gegebenen Formel durch Wasser und Luftsauerstoff, wie es bei der Behandlung von Abfallsäuren aus Nitrierungsvorgängen (Fabrikation von Nitroglycerin, Nitrocellulose, Nitrobenzol usw.) erforderlich ist. In solchen Fällen muß man zuweilen auch mehrere Plattentürme kombinieren, wovon einer über dem anderen steht und die schwache

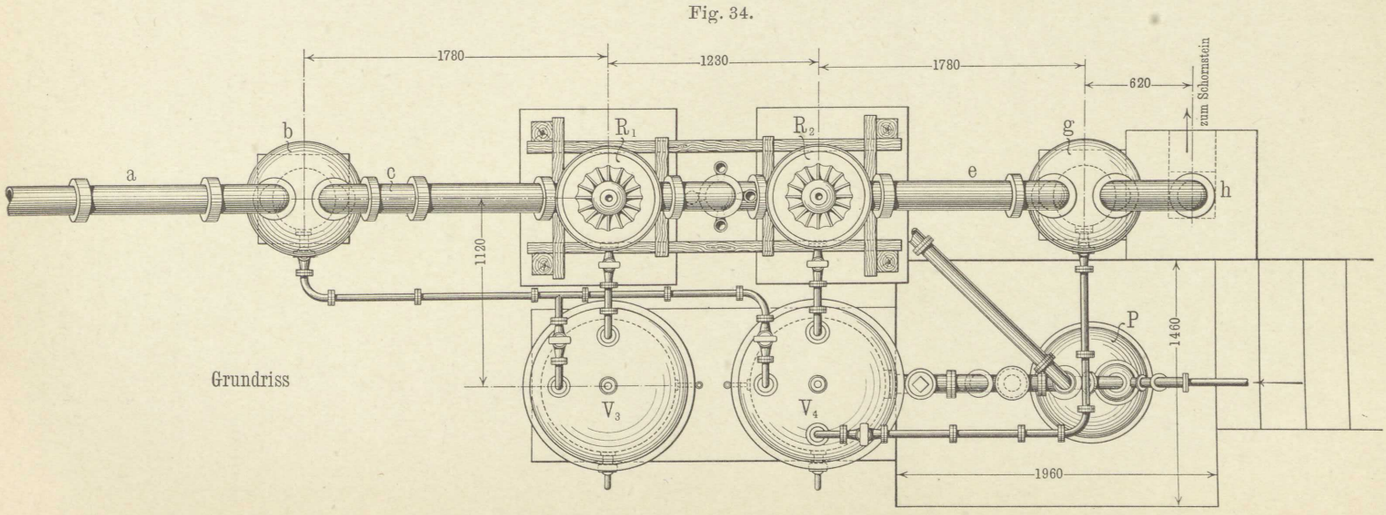
Fig. 33.



Ansicht, z. Th. Längsschnitt

1:40

Fig. 34.



Grundriss

Säure an die niedrigeren Türme abgibt. Die schwache Säure kann auch immer wieder zurückgepumpt werden, bis sie die hier überhaupt erreichbare Stärke von 1,38 bis 1,40 Vol.-Gew. erreicht hat.

Fig. 33 und 34 zeigen eine vollständige Regenerationsanlage für Salpetersäure, wie sie nach langjährigen Erfahrungen von H. H. Niedenführ ausgeführt wird. Das 150 mm weite Rohr *a* kommt von der Denitrierungskolonne; es wird am besten ziemlich lang gehalten, etwa 12 m, um die Gase zu kühlen. Diese streichen dann durch Vorlage *b* in den ersten Turm R_1; das Glasrohr *c* dient zur Beobachtung des Vorganges. R_1 ist mit 34 Lungeschen Platten gefüllt; R_2 enthält 30 solcher Platten und darüber 60 cm hoch Steinzeugkugeln. Das Verbindungsrohr zwischen beiden besitzt ein „Kirchhoff-Rohr" *d*, um die Gase nach Bedarf mit Luft mischen zu können. *e* führt die Gase aus R_2 ab, durch die Regulierlaterne *f* nach Vorlage *g* und durch *h* in das Kamin; $V_1 V_2$ sind Behälter zur Speisung der Türme. V_1 erhält zuerst etwas Wasser, V_2 ist ganz mit Wasser gefüllt. Sobald die Denitrierung angeht, läßt man Wasser aus V_1 tropfenweise in R_1 laufen, aus V_2 nach R_2 aber in starkem Strahle, um alle nitrosen Dämpfe zu absorbieren. Die Flüssigkeit aus R_2 sammelt sich in V_4 und wird durch die „Plattsche Pumpe" *P* nach V_1 und V_2 zurückgepumpt. Mit dieser schwachen Säure wird nun R_1 weiterhin in der Art gespeist, daß die hier entstehende Säure auf volle Stärke kommt und nach V_3 abfließt. Andererseits wird R_2 so gespeist, daß dort alle Stickstoffsäuren zurückgehalten werden. Wenn die schwache Säure aus V_4 dafür nicht ausreicht, so setzt man Wasser zu, am besten von 50° C. Die in *b* sich kondensierende Säure wird nach V_3 oder V_4 abgelassen, je nach ihrer Stärke, die sich in *g* kondensierende immer nach V_4.

Ersatz der Steinzeugapparate durch solche aus Aluminium, Nickel, Kobalt usw.

Statt der Tongefäße verwendet (nach Franz. Pat. 451812) die Norsk Hydro-elektrisk Kvälstofaktieselskab zur Abkühlung, Konzentrierung und Beförderung der Salpetersäure Gefäße aus Aluminium, die man verwenden kann, solange der Gehalt an Säure unter 65 Proz. HNO_3 und nicht über 5 Proz. Stickoxyde beträgt.

Nach Gebrüder Borchers[1]) werden Nickel-Kobaltlegierungen mit über 50 Proz. Kobalt durch Zusatz von 0,4 Proz. Silber chemisch so widerstandsfähig, daß sie von Salpetersäure, auch wenn sie verdünnt ist, nicht angegriffen werden.

Raffinieren oder Bleichen der Salpetersäure.

Das Raffinieren oder Bleichen der Salpetersäure besteht darin, daß man die niedrigeren Stickstoffoxyde austreibt, so daß eine farblose Säure zurückbleibt. Man kann dies durch langes Erhitzen in einem Wasserbade erreichen, und kann diese, sonst sehr langdauernde Operation dadurch erheblich beschleunigen, daß man einen mäßig erwärmten Luftstrom durch die Säure bläst; das Gemisch von Luft und Gasen wird durch einen kleinen Kokstürm oder viel besser durch einen „Plattenturm" (S. 187) geführt, der mit Wasser gespeist wird, wodurch man etwas verdünnte Salpetersäure gewinnt. Diese

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1913, S. 87.

Operation ist natürlich unnötig für viele Verwendungen der Salpetersäure, z. B. in der Schwefelsäurefabrikation.

Hirsch (D. R.-P. Nr. 46096) verwendet dazu eine in Wasser von 80° liegende Steinzeugschlange, durch welche die unreine Säure hindurchlaufen muß. Am Boden wird Luft eingeblasen und die Speisung mit Salpetersäure so reguliert, daß sie am Boden mit einer Temperatur von 60° und genügend gebleicht abläuft. Sie läuft dann durch eine zweite, in kaltem Wasser liegende Schlange und dann in die Versandballons. Die aus der ersten Schlange oben entweichenden nitrosen Gase werden in gewöhnlicher Weise behandelt. Eine solche Schlange vermag mehrere Tausend Kilogramm Säure in einem Tage zu bleichen. Dasselbe Verfahren kann man auch auf die Abfallsäuren von der Nitrobenzol- und Nitroglycerinfabrikation anwenden; in diesem Falle bläst man auf 150° erhitzte Luft oder Wasserdampf unten ein und reguliert die Speisung mit Säure derart, daß sie mit einer Temperatur von 140° als verhältnismäßig reine Schwefelsäure herauskommt.

Die französischen Regierungs-Pulverfabriken haben schon lange Schlangen für diesen Zweck verwendet. Eine Schlange von den üblichen Dimensionen liefert 100 kg Schwefelsäure in der Stunde mit weniger als 0,3 Proz. N_2O_4 und so gut wie frei von Chlor.

Moore und Hall (Engl. Pat. 28892, 1910) vermeiden die Absorption von niedrigeren Stickstoffoxyden bei der Kondensation der Salpetersäure dadurch, daß sie die Dämpfe zwischen gekühlten Röhren aufwärts leiten, in der Art, daß die sich hier bildende Flüssigkeit beim Herabfließen über die Röhren genügend erwärmt wird, um die Absorption der niedrigeren Oxyde zu verhüten. Eine weitere innige Berührung der Flüssigkeit mit den heißen Dämpfen wird in einer mit Scheidewänden versehenen und mit Bimsstein usw. gefüllten Kammer bewirkt.

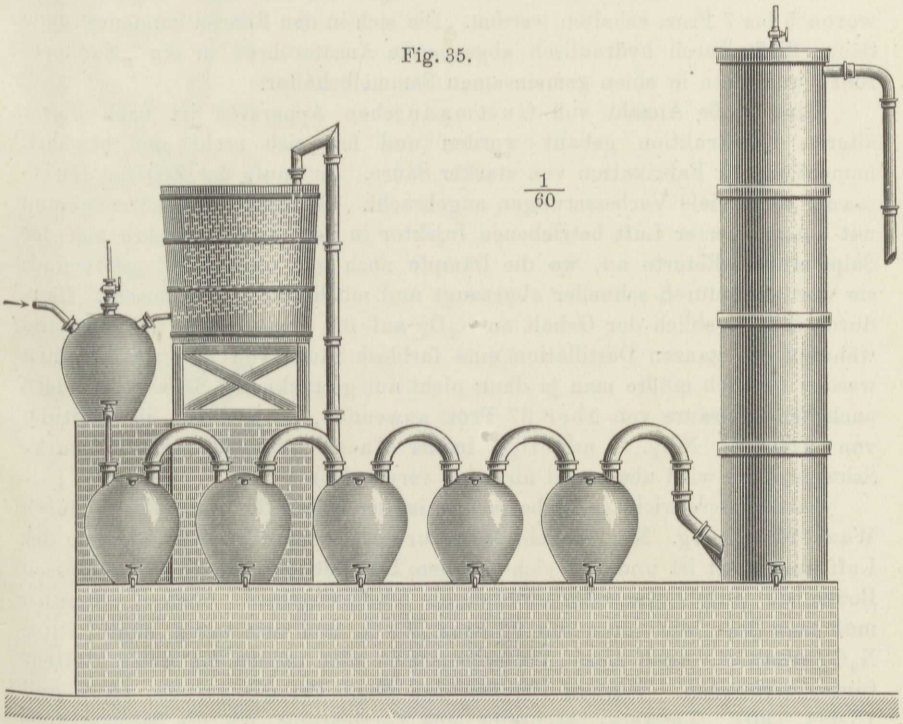
Die Chemische Fabrik Griesheim (D. R.-P. Nr. 59099) vereinigt die Kondensation der Salpetersäure mit deren Bleichung und Reinigung von Untersalpetersäure und Chlor, indem die Dämpfe aus der Retorte zunächst in ein bei 80° gehaltenes Turill und dann in einen schlangenförmigen Rückflußkühler laufen, dessen Temperatur durch das Wasser im Kühlbottich auf 40 bis 60° gehalten wird. Was hier nicht kondensiert wird, besteht, außer ein wenig Salpetersäure, hauptsächlich aus Stickstoffperoxyd und Chlor und wird auf dem oben beschriebenen Wege zu (schwacher) Salpetersäure regeneriert. Die Hauptmenge der wirklichen Salpetersäure wird in der Schlange kondensiert und fließt in das erste, warme Turill zurück, wo sich eine reine, chlor- und untersalpetersäurefreie Salzsäure sammelt, die anfangs 48 bis 49° Bé zeigt, am Schlusse der Destillation aber natürlich schwächer wird. (Bei Anwendung des Übelschen Verfahrens, S. 177 ff., wird natürlich die starke Säure auch hier von der schwachen, aus dem Unterzylinder stammenden Säure getrennt gehalten.)

Fig. 35 zeigt diesen Apparat deutlich. Wir bemerken, daß die Vorlage, welche die Säure aus dem Rückflußkühler empfängt, ein bis fast auf ihren Boden reichendes Glasrohr enthält, durch welches Luft eintritt; hierdurch wird die Austreibung von Untersalpetersäure, Chlor usw. erleichtert und die Säure auch etwas abgekühlt. Die starke, reine Säure wird von Zeit zu Zeit in eine (hier nicht gezeigte) Vorlage abgelassen, wo sie genügend abkühlt, um in Ballons gefüllt zu werden; die hier aufsteigenden Dämpfe gehen eben-

falls in den Kondensationsapparat. Die oben aus der Rückflußschlange entweichenden Dämpfe gehen durch einige Vorlagen und schließlich in den Plattenturm. Die Temperatur im Kühlfasse steigt bei langsamer Destillation auf 40 bis 50°, bei starker auf 60°; man läßt immer kaltes Wasser einlaufen, aber vorsichtig, um die Temperatur nicht zu sehr zu erniedrigen.

Der Griesheimer Apparat wird meist mit den S. 171 ff. abgebildeten Retorten kombiniert, läßt sich aber natürlich auch bei allen anderen Systemen anwenden. Eine Beschickung von 400 kg ungetrocknetem Chilisalpeter und

Fig. 35.



450 kg Schwefelsäure von 95 Proz. gibt zuerst 2 Liter unreine Säure, die man besonders abläßt, dann 240 bis 250 Liter Säure von 48° Bé = 91 Proz. HNO_3, mit weniger als 1 Proz. N_2O_4 (meist nur 0,5 Proz.) und ganz frei von Chlor. Dann kommen 60 bis 65 kg Säure von 42 bis 44° Bé, ganz klar, und 8 kg unreine Säure von 25 bis 30° Bé aus dem Turme. Bei getrocknetem Salpeter bekommt man anfangs 250 Liter Säure von 49° Bé = 93 Proz. HNO_3. Die schwächere 42grädige Säure kann man in die Retorte zurückbringen und bei der nächsten Operation als starke Säure gewinnen. Das Bisulfat enthält etwa 30 Proz. „freie SO_3".

Die Nebel, die in nitrosen Gasen vorkommen, namentlich wenn sie mit Feuchtigkeit zusammentreffen und die ziemlich viel N_2O_4 enthalten, kann man nach dem D. R.-P. Nr. 233729 der Badischen Anilin- und Sodafabrik dadurch zur Niederschlagung bringen, daß man das Gemisch von Gasen und Nebel zwischen funkengebenden und nicht funkengebenden Elektroden hindurchstreichen läßt.

Eine neue Art der Salpetersäurekondensation ist von O. Guttmann eingeführt worden[1]). Sein Apparat besteht ausschließlich aus Röhren von 2,5 m Länge und nur 8 mm Wandstärke (von der Krauschwitzer Tonwarenfabrik). Die ältere, auf Luftkühlung berechnete Form des Apparates ist in der 2. Aufl., S. 83 und 84 gezeigt. Bei einer Röhrenzahl von 15 bis 20 kann man eine Beschickung von 600 kg Salpeter in 10 bis 11 Stunden abtreiben und dabei namentlich sehr viel starke Säure erzielen. Am Ende der Röhrenbatterie befindet sich stets ein Lunge-Rohrmannscher Plattenturm (S. 187 ff.) zur Kondensation der nitrosen Gase in Form von schwacher Salpetersäure, wovon 5 bis 7 Proz. erhalten werden. Die sich in den Röhren kondensierende Säure fließt durch hydraulisch abgesperrte Ansatzröhren in ein „Kammerrohr" und dann in einen gemeinsamen Sammelbehälter.

Eine große Anzahl von Guttmannschen Apparaten ist nach dieser älteren Konstruktion gebaut worden und hat sich recht gut bewährt, namentlich für Fabrikation von starker Säure. Im Laufe der Zeit hat Guttmann dann viele Verbesserungen angebracht. So brachte er später[2]) einen mit komprimierter Luft betriebenen Injektor in dem Ausgangsrohre aus der Salpetersäure-Retorte an, wo die Dämpfe noch gar nicht kondensiert sind; sie werden dadurch schneller abgesaugt und mit heißer Luft gemischt. Hierdurch soll angeblich der Gehalt an N_2O_4 auf 0,7 Proz. herabgemindert und während der ganzen Destillation eine farblose Säure von 97 Proz. erhalten werden (freilich müßte man ja dann nicht nur getrockneten Salpeter, sondern auch Schwefelsäure von über 97 Proz. anwenden, da ja durch die Spaltung von HNO_3 in NO_2, O und H_2O immer Wasser gebildet wird; so starke Schwefelsäure wird aber wohl nirgends verwendet).

Eine weitere wichtige Verbesserung ist der Ersatz der Luftkühlung durch Wasserkühlung. Man braucht dann nur noch sechs Röhren, wovon eine der Luft ausgesetzt ist und fünf sich in einem Kühlbottich befinden, durch dessen Boden sie mittels Kautschukdichtungen hindurchgehen. Nach Guttmann muß man hier alle Säure mit 96 Proz. HNO_2 und nur wenig über 1 Proz. N_2O_4 erhalten. Auch diese „Wasserbatterie" wird immer mit einem Plattenturme verbunden. Weitere Patente sind Engl. Pat. Nr. 18189, 1897 und 13694, 1901. Letzteres beschreibt eine Vorrichtung, um die Salpetersäure bei verhältnismäßig hoher Temperatur zu kondensieren und sie dadurch freier von niederen Oxyden zu erhalten.

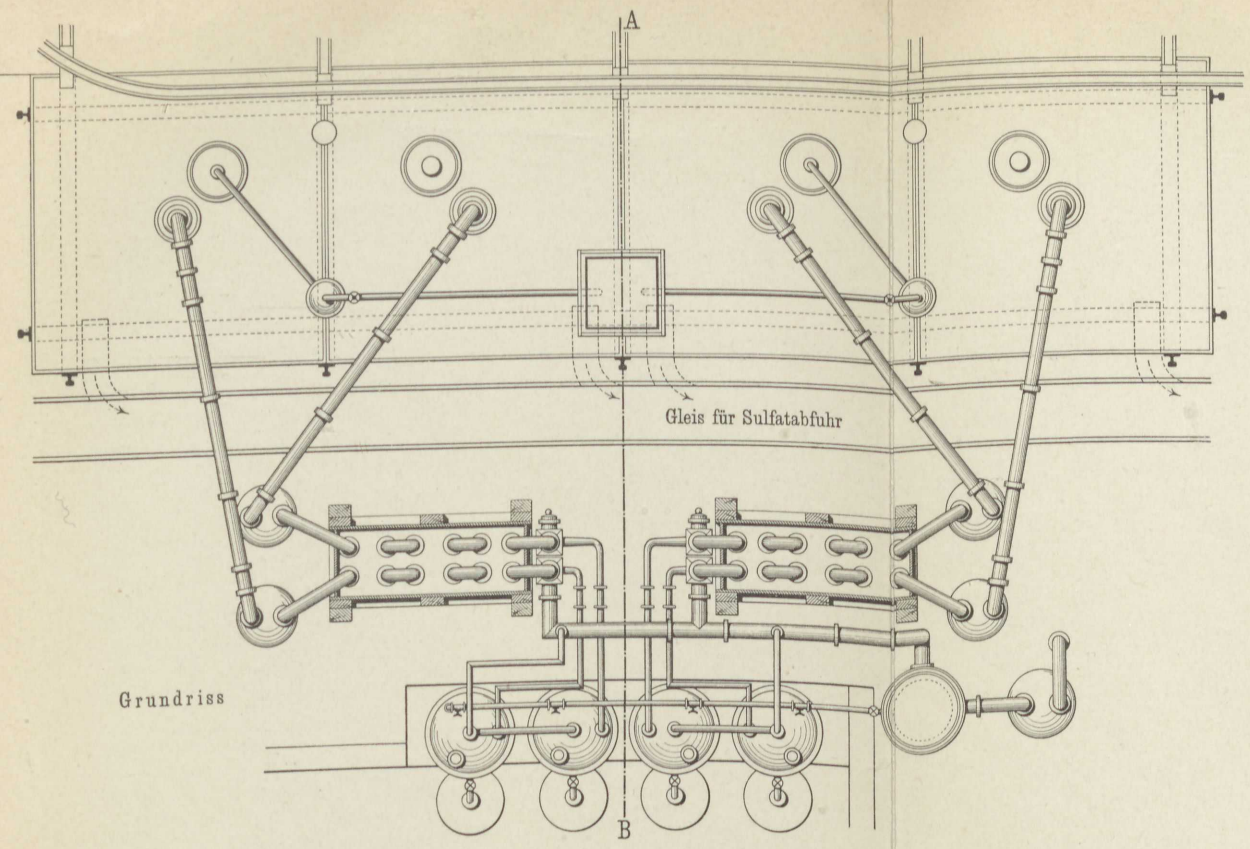
Fig. 36 bis 38 zeigen eine Guttmann-Batterie neuesten Stils in der Art, wie sie nach Angaben von H. H. Niedenführ von der Krauschwitzer Tonwarenfabrik gebaut wird. Die Zeichnung erklärt sich selbst. Eine solche Batterie kann mit den gewöhnlichen Kesseln 600 bis 700 kg, mit größeren Kesseln sogar 1000 kg Chilisalpeter in einem Arbeitstage von 12 bis 14 Stunden bewältigen.

Die Guttmannsche „Wasserbatterie" hat sich sehr gut bewährt, doch hat sie den Übelstand, daß die Holzkästen trotz guten Teerens nur etwa ein Jahr lang halten, und den, daß beim Springen eines Rohres der Einbau eines neuen Rohres sehr umständlich ist. Diese Batterie ist daher von Bate und Orme (Engl. Pat. Nr. 25790, 1902) wie folgt verbessert worden, und steht

---

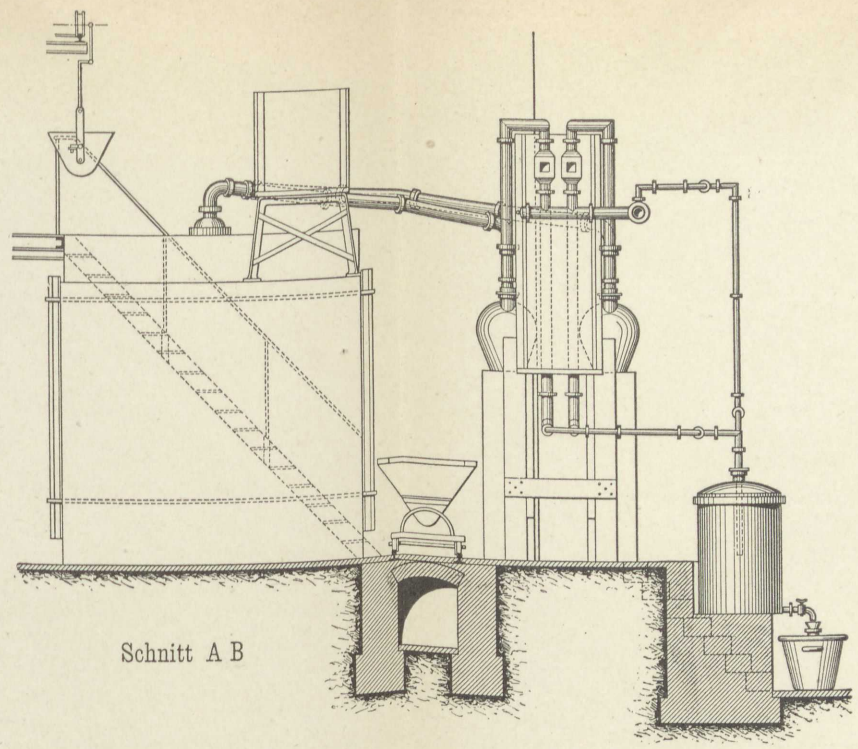
[1]) Engl. Pat. 8915, 1890; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 507; 1891, S. 538. —
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 37; D. R.-P. Nr. 73421.

Fig. 36.



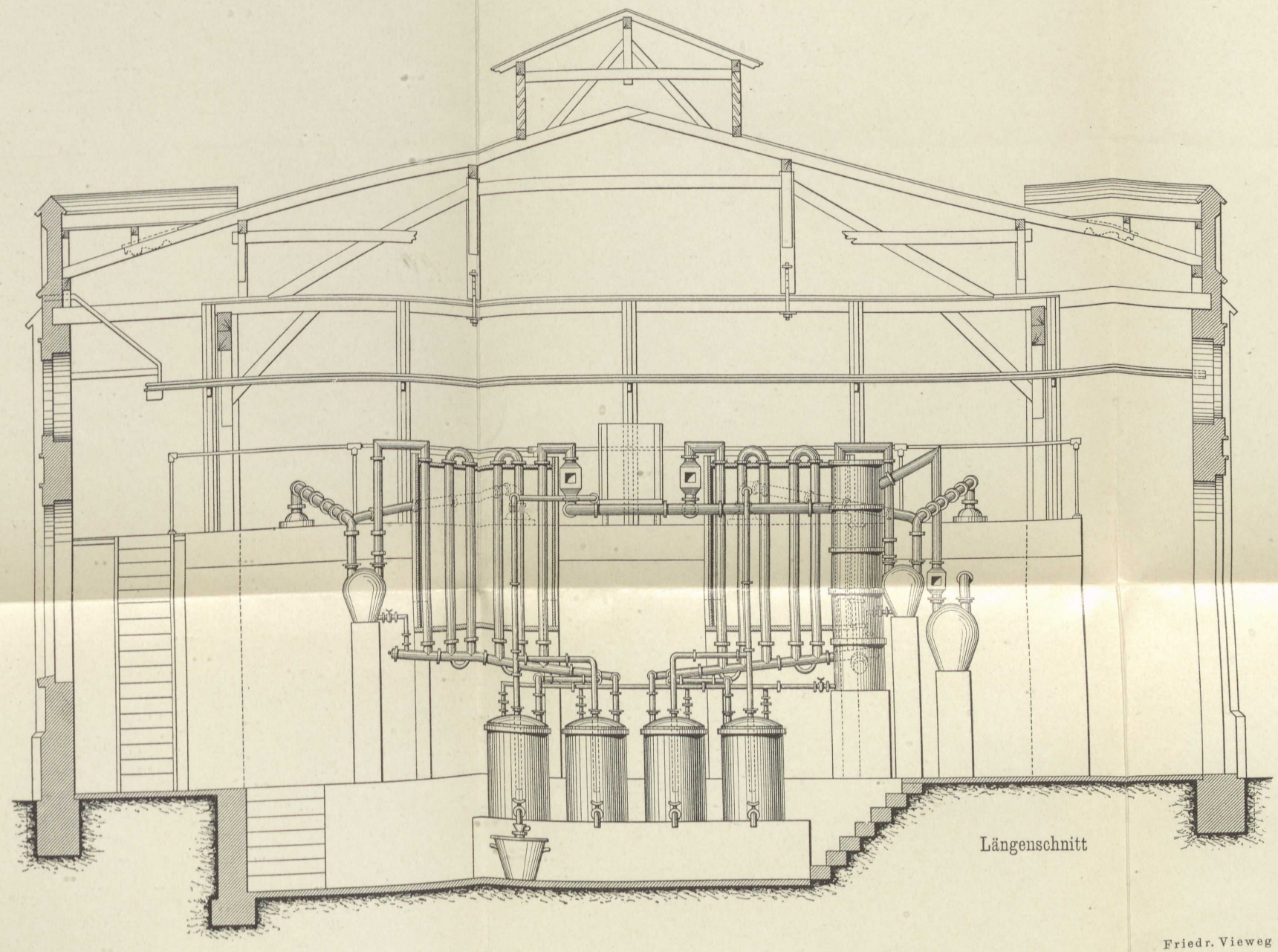
Grundriss

Fig. 37.



Schnitt A B

Fig. 38.



Längenschnitt

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

nun zu Hayle in Cornwall in gutem Betriebe. Dort führt aus den Fig. 22 bis 24, S. 175 beschriebenen Retorten eine etwa 3 m lange, in der Mitte mit einer Glaskugel versehene, geneigte Tonrohrleitung zu einer Reihe von fünf vertikalen, abwechselnd oben und unten miteinander verbundenen Tonröhren von 1,5 m Länge und 10 cm Durchmesser, deren drei erste mit etwa 20 cm weiten Bleimänteln umgeben sind, während die letzten beiden Tonrohre nackt bleiben können. Die Bleimäntel dienen durch Eintritt von kaltem Wasser unten und Austritt des heißen Wassers oben als Liebigsche Kühler. Unten sind die fünf Rohre durch ein Guttmannsches Kammerrohr oder in sonst beliebiger Weise mit einem Ablauf verbunden, der die hier kondensierte starke Säure in eine außerhalb des Gebäudes stehende, oben dicht geschlossene Tonvorlage führt. Das Einlaufrohr mündet dicht in diese ein, besitzt aber einen Seitenhahn, bei dessen Öffnung das Kondensat in eine andere Vorlage laufen muß, was man mit der am Ende der Operation erfolgenden schwächeren Säure tut. Die Vorlage besitzt zwei Hahnstutzen, um sie beim etwaigen Abbrechen eines Hahnes nicht verlieren zu müssen. In den fünf senkrechten Röhren steigen die Dämpfe ab und auf und werden hier größtenteils verdichtet, und zwar fast ganz zu starker Säure (im Durchschnitt Vol.-Gew. 1,505 = 92 Proz. HNO_3). Der Rest geht durch sechs Tonflaschen (Touries), auf deren Boden 15 bis 20 cm Wasser steht, das man darin läßt, bis das Vol.-Gew. auf 1,420 bis 1,430 gekommen ist. Schließlich gehen die Gase von je vier Retorten zusammen durch einen Lungeschen Plattenturm (S. 187), der mit ganz wenig Wasser berieselt wird. Man kann dieses immer wieder aufpumpen, bis Säure von 1,40 Vol.-Gewicht entsteht. Alle schwache Säure aus den Touries, dem Turme und von dem letzten Stadium der Destillation (etwa 5 Proz. des Ganzen) wird bei der nächsten Destillation zugesetzt, so daß sämtliche Säure als starke Säure von durchschnittlich 1,507 Vol.-Gewicht, und zwar 97 Proz. der theoretischen Menge erhalten wird. Die Säure enthält 92 Proz. Gesamtsäure (berechnet als HNO_3), wovon 1 bis 1,2 Proz. N_2O_4; sie ist völlig frei von Schwefelsäure, Chlor und Eisen. Um dieses Resultat zu erzielen, treibt man die Operation nicht so weit, daß das Bisulfat völlig salpeterfrei wird, und noch etwa 2 Proz. des Salpeters darin bleibt; dadurch hält es auch genügend Wasser zurück, um das Entstehen von schwacher Säure, wie erwähnt, zu verhindern oder vielmehr so weit zu beschränken, daß sie immer wieder bei der nächsten Operation mit aufgearbeitet werden kann. Man erhält also aus einer Beschickung von 600 kg Chilisalpeter (feucht berechnet) 437 bis 450 kg Salpetersäure von obiger Stärke, während bei dem Valentiner-Verfahren bei einmaliger Destillation nur 80 Proz. der Säure im starken Zustande erhalten werden.

Eine Abänderung in Einzelheiten der Kondensationsbatterie beschreibt Guttmann im D. R.-P. Nr. 136679.

Die Fabrikation von Salpetersäure im luftverdünnten Raume wird von Valentiner (D. R.-P. Nr. 63207) in der Art ausgeführt, daß die zur Zersetzung des Natriumnitrats mit Schwefelsäure dienende stehende Retorte mit einer Kühlschlange und diese wieder luftdicht mit einer Vorlage verbunden ist, aus der (mit Einschaltung einer Woulffschen Flasche) die Luft durch eine Luftpumpe abgesaugt wird. Hierbei kann man höchst konzentrierte, reine Salpetersäure gewinnen. (Nach diesem Verfahren gewonnenes, ganz reines Salpetersäurehydrat kommt jetzt in den Handel. Daß man solches

durch Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume erhalten kann, hatte ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 167 gezeigt. Die betreffende

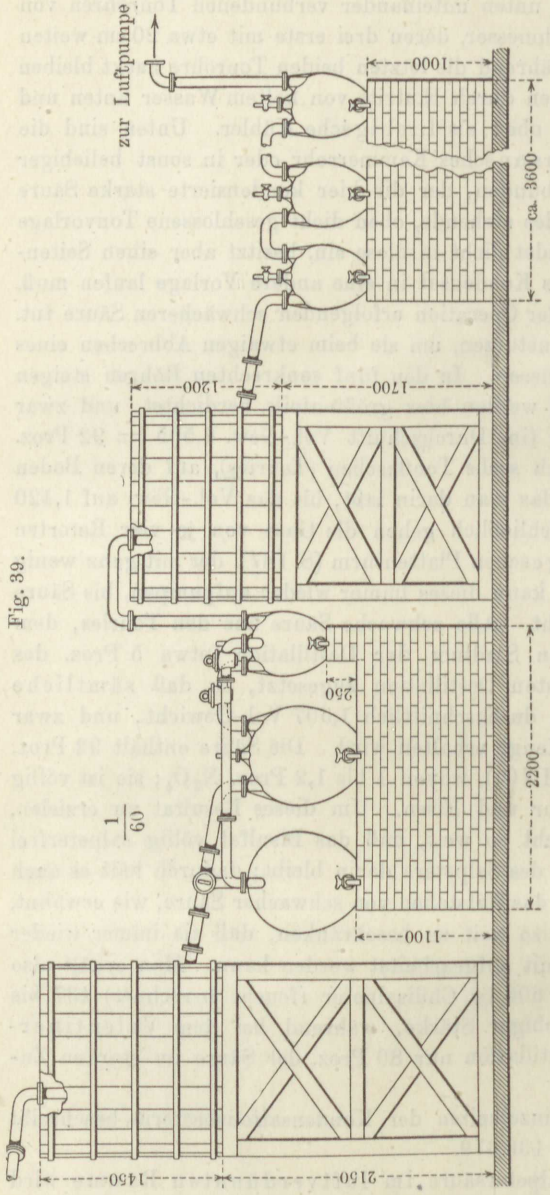


Fig. 39.

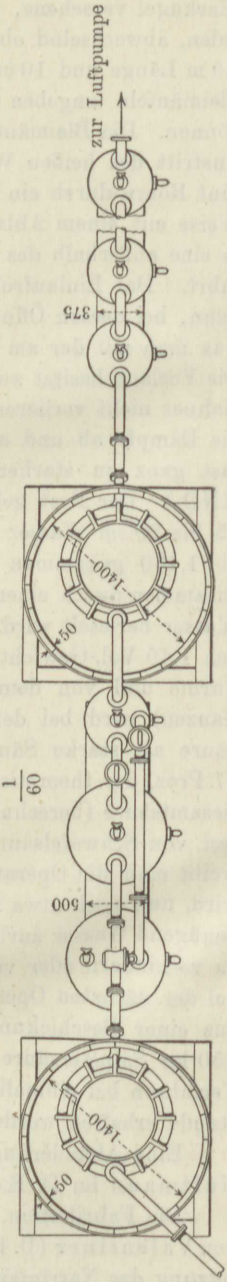


Fig. 40.

Nummer erschien am 15. März 1891; Valentiners Patent datiert vom 8. September 1891.) Fig. 39 und 40 verdeutlichen dieses System.

Hallwell[1]) macht über die praktische Ausführung des Verfahrens nähere Angaben. Die (in Fig. 21, S. 172 gezeigte) gußeiserne Retorte faßt eine

[1]) Chem.-Ztg. 1895, S. 118.

Ladung von 800 kg Nitrat und hat eine der Kugelform sich annähernde Gestalt; sie wird nicht direkt von der Flamme, sondern nur von heißen Gasen umspült. Sie besitzt oben Stutzen zum Abdestillieren der Säure, zum Einfüllen von Nitrat, zum eventuellen Einlassen von Luft, für ein Thermometer (unten geschlossen) und zum Einsaugen von Schwefelsäure. Auf den 200 mm weiten Destillierstutzen ist ein zur Beobachtung des Inneren dienender Glaszylinder aufgedichtet; dann kommt ein Tonkrümmer zur Verbindung mit der tönernen Kühlschlange. Diese hat 60 mm lichte Weite und etwa 4,7 qm Kühlfläche; sie endet in einem Verbindungsrohre mit Dreiweghahn. Dann kommen zwei Tonflaschen von 260 Liter Inhalt mit unterem Abflußhahn, eine kleinere von 80 Liter Inhalt, eine kleinere Tonschlange von 60 mm Lichtweite und 2,4 qm Kühlfläche, eine Tonflasche von 260 Liter Inhalt und fünf kleinere Tonflaschen von 80 Liter Inhalt, alle mit Ablaßhähnen am Boden und kleinen Lufthähnen oben. In der zweiten kleinen Tonflasche hinter der zweiten Kühlflasche wird Wasser, in der vierten Schwefelsäure vorgelegt; in diesen beiden Flaschen gehen die Eintrittsrohre bis in die Flüssigkeit. Die letzte Tonflasche ist direkt mit der Luftpumpe verbunden. Die beiden großen Flaschen hinter der ersten Kühlschlange empfangen den größeren Teil der kondensierten Säure und werden vermittelst des Dreiweghahnes abwechselnd eingeschaltet, so daß die Säure während des Betriebes abgezogen werden kann.

Die Dichtungen werden alle durch gerillte Flanschen mit Wasserglas-asbestkitt besorgt, die durch das Vakuum um so dichter zusammengehalten werden; sie halten vorzüglich.

Nach dem Füllen mit Nitrat werden alle Stutzen geschlossen, die Luftpumpe wird angelassen und durch den betreffenden Stutzen nach Öffnung seines Hahnes wird Schwefelsäure eingesaugt. Sofort entwickelt sich viel Gas; zuerst Nitrosylchlorid, das meist bis in die Vorlagen hinter der zweiten Schlange geht. Wenn das Vakuum auf 500 mm Quecksilber gestiegen ist, wird angefeuert. Das Thermometer steigt auf 80° und wird während der Hauptphase auf dieser Temperatur gehalten. Die Luftverdünnung hält man auf 650 bis 670 mm. Zuletzt muß man die Temperatur auf 120 bis höchstens 130° steigern. Wenn dabei nichts mehr übergeht, wird die Luftpumpe abgestellt und die Temperatur auf 170 bis 175° gesteigert, um das Bisulfat dünnflüssiger zu machen.

Durch die niedrige Temperatur wird die Zersetzung der Salpetersäure und die reduzierende Wirkung der Eisenwandungen auf ein Minimum gebracht. Die Ausbeute ist daher nach Hallwell fast gleich der theoretischen und fast ganz in Form von konzentrierter Säure. Bei nicht getrocknetem 95proz. Salpeter und Schwefelsäure von 60° Bé erhält man 95,7 Proz. der theoretisch gewinnbaren Säure mit einem Durchschnittstiter von 45° Bé (78 Proz. HNO_3) und in den hinteren Vorlagen 3,8 Proz. als dünne, unreine Säure von 14° Bé, zusammen 99,6 Proz. Mit ungetrocknetem Salpeter und Schwefelsäure von 64° Bé erhält man 99 Proz. als Säure von 46° Bé (81 Proz. HNO_3) und 0,8 Proz. als dünne Säure, zusammen 99,8 Proz. Die dünne Säure läßt man in den Vorlagen, bis sie auf 36° Bé gekommen ist. Mit trockenem Salpeter und Schwefelsäure von 66° Bé erhält man wirkliches Monohydrat. Die Säure von 48° Bé enthält nur 0,04 Proz. N_2O_3 und gar kein Chlor, während die sonst an Sprengstofffabriken gelieferte chlorfreie Säure von 48° Bé 0,95 bis 1,92 Proz. N_2O_3 enthält.

Während man sonst nur Ladungen von 300 bis 400 kg Nitrat macht und dazu 15 bis 20 Stunden braucht, erfordert hier nach Hallwell eine Ladung von 800 kg nur sieben bis acht Stunden. Man macht bequem zwei Ladungen in 24 Stunden, also vier- bis fünfmal so viel wie sonst. Der Kohlenverbrauch ist 8 bis 9 Tle. für das Heizen und 6 bis 7 Tle. für das Vakuum, zusammen 14 bis 16 Tle. auf 100 Salpeter; bei dem alten Verfahren 32 bis 35 Tle. auf 100 Salpeter. Auch wird der Dampf und die komprimierte Luft für das Raffinieren gespart. Die Haltbarkeit der Retorten ist gewiß größer als früher, ebenso die der Tongefäße. Die ersten Vorlagen werden nur 35 bis 42° warm, die hinteren bleiben kalt; Springen tritt nie ein, noch weniger Zusammendrücken durch die Luft. Die Gefäße werden etwas starkwandig und fast kugelförmig gemacht. Sprünge in den Krümmern und schlechte Stellen in den Vorlagen werden durch Auflegen von in Wasserglas getauchtem Asbestpapier repariert. Bei zu starkem Schäumen, welches man durch den Glaszylinder beobachten kann, wird durch Öffnen des Lufthähnchens sofort Ruhe geschafft. Der ganze Apparat nimmt nur eine Länge von 12 m, der Ofen eine Breite von 5,50 m, die Kondensation 1,50 m ein. Es sollen Apparate in größerem Stile, für 2500 bis 3000 kg, eingerichtet werden. Die hygienischen Bedenken der gewöhnlichen Salpetersäurefabrikation fallen beim Arbeiten im Vakuum natürlich vollständig fort.

Die immer noch aus der Kondensation entweichenden sauren Gase (besonders NOCl) würden die Luftpumpe schnell unbrauchbar machen, wenn man sie nicht in der letzten Vorlage durch Kalkmilch zurückhielte.

Weitere Mitteilungen über das Valentinerverfahren sind von Franke[1]) gemacht worden. Für je 1000 kg beschickten Salpeters soll man etwa $2^1/_2$ cbm Kondensationsraum verwenden. Die Retorten sollen vollständig vom Feuer umgeben sein, oder aber man muß ihren Oberteil und das Gasrohr durch ein säurefestes Futter schützen. Bei genügendem Kondensationsraum, guter Kühlung und Vermeidung der Bildung von N_2O_4, sei das Ausbringen fast das theoretische, da nur die Chloride zum Teil entweichen können. Das Bisulfat ist frei von Stickstoffverbindungen; die erste, mit Wasser gefüllte Vorlage braucht selbst nach mehreren Operationen nicht gewechselt zu werden. Während der eigentlichen Destillation ist die Temperatur kaum 100°, aber später muß sie auf 175° steigen, um das Bisulfat genügend flüssig zu machen. Die dann entstehenden heißen Dämpfe können etwas von der kondensierten Säure zersetzen, wenn man sie nicht unmittelbar hinter der Retorte gut abkühlt. Theoretisch sollten 1000 kg 96 proz. Salpeter, mit 2 Proz. Wasser, behandelt mit 1000 kg 94 proz. Schwefelsäure 796,5 kg Salpetersäure vom Volumgewicht 1,486 (= 89,3 Proz. HNO_3) geben; aus 1000 kg 96 proz., vorher getrocknetem Salpeter und 1000 kg 96 proz. Schwefelsäure sollte man 771,5 kg Salpetersäure vom Volumgewicht 1,497 (92,2 Proz. HNO_3) erhalten, und in der Praxis sollte man nicht viel weniger bekommen. Aber bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure tritt starkes Schäumen ein (vgl. hier, wie überhaupt für Destillation im Vakuum, die Arbeit von Volney, S. 184), indem sich N_2O_4 bildet, weil die Säure den Salpeter nicht gleich vollständig befeuchten kann. Dies kann man vermeiden, wenn man mehr Schwefelsäure anwendet oder flüssige Salpetersäure in die Retorte bringt.

[1]) Chem.-Ztg. 1897, S. 511 u. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 269.

Valentiner ist später dazu übergegangen, stärkere Säure nicht direkt bei der Zersetzung des Salpeters, sondern durch Destillation von schwächerer Säure mit konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum zu machen, aber diese doppelte Destillation kostet doch erheblich mehr Säure, Kohlen und Arbeitslohn als die direkte Destillation.

Bergmann[1]) berichtet ebenfalls günstig über dieses Verfahren; nur müsse man jedenfalls das Nitrosylchlorid durch Anwendung von Kalkmilch in der letzten Vorlage zurückhalten. Für eine Beschickung von 800 kg Salpeter verbrauche man 250 kg Kohlen.

Dreyfus hat auf die Fabrikation von Salpetersäure im Vakuum bei einer Temperatur von 170 bis 190° ein englisches Patent genommen (Nr. 138 826, 1895).

Trotz des Übelstandes, daß man bei dem Valentinersystem starke Salpetersäure nur durch doppelte Destillation machen kann, hat es sich doch weit verbreitet. Nach S. 165 des 40. Berichtes der englischen Alkali-Inspektoren standen im Jahre 1903 allein im 7. Distrikte 14 solche Apparate in Arbeit. Der 41. Bericht, S. 137, bestätigt dies. Infolge der niedrigen Temperatar hält sich die Apparatur länger, die Säure wird reiner und die Ausbeute ist fast die theoretische. Allerdings bemerkt Guttmann, daß letzteres bei allen gut geführten Fabriken zutreffe. 100 Tle. wirkliches $NaNO_3$ sollte 74,13 Tle. wirkliche HNO_3 geben, aber hiervon geht natürlich das entstehende NO_2 ab, und mindestens 5 Proz. wird stets als schwache „Turmsäure“ erhalten.

Über die Vorzüge des Valentinerschen oder Guttmannschen Systems hat sich ein Streit entsponnen, der in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 413, 495, 571, 658 und 731 ausgefochten, aber kaum unzweideutig entschieden worden ist. Man kann nur sagen, daß diese beiden, nebst dem Übelschen und Griesheimer System, heute im Vordergrunde stehen und so annähernd gleiche Resultate geben, daß die Auswahl großenteils eine Frage der Anlagekosten und Patentgebühren sein wird.

Eine Abänderung des Verfahrens, wobei man schon bei der ersten Destillation starke Salpetersäure erhalten kann, besteht darin, daß man etwa ein Drittel der gewöhnlichen Retortenbeschickung durch Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,425 ersetzt und dann destilliert. In diesem Falle erhält man die dem Chilisalpeter entsprechende Salpetersäure mit dem Vol.-Gew. 1,50 und die schwächere in die Retorte eingebrachte Säure in demselben Zustande.

Hart (Engl. Pat. Nr. 17 289, 1894) verwendet einen einerseits dem Guttmannschen wie andererseits den sonst angewendeten Kühlschlangen ähnlichen Kondensationsapparat für Salpetersäure, bei dem ein System von nur schwach gegen die Horizontale geneigten, übereinander liegenden Glasröhren in Anwendung kommt, die von einem senkrechten Standrohre ausgehen und in ein anderes senkrechtes Rohr einmünden; die Kühlung findet durch Aufspritzen von Wasser statt, welches dabei verdampft und sehr wirksam kühlend wirkt. Die Dämpfe gehen also gleichzeitig durch alle die geneigten Röhren hindurch. Hart behauptet, daß nach seiner Methode die Destillation doppelt so schnell als gewöhnlich, mit sehr geringem Brennstoffaufwand und sehr geringer Bildung von N_2O_4, eintrete. Jeder Apparat

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1003.

enthält 15 Röhren von 25 mm Weite und 1,8 m Länge, genügend zur Verarbeitung von 450 kg Salpeter in acht Stunden. Harts System hat sich in verschiedenen englischen und amerikanischen Fabriken gut bewährt.

Dieterle und Rohrmann (D. R.-P. Nr. 85240) befördern die Entwickelung der Salpetersäure aus der Retorte durch Einführung eines inerten Gases, was aber der Kondensation schaden muß. Rationeller wird der Zweck durch Absaugung erreicht, wofür auch Guttmanns Injektor, S. 192, dient.

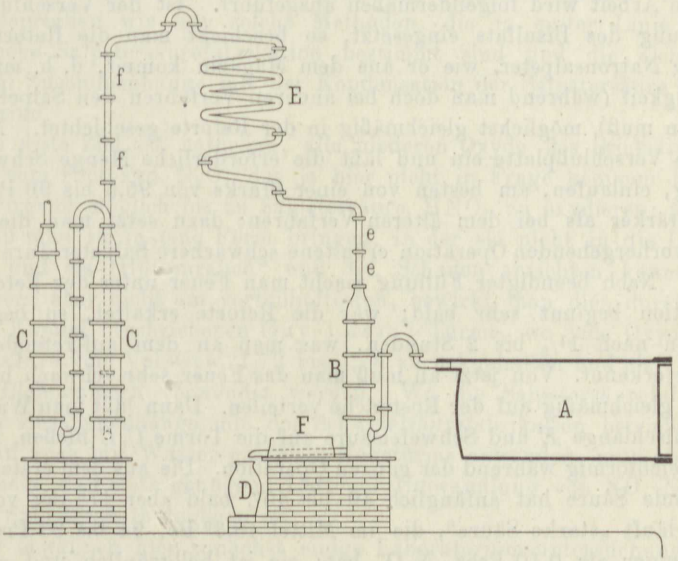
F. W. de Jahn und die General Chemical Company, New York (Amer. Pat. 1023133; D. R.-P. von de Jahn Nr. 252374) wollen die Zersetzung von Nitraten durch Schwefelsäure unter Anwendung von vermindertem Druck bei niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit dadurch vollständig durchführen, daß die Masse beständig umgerührt wird; das Bisulfat kommt dabei nicht zum Schmelzen, sondern bleibt als handliches Pulver zurück. Sie verwenden dazu einen doppelwandigen Kessel, mit Einführung von Dampf in den Zwischenraum, mit einer in dem Deckel eingebauten, mit Rührarmen versehenen Welle. Man trägt z. B. 3000 Pfd. Natronsalpeter ein, erzeugt im Innern eine Luftleere von 6 Zoll Quecksilber und saugt 3270 Pfd. 98proz. Schwefelsäure ein. Darauf bringt man die Temperatur auf 135° C und erhält sie dabei bis zu Ende. Gegen den Schluß der Destillation wird das Vakuum auf 28 Zoll gesteigert. Die erhaltene Säure ist in technischem Sinne frei von Zersetzungsprodukten. In gleicher Weise läßt sich Kalksalpeter zersetzen.

Ein Kondensationsapparat für Salpetersäure von Skoglund (D. R.-P. Nr. 104357 und Nr. 105704; Franz. Pat. 271025; Amer. Pat. 603402; die Patente gehören der Firma Martin Kalbfleisch u. Co., New York) wird nach A. F. Otto[1]) in vielen nordamerikanischen Fabriken, namentlich solchen von Nitroglycerin und Schießwolle, angewendet; auch in zwei französischen Dynamitfabriken. E. Wolf[2]) gibt eine eingehende Beschreibung davon. Mittels dieses Apparates erhält man durch eine einzige Operation reine Salpetersäure, die keiner besonderen Behandlung zur Entfernung der niedrigeren Stickstoffoxyde bedarf, da sie nur 0,05 bis 0,10 Proz. N_2O_3 enthält und eine Konzentration von stets über 94 Proz., oft fast 95 Proz. besitzt. Das „Bleichen“ und die Entfernung der niederen Stickstoffoxyde wird durch die Salpetersäuredämpfe selbst bewirkt, und schwache Säure geht gar nicht aus dem Prozesse heraus, da die sich dabei bildende sofort wieder in ihn zurückkehrt. Der Apparat ist in Fig. 41 gezeigt. Er besteht aus einer Gußeisenretorte *A*, einem Steinzeugreaktionsturm *B*, der mit einem säurebeständigen Material gefüllt ist, einer bleiernen Kühlschlange *E* und zwei Türmen *C*, *C*, ähnlich *B*, worin die Dämpfe von N_2O_3 und N_2O_4 entfernt werden. Die Retorte *A* kann irgend welche Form haben, aber sie muß groß genug sein, um 1500 kg Natronsalpeter in einer Operation zu behandeln; statt dessen kann man auch zwei Retorten zu je 750 kg Fassung anwenden. Für 1500 kg Nitrat genügt ein Zylinder von 3,6 m Länge und 1,7 m Durchmesser; die durchschnittliche Metallstärke ist 4 bis 5 cm, das Gewicht etwa 7000 kg. Das eine der Enden ist durch einen Gußeisenblock von 36 mm Höhe und 36 mm Dicke verschlossen, der mit einer Auslaßöffnung für das Bisulfat versehen ist, und mit der Retorte durch einen Kitt aus 89 Tln. Gußeisenspänen, 4 Tln. Schwefel und 7 Tln. Salmiak verbunden ist. Oberhalb dieses Blockes ist das Retortenende durch

[1]) Zeitschr. Schieß- und Sprengwesen 1906, S. 325. — [2]) Ebend., S. 373.

Kieselsteinmauerwerk mit einem aus 50 Tln. Schamotte, 25 Tln. Kieselsand und 25 Tln. Portlandzement bestehenden Mörtel geschlossen. Dieses Mauerwerk muß mit größter Sorgfalt hergestellt werden; die Steine müssen glatt und regelmäßig geformt sein, dicht zusammengesetzt werden, vollständig von Mörtel umgeben sein und sich an die Seitenwand der Retorte genau anschließen. In seinem oberen Teile ist eine Beschickungsöffnung für das Nitrat 50 auf 30 cm verschlossen durch eine Steinzeug- oder Gußeisenplatte mit einem Loche zum Einlaufen der Schwefelsäure. — Der Reaktionsturm *B* ist 40 bis 45 cm weit und besteht aus 5 Ringen von je 60 cm Höhe. In der Mitte der Höhe des untersten Ringes ist eine Öffnung für den Eintritt der Gase

Fig. 41.



und am Boden desselben eine solche zum Ablaufen der kondensierten Säure. Dieser unterste Zylinder ist mit einer gelochten Steinzeugplatte bedeckt; darüber kommen zunächst drei einfache Zylinder und schließlich ein konisches verjüngtes Rohr, das den Übergang zu den 18 cm weiten Verbindungsröhren *e*, *e* herstellt. Als Kitt zur Verbindung der Zylinder dient ein Gemisch von Natriumsilikat und Baryumsulfat. Der Turm ist mit Quarzstücken oder anderem säurebeständigen Materiale gefüllt. — Die Kondensationseinrichtung enthält zunächst eine bleierne Kühlschlange *E*, von 10 cm lichter Weite, 1 cm Bleidicke, 500 kg schwer, gebogen in der in der Figur gezeigten Art; oben geht sie in ein Steinzeugrohr *ff* über, das zu den Türmen *C C* führt, die ebenso wie *B* gebaut, aber um zwei Zylinder höher sind. — Die in *A* erzeugten Salpetersäuredämpfe steigen durch den Turm *B* und die Schlange *E* in die Höhe, wo sie durch außen aufließendes kaltes Wasser gekühlt werden. Die sich hier kondensierende Säure fließt nach *B* zurück; die ihm dort begegnenden heißen Dämpfe entziehen ihr sämtliches N_2O_3, N_2O_4 und Cl. Beim Auslaufen aus *B* geht die Säure durch ein etwas gegen den Turm hin geneigtes Rohr, das somit stets einen Wasserverschluß bildet, so daß hier keine Dämpfe und Gase entweichen können. Dieses Rohr liegt in einem Bleikasten *F*, der das von der Schlange *E* außen herablaufende Wasser empfängt; die Säure läuft

in die Vorlage *D*. Die in *E* nicht kondensierten Säuredämpfe werden in den Türmen *C, C* zurückgehalten. Der erste derselben wird mit Schwefelsäure von 94 Proz. H_2SO_4 gespeist, die oben auf eine sternförmige Bleiplatte auffließt und nach dem Ausfließen auf den zweiten Turm *C* aufgepumpt wird. Eine geringe Menge Schwefelsäure zur Berieselung der Türme *C C* genügt schon, um alle Salpetersäure und salpetrige Säure zurückzuhalten; etwa 200 kg für jede Beschickung fließen ab, mit einem Gehalte von etwa 25 Proz. HNO_3, einschließlich 8 bis 10 Proz. in Form von N_2O_3. Dieses Säuregemisch kann in dem Gloverturm einer Schwefelsäurefabrik oder in der in Nitroglyzerinfabriken üblichen Art denitriert, oder als Teil der für den Zylinder *A* des Skoglundapparates erforderlichen Säure verwendet werden.

Die Arbeit wird folgendermaßen ausgeführt. Ist der Verschluß für die Entleerung des Bisulfats eingesetzt, so beschickt man die Retorte *A* mit 1450 kg Natronsalpeter, wie er aus dem Magazin kommt, d. h. mit 2 Proz. Feuchtigkeit (während man doch bei anderen Verfahren den Salpeter vorher trocknen muß), möglichst gleichmäßig in der Retorte geschichtet. Man setzt nun die Verschlußplatte ein und läßt die erforderliche Menge Schwefelsäure 1535 kg, einlaufen, am besten von einer Stärke von 95,5 bis 96 Proz., also etwas stärker als bei dem älteren Verfahren; dazu setzt man die gesamte in der vorhergehenden Operation erhaltene schwächere Salpetersäure von etwa 44° Bé. Nach beendigter Füllung macht man Feuer unter der Retorte. Die Destillation beginnt sehr bald; war die Retorte erkaltet, so beginnt die Reaktion nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden, was man an dem auftretenden Chlorgeruche erkennt. Von jetzt an muß man das Feuer sehr schwach halten und es sehr gleichmäßig auf der Rostfläche verteilen. Dann läßt man Wasser über die Kühlschlange *E* und Schwefelsäure auf die Türme *C, C* fließen, und zwar ganz gleichförmig während der ganzen Operation. Die aus dem ersten Turm *C* abfließende Säure hat anfänglich 40 bis 45°, bald aber 47° Bé; von da ab bis 49° läuft „starke Säure", die im Mittel 48,3° Bé, 94 bis 95 Proz. HNO_3 und weniger als 0,10 Proz. N_2O_3 hat; sie ist hellgrünlich und entwickelt keine roten Dämpfe von N_2O_4. Dann kommt Säure unter 48° Bé („schwache Säure"); wenn man wieder auf 47° herabgekommen ist, so wird die Säure in ein anderes Steingutgefäß abgelassen. — Das Ende der Operation wird durch das rapide Abnehmen des Säuregrades angekündigt; ist dieser auf 36° Bé angelangt, so kann man die Destillation als beendigt ansehen. Das Bisulfat wird jetzt abgelassen und schon nach 3 Stunden kann man eine neue Operation machen. Man soll nicht unter 36° Bé herabgehen; es kommt dann nur noch wenig Säure und diese schwache Säure greift das Blei der Kühlschlange stark an. — Die Dauer einer Operation beträgt 19 bis 20 Stunden, vom Moment des Anfeuerns ab gerechnet, wovon 14 bis 15 Stunden auf die Destillation der starken und 4 bis 6 Stunden auf die der schwachen Säure fallen. Man erhält aus der oben angegebenen Ladung im Durchschnitt:

1000 kg Salpetersäure 94 bis 95 Proz. mit weniger als 0,10 Proz. N_2O_3,
250 „ schwache Säure,
200 „ Schwefelsalpetersäuregemisch.

Die Kühlschlange dauert viel länger, als man annehmen sollte, da sie durch Ablagerung einer inneren Kruste von Bleinitrat geschützt wird; ein Kühler kann mehr als 100 Operationen aushalten, ohne andere Reparaturen als den Ersatz eines 40 oder 50 cm langen, mit der unteren Tonröhre in Ver-

bindung stehenden Stückes. Man muß aber stets auf ihre Benetzung mit frischem Wasser achten.

Gegen Skoglunds Verfahren wird von Guttmann[1]) eingeworfen, daß die damit erzielten Resultate weniger günstig als die mit seinem oben S. 192 ff. beschriebenen Apparate erzielten seien.

Behandlung der bei der Salpetersäurefabrikation entstehenden niedrigeren Stickstoffoxyde (nitrosen Gase).

Soweit dieser Gegenstand zu der synthetischen Darstellung von Salpetersäure aus elementarem Stickstoff oder aus Ammoniak gehört, wird er weiter unten in Verbindung mit diesem Gegenstande behandelt werden. An dieser Stelle besprechen wir nur solche Methoden, die in erster Linie für die gewöhnliche Salpetersäurefabrikation bestimmt sind und die nicht schon früher im Zusammenhange mit der Kondensation der Salpetersäure erwähnt worden sind.

Das erste Ziel ist natürlich, alle niederen Oxyde des Stickstoffes (abgesehen vom Protoxyd, N_2O, das ja hier nicht in Frage kommen kann) so weit als irgend möglich bis zu Salpetersäure, HNO_3, zu oxydieren; jedenfalls aber muß man sie in eine Form bringen, in der sie nicht in die Luft entweichen und als „Hüttenrauch“ und dgl. Schaden anrichten können. Am einfachsten, aber nicht am vorteilhaftesten, bewirkt man dies durch die im sechsten Kapitel beschriebenen Gay-Lussac-Türme, wo jene Oxyde durch Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,72 bis 1,76 zurückgehalten und als „Nitrose“ in den Bleikammern verwendet werden. Wo die Salpetersäurefabrikation nicht im Zusammenhange mit der Schwefelsäurefabrikation betrieben wird, kann man auch mit Wasser gespeiste Kokstürme anwenden, muß aber dafür besorgt sein, daß stets genügend Luft zur Umwandlung von NO, N_2O_3 und N_2O_4 in Salpetersäure zugegen ist.

Wir erwähnen hier zunächst einige Laboratoriumsuntersuchungen über diesen Gegenstand und gehen dann zu den für die Arbeit im Großen gemachten Einrichtungen oder Vorschlägen über.

Lunge und Berl[2]) zeigen, daß das Verhältnis zwischen salpetriger und Salpetersäure bei der Oxydation von NO durch Luft nicht durch die Verdünnung des Sauerstoffs mit Stickstoff, sondern durch die Menge des Wassers und die Intensität des Umrührens beeinflußt wird. Wenn man das Gemisch von NO und Luft sofort mit einer großen Menge Wasser umrührt, so löst sich das zuerst entstandene Stickstoffperoxyd als ein Gemenge von salpetriger und Salpetersäure, dessen vollständige Umwandlung in Salpetersäure durch überschüssigen Sauerstoff sehr langsam vor sich geht, um so langsamer, je stärker die Verdünnung mit Wasser ist. Bei geeigneten Mengen von Wasser findet die Umwandlung in Salpetersäure quantitativ statt.

Die Verbindung von Stickoxyd mit Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd geht nicht immer ganz glatt vor sich. Mandl und Russ[3]) fanden, daß die Reaktion vor dem Stadium N_2O_4 stehen bleiben kann, und daß dies von der benutzten Sauerstoffquelle abhängt. Mit aus Luft entnommenem komprimiertem Sauerstoff geht sie bis zu Ende, aber nicht mit aus BaO_2, $H_2Cr_2O_7$ und

[1]) Zeitschr. Schieß- und Sprengwesen 1906, S. 376. — [2]) Chem.-Ztg. 1904, S. 1243. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 486 ff.

H_2SO_4 erhaltenem. Mit durch Elektrolyse von Wasser dargestelltem Sauerstoff ist die Bildung von N_2O_4 fast vollständig, wenn der Sauerstoff über erhitzten Palladiumasbest geleitet worden war, aber sonst nicht. Anscheinend bewirkt die Gegenwart von Ozon eine Störung der Reaktion. Möglicherweise verbinden sich ganz reines NO und O sehr langsam und ihre schnelle Vereinigung bedarf eines Katalysators, der durch Ozon oder H_2O_2 verändert wird. Ihren Resultaten widerspricht Holwech[1]); er fand, daß die Reaktion: $2NO + O_2 = N_2O_4$ vollständig und mit etwa derselben Schnelligkeit vor sich geht, gleichviel ob der Sauerstoff nach Lindes Methode, dargestellter, oder ozonisierter, oder aus BaO_2 oder $KCrO_4$ hergestellt ist.

Foerster und Koch[2]) beschreiben Versuche über die Wirkung von Gemischen von NO_2 mit Sauerstoff oder Luft in verschiedenen Verhältnissen auf Wasser und über die Oxydation von NO_2 durch Ozon, in der Absicht, Salpetersäure von größerer Stärke zu erhalten, als es sonst möglich ist. Wenn ein Gemisch aus 1 Vol. NO mit 2 Vol. O in Wasser geleitet wird, so bildet sich schnell HNO_3, bis Salpetersäure von 40 Proz. entstanden ist. Weiterhin verlangsamt sich die Absorption von NO_2 allmählich, bis Salpetersäure von 50 Proz. entstanden ist, und von da an geht es wieder schneller. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man keine höhere Konzentration als 68 bis 69 Proz. erhalten; bei höheren Temperaturen geht dies langsamer vor sich. Die höchste durch die Wechselwirkung von NO_2, O und H_2O erhaltbare Konzentration hat annähernd dieselbe Zusammensetzung wie das Gemisch von Salpetersäure in Wasser, das den kleinsten Dampfdruck hat. Aus NO und Luft, mit 1 Proz. NO, kann man 40proz. Salpetersäure, bei 2 Proz. NO etwa 52proz., bei 5 Proz. NO eine 55proz. Säure erhalten. Die anfänglich gebildete salpetrige Säure zersetzt sich im Verlaufe der Zeit vollständig in Salpetersäure und NO, das sich allmählich zu NO_2 oxydiert. Durch Ozon wird NO_2 schnell zu Salpetersäure oxydiert, selbst wenn es mit viel Luft gemischt ist, und wenn man das entstehende Gasgemisch in Wasser oder wässerige Salpetersäure einleitet, kann man leicht eine Säure von 80 Proz. HNO_3 erhalten. — Eine Fortsetzung dieser Arbeit[3]) zeigte, daß die Oxydation von NO durch freien O zu NO_2 zwischen 0 und 100° schneller als bei höheren Temperaturen vor sich geht; vermutlich weil zuerst instabile Oxyde entstehen. N_2O_3 oder Gemische von NO und NO_2 werden von alkalischem Absorptionsmittel viel leichter als reines NO_2 zurückgehalten.

Briner und Durand[4]) untersuchten die Entstehungsbedingungen der Salpetersäure und salpetrigen Säure aus Stickoxyden und Wasser unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in ausgedehnten Druck- und Temperaturgrenzen. Die Einwirkung von Stickoxyd auf Wasser ist gleich Null. Es wurden dann bestimmte Volumina NO in Salpetersäuren von verschiedener Konzentration eingepreßt. Eine Säure von der Zusammensetzung $HNO_3 + 4H_2O$ nahm hellblaue Färbung an, als das Verhältnis des NO-Stickstoffs zum Gesamtstickstoff bei etwas höherem als Atmosphärendruck 0,322 betrug; beim Verhältnis 0,435 wurde die Farbe dunkelblau. Bei dem Verhältnis 0,617 und 10 Atm. Druck trat eine zweite, untere, flüssige Phase von dunkelblauer Farbe auf. Bei konzentrierten Salpetersäuren ist zum Hervorbringen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 2131 ff. — [2]) Ebend., S. 2161 ff. — [3]) Ebend. 1910, S. 2018 ff. — [4]) Compt. rend. **155**, 582; Chem. Zentralbl. **2**, S. 1608 (1912).

der zweiten Flüssigkeitsschicht ein geringerer Druck erforderlich. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine grüne Farbe an; die braune Farbe der gasförmigen Phase nimmt mit wachsendem Drucke beträchtlich ab. Eine Erhöhung des NO-Druckes bewirkt eine Anreicherung des Systems an Salpetrigsäureanhydrid. Für die Säure $HNO_3 + 1\,H_2O$ war das Verhältnis des NO-Stickstoffs zum Gesamtstickstoff bei 1,8 at. = 0,400; bei 5,3 at. = 0,540.

Geht man von NO_2 oder N_2O_3 aus, und fügt wachsende Mengen Wasser hinzu, so beobachtet man entsprechende Farbenänderungen. Das flüssige dunkelblaue N_2O_3 scheidet auf Zusatz von Wasser eine leichtere blauere Schicht ab. Bei einer bestimmten Verdünnung verschwindet die untere flüssige Phase und weiterhin verbleibt auch die Farbe der übrig bleibenden Schicht. Bei flüssigem NO_2 treten entsprechende Erscheinungen auf, doch ist die Farbe zum Beginn grün, und das System weniger reich an N_2O_3.

Beim Einpressen von NO in reine Salpetersäure bilden sich zwei gelbe Schichten, und zwar erscheint die zweite Phase bei einem Drucke von 1,1 at. Dieselben gelben Schichten erhält man auch durch Einwirkung von NO_2 auf reine und hochkonzentrierte Salpetersäure. Geht man von $HNO_3 + 1^1/_2H_2O$ aus, so erhält man eine grüne Flüssigkeit.

Aus alledem ergibt sich, daß man es mit umkehrbaren Gleichgewichten zu tun hat, auf die man das Massenwirkungsgesetz anwenden kann, wie es folgende Reaktionen zeigen:

1. $N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_2$;
2. $2\,NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3$;
3. $3\,HNO_2 \rightleftarrows 2\,NO + H_2O + HNO_3$.

Weiterhin untersuchten dieselben Forscher [1]) die Wirkung der Temperatur auf das Gleichgewicht an salpetriger Säure und Salpetersäure, die sich aus Stickstoffoxyden und Wasser gebildet haben und fanden, daß eine Erniedrigung der Temperatur ebenso wie die Erhöhung des NO-Druckes die Bildung von salpetriger Säure begünstigt, während Temperaturerhöhung den Zerfall derselben nach der Gleichung Nr. 3 herbeiführt.

Briner und Boubnoff [2]) untersuchten das Verhalten des Stickoxyds bei verschiedenen Drucken zwischen 50 und 700 at. und bei Temperaturen zwischen — 80 und + 300°. Hierbei scheidet sich allmählich eine Flüssigkeit ab, deren Menge als Maß für die Zersetzungsgeschwindigkeit dient; ihre Analyse zeigt, daß gleichzeitig zwei primäre Reaktionen stattfinden:

1. $^1/_2NO = {}^1/_2N + {}^1/_2O$,
2. $NO = {}^1/_2N_2O + {}^1/_2O$,

wobei die zweite vorwiegt. Sekundär entstehen höhere Stickoxyde durch Wirkung des frei werdenden Sauerstoffs auf NO. Die Zersetzung des NO ist eine stetige Funktion von Zeit, Temperatur und Druck, kann aber bei gewöhnlichen Verhältnissen nicht beobachtet werden, weil sie dann zu langsam vor sich geht. Bei einem anfänglichen Druck von 50 at. und Zimmertemperatur verstreicht etwa ein Jahr bis zum Auftreten der flüssigen Phase.

Baudisch [3]) fand, daß Stickoxyd in Gegenwart von Wasser, in dem sich einige Stückchen gelber Phosphor als Katalysator befanden, im Tages-

[1]) Compt. rend. **155**, 1492; Chem.-Ztg. 1913, S. 664; Chem. Zentralbl. **1**, S. 596 (1913). — [2]) Compt. rend. **156**, S. 228; Chem. Zeitschr. **1**, S. 882 (1913); Chem.-Ztg. 1913, S. 1299. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 612.

licht nach und nach in Salpetersäure und Ammoniak, aber durch die Strahlen einer Quecksilberlampe in salpetrige Säure und Ammoniak umgewandelt wird. Aus Stickstoff und Sauerstoff entstanden bei der Belichtung in der strahlenden Sonne des Monte Rosa, ebenso wie durch die Quecksilberbogenlampe, neben Wasserstoffsuperoxyd und Ozon auch Stickoxyde.

Nach H. A. und M. Baker[1]) zeigte eine drei Jahre lang über Phosphorpentoxyd aufbewahrte Probe von Stickstofftrioxyd einen Siedepunkt (bei atmosphärischem Druck) von 43°, statt von — 2°, hatte sich also in eine isomere Modifikation umgewandelt. Stickstofftetroxyd, das sonst bei 22° siedet, kann nach gründlichstem Trocknen bei 69° erhalten werden, ohne ins Sieden zu kommen.

Egerton, Dampfdruck des Stickstofftetroxyds[2]).

Raschig, Über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd[3]).

Die Frage, ob bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd intermediär Stickstofftrioxyd entsteht, und das Verhalten des Stickstofftrioxyds gegen Alkalien ist von mehreren Forschern eingehend untersucht worden. Sie ist theoretisch recht interessant, aber von keiner Bedeutung für die Großpraxis, und auch nicht für die Analyse der in dieser vorkommenden Körper. Wir wollen daher hier nur die Literatur angeben:

Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 128 u. 1281; 1907, S. 696 u. 1810.
Schmidt und Böcker, Berl. Ber. 1906, S. 1368.
Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie 1906, S. 541.
Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 907; 1907, S. 1716.
Klinger, ebend. 1914, S. 7.
E. Müller, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **86**, 230.

Verfahren der Großpraxis zur Behandlung der nitrosen Gase[4]).

Niedenführ (D. R.-P. Nr. 155095) kondensiert die Salpetersäure, um sie frei von den niedrigeren Stickstoffoxyden zu erhalten, bei höherer Temperatur und unter Anwendung von Zug. Zu diesem Zwecke wird ein Ventilator hinter den Kondensationsvorlagen und vor der Apparatur zur Oxydation und Kondensation der niedrigeren Stickstoffoxyde angebracht. So entsteht ein gelinder Niederdruck in den ersten Kondensatoren, wodurch die Salpetersäure in reinerem Zustande erhalten wird, und ein etwas höherer Druck weiter hinten, was die dort vor sich gehende Oxydation begünstigt. Zwischen den ersten Kondensatoren und dem Ventilator ist ein Kühler eingeschaltet, wodurch der Ventilator besser gegen Angriff durch die Säuregase geschützt wird, und der es auch erleichtert, den Oxydationsapparat auf niedrigerer Temperatur zu halten. Sein Engl. Pat. 4353 von 1905 beschreibt dasselbe Verfahren und auch eine Abänderung, wonach die Umwandlung der niederen Stickstoffoxyde in Salpetersäure in zwei „Plattentürmen", wie sie im fünften Kapitel beschrieben werden (vgl. auch S. 187 ff.), vor sich geht; der erste derselben wird nur mäßig berieselt, um eine hochgrädige Säure zu erhalten, der zweite aber wird stark berieselt, ohne Rücksicht auf die Stärke der entstehenden Säure, die man zur Berieselung des ersten Turmes verwenden kann.

---

[1]) Chem. News **107**, 5 (1913). — [2]) Journ. Chem. Soc. 1914, S. 647. — [3]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **84**, 115 (1913). — [4]) Man vergleiche auch die weiter unten bei der Darstellung von Salpetersäure aus Luftstickstoff angeführten Verfahren.

In seinem D. R.-P. Nr. 160709 zeigt Guttmann eine Einrichtung für die automatische Zufuhr von Luft in die bei der Destillation von Salpetersäure entwickelten Gase. Über die Gasleitung wird ein konisches Rohr gestülpt, an dessen Boden sich verschließbare Öffnungen für den Lufteintritt befinden; das andere Ende bleibt in einiger Entfernung von dem Gasrohre und durch den so gebildeten ringförmigen Raum tritt Luft in die Gase ohne Verwendung von Pumpen oder Injektoren ein.

Halvorsen (Norw. Pat. 15021 von 1905) bringt sehr verdünnte nitrose Gase mit SO_2 in der Art zusammen, daß man Nitrosulfonsäure, $SO_2{<}^{OH}_{ONO}$, oder deren Anhydrid, $\begin{matrix}SO_2—ONO\\SO_2—ONO\end{matrix}>O$, erhält. Diese Verbindung kann man in Metallgefäßen schmelzen, um sie leichter transportieren zu können; oder man löst sie in konzentrierter Schwefelsäure auf und versendet diese Lösung in Metallgefäßen. Die konzentrierten nitrosen Dämpfe werden in Türmen durch Luft und Wasser in Salpetersäure übergeführt. Es sei ein besonderer Vorzug des Apparates, daß man ihn aus Metall, statt aus Steinzeug, herstellen könne.

Die Norske Aktieselskabet u. Halvorsen (Franz. Pat. 363157; Amer. Pat. 892516, Engl. Pat. 3680 von 1906) lösen Nitrosulfonsäure in konzentrierter Schwefelsäure, setzen etwas Wasser zu und darauf eine oxydierende Verbindung, wie MnO_2, PbO_2, CrO_3 oder ein Chromat, destillieren die gebildete Salpetersäure in eisernen Retorten ab und gewinnen das Oxydationsmittel durch Elektrolyse zurück, z. B. $Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2CrO_3 + 3H_2SO_4 + 3H_2O$.

Sinding-Larsen (Norw. Pat. 16083) verwertet verdünnte nitrose Gase oder verdünnte Salpetersäure durch Dolomit. Man behandelt diesen mit der verdünnten Säure in solcher Art, daß sich nur das Calciumcarbonat auflöst und das Magnesiumcarbonat zurückbleibt. Die Lösung von Calciumnitrat wird abfiltriert und das $MgCO_3$ durch Salpetersäure in Nitrat übergeführt. Bei Erhitzung des letzteren in einem Kohlensäurestrome destilliert starke Salpetersäure ab und Magnesia usta wird als Nebenprodukt erhalten.

Naville, P. A. Guye u. C. E. Guye (Franz. Pat. 385569) verwandeln NO in HNO_3 durch abwechselnde, nicht durch gleichzeitige Behandlung mit Sauerstoff und Wasser. Die Gase werden drei aufeinander folgenden Prozessen ausgesetzt: 1. Absorption von $^2/_3$ des gebundenen Stickstoffs durch Wasser, nach der Gleichung: $3N_2O_4 + 2H_2O = 4NH_3 + 2NO$; 2. Trocknung des rückständigen Gases durch wasserfreies Calciumhydrat oder andere Trocknungsmittel oder durch Abkühlung; 3. Oxydation des NO zu N_2O_4 durch freiwillige Reaktion mit überschüssigem Sauerstoff oder durch Steigerung von Temperatur und Druck, oder durch Verwendung eines Katalysators. Stickstoffoxyde in der Luft bis zu einem Betrage von nur 1 Proz. können fast vollständig durch fünf Wiederholungen dieser Behandlung gewonnen werden, aber in jedem folgenden Stadium gehen die Reaktionen langsamer vor sich und die Gase müssen daher längere Zeit in dem Apparate verbleiben. Falls es wünschenswert ist, kann in irgend einem Teile der Apparatur der Druck über dem der Atmosphäre gehalten werden.

Dieselben Erfinder (Franz. Pat. 385605; Engl. Pat. 6155 von 1908; D. R.-P. Nr. 225153) behaupten, daß, wenn die höheren Stickstoffoxyde durch

Schwefelsäure absorbiert worden sind, N_2O_3 ohne Bildung von HNO_3 absorbiert wird. Daher sollten die rückständigen, NO enthaltenden Gase nach einer Oxydationskammer geschafft werden, um das NO so vollständig wie möglich in N_2O_4 umzuwandeln und dieses dann wieder mit Schwefelsäure in Reaktion treten zu lassen. Sie verwenden eine Reihe von Türmen und Kammern, worin kurze Perioden der Absorption mit Oxydationsperioden abwechseln, indem die Säure von dem Boden eines Turmes auf die Spitze des nächsten gepumpt wird und schließlich durch einen Erhitzungsapparat geht, in dem die freie Salpetersäure abdestilliert wird, während die entstandenen Stickstoffoxyde in das System zurückkehren. Die Feuchtigkeit des Gases wird durch vorgängigen Zusatz von Wasser oder durch Austrocknung derartig reguliert, daß sie gerade dem Betrage des als Salpetersäure gewinnbaren Stickstoffs entspricht, d. h. je 1 g-Mol. H_2O für 2 g-At. verbundenen Stickstoffs. In diesem Falle ist nach Abdestillation der HNO_3 die Rückstandssäure wieder bereit zur Verwendung als Absorptionsmittel. Die Oxydation wird bewirkt entweder durch Erhöhung der Temperatur (nicht über 200°) oder durch Verwendung eines Katalysators, oder durch erhöhten Druck, und ein solcher wird am besten in dem ganzen System aufrecht erhalten. In der Praxis findet man eine Serie von drei Absorbierern und drei Oxydatoren genügend zur fast vollständigen Wiedergewinnung der Stickstoffoxyde aus Luft, die sie in kleinen Mengen enthält.

Die Norsk Kvaelstofkompagni (Engl. Pat. 6265, 1895) absorbiert nitrose Gase erst durch Wasser oder verdünnte Salpetersäure und den Überrest durch verdünntes Alkali oder Alkalicarbonat.

Bergius (D. R.-P., Anm. B 53617) erhält aus Mischungen von gasigem Stickstoffperoxyd mit O- und H_2Ohaltigen Gasen konzentrierte Salpetersäure dadurch, daß er die Reaktion bei höheren Temperaturen und unter höherem Druck (der die Wiederzersetzung verhindert) vornimmt.

Vietinghoff-Scheel (D. R.-P. Nr. 205706) will Salpetersäure aus N_2O_4, H_2O und O durch Kompression des Gemisches auf 5 bis 10 Atm. machen. Man soll auf 1 kg N_2O_4 0,220 kg Wasser verwenden und erhält dann eine Säure von 98 Proz. HNO_3.

Frederich (Engl. Pat. 319 und 403 von 1911) erhält rote rauchende Salpetersäure durch Zusatz eines molekularen Verhältnisses von Wasser (in kleinen Portionen hintereinander) zu einem molekularen Verhältnisse von flüssigem Stickstoffperoxyd, das in einem mit Rührwerk versehenen Autoklav enthalten ist, und Einführung von Sauerstoff unter einem Druck von 3 bis 5 Atm., bis er nicht länger absorbiert wird. Oder aber man verwendet statt flüssigen Stickstoffperoxyds mit N_2O_4 gesättigte Holzkohle, die in einem Autoklav umgerührt wird, in das man Sauerstoff unter einem Druck von $1^1/_2$ bis 3 kg pro Quadratzentimeter einleitet.

Die Farbwerke Höchst (D. R.-P. Nr. 249329; Engl. Pat. 19032, 1911) verwenden zur Hebung der Flüssigkeit in den Apparaten zur Umwandlung von Stickstoffoxyden mit H_2O und O auf Salpetersäure Sauerstoff statt Luft, und führen den dadurch mit salpetrigen Gasen und Dämpfen beladenen Sauerstoff wieder in den Prozeß ein.

Halvorsen und die Norsk Hydroelektrisk Kvaelstof Kompagni (Amer. Pat. 948726; Franz. Pat. 380190) absorbieren die nitrosen Dämpfe durch Kalk oder Salze von durch Salpetersäure austreibbaren Säuren, die in

Wasser suspendiert und in beständiger Bewegung erhalten werden. Das Norweg. Pat. 23575 derselben Firma beschreibt behufs Vermehrung des Stickoxydgehaltes eine Vermischung der Gase mit Ammoniak und Überführen über eine Kontaktsubstanz, z. B. erhitztes Platin.

Die Elektrochemischen Werke (D. R.-P. Nr. 212423; Franz. Pat. 388305) konzentrieren mit Luft gemischte Stickstoffoxyde dadurch, daß sie sie der Wirkung von Zink, Kupfer, Magnesium oder Blei unterwerfen, wobei Nitrate und Nitrite entstehen, die sich leicht durch Erhitzen auf 500° oder bei verringertem Luftdruck schon bei niedrigeren Temperaturen in Eisenretorten zersetzen lassen.

Scherfenberg u. Prager (D. R.-P. Nr. 202560) bringen eine Reihe von Rückflußkühlern direkt oben auf dem Kondensationsturme an, in dem die Gase in einen Sprühregen verwandelt werden, der weiterhin mit der aus den Kühlern herabfließenden Säure in einige Berührung kommt. Diese Kühler bestehen aus Bündeln von senkrechten Röhren, die weniger als Schlangenkühler den Brüchen und dem Lecken ausgesetzt sind.

Die Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen (D. R.-P. Nr. 237684) führt das Trocknungsmittel in die Gase bei einer Temperatur von mindestens derselben Höhe wie diejenige der entweichenden Gase und Dämpfe ein und führt die Kühlung in der Art aus, daß die Temperatur des Trocknungsmittels keinesfalls erheblich höher als die der damit in Berührung stehenden Gase und Dämpfe steigt. Man läßt z. B. Salpetersäuredämpfe mit 40 bis 50 Proz. Wasserdampf in ein senkrechtes Rohr treten, daß mit säurefestem Material gefüllt und in einen Mantel eingeschlossen ist, in den am Boden Kühlwasser eintritt; die Gase und Dämpfe gehen aus dem Innenrohre oben in einen Kondensator, in dem sie weiter durch Schwefelsäure abgekühlt werden, die dadurch auf dieselbe Temperatur wie die Gase usw. erhitzt und in das senkrechte Rohr oben eingespritzt wird. — Das D. R.-P. Nr. 211919 dieser Firma trennt die Verbindungen durch Überhitzung über den Siedepunkt der höchst siedenden derselben und führt sie in eine Rektifikationskolonne ein, die mit den niedrigst siedenden der Komponenten gespeist wird, so daß oben reine Dämpfe dieses letzteren fortgehen. Ihre Auslandspatente sind Franz. Pat. 422902; Amer. Pat. 993868 (mit Pauling). — Dieselbe Firma (Engl. Pat. 9984 von 1910; Franz. Pat. 415749; D. R.-P. Nr. 244840) bringt einen Stickstoffoxyde enthaltenden Luftstrom in Berührung mit einem ihm, z. B. in einer Reihe von Türmen, entgegenkommenden Strome von alkalischen Flüssigkeiten. Nachdem diese Flüssigkeit durch einige der Türme gegangen ist, wird ein Teil des entstandenen Nitrits durch Eindampfen der Flüssigkeit gewonnen; nachdem die Lauge durch die übrigen Türme gegangen ist, wird aus ihr Nitrat auskristallisiert. Nach dem D. R.-P. Nr. 246712 derselben Firma bewirkt man eine quantitative Absorption der nitrosen Gase dadurch, daß man die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase mit einem Teile der die Oxydationskammer verlassenden Gase oder der entsprechenden Menge von nichtoxydierten Ofengasen in solchem Verhältnisse mengt, daß auf je 1 Mol. NO 1 Mol. NO_2 vorhanden ist und dann das Gasgemisch der Absorption durch eine Alkalilauge oder Schwefelsäure aussetzt. Die mit salpetrigen Gasen gesättigte Schwefelsäure wird in besonderen Apparaten denitriert, konzentriert und wieder in den Prozeß zurückgeführt, während die bei der Denitrierung freiwerdenden nitrosen Gase in den Haupt-

absorptionsapparat gehen (Amer. Pat. 1057977 von Pauling, übertragen auf die Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen).

Engels u. Dürre (D. R.-P. Nr. 229096) stellen Salpetersäure aus konzentrierten nitrosen Gasen, Luft und Wasser dadurch her, daß sie die Luft in weniger als der theoretisch erforderlichen Menge zulassen, außer am Schlusse. So kann man z. B. aus an NO_2 reichen Gasen, wie sie bei der Darstellung von Oxalsäure aus Zucker und Salpetersäure erhalten werden, Salpetersäure von 60 bis 65 Proz. erhalten. Das Verfahren bezieht sich nicht auf Gase mit weniger als 50 Proz. reiner Stickstoffoxyde.

Guye (Franz. Pat. 404630) behandelt die N_2O_3 und NO_2 enthaltenden Gase mit organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äthylbromid, Chlorbenzol, Brombenzol, einer Lösung von Nitronaphtalin in Nitrobenzol u. dgl. und gewinnt die Gase in konzentrierter Form aus dem Lösungsmittel durch dessen Destillation oder Kristallisation. Vor der Absorption werden die Gase durch mit salpetrigen Dämpfen gesättigte Schwefelsäure getrocknet, damit man Metallapparate anwenden kann. Wenn die Stickstoffoxyde mit viel Luft verdünnt sind, so sind niedrig siedende Lösungsmittel nicht geeignet.

Maschinenfabrik Buckau, D. R.-P. Nr. 234509.

Sparre (Amer. Pat. 1008383, übertragen an die Du Pont de Nemours Powder Co.) läßt durch eine Lösung von Stickstoffoxyden in Wasser, das behufs elektrischer Leitfähigkeit angesäuert ist, einen elektrischen Strom gehen, dessen Dichte an der in der Lösung von Stickstoffoxyden befindlichen Elektrode eine hohe ist, nämlich über 100 Amp. pro Quadratzentimeter, während die Stromdichte an der im Wasser befindlichen Elektrode niedrig ist.

Lelarge (D. R.-P. Nr. 253078), Vorrichtung zur Erzielung einer Wechselwirkung zwischen einem Gase und einer im Gegenstrome dazu geführten Flüssigkeit.

Oetling (D. R.-P. Nr. 253156), Vorrichtung zur Zerstäubung von Flüssigkeiten durch Gase.

Moest u. von Berneck (Amer. Pat. 1049754) machen Salpetersäure aus Stickstoffoxyden und Wasser in Gegenwart von Sauerstoff, indem sie den zum Transport der Säure dienenden Apparat mit Sauerstoff füllen und die Sauerstoff- und Salpetersäuredämpfe enthaltenden Austrittsgase von neuem in den Absorptionsapparat einführen.

Kirchhofer (D. R.-P. Nr. 262464) beschreibt eine Turmkondensationsanlage mit Exhaustoren für nitrose Gase. Luft wird in der Stromrichtung der Gase eingeblasen; über dem Einlaßrohr in den ersten Turm ist eine schraubenförmige Wand angebracht, welche die Gase zu einem Spiralwege nach oben hin zwingt.

Die Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Nobel (D. R.-P. Nr. 267874) absorbiert die verdünnten nitrosen Gase durch Fettsäureester, z. B. Amylacetat.

Berl u. Innes (D. R.-P. Nr. 263200) beschreiben Füllkörper für Reaktionstürme in Form von Tetraedern aus Drahtnetz, die wir im sechsten Kapitel bei den Gay-Lussac- und Glover-Türmen näher besprechen werden. Für Aufarbeitung von nitrosen Gasen durch Wasser zu verdünnter Salpetersäure würde man solche Körper aus Aluminiumdraht, für ihre Absorption durch alkalische Laugen behufs Darstellung von Nitriten würde man sie aus Eisendraht herstellen.

Die Patente von Schlarb (D. R.-P. Nr. 243840 und 243892) werden später bei der Behandlung der Gase von der elektrischen Oxydation des Stickstoffs erwähnt werden; die dort besprochenen Verfahren gelten natürlich auch für salpetrige Gase des älteren Verfahrens.

Ganz ähnlich ist das Franz. Pat. 440218 der Compagnie Bordelaise des Produits Chimiques.

Nach dem D. R.-P. Nr. 267874 der Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. A. Nobel absorbiert Amylacetat bei gewöhnlicher Temperatur 20 Proz. seines Gewichtes an NO_2 und N_2O_3, während die früher versuchten organischen Absorptionsflüssigkeiten nur 1 bis $1^1/_2$ Proz. dieser Stickstoffoxyde aufnehmen. Die Amylacetatlösung gibt die Stickstoffoxyde beim Erwärmen unter Durchleitung von Luft oder anderen Gasen leicht wieder ab. Ähnlich wie das Amylacetat wirken Butylacetat, Amylvalerianat und Amylformiat. Aus diesen Lösungen kann man die darin enthaltenen Stickstoffoxyde auch durch direkte Einwirkung von Wasser in Form von Salpetersäure von Handelskonzentration gewinnen.

Konzentration der Salpetersäure.

Wir erwähnen hier nur die neu vorgeschlagenen Verfahren für diesen Zweck, für den auch verschiedene der im Obigen angeführten mit dienen, z. B. das von Valentiner, S. 193 ff.

Colin (Franz. Pat. 211045) destilliert die verdünnte Salpetersäure in emaillierten eisernen Retorten.

Erouard (D. R.-P. Nr. 62714) setzt zu verdünnter Salpetersäure oder Abfallsäure starke Schwefelsäure oder eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium (!) zu und destilliert in Retorten, welche das Gemisch im Zickzackweg durchläuft.

H. A. Frasch (D. R.-P. Nr. 82578) stellt sehr konzentrierte Salpetersäure dar, indem er die Dämpfe aus der Salpetersäureretorte durch einen über den Siedepunkt der Säure erhitzten Turm aufsteigen läßt, in welchem heiße, konzentrierte Schwefelsäure herabströmt, oder in dem andere wasserentziehende Mittel, wie wasserfreies Natriumsulfat oder gebrannter Gips, auf die gemischten Dämpfe wirken können.

Der Mannheimer Verein chemischer Fabriken (D. R.-P. Nr. 85042) bringt zwischen der Retorte und der Kondensation einen Dephlegmator an, in dem die verdünnte Säure sich verdichtet und in die Retorte zurückläuft. Man hält den Dephlegmator auf einer Temperatur von 85°, so daß die starke Säure durch ihn in Dampfform hindurchgeht.

Nach Plath (Engl. Pat. 9133, 1901) kühlt man die aus den senkrechten Kühlröhren kommenden Säuren in einer zwischen diesen und den Sammelgefäßen eingeschalteten Schlange von 24 m Länge, wobei man der Säure Luft entgegenleitet und die Temperatur im Kühlbottich in passender Weise so reguliert, daß man direkt kalte, helle und konzentrierte Säure erzielt, während doch die anderen Oxyde aus der Säure noch im heißen Zustande abgeblasen werden [1]).

[1]) Chem.-Ztg. 1903, S. 249.

Waldbaum (D. R.-P. Nr. 155006) vermeidet die teuren, zur Destillation von roher Salpetersäure verwendeten Gefäße aus Glas, Porzellan oder Platin, oder aber das Einlaufenlassen der rohen Säure in heiße Schwefelsäure (was ebenfalls die Gefäße allmählich angreift) dadurch, daß er die Retorten mit einem körnigen Material, wie Sand, Kieselsteinen, Glas- oder Porzellanbrocken füllt, am besten in der Art, daß feiner Sand an die Wandungen der Retorte kommt, dann gröberer Sand und in der Mitte Kieselsteine. Die Säure läuft auf die letzteren, gelangt allmählich in die heißere seitliche Gegend und ist verdampft, ehe sie die Wandung der Blase erreicht. Bei diesem Verfahren kann man Retorten aus einem billigen und dauerhaften Material verwenden, daß nicht in Frage kommen könnte, wenn die Säure in direkte Berührung damit käme.

Collett[1]) (Norw. Pat. 13925; Amer. Pat. 854928; Franz. Pat. 357221) konzentriert Salpetersäure durch heiße Luft. Die entweichenden Gase und Dämpfe gehen durch einen mit verdünnter Salpetersäure gespeisten Turm, dann durch einen Kühlschacht und zuletzt durch ein mit Stücken von Ätzkalk gefülltes Gefäß. Hierdurch soll man 60proz. Salpetersäure billiger als auf irgend einem anderen Wege machen können. Nach seinem Franz. Pat. 447106 soll man aus einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure die erstere abdestillieren, die Dämpfe zur Wasserentziehung über Schwefelsäure führen und dann kondensieren. Nach seinem Engl. Pat. 7597, 1912; Amer. Pat. 1079541; Franz. Pat. 450448 läßt man die Salpetersäuredämpfe im Gegenstrom durch mehrere Türme streichen, in denen konzentrierte Schwefelsäure herabfließt, die zwischen je zwei Gefäßen abgekühlt wird. Das soll ein zu hohes Ansteigen der Temperatur verhindern. Vor dem Durchgang durch die Türme wird die Salpetersäure mit einer großen Menge von Schwefelsäure behandelt.

Nach Collets Engl. Pat. 22746, 1913 soll die Salpetersäure allmählich mittels kommunizierender Verdampfer konzentriert werden und die salpetersäurehaltigen Dämpfe sollen in einen Dephlegmationsapparat in verschiedenen Höhepunkten eingeführt werden; aus diesem Apparat läuft kontinuierlich Salpetersäure von 15 bis 20 Proz. ab.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R.-P. Nr. 174736; Amer. Pat. 819262; Franz. Pat. 358373 usw.) mischt verdünnte Salpetersäure bei 110 bis 180° mit Polysulfaten, destilliert die konzentrierte Säure ab und erhöht dann die Temperatur auf 250 bis 300°, wodurch das Polysulfat entwässert und nach Abkühlung auf 250 bis 300° wieder gebrauchsfähig wird. (Dieses Verfahren wird jetzt nicht mehr im großen ausgeführt.) Dasselbe Verfahren ist in dem Engl. Pat. 19989, 1905 von G. W. Johnson beschrieben.

Boeters u. Wolffenstein (D. R.-P. Nr. 189865 und 191912) erhitzen Salpetersäure von etwa 68 Proz. in einer Eisenretorte und führen die Dämpfe durch eine Reihe von Tonvorlagen, die durch ein Wasser- oder Sandbad auf 100° erhalten werden und mit einem entwässerten Nitrat gefüllt sind. Wenn dieses genügend Wasser aufgenommen hat, so wird die betreffende Vorlage mittels eines Dreiweghahnes ausgeschaltet und mit einem Vakuum verbunden, wodurch es entwässert und wieder gebrauchsfähig wird. Nach dem Franz. Pat. 371797 konzentrieren dieselben Erfinder Salpetersäure, indem sie sie auf

[1]) Chem.-Ztg. 1905, S. 457.

bei 150 bis 200° erwärmtes Calciumnitrat fließen lassen, welches dadurch in eine poröse Masse übergeführt wird. Am besten arbeitet man im Gegenstrom, nötigenfalls unter Zulassung von Luft. Zur Konzentration bis auf 68 Proz. HNO_3 braucht man 1,25 bis 1,5 Tle. $Ca(NO_3)_2$.

Übel (D. R.-P. Nr. 210803) nimmt die Konzentration absatzweise vor. Zuerst destilliert er die verdünnte Salpetersäure bei höherer Temperatur mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure und behandelt das Destillat mit stärkerer Schwefelsäure bei weniger hoher Temperatur; die im zweiten Stadium verwendete Schwefelsäure wird später für das erste verwendet. Man nimmt dazu Schwefelsäure von 80 Proz. im dreifachen Betrage der Salpetersäure. Aus der zweiten Retorte kommt die Salpetersäure mit 70 bis 75 Proz. HNO_3 heraus; sie läuft in die erste Retorte, aus der ein Dampf von 90 Proz. herauskommt, der durch teilweise Kühlung Säure von 96 bis 98 Proz. HNO_3 liefert. Auf diesem Wege kann man auch die Abfallsäuren von Nitrierungsprozessen verwerten.

Dieffenbach u. Übel (D. R.-P. N. 238370) konzentrieren Salpetersäure durch Destillation über Pyro- oder Metaphosphorsäure oder die entsprechenden Arsensäuren oder saure Salze dieser Säuren in Gefäßen aus Quarz, z. B. durch Erhitzen von wässeriger Salpetersäure mit Pyrophosphorsäure auf 110 bis 115°, wobei Salpetersäure von 99 Proz. überdestilliert. Die zurückbleibende Orthophosphorsäure wird durch Erhitzen auf etwa 210° in Pyrophosphorsäure zurückverwandelt.

Hale u. Scott (Engl. Pat. 24379 und 25386, 1910) lassen verdünnte Salpetersäure von Kieselgur absorbieren und erhitzen diesen in tönernen oder gußeisernen Retorten, nötigenfalls mit Anwendung eines Rührwerkes, unter verringertem Druck. Die Dämpfe werden zu Säure von beliebiger Stärke kondensiert, je nach der Temperatur der Destillation und dem Grade der Luftverdünnung.

Die Soc. an. Le Nitrogène macht Salpetersäure von über 95 Proz. HNO_3 durch Behandlung von flüssigem Stickstoffperoxyd, Wasser und Sauerstoff nach molekularen Verhältnissen unter Druck (Österr. Pat., Anm. A., 133; Franz. Pat. 424598).

Vietinghoff-Scheel (D. R.-P., Anm. V, Nr. 8284; später zurückgezogen) will die Säure zuerst in Ammonnitrat verwandeln, das man trocknet und mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert.

Einem Privatbriefe entnehme ich den Kunstgriff, zur Darstellung von stärkster gewöhnlicher Salpetersäure (etwa 96 Proz.) nicht nur getrockneten Salpeter und Schwefelsäuremonohydrat zu verwenden, sondern auch die Retorten so wenig heiß als möglich gehen zu lassen, um die schon bei 86° beginnende Dissoziation der Salpetersäure zu vermeiden.

Brauer (D. R.-P. Nr. 222680; Engl. Pat. 14381, 1910; Amer. Pat. 1008690; Österr. Pat. 47105) konzentriert Salpetersäure durch Erhitzung mit Phosphorsäure oder Arsensäure, die vor der Schwefelsäure den Vorzug haben, daß sie sich nicht, wie diese, mit der Salpetersäure chemisch verbinden, so daß man die Erhitzung nicht höher als bis zum Siedepunkte der Salpetersäure zu treiben braucht und auch Verluste durch Abspaltung niederer Stickstoffoxyde vermeidet.

Bergius (D. R.-P., Anm. B, Nr. 53617) erhält aus Gemischen von Stickstoffperoxydgas mit sauerstoffhaltigen Gasen und Wasser konzentrierte Sal-

petersäure dadurch, daß er die Reaktion bei höheren Temperaturen und höherem Druck vornimmt, was die Wiederzersetzung verhindert.

Pauling (Engl. Pat. 22037, 1909) erhitzt verdünnte Salpetersäure auf eine Temperatur, bei der sie in ein Gemisch von NO_2, H_2O und O zerfällt, und kühlt schnell ab. Dadurch erhält man ein beinahe wasserfreies Gemisch von NO_2 und O, aus dem sich konzentrierte Salpetersäure leicht darstellen läßt. Sein Engl. Pat. 22320, 1910; Österr. Pat. 48815; Amer. Pat. 1074287 und 1079541; Franz. Pat. 450448 und 463859 beschreibt die Konzentration von Salpetersäure durch Herablaufen in einem Turme, zugleich mit Schwefelsäure, in einem aufsteigenden Strome von Wasserdampf oder heißen Gasen. Engl. Pat. 22322, 1910 beschreibt eine Abänderung dieses Verfahren, ebenso Amer. Pat. 1031864 und 1031865. Sein Amer. Pat. 993868 schützt die Entwässerung von Salpetersäuredämpfen dadurch, daß man sie einem Gegenstrome von Schwefelsäure entgegenleitet, die auf einer oberhalb der Dämpfe liegenden Temperatur in allen Stadien des Vorganges gehalten wird. Das Österr. Pat. 48816 beschreibt dasselbe Verfahren, dessen neueste Gestalt im D. R.-P. Nr. 257809 und 274165 beschrieben ist. Hiernach arbeitet man am besten mit einer Mischung von Salpetersäure, welche möglichst frei von organischen Bestandteilen, Stickstoffoxyden und Nitrosylschwefelsäure ist. Aus einem Gemisch von 1 Tl. 48proz. Salpetersäure und 2 Tln. 94proz. Schwefelsäure erhält man bequem eine Salpetersäure von 96 bis 98 Proz., und zwar sämtlich restlos und ohne Nachlauf als hochprozentige Säure, was bei keinem sonst bekannten Verfahren möglich sei. Am besten gibt man das Gemisch in einem vertikalen, mit Füllkörpern beschickten Rohre oben auf, während man von unten getrockneten Wasserdampf einführt, der am besten, jedoch nicht notwendigerweise, überhitzt ist; oder aber man benutzt stark wasserdampfhaltige, inerte Gase. Dem Ausgangsprodukt wird oft etwas von der gewonnenen hochkonzentrierten Salpetersäure zugesetzt.

Nach einem Franz. Pat. 463859 (übertragen an die Norsk Hydroelektrisk Kvaelstof Aktieselskab) bringt man Säure von 30 Proz. allmählich in einer Reihe von Verdampfern auf 40, 50 und 60 bis 68 Proz., wobei die Dämpfe in Dephlegmatoren geleitet werden, aus denen die Säure wieder den Verdampfern zugeführt wird. Die Einleitung der einzelnen Dämpfe in den Dephlegmator erfolgt in verschiedenen Höhen; die zu konzentrierende Säure tritt ebenfalls in den Dephlegmator ein, etwas unterhalb des Eintritts von Wasser oder einer Säure von 15 bis 20 Proz. Wird ein Teil der erzeugten hochprozentigen Salpetersäure der Mischung aus Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure zugesetzt, so kann man auch mit 80prozentiger Schwefelsäure direkt zu Salpetersäure von beliebiger Konzentration gelangen.

Die Aktiebolaget Swedish Nitrate Syndicate (Norw. Pat. 172124; D. R.-P. Nr. 233031 und 236341; Engl. Pat. 10392, 1908; Amer. Pat. 1009196 und 1009197 von Sohlmann u. Lundholm; Franz. Pat. 402078 und 402079) konzentriert schwache Salpetersäure, namentlich die durch Oxydation von atmosphärischem Sauerstoff dargestellte, durch Destillation mit Schwefelsäure in kontinuierlicher Weise, indem die Säuren in einen von außen erhitzten Turm fließen, während ein heißer Luftstrom (wovon nicht viel erfordert wird) innen aufsteigt. Oder aber man konzentriert in zwei Stufen: 1. auf etwa 60 Proz. durch direkte Berührung mit den Gasen aus elektrischen Öfen; 2. auf 90 bis

97 Proz. durch Destillation mit starker Schwefelsäure, wie oben beschrieben. Die Hitze der Ofengase wird auf verschiedenen Wegen ausgenutzt.

Nathan, L. M. Thomson und W. Thomson (Franz. Pat. 406806) lassen die Salpetersäuredämpfe, entgegengesetzt dem gewöhnlichen Verfahren, in den Kondensatoren von unten nach oben streichen und kühlen von oben her ab. Die sich am Boden kondensierende heiße Säure gibt dabei die niederen Stickstoffoxyde ab und kommt fast rein heraus.

Imray (Engl. Pat. 15948, 1911) löst in auf gewöhnlichem Wege dargestellter Salpetersäure von 60 bis 62 Proz. Stickstoffperoxyd in Gas- oder flüssiger Form auf und behandelt das Gemisch mit Sauerstoff, wodurch das N_2O_4 in HNO_3 übergeht und konzentrierte Salpetersäure entsteht. Dasselbe Verfahren ist im D. R.-P. Nr. 249328 der Salpetersäure-Ind.-Ges. beschrieben.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst (D. R.-P. Nr. 249328; Österr. Pat. 55242; Engl. Pat. 15948, 1911; das entsprechende Amer. Pat. 1050160 ist von Moest und Berneck entnommen und an die „Farbwerke“ übertragen; Franz. Pat. 432990) behandeln verdünnte Salpetersäure (z. B. von 60 bis 62 Proz.) mit Stickstoffperoxyd in flüssiger oder Dampfform und dann mit Sauerstoff nach dem Gegenstromprinzip. Der Sauerstoff tritt an einem Ende des Systems für sich ein; das N_2O_4 wird an einem dazwischen liegenden Punkte eingeführt, am besten, indem man einen Strom Sauerstoff durch flüssiges N_2O_4 streichen läßt. Man wendet einen kleinen Überschuß von Sauerstoff an. Nach dem D. R.-P. Nr. 249329 derselben Firma verwendet man Sauerstoff in komprimiertem Zustande und führt die unten entweichenden Sauerstoff- und Stickstoffoxydgase wieder in das System ein.

Andere Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure sind schon früher bei Gelegenheit verschiedener Verfahren beschrieben worden, oder werden noch weiter unten in Verbindung mit Verfahren zur synthetischen Darstellung der Salpetersäure aus Stickstoff oder Ammoniak erwähnt werden.

Sohlmann und Lundholm (Amer. Pat. 1009197) konzentrieren dünne (aus Luft erzeugte) Salpetersäure dadurch, daß der heiße Gasstrom hintereinander zur Konzentration von dünner Schwefelsäure, zur Destillation von starker Salpetersäure aus ihrer Mischung mit Schwefelsäure und endlich zur Konzentration von dünner Salpetersäure durch direkte Berührung benutzt wird.

Moscicki (D. R.-P. Nr. 230170) stellt zwischen den Ofen, in dem aus Luft Salpetersäure in Dampfform hergestellt wird, und die Absorptionsanlage einen mit passendem Füllmaterial ausgesetzten Turm, der mit einem Gemisch von Schwefelsäure (60 bis 61° Bé) und 60proz. Salpetersäure berieselt wird. Die Ofengase entziehen diesem Gemisch Salpetersäure und gehen dann in einen anderen Turm, wobei sie sich unterwegs abkühlen und die meiste Salpetersäure sich in konzentrierter Form abscheidet. Der nicht kondensierte Rest mit Salpetersäure wird in dem zweiten Turme und sonstigen passenden Apparaten zurückgehalten.

Frank und die Siemens-Halske Akt.-Ges. (D. R.-P. Nr. 246615) gewinnen trockene Stickstoffsauerstoffsalze durch Behandlung von Stickoxyden in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft mit Halogenwasserstoffsäuren (auch in Dampfform) unter vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit.

Rossi (Franz. Pat. 455 531) bringt verdünnte Salpetersäure in Berührung mit heißer Luft oder heißer Luft und Wasserdampf in der Art, daß die Temperatur der den Apparat verlassenden Luft und Dämpfe unter 100° ist. Nach seinem Franz. Pat. 455 532 läßt man verdünnte Salpetersäure, gemischt mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht von konzentrierter Schwefelsäure, in der entgegengesetzten Richtung zu einem Strome von Wasserdampf und Luft streichen, wodurch man sehr reine Salpetersäure bis zu 99,8 Proz. Gehalt erzielen könne. Nach seinem Franz. Pat. 463 830 konzentriert man Salpetersäure auf 42° Bé in Vakuumapparaten, welche eine Dephlegmation und Fraktionierung gestatten.

Darstellung von 100proz. Salpetersäure und Stickstoffpentoxyd.

Nach Valentiner und Schwarz (D. R.-P. Nr. 144 633) ist der Grund, warum bis dahin reine 100proz. Salpetersäure noch nicht in einer Operation erhalten worden war, die Schwierigkeit, Natriumnitrat durch Schwefelsäure von 66° Bé im Vakuum im großen zu zersetzen, infolge des Auftretens von enormen Mengen Schaum um die Mitte der Operation, was für die Steinzeugteile der Apparatur eine Gefahr bildet und die überdestillierende Säure durch mitgerissenes Bisulfat verunreinigt. Dieses Schäumen kann man dadurch vermeiden, daß man die Schwefelsäure nicht alle auf einmal zufügt. Man beschickt die Retorte mit dem Nitrat und nur mit einem Drittel der erforderlichen Schwefelsäure von 66° Bé, welche Menge von dem Nitrat vollständig absorbiert wird. Die Entwickelung der Salpetersäure beginnt sofort, und wenn Siedehitze erreicht ist, fängt sie an, richtig und gleichförmig überzugehen. Mit dem Fortgange der Destillation läßt man mehr Schwefelsäure nachlaufen, in dem Verhältnis, daß immer genug davon zur Zersetzung des Nitrats in Bisulfat und Salpetersäure vorhanden ist. Die Schwefelsäure läuft in die Retorte durch ein mit Bimssteinbrocken gefülltes Gefäß, durch welches die Salpetersäuredämpfe aus der Retorte hindurchstreichen müssen, wodurch sie vollständig gereinigt und konzentriert werden. Die frische, durch dieses Bimssteingefäß auf den Salpeter laufende Schwefelsäure wirkt in dieser Beziehung viel besser als die Säure, welche schon stundenlang in der Retorte gewesen ist und Bisulfat aufgelöst enthält.

Die Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen (D. R.-P. Nr. 180 052) konzentriert Salpetersäure bis auf 100 Proz. durch Elektrolyse. Die dabei an der Kathode auftretenden Stickoxyde werden bei der Anode wieder eingeführt und durch den dort entstehenden Sauerstoff zu HNO_3 oxydiert, nachdem man sie durch Abkühlung verflüssigt hat. Ihr D. R.-P. Nr. 180 587 beschreibt die Verwendung der Abfallsäure von Nitrierungsprozessen als Anodenflüssigkeit bei dem oben beschriebenen Verfahren; das D. R.-P. Nr. 184 958 wieder weitere Abänderungen. Nach ihrem D. R.-P. Nr. 231 546 (Engl. Pat. 15 432, 1910) erhalten sie Lösungen von N_2O_5 in Salpetersäuremonohydrat durch die elektrische Oxydation von Lösungen von N_2O_4 oder N_2O_3 in NHO_3. Um eine derartige Lösung mit 25 Proz. N_2O_5 herzustellen, bringt man eine Lösung von 17 Tln. reines N_2O_4 in 80 Tln. HNO_3 in den Anodenraum und elektrolysiert mit Platinanoden bei einer Stromdichte von 200 Amp. pro Quadratmeter und 7 Volt. Die Oxydation ist nach 17 000 Amperestunden beendigt.

Donzal (Franz. Pat. 396 367) erhält Salpetersäure frei von den niedrigeren Stickstoffoxyden und von einer bis dahin unerhörten Konzentration durch Abkühlung von nitrosen Gasen vor der Hydratation auf 24° und darauf folgende Behandlung mit an Ozon reichem Sauerstoff in Gegenwart eines Stromes von kaltem Wasser; hierdurch soll die salpetrige Säure quantitativ in Salpetersäure übergehen, ohne Auftreten von NO.

Friderich (Engl. Pat. 319, 1911) stellt höchst konzentrierte Salpetersäure durch Behandlung einer molekularen Mischung von flüssigem Stickstoffperoxyd und Wasser mit Sauerstoff her. Nach desselben Engl. Pat. 493, 1911 verwendet man an Stelle von flüssigem Stickstoffperoxyd solches, das von Holzkohle u. dgl. absorbiert ist.

Die Elektrochemischen Werke, G. m. b. H. (D. R.-P. Nr. 231 546) erhalten Lösungen von Stickstoffpentoxyd in Salpetersäuremonohydrat durch elektrische Oxydation von Lösungen von Stickstoffdioxyd oder salpetriger Säure in Salpetersäuremonohydrat. Die Oxydation von Stickstoffdioxyd oder salpetriger Säure in Gegenwart von Wasser oder verdünnter Salpetersäure auf elektrischem Wege zu Salpetersäuremonohydrat ist bekannt. Leitet man nun weiter Stickstoffdioxyd oder salpetrige Säure ein, so entsteht Stickstoffpentoxyd, das sich in der konzentrierten Salpetersäure löst.

Nach dem Engl. Pat. 20 189, 1912 (Franz. Pat. 462 193) des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim wird ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Destillationstemperatur erhitzt und dabei kontinuierlich in dünnen Lagen vorwärts bewegt, wobei ein Luftstrom über das Gemisch streicht. Dadurch wird die Salpetersäure ausgetrieben, während die Schwefelsäure als solche abfließt. Das Franz. Pat. 462 290 derselben Firma beschreibt einen dafür geeigneten Apparat.

Stickstoffpentoxyd erhalten Russ u. Pokorny[1]) in einer Operation durch fraktionierte Destillation eines Gemisches von konzentrierter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd in einem Strome von ozonisiertem Sauerstoff. Das Ozon verhindert die Zersetzung zu Sauerstoff und niedrigeren Stickstoffoxyden. Um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, läßt man die Gase vor der Kondensation durch eine lange Schicht von Phosphorpentoxyd streichen. Das Stickstoffpentoxyd wird bei einer Temperatur von — 80° fast vollständig kondensiert. Sein Dampfdruck ist um 34° gleich dem der Atmosphäre, während es noch in festem Zustande ist. Eine genaue Ermittelung des Schmelz- und Siedepunktes ist nicht möglich, da hierbei eine Dissoziation eintritt; die Angaben der Lehrbücher darüber sind unrichtig.

Nach dem D. R.-P. Nr. 266 345 von Russ u. Ehrlich wird Stickstoffpentoxyd aus Stickstoff-Sauerstoffgemischen dadurch erzeugt, daß man elektrische Entladungen auf das Gasgemisch in Anwesenheit von Ozon bis zum nahezu vollständigen Verbrauch desselben einwirken läßt. Zur Gewinnung von (von Stickstoffoxyden freiem) Ozon wird aus den wie oben gebildeten Gasgemischen das Pentoxyd entfernt, ehe es diejenige Konzentration erlangt, bei der der Ozongehalt eine Abnahme erfährt.

Verbindung von Salpetersäure- und Schwefelsäureanhydrid.

W. Schultze und General Chemical Co. New York (Amer. Pat. 1 047 576) stellen eine feste Verbindung von Schwefelsäure- und Salpetersäureanhydrid

[1]) Monatsh. f. Chem. 1913, S. 1051; Auszug im Chem. Zentralbl. 2, 1271 (1913).

von annähernd der Formel $N_2O_5(SO_3)_4H_2O$ her, auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Erhitzen von SO_3 oder des beim Kontaktprozeß erhaltenen Gasgemisches in Salpetersäure von mindestens 94 Proz. In ein zylindrisches Bleigefäß wird ein Gemisch von etwa 300 Tln. rauchender Schwefelsäure mit 60 Proz. freiem SO_3 und 70 Tln. Salpetersäure von 96 Proz. HNO_3 mit den Dämpfen von SO_3 und HNO_3 behandelt, wobei der untere Teil des Gefäßes durch einen Dampfmantel auf etwa 100° erwärmt wird. Die daraus entweichenden Dämpfe von SO_3 und HNO_3 werden in einem anderen, mit Schwefelsäure von 97 bis 98 Proz. beschickten Bleigefäße zurückgehalten. Aus dem ersten Gefäße wird von Zeit zu Zeit ein Teil des Reaktionsproduktes abgelassen und durch Abkühlen zur Konzentration gebracht. Man kann auch das Säuregemisch in einem Rieselturm mit SO_3-Dämpfen behandeln, oder aber rauchende Schwefelsäure (68 Proz. SO_3-Gehalt) langsam in Salpetersäure (96 Proz. HNO_3) unter Abkühlung eintragen. — Die Verbindung raucht nicht an der Luft; sie ist kristallinisch und hygroskopisch; Vol.-Gew. 2,18. Schmelzpunkt zwischen 93 und 104°; erst bei 170° tritt teilweise Zersetzung unter Aufbrausen und Entweichen von salpetrigen Dämpfen ein. Diese Eigenschaften gestatten eine leichte Verpackung und billige Verfrachtung. Wegen ihrer gleichmäßigen Zusammensetzung kann man die Verbindung mit Vorteil an Stelle der üblichen flüssigen Nitriersäuren verwenden.

Reiner Stickstoff.

Willson & Haff (Amer. Pat. 1084774) verbrennen Schwefel mit begrenzten Luftmengen, führen das entstehende Gemenge von Stickstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Kalkmilch und den hier entweichenden Stickstoff (der Spuren von Sauerstoff enthält) über erhitzten Schwefel, und absorbieren dies entstehende Schwefeldioxyd wie oben.

Darstellung von reinem Stickoxyd.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (D. R.-P. Nr. 244362; Franz. Pat. 428657; Österr. Pat. 59154) erhalten Stickoxyd aus verdünnter Salpetersäure von nicht über 40 Proz. durch Elektrolyse unter Anwendung von Graphit- oder Platinkathoden. Hierbei wird hauptsächlich Salpetersäure reduziert, während NO_2 bzw. N_2O_3 nur unbedeutend in Reaktion treten.

Reines Stickstoffperoxyd (NO_2 oder N_2O_4).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 231805) befreit sauerstofffreies, NO_2-haltiges Stickoxyd bzw. ein dieses enthaltendes sauerstofffreies Gasgemisch von beigemengtem NO_2, trocknet das erhaltene NO und verwandelt es durch trockenen Sauerstoff oder trockene Luft in NO_2.

Nach ihrem D. R.-P. Nr. 242288 gewinnt man Stickstoffperoxyd aus Gasgemischen, die geringe Mengen davon enthalten, in fester Form durch die Abkühlung, die entsteht, wenn man die Gasgemische komprimiert und nach Entfernung der Kompressionswärme adiabatisch expandieren läßt. Für die Abscheidung von N_2O_4 in flüssiger Form genügt schon eine Temperatur von — 80°.

Ein isomeres Stickstofftetroxyd, dem er den Namen Isostickstofftetroxyd gibt, erhielt Raschig[1]) als blaue Kristalle bei der Einwirkung von Luft auf Stickoxyd bei niedrigen Temperaturen.

Stickstoffhexoyd.

Raschig[2]) hat gefunden, daß durch Einwirkung von Stickoxyd auf flüssigen Sauerstoff ein Körper von der Formel NO_3 entsteht, den er als Stickstoffhexoyd bezeichnet, und den Helbig[3]) und Ernst Müller[4]) schon früher erhielten, ihn aber für Trioxyd, N_2O_3, ansahen.

Verwertung des Bisulfats.

Der feste Rückstand von der Salpetersäurefabrikation, technisch als „Bisulfat" bezeichnet (im Englischen „nitre-cake"), ist im wesentlichen ein Gemenge von neutralem und saurem Natriumsulfat, zuweilen mit kleinen Mengen von unzersetztem Nitrat. Er enthält etwa 25 bis 30 Proz. „freie Säure", berechnet als SO_3, d. h. sauer reagierende Sulfate, und soll nur Spuren von Stickstoffsäuren zeigen. Wir behandeln ihn ausführlicher im zweiten Bande („Glaubersalz und Salzsäure", 3. Aufl., S. 148, 231 ff., 846) und bemerken hier nur, daß der größte Teil davon in den Sodafabriken mit Kochsalz gemischt auf gewöhnliches Sulfat und Salzsäure verarbeitet wird. Hier erwähnen wir die dort nicht angeführten Verwendungen des Bisulfats. Ein Teil wird direkt an die Glashütten verkauft, wo das Bisulfat jedoch nur unvorteilhaft verwertet wird.

Kirkmann (Engl. Pat. 5703, 1889) will es als Absorptionsmittel für Ammoniak anwenden, wobei aber das Na_2SO_4 gar nicht verwertet wird. Manche Fabriken sind gezwungen, es ganz wegzuwerfen. Über Verwendung zur Salpetersäurefabrikation selbst s. S. 168 u. 177.

Giles, Roberts u. Boake (Engl. Pat. 11979, 1890) wollen das sogenannte Bisulfat durch Zusatz von Schwefelsäure in ein „Pentasulfat", Na_2O, $5\,SO_3 + 3$ aq., umwandeln, welches in eisernen Trommeln oder gewöhnlichen Fässern transportiert werden kann und für gewisse Zwecke günstige Verwendung findet (vgl. Übels Polysulfat, S. 177 und Claes, S. 177).

Nach Barbiers amerikanischem Patente 484546, von 1892, soll man eine Lösung des Bisulfats von 35 bis 45° Bé auf 10° abkühlen, wobei eine Trennung in auskristallisierend neutrales Sulfat und freie Schwefelsäure stattfinden soll (?).

Cheeseman (Amer. Pat. 714145, 25. Nov. 1902, übertragen an Agnew, Agnew u. Haslow) beschreibt ein Verfahren, das ich längst als selbstverständliches den Interessenten vorgeschlagen hatte, nämlich Behandlung der Bisulfatlösung mit Kalk (oder Calciumcarbonat) bis zur Neutralisation, Abfiltrieren der Glaubersalzlösung von Gips und beliebige Verwertung der Lösung, z. B. zur Darstellung von Blanc fix durch Fällung mit Schwefelbaryum.

Bollé (Engl. Pat. 6898, 1904) mischt das Bisulfat mit etwa 12 Proz. Holzspänen und 2 Proz. Koks in einer mit Rührwerk versehenen Retorte und

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 702; Chem.-Ztg. 1913, S. 1157. — [2]) Chem.-Ztg. 1911, S. 199; 1913, S. 1157. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 205. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1179; Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1912, S. 324.

erhitzt unter Umrühren, bis alle sich bildende SO_2 ausgetrieben ist und nur neutrales Sulfat zurückbleibt (Mitteilung von der Chemischen Fabrik Grünau).

Nibelius (Amer. Pat. 873070) behandelt das Bisulfat mit einer flüchtigen Flüssigkeit, die die Säure, aber nicht das Sulfat auflöst, entfernt das letztere und destilliert die Lösung unter vermindertem Druck, um das flüchtige Lösungsmittel wiederzugewinnen, während die Schwefelsäure zurückbleibt.

Parker (Engl. Pat. 24639, 1903) bringt eine Lösung von Bisulfat in Berührung mit einem großen Überschuß von Eisen, wodurch Ferrosulfat und (durch Reduktion von etwa vorhandenem Nitrat) Ammoniak entsteht. Diese Lösung wird auf Eisenvitriol, Ammoniak und Soda verarbeitet.

G. E. Davis (Engl. Pat. 14749, 1903) fügt zu einer heißen konzentrierten Lösung von Bisulfat Ton oder Bauxit und erhitzt das Gemisch durch Hochdruckdampf. Bei der Abkühlung erhält man eine für Niederschlagung der Verunreinigungen aus Spüljauche taugliche Masse, die aber gewöhnlich durch Auflösen und Auskristallisieren des überschüssigen Natriumsulfats und dessen Verarbeitung auf Natronalaun ausgenutzt wird.

Die Gewinnung des Natriumbisulfats der Salpetersäurefabrikation in einer unmittelbar kalzinierbaren Form, um daraus neutrales Sulfat herzustellen, ohne gleichzeitig Salzsäure erzeugen zu müssen, bildet den Gegenstand des D. R.-P. Nr. 263120 der Aktiengesellschaft Dynamit Nobel in Wien. Durch Erhitzen des Bisulfats für sich allein, wozu eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist, gelingt dies im Großbetriebe nicht, weil es dabei schmilzt und jede bekannte Apparatur zerstört. Dies wird auch nicht durch Beimengen von Kieselsäure, Silikaten, wasserfreien Sulfaten von Natrium, Kalium, Kalk usw. (im D. R.-P. Nr. 204353 von Benker vorgeschrieben) verhindert. Dagegen gelingt es durch Erhitzen des Bisulfats mit Kohle, nach D. R.-P. Nr. 63189, von Rommenhöller u. Luhmann, oder Sägespänen (Engl. Pat. 6898 von 1904, von Bollé; s. o.). Nach dem neuen Verfahren des D. R.-P. Nr. 263120 wird in das aus der Salpetersäureretorte abgelassene flüssige heiße Bisulfat ein verkohlbarer Stoff, zweckmäßig Sägemehl, Torf u. dgl. eingetragen, wobei stürmische Gasentwickelung eintritt und das Bisulfat zu einer lockeren, schwammigen, außerordentlich porösen Masse erstarrt. Beim Kalzinieren derselben in der Muffel wirkt die hierbei entstandene Kohle reduzierend und geht als CO_2 fort, während das Bisulfat noch poröser und dadurch weniger leicht schmelzbar und dadurch bei der normalen Temperatur des Sulfatmuffelofens kalzinierbar wird. Man rührt für diesen Zweck in das heiße, in der Salpetersäurefabrik abgelassene Bisulfat 2 bis 10 Proz. Sägemehl u. dgl. ein und läßt das Gemenge auf einem Kühlschiff erstarren, wobei eine schwarze schwammige Masse entsteht, die beim Kalzinieren ohne Schmelzen weißgebrannt wird und ein neutrales Sulfat von normaler Zusammensetzung bildet.

Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäure aus Bisulfat wird auch im Kapitel XII behandelt werden.

Gewinnung von Salpetersäure von Abfallsäuren aus Nitrierungsprozessen.

Sehr große Mengen von Salpetersäure, stets gemischt mit konzentrierter Schwefelsäure, werden für die Fabrikation von Nitrobenzol, Nitrotoluol und

anderen bei der Fabrikation von Teerfarbstoffen gebrauchten Nitrokörpern verwendet; ferner für die Darstellung von Nitroglycerin, Nitrocellulose und anderen Materialien der Sprengstoffindustrie. Die bei der Farbstoffabrikation auf diesem Wege entstehenden Abfallsäuren enthalten selten über 1 Proz. Salpetersäure, daneben $^1/_4$ Proz. Nitrobenzol usw. und können direkt im Gloverturm verwendet werden, wo neben der Schwefelsäure auch die Salpetersäure nutzbar gemacht wird. Besondere Denitrierungsverfahren werden für diese Abfallsäuren selten verwendet, am wenigsten mit der Absicht einer Wiedergewinnung der Salpetersäure, was die Kosten kaum decken würde.

Ganz anders steht es mit den Abfallsäuren der Sprengstoffindustrie. Die Nitroglycerinabfallsäure enthält etwa 10 Proz. HNO_3, 70 Proz. H_2SO_4, 10 Proz. H_2O, die Schießwollabfallsäure 11 bis 12 Proz. HNO_3, 80 Proz. H_2SO_4, 8 Proz. H_2O; (bisweilen auch mehr Wasser). Wo es angeht, kann man sie ebenfalls im Gloverturm verwenden, unter sorgfältiger Aushaltung aller Öltröpfchen usw. Wo man Schwefelsäureanhydrid macht, kann man sie durch dieses direkt verstärken und wieder benutzen.

Sonst aber muß man sie denitrieren, was durch Anwendung von Dampf geschieht und im Rückstand eine Schwefelsäure von etwa 1,60 Vol.-Gew. ergibt. Dabei entweichen die Stickstoffoxyde zum Teil bis zu NO reduziert und werden in der S. 204ff. beschriebenen Weise zu Salpetersäure regeneriert[1]).

Der beste Denitrierungsapparat besteht aus einer aus einem Stück hergestellten „Kochtrommel“ als Volvic-Lava, gefüllt mit Stücken von Feuerstein oder Quarz (vgl. sechstes Kapitel). Dampf wird in solcher Menge eingeleitet, daß die abfließende denitrierte Schwefelsäure ein Volumgewicht von etwa 1,635 zeigt; sie ist oft stark gefärbt und wird durch Eindampfen wieder konzentriert. Die aus der Kochtrommel entweichenden Dämpfe werden durch Ansaugen oder Einblasen mit Luft gemengt und durch sechs oder acht Vorlagen geleitet, worauf eine kleine Guttmannsche Batterie (S. 192) und dann ein Plattenturm (S. 187) folgt, der mit sehr wenig Wasser berieselt wird; zuletzt kommen dann noch einige Turills.

Für größere Anlagen dieser Art empfiehlt sich der von Niedenführ zusammengestellte und S. 189 beschriebene Apparat.

Folgende aus der Praxis stammende Beobachtungen über die Wiedergewinnung der Salpetersäure aus Nitriersäuren sind sehr wichtig. Die Abfallsäure geht in eine kleine Kolonne aus Volvicstein, die mit Tonscherben gefüllt ist und unten in einem starken Bleischuh steht, dessen Überlauf etwa 20 cm über dem Boden liegt. Das Dampfrohr darf nicht frei in der Kolonne münden, sondern muß etwa 15 cm unter der Oberfläche der Sperrflüssigkeit in diese einmünden, so daß diese selbst dadurch erhitzt wird und Dampf in die Kolonne abgibt. Man beginnt die Operation, indem man Wasser in den Schuh bringt, und leitet Dampf ein, bis die Kolonne heiß ist; erst dann beginnt man sie mit Abfallsäure zu berieseln und stellt nun den Dampf so ein, daß die Schwefelsäure mit 74 bis 75 Proz. H_2SO_4 und einer

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der Denitrierung von Nitroglycerinabfallsäuren gibt Guttmann in seiner „Industrie der Explosivstoffe“ und Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 456.

Temperatur von 160° herausläuft, wo sie dann vollkommen denitriert ist. Die in der Kolonne entstehenden salpetrigen Dämpfe gehen dann durch vier leere Touries, um sich abzukühlen, sodann hintereinander durch fünf Plattentürme von 2 m Höhe und acht Touries, auf deren Boden etwa 15 cm Wasser steht. Die Berieselung der Türme mit Wasser erfolgt in der Art, daß die Löcher in der Decke mit Holzpflöcken fast ganz ausgefüllt sind, so daß das oben aufließende Wasser nur in einzelnen Tropfen eindringt. Eines der Löcher in der Decke des ersten Turmes ist offen, so daß hier immer Luft eingesogen wird. So bekommt man in den Türmen eine Salpetersäure durchschnittlich vom Vol.-Gew. 1,400; das Wasser in den acht Touries beläßt man darin, bis das Vol.-Gew. auf 1,370 kommt. Die Stärke der Salpetersäure schwankt von 57 bis 64 Proz. HNO_3, einschließlich 1,5 Proz. N_2O_4. Die beschriebene Anlage dinitriert täglich 10 t Abfallsäure von der Nitroglycerin- und Nitrocellulosefabrikation.

Lemaîtres lange Abhandlung über die Denitrierung von Säuren aus der Dynamitfabrikation[1]) bringt nichts wesentliches Neues. Man soll den dazu angewendeten Wasserdampf überhitzen, wobei man in Bleiapparaten bis auf 250 bis 300° gehen kann; besser nimmt man Gußeisenapparate und erhitzt darin den Dampf auf 400°. Man erhält dabei eine Salpetersäure von 38 bis 40° Bé; die zurückbleibende Schwefelsäure enthält noch 2,5 bis 3 Proz. Nitrosulfonsäure, kann durch Erhitzen genügend denitriert werden und wird in Porzellanschalen u. dgl. auf 66° Bé eingedampft.

Pauling (Amer. Pat. 898590) bringt die abfällige Salpeter-Schwefelsäure in die Anodenabteilung eines Elektrolysierapparates, dessen Kathodenabteilung mit verdünnter Salpetersäure gefüllt ist. Die an der Kathode frei werdenden Stickstoffoxyde werden in die Anodenkammer eingeführt.

Die Deutschen Ton- und Steinzeugwerke, Akt.-Ges. in Charlottenburg verwenden zur Denitrierung Türme aus Quarzglas („Vitreosil"), von 250 mm Durchmesser und 2290 mm Höhe, die bei Heizung mit Dampf von 200° in 24 Stunden 8 t Mischsäure (mit 5 Proz. Salpetersäure) denitrieren. Jeder Turm besteht aus drei Rohrteilen von je 760 mm Länge, deren aus Quarzringen bestehende Füllung auf einer durch ein Rohrstück gestützten Lochplatte ruht. Der überhitzte Dampf wird durch ein Rohr in der Mitte des Unterteiles eingeführt, das so gebohrt ist, daß der Dampf gerade aufwärts bläst. Die Salpetersäuredämpfe treten aus dem Oberteile des Turmes in einen luftgekühlten Kondensator, bestehend aus fünf Vitreosilturills von von 75 Liter Inhalt mit Aufsatzrohren; die dort nicht kondensierten Dämpfe gehen in einen mit Quarzabfällen gefüllten Waschturm[2]).

Verschiedene Verfahren zu diesem Zwecke sind schon bei anderweitigen Gelegenheiten erwähnt worden, z. B. das von Hirsch, S. 190.

Die Wiedergewinnung von starker Schwefelsäure aus diesen Nitrierungsabfallsäuren wird im neunten Kapitel beschrieben.

---

[1]) Monit. scientif. 1913, S. 217—230; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengwesen 1914, S. 8, 30, 48; Ausz. in Zeitschr f. angew. Chem. 1913, Ref., S. 481. — [2]) Pohl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 1853.

Verschiedene andere Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure.

Glock (D. R.-P. Nr. 110254) erhitzt Chilisalpeter in einem mit Rührwerk versehenen Kessel auf 120 bis 150° und läßt auf 100 bis 130° erwärmte Schwefelsäure im Äquivalent des Salpeters in dünnem Strahle einlaufen. Die Zersetzung wird am Schlusse durch Dampf oder einen dünnen Wasserstrahl befördert. Zuletzt bläst man Luft durch und schöpft das feste, pulverige, neutrale Natriumsulfat aus. Man kann auch das Nitrat gleich anfangs auf 250° erhitzen.

Darstellung von Salpetersäure ohne Schwefelsäure. Campbell u. Walker (Engl. Pat. 9782, 1894) mahlen Bisulfat mit Chilisalpeter zusammen und behandeln das Gemisch in einer mit mechanischem Rührwerk versehenen Retorte.

Garroway (Engl. Pat. 6777, 1899) mischt gewöhnliches Bisulfat mit Natriumnitrat, erhitzt das Gemisch in einer Retorte und bläst mittels komprimierter Luft einen nebelförmigen Strom von verdünnter Salpetersäure darüber. Die sich bildenden Stickstoffoxyde werden durch Luft und Wasser zu Salpetersäure vermittelst Türmen u. dgl. (S. 204 ff.) regeneriert. Man soll schließlich eine Säure von 96 Proz. erzielen können (?). Der Rückstand besteht aus neutralem Sulfat von 98,36 Proz. Dieses Verfahren soll in Glasgow im großen längere Zeit ausgeführt worden sein.

Garroway (Engl. Pat. 2466, 1895) will auch Natriumnitrat mit Eisenvitriol oder Alaun erhitzen und aus dem Rückstande Natriumsulfat nebst Eisenoxyd oder Tonerde gewinnen. Derselbe patentiert die Zersetzung von Natriumnitrat durch Kieselsäure.

Sehr interessant sind die Verfahren, durch die Natriumnitrat in solcher Weise zersetzt werden soll, daß außer Salpetersäure sich Ätznatron bildet. Theoretisch sind diese Verfahren dem gewöhnlichen außerordentlich überlegen; man braucht keine Schwefelsäure, und es entsteht kein geringwertiges Bisulfat; vielmehr wird das Natron in seiner wertvollsten Form gewonnen. Aber keines dieser Verfahren ist in regelmäßigen Gebrauch gekommen. Sie leiden alle an dem Übelstande, daß die Zersetzungstemperatur sehr hoch ist, was besondere Formen von Retorten und große Abnutzung derselben verursacht und bewirkt, daß ein oft sehr beträchtlicher Teil der Salpetersäure zu niedrigeren Oxyden reduziert wird. Diese können ja durch innige Berührung mit Luft und Wasser zu Salpetersäure regeneriert werden (vgl. S. 204), aber nie ohne merklichen Verlust und man kann dabei nie direkt so starke Säure gewinnen, wie sie für die Fabrikation von Sprengstoffen und viele andere Zwecke erforderlich ist. Ich beziehe mich daher auf die Aufzählung dieser Verfahren im 3. Bde. d. W., 3. Aufl., S. 268 ff. und führe hier nur einiges neu Hinzugekommene auf.

Für das von Lunge und Lyte beschriebene Verfahren der Zersetzung von Natriumnitrat mit Eisenoxyd (D. R.-P. Nr. 74487) ist eine besondere Retorte konstruiert worden (D. R.-P. Nr. 90654), bestehend aus einem sich drehenden, schräg liegenden Zylinder mit inneren Hervorragungen und Vorrichtungen zur Speisung und zur Absaugung der Gase ohne Unterbrechung des Prozesses. Eine genaue Beschreibung des ganzen Verfahrens ist von C. F. Vogel im Eng. and Min. Journ. 1900, S. 408 gegeben worden.

Main, Stevenston und McDonald (Engl. Pat. 23819, 1898) erhitzen Natriumnitrat nebst Manganoxyden; Garroway (D. R.-P. Nr. 79699) mit Kalk und überhitztem Wasserdampf. Vogt (Engl. Pat. 22018, 1891) erhitzt Natriumnitrat mit Kalk, Eisen oder Manganoxyden im Strome von Wasserdampf und Kohlensäure.

Hemingway (Amer. Pat. 781826) fabriziert Salpetersäure, indem er Natriumsulfat, Schwefelsäure und Wasser mischt, auf 77° erhitzt und allmählich Ferrosulfat hinzufügt. Als Nebenprodukt erhält man Ferrisulfat und Natriumsulfat. Die nitrosen Dämpfe werden in bekannter Weise durch Mithilfe von Luft kondensiert.

Blackmore (Amer. Pat. 982466 für Robinson und Spruance) setzt Baryumnitrat der Wirkung von überhitztem Wasserdampf aus, wodurch BaO_2 und Salpetersäure entstehen.

Guye (Franz. Pat. 389864) erhält Nitrophosphate behufs Anwendung als Düngemittel, indem er Luft mit sehr kleinen Mengen von Stickstoffoxyden über Tricalciumphosphat in Gegenwart einer genügenden Menge von Feuchtigkeit leitet, wodurch sich Gemische von Di- und Monocalciumphosphat mit Calciumnitrit und -nitrat bilden.

Die Chemischen Werke vormals Byk (D. R.-P. Nr. 208143) machen konzentrierte Salpetersäure aus Calciumnitrat durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Trennung von dem entstehenden Gips durch Filtrieren, Pressen oder Zentrifugieren. Das Amerikanische Patent dafür ist 928545. Nach dem D. R.-P. Nr. 217476 bewirken sie die Zersetzung des Calciumnitrats durch die theoretische Menge von Schwefelsäure in Gegenwart von so viel Wasser, daß sich Salpetersäure von nicht über 59 Proz. HNO_3 bildet. Der Vorteil dieser Abänderung bestehe darin, daß viel weniger Zeit zur Filtration erforderlich ist, weil das hydratisierte Calciumsulfat die Flüssigkeit schnell durchgehen läßt und die Kanäle nicht durch die Hydratation selbst verstopft werden. Außerdem erhält man dabei mehr konzentrierte Salpetersäure, weil der Gips 2 Mol. Wasser bindet. Man löst 100 Tle. Notodden-Salpeter in Salpetersäure von 55° Bé und setzt Schwefelsäure zu, bis sich kein Calciumsulfat mehr ausscheidet (Franz. Pat. 400305).

Dieffenbach und Moldenhauer (Amer. Pat. 914813; Franz. Pat. 389500) verwandeln Cyanwasserstoffsäure in Stickstoffoxyde dadurch, daß sie, gemischt mit Sauerstoff oder Luft, überhitzte Katalysatoren, wie Pt, Pd, Tr oder MnO_2 leiten, wodurch die Verbrennung bei einer Temperatur erfolgt, bei der die Stickstoffoxyde noch nicht zerstört werden.

Frank und Siemens u. Halske (D. R.-P. Nr. 246613) bringen Stickstoffoxyde in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft mit Salzen der Halogenwasserstoffsäuren unter vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit in Berührung, in feststehenden oder rotierenden Kammern, mit oder ohne Rührwerk, oder in verschiedenen anderen, im Patent beschriebenen Arten. Man kann z. B. auf diesem Wege Chlorkalium bis auf 80 Proz. Salpetergehalt anreichern.

Salpetersäure aus Luftstickstoff.

Der Natur der Dinge nach müssen die chilenischen und anderweitigen Salpeterlager früher oder später erschöpft sein, und schon lange ehe dies eingetreten ist, müßte der Preis der Salpetersäure, wenn man ausschließlich von

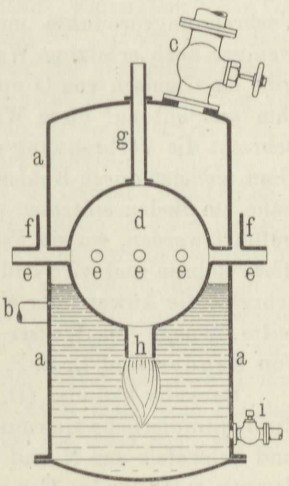
diesem Ausgangsmaterial abhängig wäre, auf ganz gefährliche Höhe gestiegen sein. Es ist daher ganz natürlich, daß man schon seit längerer Zeit zahlreiche Versuche gemacht hat, um den überall in Form von atmosphärischer Luft in unerschöpflicher Menge vorhandenen Stickstoff zur Darstellung von Salpetersäure zu verwerten, um so mehr, als auch die anderen Ingredienzien für diesen Zweck, Sauerstoff und Wasser, ebenfalls überall vorhanden sind und nichts kosten.

Das Problem ist nur das, vorteilhafte Wege zur Verwirklichung der Reaktion $N_2 + 5\,O + 2\,H_2O = 2\,HNO_3$ zu finden; augenscheinlich keine leichte Aufgabe auf gewöhnlichem Wege. Wir werden nun sehen, was für Wege für diesen Zweck eingeschlagen worden sind.

A. Oxydation von Stickstoff durch die Wirkung hoher Temperaturen mit oder ohne Mitwirkung von Katalysatoren.

Schon bei gewöhnlichen Verbrennungsvorgängen, also durch die Wirkung hoher Temperaturen, wird eine kleine Menge von Stickstoff oxydiert, aber weitaus zu wenig, als daß sich ein technisches Verfahren darauf gründen ließe. Die im folgenden erwähnten Patente versuchen dies dennoch, um so mehr, als Bunsen im Jahre 1849 beobachtet hatte, daß bei der Explosion von Knallgas sich Salpetersäure bildet. Wir werden jetzt zuerst die Verfahren aufzählen, um Stickstoffoxyde aus atmosphärischer Luft oder anderen Gemischen aus freiem Stickstoff und Sauerstoff durch die Anwendung von Hitze in gewöhnlicher Art herzustellen, und später diejenigen, wobei Elektrizität für diesen Zweck herangezogen wird.

Fig. 42.



Pawlikowski (D. R.-P. Nr. 171623; Engl. Pat. 20728, 1905) komprimiert die Gase in einem Zylinder und bewirkt ihre Vereinigung durch Explosion im Inneren oder Äußeren. Man könne auch elektrische Energie zu diesem Zwecke einführen. Nach seinem D. R.-P. Nr. 230863 wird das Gasgemisch nach erreichter Höchsttemperatur durch Expansion so weit abgeschreckt, daß kein merklicher Zerfall der gebildeten Verbindungen eintritt.

Brünler und Kettler (D. R.-P. Nr. 185094; Engl. Pat. 5852 und 5901, 1906 von Brünler) beschreiben einen in Fig. 42 gezeigten Ofen aus Magnesia von Kugelform, *d*, mit einem Rohre *h* am Boden, das in Wasser taucht, welches in einem äußeren Zylinder *a* enthalten ist, der imstande ist, hohen Druck auszuhalten. Die Sauerstoff enthaltenden Gase werden durch die seitlichen Rohre *e, e* zugleich mit Brennstoffgasen *f, f* in die Kugel eingeblasen; die Öffnungen dieser Röhren stehen einander gegenüber, so daß starke Wirbel entstehen, das Brennstoffgas in lebhafte Verbrennung kommt und in der Nähe der Kugelwände Temperaturen bis zu 3000° erreicht werden; im Inneren sogar noch höher. Von oben bläst man durch *g* Stickstoff ein in solchem Verhältnis, daß die Temperatur nie erheblich unter die für die Oxydation des N günstigste sinken kann. Die durch die Verbrennung gebildeten Gase

und Dämpfe entweichen durch das Ventil *c* oben, und das Salpetersäure enthaltende Wasser wird aus dem Boden des Zylinders abgelassen.

Dieselben Erfinder (D. R.-P. Nr. 205351 und 205538; Franz. Pat. 380467) blasen zugleich mit dem Sauerstoff und Stickstoff auch einen Brennstoff von gasiger, flüssiger oder Pulverform in den Ofen ein, der am einen Ende in Wasser eintaucht, welches die Verbrennungsprodukte sofort aufnimmt. So kann man z. B. Petroleum in einer Kammer verbrennen, die am Boden offen ist und in Wasser eintaucht, während man Luft unter Hochdruck in die Kammer führt. Die Dimensionen der Kammer und die Geschwindigkeit des Gasstromes werden derart reguliert, daß die spitze Flamme der verbrennenden Gase in das Wasser eindringt. Die besten Resultate erzielt man bei höheren Drucken.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (Engl. Pat. 13954, 1907) stellt katalytische Körper, insbesondere für die Fabrikation von Salpetersäure, her durch Erhitzung eines mit Platinschwarz (und nötigenfalls vorher noch mit einer Glasur) überzogenen Trägers auf so hohe Temperatur, daß das Platinschwarz zum Sintern kommt.

Bender (D. R.-P. Nr. 192883; Engl. Pat. 8658, 1907; Franz. Pat. 377442 und 405463; Amer. Pat. 900471) erhitzt Luft durch eine Knallgasflamme und vergrößert die Erzeugung von Stickstoffoxyden durch Abkühlung der Verbrennungsprodukte mittels Einblasen von überhitztem und dann von weniger hoch erhitztem Wasserdampf. Die teilweise Dissoziation des letzteren gibt ein Gemisch von O und N, das für die Erhitzung ausgenutzt wird. Nach ihm entsteht auf diese Weise 2,9 Proz. NO. Sein D. R.-P. Nr. 217550 beschreibt die Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffs in einem stehenden Ofen, geheizt durch Kohlenwasserstoffe, die durch Löcher in einem Kreisrohre nahe am Boden eintreten und durch dünne Röhren in den Oberteil des Ofens geführt werden, wo sie Feuer fangen. Die von unten eintretende Luft kühlt diese Röhren und wird dadurch vorgewärmt. Sein D. R.-P., Anm. B, Nr. 51927 schreibt die Anwendung eines Brennstoffes vor, der bei der Verbrennung namhafte Mengen von Wasser liefert (Engl. Pat. 18203, 1909). Weitere Patente von Bender sind D. R.-P. Nr. 217079, 217080 und 227490.

Derselbe Erfinder (D. R.-P. Nr. 258935; Amer. Pat. 1011014) bezweckt die kontinuierliche Gewinnung von Oxyden des Stickstoffs bzw. des Stickstoffs und Schwefels aus N und O, bzw. Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelverbindungen enthaltenden Gasgemischen durch Verwendung von Brennstoffen, die bei der Verbrennung größere Mengen von Wasser bilden. Der Zutritt von atmosphärischer Luft und die Gasgeschwindigkeit werden derart geregelt, daß in den Verbrennungsgasen 7 bis 10 Proz. Sauerstoff im Überschuß bleiben und 11 bis 14 Proz. CO_2 darin enthalten sind. Kohlenwasserstoffe, Wassergas, Mischgas usw. werden durch Zuführung bestimmter Luftmengen in den Generator oberhalb der Brennstoffschicht unter Druck verbrannt, die Reaktionsgase abgekühlt und dadurch das Wasser abgeschieden, ehe sie den Ofen verlassen. Erst dann verwandelt sich das Stickoxyd in Stickstofftetroxyd, das in beliebiger Weise auf Salpetersäure oder Nitrate übergeführt wird. Im Brennstoff enthaltener Schwefel wird glatt in SO_2 übergeführt.

Kettler (D. R.-P. Nr. 209961; Engl. Pat. 24264, 1908; Franz. Pat. 376161) bringt in dem Ofen eine Rohrschlange aus Platin oder Porzellan an, durch welche das Gemisch von O und N von unten nach oben steigt, wobei

es durch ein brennendes Gemisch von Luft und Leuchtgas oder Benzin- oder Petroleumdämpfen auf 1200 bis 1300° erhitzt wird. In einem oben von dem Ofen abzweigenden horizontalen Rohre wird die Luft noch weiter, bis auf 2000°, erhitzt durch die Verbrennung von Benzoldampf mit Sauerstoff, und noch weiter durch ein Einblasen von Acetylen und Sauerstoff. Die Gase gehen dann durch eine geneigte gelochte Röhre, in die die Absorptionsflüssigkeit von außen eintritt.

Dupré (D. R.-P., Anm. D, Nr. 19353) läßt Luft über ein Gemenge von Mangan- und Natriumcarbonat bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes dieser Mischung streichen; der dadurch gebildete Salpeter wird durch Auslaugen des Rückstandes gewonnen, und die dabei zurückbleibenden höheren Manganoxyde werden zur Darstellung von Chlor verwendet.

Vietinghoff-Scheel (D. R.-P. Nr. 222629) verbrennt C- und H-haltige Substanzen in Gemischen von O und N in Gegenwart von katalytisch wirkenden Substanzen, wie NaF oder CaF_2, oder Fe, Cu und Ni im metallischen oder oxydischen Zustande, oder MgO, CaO, Al_2O_3 oder SiO_2, die in den Gasraum in Pulverform eingeblasen werden. Für die Bildung von Stickstoffoxyden scheinen jene Katalysatoren in demselben Verhältnis wie das ihrer Lichtemission zu wirken.

Södermann (Franz. Pat. 413117) verbrennt ein Gemisch von N und O in einem Rohre, in dessen Wandungen eine kühlende Flüssigkeit oder Gas zirkuliert; dadurch entsteht ein Gemisch von N_2O und NO (als ein sekundäres Produkt), wobei das Verhältnis der Komponenten von der speziellen Zone der Flamme abhängt. In einem Zusatzpatente beschreibt er die Einführung von Acetylen oder anderen gasigen Kohlenwasserstoffen in eine Flamme von N und O, mit darauffolgender schneller Abkühlung der Reaktionsprodukte.

Derselbe Erfinder (Franz. Pat. 416336) erhitzt ein Gemisch von O und N zuerst in einem spiraligen Platinrohre auf etwa 1400°, dann in einer horizontalen Verlängerung desselben, die durch brennende Kohlenwasserstoffdämpfe mit an Sauerstoff angereicherter Luft erhitzt wird, auf 2000°; dann gehen die Gase in eine geneigte schmiedeeiserne Reaktionsröhre, die in Kalkwasser eingetaucht ist, und wo die Temperatur auf 2400 bis 2600° gebracht wird, entweder durch Einführung von etwas Acetylen oder durch den elektrischen Bogen. Durch Löcher im oberen Teile der Röhre kann man nach Belieben einen Regen von Absorptionsflüssigkeit einlassen, um die Gase nach erfolgter Reaktion plötzlich abzukühlen.

Häusser (D. R.-P. Nr. 216518 und 218813; Engl. Pat. 12401 und 13989, 1906; Franz. Pat. 409758; Amer. Pat. 961350) erzeugt Stickstoffoxyde durch die explosive Verbrennung eines Gemisches von N, O und einem passenden brennbaren Gase oder Dampfe, gefolgt von der Abkühlung der Produkte durch Einspritzen von Wasser u. dgl. oder durch Einleiten in einen anderen Behälter. Nach seinem Engl. Pat. 27826, 1906 werden die Bomben nach der Explosion mit komprimierter Luft ausgespült, und das komprimierte Gasgemisch wird in einen Rezipienten geführt, aus dem eine Anzahl von Bomben gefüllt werden können. Sein D. R.-P. Nr. 232569, Franz. Pat. 420112 und Amer. Pat. 1000732 schreiben vor, den Explosionsdruck konstant oder annähernd konstant zu erhalten, bis das thermische Gleichgewicht eingetreten ist. Man kann dies erreichen entweder durch Anwendung einer genügend großen Bombe oder durch Schutz derselben gegen Ausstrahlung

von Wärme. Durch Explosion eines Gemisches von 89 bis 90 Proz. Luft mit 10 bis 11 Proz. Leuchtgas in Bomben von 100 Liter Inhalt werden Gase mit 1,3 bis 1,7 Proz. NO erhalten. Sein Engl. Pat. 13 989, 1907 komprimiert das Brenngas mit überschüssiger Luft und bewirkt die Explosion in einem anderen Gefäße. Sein Engl. Pat. 20 777, 1910 zeigt, wie eine Temperatur von 1600 bis 1700° (absolut) erreicht werden kann durch Explosion eines Gemisches von etwa 10 Vol. Leuchtgas mit 90 Vol. Luft.

„Glückauf" (48, 289) [und Dobbelstein][1]) berichtet im Jahre 1912, daß in Nürnberg von der „Deutschen Stickstoffindustrie, A.-G." eine Versuchsfabrik zur Durchführung des Verfahrens von Häusser errichtet worden ist. Man verwendet dort ein Gas von der ungefähren Zusammensetzung von Koksofengasen (für deren Verwertung das Verfahren in erster Linie bestimmt ist), nämlich 44 Proz. Wasserstoff, 26 Proz. Methan, 14 Proz. Kohlenmonoxyd, 1 Proz. andere Kohlenwasserstoffe, 3 Proz. Kohlendioxyd, 1 Proz. Stickstoff, 8 Proz. Sauerstoff. Die zur Verbrennung dienende Luft wird erhitzt und mit Sauerstoff gemischt. Die Explosion geschieht in einer Stahlbombe von 100 Liter Fassungsraum, bestehend aus einem Gußstahlzylinder mit halbkugeligen Enden und einem mit Wasser gefüllten Kühlmantel. Die Verbrennungsprodukte gehen durch einen Kühltrog zur Abscheidung des Wassers, dann durch einen Oxydationsturm und der Rest ins Freie. Wenn man mit nicht vorgewärmter Luft und ohne Zusatz von Sauerstoff arbeitet, so steigert sich der Anfangsdruck von 2 Atm. in einer Zehntelsekunde auf 16 Atm. und bleibt darauf $^1/_6$ Sekunde lang, während welcher Zeit das meiste Stickoxyd gebildet wird. Bei niedrigem Anfangsdruck (1 Atm.) beträgt das durchschnittliche Ausbringen an Salpetersäure 4 g pro Kubikmeter Austrittsgas oder 35 g pro Kubikmeter des ursprünglichen Gases. Bei Verdoppelung des Anfangsdruckes steigt das Ausbringen auf 6 bis 7 bzw. 55 g Salpetersäure, bei Verdreifachung des Druckes auf 9 bis 10 bzw. 80 g; Verbrennungstemperatur etwa 1450. Versuche mit auf 250 bis 300° vorgewärmter Luft und Anfangsdrucken von 2 bis 4 Atm. ergaben Verbrennungstemperaturen von 1600 bis 1700° und ein Ausbringen von 80 bis 135 g Salpetersäure auf 1 cbm Gas. Auch durch Zusatz von reinem (98proz.) Sauerstoff kann man das Ausbringen steigern. Bei einem Anfangsdruck von 3 Atm. und Zusatz von 33 Proz. Sauerstoff erhielt man 130 g Salpetersäure pro Kubikmeter Gas, d. h. 60 Proz. mehr als unter den gleichen Umständen ohne Zusatz von Sauerstoff. Da dieser nicht rein zu sein braucht und billig hergestellt werden kann, so beträgt der Extragewinn durch die Mehrproduktion von Salpetersäure etwa das Doppelte der Kosten des Sauerstoffs. Man rechnet darauf, mit einem Anfangsdruck von 6 Atm., Zusatz von 33 Proz. Sauerstoff und Vorwärmung der Luft auf 250 bis 300° das Ausbringen an Salpetersäure auf über 200 g pro Kubikmeter Gas zu erhöhen.

In der erwähnten Versuchsanlage ist allerdings das erzeugte Stickoxyd nicht wirklich in Salpetersäure übergeführt worden, aber in dieser Beziehung scheint nach den zu Notodden gemachten Erfahrungen keine Schwierigkeit zu bestehen.

Im Original sind ausführliche Berechnungen angestellt, wonach bei der Anwendung des Häusserschen Verfahrens auf das überschüssige Gas einer

[1]) Stahl und Eisen 1912, S. 1571 ff.

modernen Koksofengaserei eine Verzinsung von 25 Proz. des dafür anzulegenden Kapitals erreicht werden würde. Dies sei zwar nicht sehr viel im Vergleich zum Verkaufe des Gases zu Beleuchtungszwecken, aber dafür fällt die für letzteres erforderliche Anreicherung des Gases und die ganz besonders erforderliche Sorgfalt in der Fabrikation der Kokse fort, und man kann aus den Koksgasen die wertvollen Nebenprodukte gewinnen, ehe sie in den Häusserprozeß übergehen.

Nach dem Journ. f. Gasbel. 1912, S. 1037 ist eine Gesellschaft zur Errichtung einer Fabrik von Salpetersäure nach diesem Verfahren im Anschluß an die Kokerei der Zeche de Wendel in Hayingen gegründet worden.

In der Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1157 beschreibt Häusser eine neue Versuchsanordnung, die eine fast augenblickliche Abschreckung explodierender Gasmassen gestattet. Die Versuche zeigten, daß die Stickoxydausbeute mit der Bombengröße wächst. Die Zahlen gehen um über 100 Proz. über die nach der thermischen Theorie mögliche Stickoxydkonzentration hinaus, was durch photochemische Wirkungen in der explodierenden Gasmasse erklärt wird. Die Versuche bilden die Grundlage für ein technisches Verfahren der explosiven Verbrennung von Luftstickstoff, wofür eine Großanlage bereits im Bau ist.

Phillips u. Bulteel (Engl. Pat. 23976, 1909; D. R.-P. Nr. 245492) blasen ein Gemisch von Luft und gepulvertem Brennstoff tangential in einen ringförmigen Ofen; die dem brennenden Stoffe mitgeteilte Kreisbewegung erhöht die Temperatur bis zu dem Grade, daß sich aus dem N und O der Luft Stickstoffoxyde, oder aber in Gegenwart von Wasserdampf Ammoniak bilden. Ihre Engl. Pat. 23045, 27538 und 29893, 1910 und 4268, 1911 beschreiben andere Methoden zur Ausbreitung der Flamme über eine große Oberfläche; ebenso ihr D. R.-P. Nr. 245492 und Amer. Pat. 1035732 (übertragen auf die Nitrogen A. Lim. in London).

Devilaine (Franz. Pat. 423893) will Salpetersäure, Schwefelsäure und viele andere Substanzen durch die Einwirkung von ultravioletten Strahlen verschiedenartigen Ursprungs als Oxydationsmittel erhalten.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 219494; Engl. Pat. 20406, 1908; Franz. Pat. 396375) erzeugt Stickstoffoxyde durch Verbrennung von Kohlenoxyd in einer N und O enthaltenden Atmosphäre unter Druck. Zur schnellen Abkühlung des Produktes, die zur Verhinderung einer Zersetzung der Stickstoffoxyde erforderlich ist, wird der Flamme eine lange, spitzige Form gegeben und läßt man sie die Seiten des Rohres bespülen, während ihre Spitze gegen eine kalte Oberfläche stößt. Ehe man die Gase sich ausdehnen läßt, werden sie weiter abgekühlt, so daß sie flüssiges oder festes Stickstoffperoxyd abgeben, oder man stellt direkt konzentrierte Salpetersäure her, indem man eine genügende Menge Wasserdampf oder Wasserstoff oder anderen Brennstoff zu den Gasen vor ihrer Verbrennung setzt. Die Abkühlung kann durch die Ausdehnung von schon abgekühlten Gasen bewirkt und die durch die Verbrennung erzeugte Hitze zur Herstellung der nötigen Kompression verwertet werden.

Die Westdeutschen Thomasphosphatwerke (D. R.-P. Nr. 157629 und 182297; Engl. Pat. 5010, 1904) erhitzen ein Gemisch von Luft mit Wasserdampf oder Knallgas bis zum Beginn der Dissoziation von H_2O und entfernen den dabei gebildeten Wasserstoff vor der Abkühlung durch Diffusion.

Der entstehende Sauerstoff verbindet sich in statu nascendi mit N unter Bildung von NO_2, das sich bei hohen Temperaturen nicht dissoziiert. Die Diffusion des Wasserstoffs geschieht durch die weißglühenden Wände der angewendeten porösen Porzellanröhren, während die gröberen Molekel von H_2O, NO_2, O_2 und N_2 weiter gehen und am Ende der Röhren entweichen [1]).

Pauling (Amer. Pat. 758774) erhitzt die Luft durch eine Knallgasflamme und entfernt den im Überschuß vorhandenen freien Wasserstoff durch Chlor. Die Franz. Pat. sind 323760 und 385224.

R. P. Pictet (D. R.-P. Nr. 226687; Franz. Pat. 415594) geht aus von der Beobachtung, daß an gewissen Stellen der Flamme die Wirkung von O auf N erhebliche Mengen von Stickoxydul, N_2O, verursacht. Er vermeidet dies durch Hervorbringung eines starken und plötzlichen Temperaturabfalles an dem Orte, wo die größte Menge von N_2O entstehen würde. Nach seinem D. R.-P. Nr. 226867 kann das Stickoxyd für die Herstellung von Explosivkörpern benutzt werden.

Price (Engl. Pat. 10755, 1909) stellt Nitrate und Nitrite dadurch her, daß er Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, in dem sie NH_3 bilden würden, in gesättigte Lösungen basischer Substanzen bei niedriger Temperatur und Druck einführt, wobei der erforderliche Sauerstoff aus dem Lösungswasser entnommen wird, das von Zeit zu Zeit H freigibt, der wieder mit frischen Mengen von N verwendet wird. Sein Engl. Pat. 5657, 1910 beschreibt die Darstellung von Ammoniumnitrat dadurch, daß Luft, gemischt mit Wasserdampf oder den Gasen H_2 und O, im Überschuß von dem letzteren, großer Hitze ausgesetzt wird, worauf plötzliche Abkühlung und Verflüssigung folgt.

Die Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen (D. R.-P. Nr. 235299) unterwirft hoch erhitzte Luft oder andere Gemische von O und N der Ausdehnung bei derselben Temperatur in der Art, daß die Geschwindigkeit der Reaktion ohne Abkühlung der Gase sinkt. Zu diesem Zweck verbindet sie mit dem Lufterhitzungsofen ein Gefäß, das unter einen Druck von 400 mm Quecksilber herab evakuiert ist, mit Einrichtungen zum Schutze der Gase gegen Abkühlung während ihres Aufenthaltes in diesem Gefäße und während der Expansion. Dieses Verfahren vermeidet die Zersetzung von NO, die sonst infolge der äußerst hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der dadurch hervorgebrachten hohen Temperaturen eintritt.

Dieselbe Firma (Franz. Pat. 420252) verwendet einen Ofen aus Magnesia, der in zwei oben in Verbindung stehende Abteilungen geteilt ist. Luft wird in einer dieser Abteilungen auf 2000° erhitzt, und in der anderen Abteilung wird durch eine Luftpumpe der Druck auf 400 mm Quecksilberdruck verringert. Im oberen Teile befindet sich ein Wärmekompensationsapparat, nämlich ein zwischen wassergekühlten Platinelektroden spielender elektrischer Bogen, so daß die plötzliche Ausdehnung der hoch erhitzten Stickstoffoxyde adiabatisch erfolgt; der untere Teil der Abteilung ist mit einer Kühlvorrichtung versehen, um eine Dissoziation der Stickstoffoxyde zu verhindern. Ihr D. R.-P. Nr. 246712 gibt Vorschriften für die quantitative Absorption der durch Luftverbrennung erhaltenen Gase.

Die Société l'Air Liquide (Engl. Pat. 18475, 1910) will die Zersetzung der bei der Vereinigung von N und O bei hoher Temperatur gebildeten Stick-

[1]) Chem. Ind. 1908, S. 87.

oxyde dadurch vermeiden, daß man die Reaktion unter Druck vor sich gehen läßt, wobei man den Druck zur Expansion der Gase benutzt, um dadurch einen plötzlichen Temperatursturz zu bewirken. Die Erhitzung der Gase erfolgt auf elektrischem Wege oder durch Verbrennung von Acetylen, Wasserstoff usw. mit Stickstoff und stark sauerstoffhaltiger Luft.

Lecesne (Franz. Pat. 437 397) verwendet roten (eisenhaltigen) Bauxit in folgender Weise zur Fixierung von Luftstickstoff. Aus Gips stellt man durch Glühen mit Kohle Schwefelcalcium her und erzeugt aus diesem durch Behandlung mit Wasserdampf und Kohlendioxyd pulveriges Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff. Letzteren führt man durch eine Reihe von rotierenden Trommeln, die mit gemahlenem,, rotem, viel Eisen und Titan und wenig Kieselsäure enthaltenden Bauxit gefüllt sind. Der Bauxit wird dabei durch Bildung von Schwefeleisen schwarz gefärbt. Der so entstehende poröse „schwarze Bauxit" besitzt, wenn er mit Kalk und Calciumcarbonat gemischt wird, die Eigenschaft, bei längerem Durchleiten von Luft daraus den Stickstoff aufzunehmen. Wenn der Luft Wasserdampf beigemengt ist, so werden Nitrate gebildet; bei Abwesenheit von Wasserdampf erhält man hauptsächlich Nitride, und wenn man den Bauxit in Pulverform verwendet, wie es im Franz. Pat. 424 514 vorgeschrieben ist, so enthält das entstehende Produkt Amide.

Coutagne (Franz. Pat. 437 504) erhitzt ein Gemisch von Kohlenstoff mit den (einzeln oder gemischt verwendeten) Oxyden von Silicium, Calcium, Baryum, Magnesium, Aluminium, Bor, Titan oder analogen Elementen, zu denen man Sägespäne (etwa 5 Proz.) und Kochsalz setzen kann, in einem passenden offenen oder bedeckten elektrischen Ofen auf die Temperatur, die in einem von obigem Gemisch umgebenen Kohlenstoffkern erhalten wird, und führt Stickstoff oder ein solchen enthaltendes Gasgemisch unter solchem Druck ein, daß das Gas langsam durch die ganze Masse hindurchdringt, wodurch Nitride der obengenannten Elemente entstehen.

Otto Pfennigs Erben (D. R.-P. Nr. 229 142) blasen ein Gemisch von brennbaren Gasen mit überhitztem Sauerstoff oder Luft unter Druck durch einen Schlitzbrenner in den Ofen, der der Gestalt der Flammenscheibe angepaßt ist. Die beiden der Flammenscheibe parallelen Ofenwände sind von vielen Löchern an den Stellen durchbohrt, wo die größte Hitze entwickelt wird.

Lymn (Eng. Pat. 3194, 1913) leitet das Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff über durch Gasfeuerung hoch erhitzten feuerfesten Ton, mit oder ohne Beimischung von Wasserdampf.

Die Compagnie Bordelaise des Produits Chimiques (Franz. Pat. 440 218) oxydiert Luftstickstoff durch Leiten über Oxyde von Kobalt, Mangan, Chrom, Nickel, Baryum, Blei, Cer (deren Wirksamkeit in dieser Reihenfolge absteigend ist) bei Temperaturen über 500° und kühlt die Gase dann sofort durch Einblasen eines kalten, komprimierten Luftstromes ab.

Krauss und Staehelin (Franz. Pat. 465 045) verwenden als Kontaktsubstanz feuerfesten Ton, gemischt oder überzogen mit Oxyden der seltenen Erdmetalle.

Askenasy und Rényi[1]) besprechen das Auftreten von Stickoxyden beim Erhitzen von Braunstein im Luftstrome, das schon vor über 100 Jahren beobachtet und später als thermische Vereinigung des sich aus dem Braun-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1913, S. 23.

stein entwickelnden Sauerstoffs mit dem Luftstickstoff gedeutet worden ist. Sie zeigen, daß allerdings beim Erhitzen des Braunsteins auf 280 bis 700° im Luft- oder Kohlensäurestrome minimale Mengen von Stickstoffoxyden entstehen, die aber höchstwahrscheinlich nicht aus dem Luftstickstoff entstehen, sondern in dem festen Braunstein in einer bisher nicht bekannten Bindungsform enthalten sind.

Nach Tofani[1]) fixiert man Stickstoff (rein oder in Form von atmosphärischer Luft) durch Leiten über käufliches Ferrosilicium (mit 50 Proz. Si oder darüber) in Pulverform bei etwa 1000°, welches 40 bis 47 Proz. N fixieren kann. Mit Wasser reagiert es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, gibt aber damit oder mit geschmolzenen Alkalien Ammoniak; mit Oxydationsmitteln gibt es Salpetersäure.

Dobbelstein[2]) beschreibt die Ausnutzung von Koksofengasen zur Herstellung von Salpetersäure aus Luftstickstoff.

Die Nitrogengesellschaft (Franz. Pat. 453099) verbessert aus Kupfer und Kupferoxyd bestehende katalytische Massen, die durch Ton verkittet sind, durch Zusatz von Aluminiumoxyd, was ihre Porosität befördert und sie viel länger wirksam erhält.

Hlavati (Franz. Pat. 453207) verwendet zur Verbindung von N mit O und H eine größere Anzahl von Kammern, gefüllt mit auf Asbest ausgefällten Gemischen der Platingruppe mit Titan im Verhältnis der Atomgewichte, in denen die durch elektrische Entladungen ionisierten, 1000° heißen Gase zuerst auf 450°, dann auf 200° usw. gekühlt werden. Statt des kostspieligen Ionisierens kann man die Katalysation durch Uranpecherz, Monazit und dergleichen aktivieren.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. (D. R.-P. Nr. 263287) behandeln Gasgemische katalytisch in mehreren abwechselnd übereinander liegenden Kontakt- und Wärmeaustauschräumen, die unter sich in unmittelbarer Verbindung stehen, wobei die Gaszuleitung zum ersten Kontaktraume abschließbare Umleitungen nach den einzelnen Wärmeüberträgern besitzt, wodurch die Gastemperaturen der einzelnen Abteilungen durch Wärmeaustausch der zu- und abströmenden Gase geregelt werden.

Frank und Fincke (Österr. Pat. A 561—12) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung eines (salpetersäurehaltigen) Düngemittels durch Erhitzen von Silicium mit Luftstickstoff. Dem gegebenenfalls noch mit metallischem Eisen vermengten Silicium werden Erdalkalien oder Erden zugesetzt, wodurch ein bei der Reaktionstemperatur pulverförmig bleibendes Reaktionsgemisch erhalten wird.

Ditz und Kanhäuser[3]) besprechen die Bildung von Nitrat und Nitrit in der Einwirkung von Luft ausgesetztem Kalkhydrat.

Wilhelmi (D. R.-P. Nr. 270062) beschreibt eine mit Feuergasen beheizte Einrichtung zur Umsetzung von Gasen mittels Kontaktmaterialien, wobei zum Zwecke des leichten Auf- und Abmontierens, Neufüllens und dergleichen auf der ringförmig gestalteten Feuerung ein ringförmiger Kontaktbehälter und ein abnehmbarer Deckelteil aufgesetzt sind.

---

[1]) Congr. Applic. Electr., nach Chem. Tr. Journ. 53, 232 (1913). — [2]) Glückauf 1912; Chem.-Ztg., Rep. 1913, S. 206. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 88, 456; Chem. Zentralbl. 1913, S. 2009.

B. Oxydation von elementarem Stickstoff durch Hilfe von Elektrizität.

Schon im Jahre 1775[1]) machte Priestley eine Bemerkung über die Wirkung der Elektrizität auf atmosphärische Luft, die er später mit Recht dahin auslegte, daß sich salpetrige Säure dabei gebildet habe. Um 1781 fand Cavendish, daß Wasserstoff bei der Verbrennung mit überschüssiger Luft ein salpetersäurehaltiges Wasser ergibt. 1786 zeigte derselbe, daß man den gesamten Stickstoff eines Volumens Luft verbrennen kann, wenn man überschüssigen Sauerstoff anwendet und elektrische Funken durch das Gemisch schlagen läßt. Bei der Veröffentlichung seiner Beobachtungen im Jahre 1786 anerkennt er ausdrücklich Priestleys Priorität in dieser Beziehung. Aber ein Jahrhundert ging dahin, bis die Aufmerksamkeit, erst die der Männer der Wissenschaft und dann die der Technologen, sich wieder diesem Gegenstande zuwendete. Eine Anregung hierzu bot namentlich die Erkenntnis der Tatsache, daß die schnelle Vermehrung des Menschengeschlechtes eine entsprechend starke Vergrößerung der Erzeugung von Nahrungsstoffen aller Art, in erster Linie von Getreide, erheischt; daß eine derartige Vermehrung in dem erforderlichen Grade nur durch eine Mehrproduktion von künstlichen, stickstoffhaltigen Düngemitteln, in erster Linie von Nitraten, gedeckt werden kann, und daß die in der Natur vorhandenen Quellen von Nitraten, in Chile und anderwärts, wenn man sie in entsprechendem Maße ausnutzen wollte, in relativ kurzer Zeit erschöpft sein würden.

Man hat schon lange beobachtet, daß nach Gewittern eine merkliche Menge von Ammoniumnitrat und -nitrit in der Luft vorhanden ist, und daß dies höchst wichtig für die Ertragsfähigkeit des das Regenwasser empfangenden Landes ist; aber während einer langen Zeit hat man augenscheinlich keine Versuche gemacht, künstlich hervorgebrachte elektrische Entladungen in dieser Richtung auszunutzen.

Von vielen Seiten sind Laboratoriumsuntersuchungen und theoretische Erwägungen über den vorliegenden Gegenstand gemacht worden. Wir erwähnen hier nur die Arbeiten aus den letzten Jahren, von denen wir nur einige näher besprechen können.

Muthmann und Hofer, Berl. Ber. 1903, S. 438.
Lepel, ebend. 1897, S. 1027; 1903, S. 1251; 1904, S. 3470.
Stavenhagen, ebend. 1905, S. 2171.
Grau und Russ, Wien. Akad. Ber., Dez. 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, S. 573; Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 354.
Nernst, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1906, S. 213 und 229.
Berthelot, Compt. rend. **142**, 1867.
Brode, Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, S. 752.
Scheuer, ebend. 1905, S. 565.
Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1261.
Lunge und Berl, ebend. 1906, S. 861; 1907, S. 1716.
Bodenstein, ebend. 1906, S. 14; 1909, S. 1164; Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 876.

[1]) Außer meinen eigenen Notizen benutze ich in dieser historischen Übersicht hauptsächlich den Aufsatz von W. Birkeland über diesen Gegenstand, der in den Transactions of the Faraday Society, Bd. II, Sept. 1906, erschienen ist; ferner die Berichte über das Birkeland-Eyde-Verfahren und den Aufsatz von O. N. Witt in Chem. Ind. 1905, S. 761 ff.

Haber und verschiedene Mitarbeiter, Coates, Makowetzky, Holwech, Koenig und Platou, ebend. 1907, S. 725; 1909, S. 689; 1910, S. 684, 789, 796, 803, 810; Zeitschr. f. physik. Chem. 1909, S. 337; Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, S. 725; 1910, S. 789.

Warburg und Leithäuser, Berl. Akad. Ber. 1907, S. 229; Ann. d. Phys. (4) **20**, 743; Chem. Zentralbl. **2**, 743 (1907).

Fischer und Braehmer, Berl. Ber. 1906, S. 2557.

Häusser, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 444; Zeitschr. f. Ingen. 1912, S. 1157.

Briner und Durand, Compt. rend. **145**, 248 (1907).

Birkeland, Faraday lecture, Juli 1906; Trans. Faraday Soc. 1906, Bd. II.

Holwech, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 213; Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 369—390.

Russ, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 555.

Howles, Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 290.

Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, S. 297.

Guye, Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, S. 567; Monit. scient. 1907, S. 225; Bull. Soc. Chim. Paris, Oct. 1909.

Förster und Blich, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 2017.

Morden, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1908, S. 113; Ausz. a. d. Journ. Soc. Chem. Ind. 1909, S. 520.

Beckman, Electr. Rev. Chicago **59**, 533 und 598.

Kilburn Scott, ebend. **67**, 887 und 896.

Neuburger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 184.

Cramp und Hoyle, Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, S. 95.

Ditz und Kanhäuser, Journ. f. prakt. Chem. **88**, 456.

Tausent, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, S. 314.

Thonesen und Tharaldsen, Amer. Pat. 996 951.

Wassmer, Amer. Pat. 985 083.

Weber und Schreiber, Amer. Pat. 981 727.

A. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 324.

Lowry, Trans. Faraday Soc. **9**, 189; Proc. Royal Soc. 1911, S. 219.

Saposchnikow, Gudima und Kutovi, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 1076; Amer. Abstr. 1913, S. 3923, II, S. 950.

Gorbow und Mitkevich, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 1109; Chem. Abstr. 1913, S. 3923.

Im Jahre 1880 untersuchten Spottiswoode und Dewar die Wirkung elektrischer Flammen auf Luft. 1892 folgte Crookes in dieser Richtung und wies die Bildung von salpetriger und Salpetersäure auf diesem Wege nach. 1897 veröffentlichte Lord Rayleigh[1]) seine Beobachtungen über die Oxydation von Stickstoff, die ihn unter der Mitwirkung von Ramsay zu der Entdeckung des Argons führten. Aus seinen Laboratoriumsversuchen schloß er, daß es eine Kilowattstunde erfordere, um 50 g Salpetersäure zu bilden. Er erwähnt auch die Schwierigkeit, auf elektrischem Wege eine stetige Hochspannungsflamme zur Oxydation von Stickstoff zu erzielen — eine Frage, deren Wichtigkeit nur der einer möglichst hohen Ausbeute nachsteht. Lord Rayleigh war der erste, der nachwies, daß man durch elektrische Bogen Stickstoff beinahe im Verhältnis zu der aufgewendeten elektrischen Energie fixieren könne.

Crookes[2]) konnte in demselben Jahre mittels Induktionsfunken 74 g $NaNO_3$ unter Aufwendung von 1 KW-Stunde bilden, was 14000 KW-Stunden für 1000 kg $NaNO_3$ entspricht. Aber das bedeutet einen so enormen Kraftaufwand, daß es ganz undenkbar ist, Dampfkraft für diesen Zweck zu

[1]) Journ. Chem. Soc. **71**, 81 ff. — [2]) Electr. World **33**, 319.

verwenden, und selbst Wasserkraft könnte nur unter ganz besonders günstigen Umständen dafür in Frage kommen.

Schon 1903 stellten Muthmann und Hofer die Ansicht auf, daß die Oxydation des Stickstoffs durch den elektrischen Bogen ausschließlich eine Wärmewirkung sei, und daß zu dem Bogen ein chemisches Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Stickstoff und Stickoxyd bestehe. Nernst, Brode, Haber und andere haben in derselben Richtung gearbeitet. Birkeland stellt die Sachlage folgendermaßen hin: Ein Gemisch von 1 kg Sauerstoff mit 3,3 kg Stickstoff bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Menge von Stickoxyd, aber nur in einem unendlich kleinen Betrage, und bis auf 700° hinauf ist dieser noch fast gleich Null. Die Bildung von NO steigt mit der Temperatur und sollte bei 3000° 5 Proz. der Luft ausmachen. Bei langsamer Abkühlung wird das NO im Verhältnis zur Temperatur abnehmen und bei 700° wieder fast gleich Null sein. Wenn aber die Kühlung schnell erfolgt, so bleibt das NO erhalten, und dieser Punkt muß bei allen Versuchen zur Vereinigung von N und O durch Hitze beachtet werden, sei es auf elektrischem oder auf anderem Wege.

Laveth und Rand[1]) geben folgende Tabelle der durch verschiedene Methoden erhaltenen Ausbringen an Salpetersäure. Die Zahlen bedeuten Gramm HNO_3 pro Kilowattstunde.

Jahr		
1897	Rayleigh	41,1
1900	McDongall und Howles	33,8
1902	Kowalski	55,0
1903	Muthmann und Hofer	70,0
1897	Crookes	74,0
1902	Bradley und Lovejoy	83,0
1904	Birkeland und Eyde	110,0

Nach der Berechnung von Muthmann und Hofer ist das theoretische Maximum 157,5 g HNO_3 pro Kilowattstunde. Die genannten Autoren sind der Ansicht, daß indirekte Methoden zur Fixierung von Stickstoff durch ein Zwischenprodukt, wie Nitride oder Cyanamide, größere Aussicht auf ökonomischen Erfolg haben.

Ein sehr interessanter Aufsatz über die Fixierung von Luftstickstoff ist von Ph. A. Guye im Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, S. 567 bis 574 veröffentlicht worden. Wir geben hier nur einen Auszug aus den die Salpetersäure und Nitrate berührenden Stellen und lassen die Fixierung von N als Cyanamid und Ammoniak beiseite. Die Wichtigkeit des Problems erhellt aus der Tatsache, daß im Jahre 1905 der Verbrauch an Chilisalpeter 1 567 000 t betragen hat, wovon etwa 300 000 t in der chemischen Industrie verwendet wurden, das übrige als Düngemittel. Crookes schätzt die Menge von Nitrat, welche nach etwa 30 Jahren erforderlich sein wird, um die fortwährend steigende Nachfrage zu decken, auf über 12 000 000 t; aber schon lange vorher würden die Lager in Chile erschöpft sein (vgl. S. 231). Der Wert von 1 kg N in Form von Chilisalpeter ist gegenwärtig = 1 sh. 3 d., in der von schwefelsaurem Ammoniak 1 sh. $2^1/_2$ d., in der von Salpetersäure 1 sh. $7^1/_2$ d. Über die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff in Form von Salpetersäure durch

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 906.

elektrochemische Verfahren sind viele einander sehr widersprechende Angaben in bezug auf die wissenschaftliche und kommerzielle Seite des Problems gemacht worden; aber wir wissen jetzt doch bestimmt, daß dieser Fall durch die Gesetze der chemischen Dynamik bestimmt wird. So viel ist gewiß, daß man bei hohen Temperaturen arbeiten muß, um die Wirksamkeit und Intensität der Reaktion zu erhöhen, und daß man die resultierenden Gase augenblicklich abkühlen muß, um ein Zurückgehen der Reaktion zu verhüten. Sie enthalten 1 bis 2 Vol.-Proz. NO, wie sie aus der Bogenkammer austreten, und müssen dann behufs Umwandlung des NO in Salpetersäure, Nitrate oder Nitrite behandelt werden. Die Kosten dieses Verfahrens sind je nach den Umständen sehr verschiedene. Zurzeit kann man ein Ausbringen von 500 kg HNO_3 pro Kilowattjahr als einen guten Durchschnitt ansehen. Aus den in einer norwegischen Anlage erzielten Resultaten berechnet der Verfasser die Gestehungskosten von 1 t HNO_3 in Form von konzentrierter Salpetersäure auf Pfd.-Strl. 12.0.0, oder $11^1/_2$ Pence pro 1 kg N, was im Vergleich mit den oben erwähnten Preisen von käuflicher Säure einen guten Spielraum läßt. — Die am Schlusse des Vortrages von Guye stattfindende Diskussion, an der sich einige der größten Autoritäten beteiligten, war hoch interessant, aber wir müssen davon absehen, darauf einzugehen, ganz abgesehen von Rücksichten auf den Raum, in Anbetracht davon, daß Guye selbst seine Zahlen als „rein vergleichende", d. h. rein hypothetische bezeichnet.

Weitere Arbeiten von Guye über diesen Gegenstand finden sich in dem Bull. Soc. Chim., Oct.-Nov. 1909. Der dort für Briner und Durand erhobene Prioritätsanspruch in bezug auf die Erreichung hoher Stickoxydkonzentrationen wird von Haber, Koenig und Platou in der Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 790 energisch zurückgewiesen.

Neuburger[1]) gibt eine historische Übersicht der Darstellung von Stickstoffoxyden aus atmosphärischem Stickstoff.

Cramp und Hoyle[2]) erörtern diese Frage auf Grund ihrer Laboratoriumsversuche. Sie fanden, daß die auftretenden Unterschiede im Ausbringen bis zum Betrage von 50 Proz. durch ganz kleine Änderungen in der Funkenstrecke, der Stromstärke und dem Luftstrome veranlaßt werden. Bei einem gegebenen Strome entspricht das Maximalausbringen an Säure nicht der Maximalkonzentration der Säure; der Wert eines magnetischen Feldes zur Ausbreitung der Flamme, wie beim Birkeland-Eyde-Verfahren, erscheint zweifelhaft.

Ehrlich und Russ[3]) haben eine ausgedehnte Untersuchung über die Oxydation von Stickstoff durch stille elektrische Entladungen in Gegenwart von Ozon angestellt. Unter den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen erhielten sie folgende Werte (s. die Tabelle a. f. S.).

Die Erreichung so beträchtlicher Werte ist aber nicht nur auf eine hohe Lage des elektrischen Stickoxydgleichgewichtes zurückzuführen, sondern ist durch das Zusammenwirken elektrischer und chemischer Wirkungen hervorgerufen, indem im Überschuß vorhandenes Ozon das gebildete NO zu N_2O_5 oxydiert und hierdurch eine Nachbildung von NO erzwingt. Die Stickoxydbildung läßt sich als Reaktion nullter Ordnung hinstellen und schreitet

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 184 ff. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1909, S. 95. — [3]) Wien. Akad. Monatsh. **120**, 917—996 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 476.

so lange fort, als Ozon im Überschuß vorhanden ist. Ist das gesamte Ozon verbraucht, so führt die weitere Entladung zu einer Zersetzung des N_2O_5. Auch das hierdurch entstandene NO_2 zerfällt dann fast vollständig bis zur Erreichung eines stationären Zustandes, der einerseits durch ein den Versuchsbedingungen entsprechendes elektrisches Stickoxydgleichgewicht und andererseits durch die Ozonbildungsgeschwindigkeit bedingt erscheint. Die als „Vergiftungsphänomen" bekannte Erscheinung, wonach schon geringe

Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung in Volumprozent	Erreichtes NO-Maximum in Volumprozent, bezogen auf das Endgas
5	(0,2)
20,8	4,1
50	13,2
75	18,0
91,5	(21,0)

Mengen von NO_2 die Bildung von Ozon verhindern, steht hiermit im Zusammenhange. — Mit wachsender Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung steigt die verfügbare Ozonmenge und demgemäß das erreichbare Stickoxydmaximum bis zu jenem Punkte, wo der gesamte N oxydiert ist. Oberhalb dieser Grenzkonzentration gelangt man zu einem stationären Zustande, der durch N_2O_5 und Ozon gegeben ist. Die Ozonkonzentration hat aber im allgemeinen schon frühzeitig ihr Maximum überschritten. — Unter gegebenen elektrischen Bedingungen ist die Stickoxydbildungsgeschwindigkeit, unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung, innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu konstant, während die Ozonbildungsgeschwindigkeit mit wachsendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung ansteigt. Doch haben N-arme Gemische, wohl zufolge verringerter Leitfähigkeit, eine geringere Bildungsgeschwindigkeit. Abänderungen der elektrischen Bedingungen bei den gleichen Gasgemischen verändern die Bildungsgeschwindigkeit für Stickoxyd und für Ozon im gleichen Sinne, so daß der Reaktionsverlauf derselbe bleibt. Hingegen ergeben z. B. erhöhte Energiezufuhr oder verringerter Gasdruck niedrigere Werte des Stickoxydmaximums. — Der durch N_2O_5 beschleunigte Ozonzerfall ist innerhalb gewisser Grenzen von der Ozonkonzentration unabhängig.

Von größter Wichtigkeit für den vorliegenden Gegenstand sind die Untersuchungen, die Haber mit verschiedenen Mitarbeitern über die Vereinigung des elementaren Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff ausgeführt hat, zuerst im elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe und weiterhin in dem ihm unterstellten Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Dahlem (Berlin). Seine früheren Veröffentlichungen darüber sind oben S. 232 angeführt. Über diesen Gegenstand berichtet Haber ausführlich in einem äußerst interessanten, am 26. April 1913 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltenen Vortrage [1]).

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, wirtschaftl. Teil, S. 321 ff.

Aus den früheren Haberschen Arbeiten sei angeführt, daß man in dem Karlsruher Institut mit dem gekühlten Wechselstrombogen pro Kilowattstunde 3,4 Proz. Stickoxyd und 57 g HNO_3, bei 2 Proz. 75 g, bei 2,5 Proz. 80 g HNO_3 erzielen konnte. Zusammenfassend kann man (nach Habers Mitteilung an den Verfasser) sagen: „Durch die Versuche im Karlsruher Institut ist klar geworden, daß man mit dem gekühlten Bogen bei gleicher Ausbeute höhere Konzentrationen und bei gleicher Konzentration etwas höhere Ausbeuten erreichen kann als mit den ungekühlten Entladungen. Aber die Kühlung des Bogens erfordert immer Anordnungen, die im großen Maßstabe nicht so leicht zu treffen sind wie die entsprechenden Anordnungen für die großindustrielle Benutzung des ungekühlten Bogens. Die Schwierigkeit tritt insbesondere dann hervor, wenn man die sehr großen Einheiten zu schaffen versucht, zu denen man beim ungekühlten Bogen übergegangen ist. Die Erzeugung der nitrosen Produkte in der Druckflamme erreicht nach den Karlsruher Versuchen einen Umfang, der sie technisch beachtenswert macht. Insbesondere gilt dies für den Fall, daß wasserstofffreie oder wasserstoffarme Gase unter Regeneration der Wärme in der Druckflamme benutzt werden. Da vielfach als Nebenprodukt Kohlenoxyd von hoher Konzentration auftritt (z. B. bei der Fabrikation von Calciumcarbid), so wird die Durchführbarkeit dieses Verfahrens wesentlich nach den Kosten zu beurteilen sein, die durch die Anlage und den Kraftverbrauch im Betriebe gemäß den örtlichen Verhältnissen erwachsen. Erfahrungen darüber scheinen im größeren Maßstabe noch nicht gesammelt zu sein."

Morden (siehe unten) erhielt bei einer Wiederholung der Haberschen Versuche im Laboratorium bei 400 mm Druck und mit niedriger Voltzahl das beste Ausbringen, nämlich 92 g HNO_3 pro Kilowattstunde.

Nach Habers Vortrag von 1913 (siehe oben) beträgt der Weltbedarf an gebundenem Stickstoff zurzeit jährlich 750000 t; er wächst jährlich etwa um $^1/_{20}$ und wird gedeckt durch Salpeter und Ammonsulfat. (Wir übergehen seine Ausführungen über Stickstoffdüngung, Deckung des Verbrauches an Ammoniak usw., da wir es in diesem Werke nur mit Salpeter und Salpetersäure zu tun haben.) Der in Chile vorhandene Vorrat an Salpeter werde selbst bei einer jährlichen Steigerung des Verbrauches um 50000 t noch etwa 50 Jahre dauern. Bei Erörterung eines Ersatzes dafür durch Oxydation des Luftstickstoffs unter Heranziehung der elektrischen Energie brauchen wir nur den zu der Reaktion $N + O = NO$ erforderlichen Energieverbrauch zu berücksichtigen, denn einmal erzeugtes Stickoxyd geht durch Luft und Wasser freiwillig in Salpetersäure über. Die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen verbraucht 21000 g-Kal. pro Molekel. Könnte man durch Zuführung der äquivalenten elektrischen Energie aus Luft Stickoxyd erhalten, so würde man pro Kilowattstunde 500 g Stickstoff binden können und dadurch den Weltbedarf an gebundenem Stickstoff glänzend decken. Dies ist freilich eine utopische Rechnung, denn man kennt keine Form der elektrischen Entladung, durch die man außer dem Energieverbrauch für eine chemische Umsetzung nicht gleichzeitig elektrische Energie durch Umwandlung in Wärme verbrauchte. Immerhin bleibt die Rechnung unter den Verhältnissen des Hochspannungsbogens noch günstig. Bei einer Temperatur desselben von 3500° würde bei quantitativer Umsetzung die Kilowattstunde noch immer theoretisch 113 g Stickstoff binden, während man in der Praxis nur 11 bis 16 g erreicht

und die Konzentration der nitrosen Gase nicht über 2,5 Proz. geht, statt der nach der Rechnung zu erwartenden 42 Proz. Dies bedingt große und kostspielige Anlagen und die Heranziehung der allerbilligsten und größten Wasserkräfte, und so wird die Luftsalpetererzeugung in Gegenden verwiesen, in denen sich sonst die Industrie nicht ansiedelt. — Haber erörtert dann die Frage, warum die Praxis so weit hinter der Theorie zurückbleibt; er kam durch seine Überlegungen auf die Verwendung von Hochspannungsbögen, bei denen die Gassäule nicht über 3000° heiß wird, und beschreibt seine in dieser Richtung angestellten Versuche. Er bespricht dann weiter die Frage, ob man zur Oxydation des Stickstoffs nicht eine billigere Wärmequelle als die elektrische Heizung verwenden könne, kommt aber zu einem negativen Resultate, insbesondere auch wegen der notwendigen Sauerstoffanreicherung der Luft, so daß diese Art der Stickstoffassimilation nur für spezielle Verhältnisse in Betracht kommen könne. Weniger Aufwand an elektrischer Energie als die Bindung von N und O verlangt die Bindung des Stickstoffs an Wasserstoff, weshalb die Synthese des Ammoniaks größere Aussichten auf praktische Verwertung hat (worin gerade Haber glänzende Erfolge erreicht hat, worauf wir aber aus dem oben angeführten Grunde hier nicht eingehen).

Russ[1]) sagt, daß die Auffassung einer nur thermischen Bildung von Stickstoffoxyden im elektrischen Flammenbogen nach den Untersuchungen von Haber und König nicht mehr aufrecht erhalten werden könne; man müsse sie vielmehr auf Elektronenstoß zurückführen. Bei kalten, stillen Entladungen bilden sich gleichzeitig Ozon und Stickoxyde. Eine wichtige Rolle spiele die Bildung des von Strutt[2]) gefundenen „aktiven" Stickstoffs.

Lowry[3]) teilt seine Laboratoriumsversuche über die Oxydation von atmosphärischem Stickstoff durch elektrische Funken in Gegenwart von Ozon mit.

Tausent[4]) zeigt, daß bei gleicher Leistung vertikale Bögen sowohl in bezug auf Stabilität wie auf Ausbeute an Salpetersäure günstiger sind als Bögen zwischen horizontalen Elektroden.

Strutt untersuchte in einer Reihe von Abhandlungen[5]), zum Teil unter Mitwirkung von Fowler, die chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs, die sich bei der elektrischen Entladung bildet.

Strong[6]) untersuchte die Bildung von Stickstoffoxyden durch kronenförmige elektrische Entladungen, die er durch Benutzung von passiven Elektroden erreichte, und die in ihren Eigenschaften von den gewöhnlichen elektrischen Flammenbögen abweichen. Diese Art der Entladung läßt nicht erkennen, in welcher Zone die Bildung des Ozons und die des Stickoxyds stattfindet. Es wird etwa gleich viel Stickoxyd durch die positive und die negative Corona gebildet. Der Energieverbrauch betrug bei diesen Versuchen 300 Watt, also ebensoviel wie bei den anderen Flammenbögenverfahren.

Dobbelstein[7]) berichtet über die Gewinnung von Salpetersäure durch Explosion von Koksofengasen mit atmosphärischer Luft in Bomben von

[1]) Österr. Chem.-Ztg. 1912, S. 316; Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 216; Chem. Ind. 1913, S. 534. — [2]) Proc. Roy. Soc. 1911, S. 219. — [3]) Journ. Chem. Soc. **101**, 1152 ff. (1912). — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, S. 314. — [5]) Proc. Roy. Soc. 1911, S. 219; 1912, A, S. 56, 105, 262, 539; B, S. 179, 302; Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 636, 776, 1687; II, S. 1333, 1706; 1913, II, 931. — [6]) Amer. Chem. Journ. **50**, 204 (1913). — [7]) Glückauf 1912, S. 289; Chem. Zeitschr. 1912, S. 192 ff.

100 Litern Inhalt bei einem Anfangsdruck von 1,85 Atm., der auf 14 Atm. hinaufschnellt und $1^1/_2$ Sekunden dauert, wobei die Temperatur auf 1350° steigt.

Franz Fischer und Emil Hene[1]) untersuchten den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen. Ihre Schlüsse sind: 1. Der Bildung des Stickoxyds geht eine Aktivierung des Sauerstoffs, nicht des Stickstoffs voraus. 2. Man erhält die größte Ausbeute an NO, wenn gefunkter Sauerstoff auf ungefunkten Stickstoff wirkt, und zwar fast doppelt soviel, als wenn man Luft funkt und sie dann auf Luft treffen läßt; am wenigsten erhält man, wenn man den Stickstoff funkt und ihn auf reinen Sauerstoff bläst. 3. Läßt man die aus dem Hochspannungsbogen austretende Luft in Sauerstoff strömen, so wird bedeutend mehr NO erhalten, als wenn man sie mit Luft oder gar mit Stickstoff vermischt und dann abkühlt. 4. Hiernach wird man wohl auch in der Praxis bessere NO-Ausbeuten erhalten, wenn man nicht Luft durch die Hochspannungsflamme leitet, sondern unter Anwendung von Magnetitelektroden nur Sauerstoff durchführt und diesen dann schnell mit Stickstoff mengt und abkühlt. Man würde also die Luft erst nach dem Lindeschen Verfahren fraktionieren, den Sauerstoff der Hochspannungsflamme aussetzen und ihn nachher mit dem Stickstoff vermischen.

Ad. Koenig[2]) bestreitet die Gültigkeit der von Fischer und Hene gezogenen Schlüsse, welche aber von diesen Forschern[3]) auf Grund weiterer Versuche durchaus aufrecht erhalten werden.

Koenig und Elöd[4]) antworten hierauf und schließen, daß die chemische Wirkung des hinter dem Bogen zugemischten Gases stets darauf beruht, daß ein Teil desselben infolge turbulenter Bewegung im Entladungsraum in diesen eindringen kann, so daß der Bogen nun auf ein anderes Gasgemisch wirkt. War die Vermischung im Bogenraum vermieden, so wirkte das Zusatzgas lediglich als Verdünnungsmittel.

Tiede und Domcke[5]) untersuchten die Frage des „aktiven Stickstoffs“ von neuem und kommen zu dem Schlusse, daß das von Strutt und von Koenig und Elöd beobachtete gelbe Nachleuchten, das sie als Begleiterscheinung der Rückkehr der durch die elektrische Entladung aktivierten Stickstoffmoleküle in gewöhnliche ansprechen, dem wirklich reinen Stickstoff nicht zukommt, sondern an einen gewissen Sauerstoffgehalt gebunden ist, und dieses Nachleuchten nicht als Beweis für die Existenz von „aktivem Stickstoff“, sondern als ein höchst empfindliches Reagens auf spurenweise dem Stickstoff beigemengten Sanerstoff anzusehen ist.

Franz Fischer[6]) schließt sich dieser Erklärung durchaus an.

Saposhnikow, Gudima und Kutuwoi[7]) untersuchten den Einfluß der Geschwindigkeit des Durchblasens von Luft, denjenigen der Feuchtigkeit und die Wirkung des Materials der Elektroden auf die Ausbeute bei der Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Bogen. Das Ausbringen an Salpetersäure pro Kilowattstunde steigt zuerst auf ein Maximum von 65,3 g, geht dann herunter und steigt wieder auf 1,90 des Verhältnisses V:KW.

---

[1]) Berl. Ber. 1912, S. 3652. — [2]) Ebend. 1913, S. 132. — [3]) Ebend. 1913, S. 603 ff. — [4]) Ber. 1913, S. 2998. — [5]) Ebend. 1913, S. 4095. — [6]) Ebend. S. 4103. — [7]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1913, S. 1076; Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1550.

Häusser[1]) untersucht die Stickstoffverbrennung in oxydierenden Gasgemengen unter plötzlicher Abschreckung.

Perlick[2]) betrachtet die Stickstofffrage für die Landwirtschaft als gelöst.

Gorbow und Mitkewitch[3]) finden durch theoretische Spekulationen und Versuche, daß das Verhältnis zwischen dem durch Luftverbrennung unter dem Einfluß des Voltabogens gebildeten Stickoxyd c, dem in den Ofen pro Stunde und pro Kilowatt eingeführten Luftvolum δ und der Zahl von Gramm Salpetersäure, in die das NO übergeführt werden kann, G, durch die Formel:

$$8\,G/225 = c\delta \quad \text{(I)}.$$

Hieraus folgt 1. daß, wenn bei einer gegebenen Luftzufuhr die Bedingungen der Verbrennung derart abgeändert werden, daß ein gewisser bestimmter Prozentsatz von NO aufrecht erhalten bleibt, die Zahl der Gramm Salpetersäure pro Kilowattstunde um so größer sein wird, je weniger Kilowatt dem Bogen zugeführt werden, und 2. daß man eine und dieselbe Menge von Salpetersäure pro Kilowattstunde bei verschiedenen Konzentrationen des NO erhalten kann, wenn bei konstanter Bogenkraft und verschiedenen Bedingungen der Verbrennung der Prozentgehalt an NO im umgekehrten Verhältnis zur Luftzufuhr abgeändert wird. — Bei den bis jetzt erhaltbaren Konzentrationen des NO wird die Abweichung des technischen Apparates von der Idealleistung ausgedrückt durch die hyperbolische Formel:

$$c = b/(\delta + a) \quad \text{(II)}$$

Wenn man statt $b/a : b'$ schreibt, so erhält man:

$$G = 225\,a\,(b' - c)/8 \quad \text{(III)}$$

und

$$G = 225\,b\delta/8\,(\delta + a) \quad \text{(IV)}.$$

Für jeden Ofen gibt es nicht eine bestimmte Gleichung vom Typ III, sondern eine ganze Reihe davon, entsprechend den verschiedenen Ausnutzungen der elektrischen Energie. Die Werte von a'' und b'', a''' und b^{III} usw. zeigen einen konstant wechselnden Wert.

Technische Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure oder deren Salzen mittels elektrischer Ströme.

Wir wollen hier zunächst eine Anzahl von Patenten und anderen Veröffentlichungen anführen, in bezug auf welche wir den Leser auf die Originale verweisen müssen, und werden dann kurze Auszüge aus denjenigen Patenten usw. geben, die besondere Beachtung zu verdienen scheinen; ausführlicher werden wir über die verhältnismäßig geringe Zahl von Erfindungen berichten, die wirklich im großen Maßstabe ausgeführt worden sind und die ersten Bemühungen zu ihrer Einführung überlebt haben.

Darling und Forrest, Engl. Pat. 5808, 1894; 13171, 1895.
Prim, D. R.-P., Anm. P., Nr. 20722.
Schneller und Koelemann, D. R.-P. Nr. 173519.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. D. Ingen. 1912, S. 1157. — [2]) Die Luftstickstoffindustrie in ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung. Verlag von W. Klinkhardt, Leipzig. — [3]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1913, S. 1109; Ausz. in Chem. Soc. Abstr. 1913, II, S. 950.

F. de Mare, D. R.-P. Nr. 174177 und 176036.

Initiativ-Komitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten, Fischers Jahresber. 1906, S. 457.

Häusser, Engl. Pat. 12401, 1906; 13989, 1907; Zeitschr. f. Ingen. 1906, S. 298.

Marquardt und Viertel, Amer. Pat. 804021.

Pauling und die Chemische Fabrik Gladbeck, D. R.-P. Nr. 152805; Amer. Pat. 758774; Franz. Pat. 341109; Schweiz. Pat. 31189.

Petersson, D. R.-P. Nr. 188041 und 185897.

A. de Montlaur, D. R.-P. Nr. 188750.

Soc. an. d'études électrochimiques, D. R.-P. Nr. 187585 und 180290; Österr. Pat. 23371.

Tanne und Papenbruch, Franz. Pat. 367440.

Thoresen und Tharaldsen, Franz. Pat. 352556; Amer. Pat. 996951.

Chemische Fabrik Buckau, Franz. Pat. 370977.

Fr. Fischer, Chem.-Ztg. 1906, S. 1292; Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 525.

Fr. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 529.

Klaudy, Ebend. S. 545 und 712.

Neuburger, Zeitsch. f. angew. Chem. 1906, S. 977; Amer. Pat. 850392.

Wood, Amer. Pat. 826301; Chem. Ind. 1908, S. 91.

Mitchell und Parks, Amer. Pat. 773407 und 817082; ebend. S. 91.

Mehner, Engl. Pat. 28667, 1903.

N. Caro, Die Stickstofffrage in Deutschland (Broschüre), 2. Aufl., 1908.

Polzenius, Österr. Pat.-Anm. 5210.

Farbwerke Höchst, Engl. Pat. 10522, 1911; Österr. Pat. 59154.

Acker, Amer. Pat. 914100 und 914214.

Zeitschrift für Elektrochemie 1907, S. 77, 190, 210, 225, 237, 280 (mit vielen Abbildungen).

Hölbling und Preiß, Chem. Ind. 1908, S. 83.

P. F. Frankland, Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 175.

Steinmetz, Amer. Pat. 894547.

Wassmer, D. R.-P. Nr. 262830; Amer. Pat. 985083.

O. Weber und G. Schreiber, Amer. Pat. 981727.

J. T. Du Pont, Franz. Pat. 446269; Engl. Pat. 17038, 1911.

Grohmann, D. R.-P. Nr. 250968; Amer. Pat. 1035873.

Krebs, D. R.-P. Nr. 250684.

Phillips, Amer. Pat. 1035732.

Schönherr und Hessberger, Amer. Pat. 1032782 und 1038208.

Siebert, Amer. Pat. 1033126.

Elektrochemische Werke, Berlin, Engl. Pat. 5281, 1911; D. R.-P. (mit Rothe) Nr. 259815, 206948; Rothe, Amer. Pat. 1018990.

Wielgolaski und Schönherr, Amer. Pat. 1028519.

Wielogalski, D. R.-P. Nr. 270758, 258052.

Norsk Hydro-elektrisk Kvaelstof-A.-G., Norw. Pat. 23575.

Island, Amer. Pat. 1082529.

Donath und Frenzel, Über die Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs, Leipzig, 1907.

Albin, D. R.-P. Nr. 228755.

Ellis, Amer. Pat. 1002249 und 1007683.

Soc. gén. des Nitrures, D. R.-P. Nr. 238340.

Schönherr und Neuberger, Amer. Pat. 1003299.

Dary, Electrician **46**, 553; Amer. Abstr. 1914, S. 1238.

Scott, Engl. Pat. 4723 und 4724, 1913.

Lymn, Engl. Pat. 3194, 1913.

Hoofnagle, Engl. Pat. 20950, 1912.

Kochmann, D. R.-P. Nr. 260134; Amer. Pat. 1055331.

Hill und Bulteel, D. R.-P. Nr. 245492.

Scheitlin, Franz. Pat. 451515.

Richert von Koch, D. R.-P. Nr. 261102 und 282920.

Lee, D. R.-P. Nr. 267003.

Rossi, Franz. Pat. 463821, 463825, 463830.
Thonesen und Tharaldsen, Amer. Pat. 996951.
Weber und Schreiber, Amer. Pat. 981727.
Dynamit-Akt.-Ges. vorm. Nobel, Österr. Pat. 55906.
Moscicki, D. R.-P. Nr. 236882, 252271, 265834.
Kaiser, D. R.-P. Nr. 230042; Österr. Pat. 52284.
Schnabel, D. R.-P. Nr. 250270.

Nach einer Mitteilung von Matignon[1]) wäre der erste Versuch zur industriellen Bindung der Bestandteile von Luft das englische Patent der Frau Louise Lefèbre vom 26. April 1859. Sie benutzte ein luftgefülltes Glasgefäß, in dessen Mitte sich die Pole einer elektrischen Batterie befanden, zwischen denen man die Funken überspringen ließ. Ein durch den Apparat geführter Luftstrom leitete die entstandenen Stickstoffoxyde in Wasser oder in Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien. Die Erfinderin empfiehlt bereits die Anwendung eines Induktionsapparates. Auch benutzte sie schon eine mit Sauerstoff angereicherte Luft. Ihr Apparat wurde von einem Engländer Newton patentiert, aber Nachrichten über den praktischen Erfolg der Erfindung sind nicht vorhanden.

Wir übergehen die etwas später in dieser Richtung angestellten Versuche und gehen zu den in der letzten Periode gemachten Vorschlägen und Versuchen zur Darstellung von Luftsalpetersäure auf elektrischem Wege über[2]).

1895 entnahmen Naville und Guye ein D. R.-P. Nr. 88320 zur Darstellung von Salpetersäure durch elektrische Methoden, aber ohne praktischen Erfolg. Ihre späteren Bemühungen in dieser Richtung werden wir weiter unten erwähnen.

Gebrüder Siemens (D. R.-P.-Anm. S., Nr. 16610, vom 21. Juni 1902) schützen die Darstellung von Stickstoffoxyden aus Gemischen von N und O durch gekühlte metallische Elektroden.

Rasch[3]) schlägt für pyrochemische Reaktionen im allgemeinen und insbesondere für die Darstellung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft die Anwendung von Leitern der zweiten Klasse (Metalloxyden und anderen Metallverbindungen) vor, da sie sehr beständig sind und sehr hohe Temperaturen aushalten.

Besondere Apparaturen für die Oxydation von freiem Stickstoff zu Salpetersäure beschreiben Pauling (D. R.-P. Nr. 152805), Lepel[4]) und Wiesler[5]).

McDougal und Howles (Engl. Pat. 4643, 1899) wendeten die Methode von Lord Rayleigh (oben S. 232) auf Arbeit im großen an. Sie kamen bis auf ein Ausbringen von 49,2 g HNO_3 pro elektrische Pferdestärke. Sie fanden, daß es besser ist, bei gewöhnlicher Temperatur als in der Hitze zu arbeiten, und daß die Stromstärke in dem elektrischen Bogen 0,15 bis 2,0 Amp. nicht überschreiten solle. Sie verwendeten Elektroden aus Platin-Iridium, die nur wenig angegriffen wurden.

Kowalski und Moscicki (Engl. Pat. 20497, 1903; Amer. Pat. 754147). In Anbetracht, daß das Ausbringen an NO bei sehr zahlreichen Perioden größer

[1]) Rev. Scient. **51**, 360 (1913); Chem.-Ztg., Rep. 1913, S. 365. — [2]) Eine Zusammenstellung vieler hierher gehöriger Verfahren gibt W. O. Hermann in der Chem.-Ztg. 1913, S. 918 ff. und 935 ff. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1903, S. 162. — [4]) Berl. Ber. 1904, S. 718 und 3470. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1714.

als bei der üblichen Anzahl von Perioden von einem gewöhnlichen Umschalter ist, oxydieren Stickstoff in Hochspannungsflammen bis zu 50 000 Volt hinauf mit oszillierenden Strömen von 6000 bis 10 000 Perioden in der Sekunde, und Birkeland (a. a. O) konnte keinen Unterschied des Ausbringens bei den nach ihrem System erzeugten Flammen und den im Birkeland-Eyde-Verfahren verwendeten finden. — Die nach Kowalski und Moscickis System erbaute Fabrik stellte schon 1905 den Betrieb ein[1]).

Bradley und Lovejoy (Engl. Pat. 8230, 1901; Amer. Pat. 709 867 und 709 868) erzeugen Salpetersäure aus atmosphärischer Luft mittels eines elektrischen Bogens, der in sehr flache Strahlen zerteilt ist, so daß eine große Oberfläche durch Verwendung eines kleinen Betrages von elektrischer Energie erhalten wird. Ihr Verfahren wurde von der Atmospheric Products Co. übernommen, die mit einem Kapital von 4 000 000 ℳ arbeitet und über 2000 PS. am Niagarafall verfügt. Ihre Apparatur ist im „Electrochemical Energy" Bd. I, S. 20 beschrieben. Sie verwenden einen kontinuierlichen Strom, der zuerst in Funken zwischen zwei Platinelektroden übergeht, wobei sich ein Lichtbogen bildet, der sofort unterbrochen wird; wenn man den Strom wieder schließt, so geht das Spiel wieder los, und so fort. Es sind 23 Reihen von je 6 fixen Elektroden und ebensoviel um eine senkrechte Achse rotierende Elektroden vorhanden, die durch einen Elektromotor mit 500 Umdrehungen pro Minute bewegt werden. Auf diese Art entstehen $6 \times 500 = 3000$, insgesamt $3000 \times 138 = 414\,000$ Lichtbögen pro Minute, hervorgebracht durch einen rotierenden Unterbrecher. Der Apparat ist von einem Gehäuse umgeben, in das für jede Elektrode 2,3 Liter Luft eingeführt werden, also 318 Liter Luft pro Minute, die teilweise von dem Lichtbogen angegriffen und durch einen Exhaustor abgesogen wird. Die Austrittsluft enthält 2,5 Vol.-Proz. NO_2, das in einem Turme durch Wasser in $HNO_3 + HNO_2$ zerlegt wird. Das Ausbringen ist 1 Pfund = 0,45 kg Salpetersäure pro 7 PS.

Nach einem anderen Patent von Bradley und der Atmospheric Products Co. (D. R.-P. Nr. 179 288; Amer. Pat. 1 329 874) wird wie folgt gearbeitet. Sie suchen einen elektrischen Bogen so lang als möglich auszuziehen und dies durch Wechselstrom zu erreichen, ohne die Vorteile des Gleichstromes aufzugeben, indem sie eine sehr hohe elektrische Spannung und Selbstinduktion verwenden. Den Gasen wird überschüssiger Sauerstoff und Wasserstoff beigemischt, wodurch das Ausbringen an Salpetersäure vermehrt wird. — In Chem. Ind. 1908, S. 86 wird angegeben, daß sich diese Verfahren als unvorteilhaft erwiesen haben, vermutlich weil man nicht genügende Rücksicht auf den Einfluß von Druck und Temperatur und auf den Umstand nahm, daß jeder Ofen pro Minute nur 300 Liter Luft verarbeitet, gegenüber 25 000 Liter in den Birkelandschen Öfen, was eine sehr große Anzahl von Öfen und entsprechende Kosten verursacht. Nach Schönherr (siehe unten) wurde nur ein Apparat nach diesem System gebaut und schon 1904 eingestellt. Das United States Census Bulletin Nr. 18[2]) gibt ebenfalls an, daß diese Verfahren als unrentabel aufgegeben worden sind. Birkeland (in dem oben zitierten Aufsatze) schreibt diesen Fehlschlag der Verteilung der elektrischen Energie auf zu viele kleine Bögen zu, obwohl es richtig scheint, diese Ver-

[1]) Witt, Chem. Ind. 1905, S. 703. — [2]) Angeführt in Chem. Ind. 1909, S. 44.

teilung auf eine große Zahl veränderlicher Bögen von kurzer Dauer zu bewirken, was gestattet, die zu den Bögen verbrauchte Energie ziemlich konstant zu halten, ohne große Induktionswiderstände anwenden zu müssen.

Helbig (D. R.-Pat. Nr. 189864; Engl. Pat. 3346, 1905) verwertet für die Darstellung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft mittels des elektrischen Lichtbogens die wohlbekannte Tatsache, daß CaO oder MgO die elektrische Leitfähigkeit von Gasen erheblich verstärken. Wenn man den elektrischen Bogen mit einem Mantel aus CaO oder MgO umgibt, so kann man den Bogen mit der sehr niedrigen Spannung von 300 bis 600 Volt bilden; er breitet sich aus und füllt den ganzen Raum aus, so daß die Gase sehr gleichmäßig erhitzt werden und man große Mengen von Gas in einem kleinen Reaktionsraume behandeln kann. Den Magnesiamantel muß man durch Kühlung schützen, am besten durch die zu behandelnden Gase selbst, die dadurch vorgewärmt werden. — In seinem D. R.-P. Nr. 225239 (Engl. Pat. 27790, 1907) beschreibt er einen besonderen Apparat zur Behandlung von komprimierter Luft zwischen geeigneten Elektroden (Franz. Pat. 385193).

Spitzer (Engl. Pat. 22201, 1906) läßt Luft in einen elektrischen Bogen eintreten und nimmt die Gase nur aus der inneren Zone des Bogens fort, mit sofortiger Kühlung, wofür er einen passenden Apparat beschreibt.

Steinmetz (Amer. Pat. 865818 und 894547) bringt in einer zylindrischen Kammer aus Glas oder Porzellan einen langen, dünnen Lichtbogen mittels oben und unten angebrachter Elektroden hervor. Außen befindet sich ein Elektromagnet, dessen ausgeweitete Pole um die Kammer herum rotieren und dadurch eine Abbiegung des Bogens in Form eines Kreissegmentes hervorrufen, was verursacht, daß die Luft der Erhitzung nur sehr kurze Zeit ausgesetzt ist, so daß eine Überhitzung und dementsprechende Dissoziation der gebildeten Stickstoffoxyde vermieden wird.

Hauck (D. R.-P. Nr. 193518) verursacht behufs einer Kompensation von exothermischen und endothermischen Vorgängen die elektrische Vereinigung von N und O unter Wasser oder einer anderen Flüssigkeit.

Gorboff und Mitkevitch (D. R.-P. Nr. 196114) kühlen die von dem elektrischen Bogen weggehenden Gase, die in einer verhältnismäßig kleinen Kammer erzeugt werden, mittels einer Schlange ab.

Grau und Russ (Amer. Pat. 884919 und 884920) entnehmen die Gase dem Zentrum des elektrischen Bogens und kühlen sie sofort mittels eines von innen gekühlten Rohres, von demselben Durchmesser wie die Zentralzone der Flamme, das in deren Mitte hineinreicht. Eine gekühlte Röhrenelektrode führt die Gase ab.

Russ und Ehrlich (Engl. Pat. 10992, 1912; Franz. Pat. 443620) unterwerfen ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff der elektrischen Entladung in Gegenwart von Ozon, wodurch die niedrigeren Stickstoffoxyde, so wie sie entstehen, in Stickstoffpentoxyd übergeführt werden. Man kann so lange arbeiten, bis fast alles Ozon aufgebraucht ist, in welchem Falle ein Maximum von N_2O_5 entsteht, oder aber man verstärkt den durch die Entladungskammer gehenden Gasstrom in der Art, daß nach Absorption des N_2O_5 ein an Ozon reiches Gas erhalten wird. Eine hohe Ozonkonzentration wird erreicht, wenn man dem Gase das N_2O_5 intermittierend oder kontinuierlich entzieht.

Nach dem englischen Patent von Russ und Ehrlich (10992, 1912) erhält man Stickstoffpentoxyd (Salpetersäure) und hochprozentiges Ozon aus Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff durch elektrische Entladungen unter Verwendung hoher Temperaturen. Man benutzt ein gläsernes Siemens-Rohr mit einem Abstande der Elektroden von 4 mm voneinander und eine Entladungskammer von 140 ccm Inhalt. Das Rohr wird durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur von außen her abgekühlt. Die Entladungen erfolgen durch einen kontinuierlich unterbrochenen Strom von 13000 Volt und mit 2800 Unterbrechungen in der Minute. Man leitet durch das Rohr ein Gemisch von gleichen Teilen Stickstoff und Sauerstoff bei atmosphärischem Druck in der Art, daß pro Minute 15 ccm Gase in die Entladungskammer eintreten. Das austretende Gas wird durch Wasser hindurchgeleitet, wodurch reine Salpetersäure erhalten wird. Die Analyse zeigt in dem Austrittsgase etwa 10 Proz. Stickoxyd. Bei Steigerung der Gasgeschwindigkeit zeigt sich eine fortwährende Abnahme der Konzentration der Stickstoffoxyde und eine Steigerung der Konzentration des Ozons. Andererseits führt eine Verlangsamung des Gasstromes unter das oben angegebene Maß hinunter zur Zersetzung des Stickstoffpentoxyds. Man kann durch dieses Verfahren Stickstoffpentoxyd entweder als solches oder zur Umwandlung in reine Salpetersäure oder deren Salze herstellen. Man kann auch die Konzentration des Ozons erhöhen, wenn man Sorge dafür trägt, das N_2O_5 aus der Reaktionssphäre zu entfernen.

Das D. R.-P. der Erfinder ist Nr. 266345.

Neuburger (Amer. Pat. 850392) oxydiert Luftstickstoff durch elektrische Entladungen, welche durch weniger als 120 Watt in einem sekundären Strome erzeugt werden. Nach ihm könne man durch Verwendung einer niedrigen Wattzahl die Bildung von anderen Stickstoffoxyden vermeiden und ausschließlich Salpetersäure erzeugen. Derselbe Erfinder (Engl. Pat. 9939, 1907) will die Luft auf mindestens 1000° auf anderen Wegen vorerhitzen und sie dann erst dem elektrischen Bogen aussetzen.

Schloesing (Franz. Pat. 373718, 441607, 460325; Amer. Pat. 1062295) absorbiert die aus Luft auf elektrischem Wege gebildeten Stickstoffoxyde bei Temperaturen von 300 bis 400° durch eine trockene fixe Base, vorzugsweise Kalk oder deren Karbonate, in Form von porösen Briketts.

Die Norske Aktieselskabet for Elektrokemisk Industri und Halvorsen (Engl. Pat. 3680, 1906) absorbieren die durch den elektrischen Bogen erzielten nitrosen Gase durch eine Lösung von SO_2 oder durch sehr starke Schwefelsäure, setzen einen Überschuß der letzteren hinzu und oxydieren durch Chromsäure, oder ein Chromat, oder PbO_2 oder MnO_2. Die so gebildete starke Salpetersäure wird abdestilliert und die Rückstandsflüssigkeit elektrolysiert, um die Schwefelsäure und das Oxydationsmittel zu regenerieren, während der dabei entwickelte Wasserstoff auch verwertet wird. Wenn man ein Kupfersalz hinzufügt, so wird metallisches Kupfer als Nebenprodukt erhalten. Die nitrose Schwefelsäure kann man auch durch H_2O_2 oder Ozon oxydieren, in welchem Falle man natürlich das Oxydationsmittel durch Elektrolyse nicht wiedergewinnen kann. — Ihr Engl. Pat. 16885, 1906 will eine bessere Absorption der nitrosen Dämpfe durch Verwendung von festen Absorptionsmitteln, wie Kalk und dergleichen, in Pulverform erreichen, die sich in einer Serie von rotierenden oder mechanisch umgerührten Trommeln befinden. Ihre deutschen Patente sind Nr. 170585, 179823, 188213.

Lee und Beyer[1]) finden, daß Wechselstrom oder Gleichstrom dieselbe Wirkung auf die Bildung von NO aus Luftsauerstoff haben, im Widerspruch mit der Meinung vieler Erfinder.

Warburg und Leithauser[2]) fanden, daß durch die Wirkung von stillen elektrischen Entladungen auf atmosphärische Luft vorzugsweise N_2O_5 entsteht, neben einer Substanz, die sie als Y bezeichnen.

Die Westdeutschen Thomasphosphatwerke (Franz. Pat. 348189 und 353548) wollen bei der Darstellung von Salpetersäure aus Luft mittels elektrischer Ströme die Bildung von niedrigeren Stickstoffoxyden durch die Anwendung von schwachen Stromstärken, von 200 Volt abwärts, vermeiden. Dies soll auch eine Schmelzung der Elektroden verhindern. Ihre D. R.-P. Nr. 157629 und 160090 beschreiben Apparate für diesen Zweck. Nach ihrem D. R.-P. Nr. 194326 soll man die Luft vor Durchgang durch den elektrischen Bogen auf 1000° erhitzen.

Ellis (Amer. Pat. 1002249 und 1007683) bläst einen erhitzten feuchten Luftstrom durch eine Zone von Lichtbögen, deren Feld im rechten Winkel zur Richtung des elektrischen Stromes liegt, und läßt die Bögen mittels magnetischer Felder parallel zu der Richtung des Stromes rotieren.

Die Elektrochemischen Werke, Berlin (D. R.-P. Nr. 199561) erhalten Stickstoffperoxyd aus Mischungen von Luft mit sehr wenig NO, wie sie durch elektrische Verfahren gewonnen werden, durch Abkühlung auf — 30°. Das Stickstoffperoxyd schlägt sich dadurch in Form eines sehr feinen Nebels nieder und wird gewonnen, indem man die Gase durch eine sehr schnell rotierende Trommel unter Anwendung von Kühlung streichen läßt. Die Zentrifugalkraft wirft dabei die feinen Teilchen von N_2O_4, zusammen mit Wasser, gegen die Wand der Trommel, von der man sie absaugt und auf Salpetersäure verarbeitet. Zu diesem Zweck kann man vor dem Zentrifugieren der Gasmischung ein wenig Wasserdampf zusetzen.

Sir William Ramsay (Engl. Pat. 16067 und 16068, 1907) erhält die durch Einwirkung von elektrischen Funken auf Luft gebildeten Stickstoffoxyde in konzentrierter, ein Abdampfen von Wasser ersparender Form durch Absorption in Magnesia (nicht in Kalk, der die Stickstoffoxyde erst bei zu hohen Temperaturen wieder abgibt) und Wiederaustreiben durch Erhitzung. Andere für diesen Zweck geeignete Absorptionsmittel sind dreibasisch phosphorsaurer Kalk oder Natron, oder Aluminium- oder Eisenoxyd, in Gegenwart von Wasserdampf. Beim Erhitzen auf 300° werden die Stickstoffoxyde ausgetrieben und in gewöhnlicher Weise aufgesammelt, während das Absorptionsmittel nach Abkühlung und Befeuchtung wieder zum Gebrauche bereit ist.

Derselbe Erfinder (Ramsays Engl. Pat. 26981, 1908) läßt die sehr verdünnten Stickstoffoxyde, wie sie aus Luft durch elektrische Entladungen erhalten werden, durch zwei Wärmeaustauschapparate und dann durch Röhren gehen, die von einer Flüssigkeit von sehr niedriger Temperatur umgeben sind und schon Stickstoffoxyde von einer früheren Operation her enthalten; die Stickstoffoxyde kondensieren sich dabei zum Teil und werden in einer Fraktionierungskolonne herablaufen gelassen, wo sie den Verdampfungsprodukten aus einem Gefäß begegnen, in dem eine Rektifikation in bekannter Weise stattfindet, mit dem Resultate, daß fast reiner Stickstoff entweicht und der

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, S. 701. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1907, S. 229.

zurückbleibende flüssige Sauerstoff alle vorhandenen Stickstoffoxyde zurückhält. Dieselben werden dann von dem flüssigen Sauerstoff durch eine andere Rektifikation getrennt.

Platsch (D. R.-P. Nr. 200138) kühlt die von dem Lichtbogen kommenden Reaktionsprodukte durch pulverförmige Peroxyde der alkalischen Erdmetalle ab, welche ein großes Absorptionsvermögen haben und die Gase nicht verdünnen; der dabei sich abspaltende Sauerstoff unterstützt die Ausbeute an Stickstoffoxyden.

Ferranti (Engl. Pat. 13965, 1906; 20697, 1907) kühlt die Produkte der Verbindung von N und O im elektrischen Lichtbogen auf folgendem Wege schnell ab. Er verwendet eine rotierende, hohle, ringförmige Elektrode, die durch Wasser gekühlt wird und durch die die Gase mittels eines Rohres getrieben werden, das sie gegen die Kühlfläche stoßen läßt. Zur Erhitzung der Gase kann man statt eines elektrischen Bogens auch innere Verbrennung, oder einen Widerstandserhitzer oder aber eine Kombination von allen dreien anwenden.

Spitzer (Engl. Pat. 22201, 1907; Franz. Pat. 383078) läßt Gemische von N und O durch einen elektrischen Bogen gehen und nimmt die Gase aus der inneren Zone weg, unter Ausschluß derjenigen in der äußeren Zone, mittels eines Rohres, in dem sie schnell abgekühlt werden.

Besondere Anstrengungen hat man gemacht, um Salpetersäure aus Luft durch stille elektrische Entladungen herzustellen, z. B. in konzentrischen, mit Zinnfolie ausgekleideten Röhren, durch die der Strom in entgegengesetzten Richtungen geht, so daß in dem ringförmigen Raume zwischen den Röhren die entgegengesetzten Elektrizitäten sich ausgleichen. Unter gewöhnlichen Umständen wirkt diese stille Entladung zu langsam, weshalb Siemens u. Halske im Jahre 1894 (D. R.-P. Nr. 85103) vorschlugen, sie dadurch zu beschleunigen, daß man Ammoniakgas mit sorgfältig getrockneter, am besten vorher „ozonisierter“ atmosphärischer Luft mischt und das Gemisch der stillen elektrischen Entladung aussetzt, wodurch sich Ammoniumnitrat bildet und in fester Form ausscheidet. Augenscheinlich konnte sich aber dieses Verfahren nicht praktisch durchführen lassen.

Moscicki (D. R.-P. Nr. 198240; Engl. Pat. 3583 und 27006, 1906; Franz. Pat. 380614) erzeugt Stickoxyd aus Stickstoff in einem magnetischen Felde, in dem die Flamme in einer Ebene rotiert und das Gas durch die Zone der größten Hitze hindurchgeht. Eine der Elektroden ist ein hohler Metallkörper, am besten gekühlt, mit Kanälen für den Gasdurchgang. Am 19. November 1908 berichtete die Neue Zürcher Zeitung, daß die Aluminium-Industriegesellschaft in Neuhausen eine Fabrik nach diesem Systeme im Kanton Wallis baue. — Derselbe Erfinder (D. R.-P. Nr. 209959; Engl. Pat. 21959, 1908; Franz. Pat. 395424; Amer. Pat. 920610) bläst in einen rotierenden Flammenbogen in der Nähe der stärksten Hitzezone Gase, die an der Reaktion nicht teilnehmen, wie Wasserdampf oder schon mit Stickstoffoxyden beladene und abgekühlte Gase, die durch die zentrale Elektrode eingeführt werden, der gegenüber eine konische Verlängerung des metallischen Leiters steht, so daß die Gase konisch ausgebreitet werden. — Derselbe (D. R.-P. Nr. 230170) stellt zwischen seinen Ofen und den Absorptionsapparat einen mit Verteilungskörpern gefüllten und mit einem Gemisch von Schwefelsäure von 60 bis 61° Bé und der im Absorptionsapparat gewonnenen 60prozentigen Salpetersäure berieselten Konden-

sationsturm. Die Gase treten am Boden desselben ein und sättigen sich schnell mit Salpetersäure. Diese Salpetersäure wird zum größten Teil in einem zweiten Turme gewonnen, der Rest davon in einem dritten, mit verdünnter Salpetersäure gespeisten Turme. Die am Boden des ersten Turmes herauskommende Schwefelsäure wird auf 60 bis 61° Bé in Bleipfannen konzentriert, die durch die Gase auf ihrem Wege von dem elektrischen Ofen zu dem Kondensationsturme erhitzt werden. — Weitere Abänderungen beschreiben seine D. R.-P. Nr. 236 882, 252 271 und 265 834.

Naville, C. E. Guye und P. A. Guye (Engl. Pat. 21 338, 1906; Franz. Pat. 361 827; Amer. Pat. 1 035 581 und 1 035 723) lassen den elektrischen Bogen mittels eines sich umdrehenden Feldes rotieren. Die Gase werden in eine der Elektroden, die hohl ist, eingeführt; die andere Elektrode hat die Form einer Scheibe mit hervorragendem Rande oder die eines Kegels. Die Gase werden in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert; die entstandene Salpetersäure wird abdestilliert und die niedrigeren Stickstoffoxyde werden weiter oxydiert. Ihr Franz. Pat. 385 569 schreibt vor, die Gase zuerst nur teilweise zu absorbieren, den Rest durch Abkühlung oder trockenes Calciumnitrat zu trocknen und das NO dann weiter zu oxydieren. Ihr Franz. Pat. 385 605 (Engl. Pat. 6366, 1908) beschreibt eine Reihe von Türmen und Kammern, in denen kurze Perioden der Absorption mit Oxydationsperioden abwechseln. — Dieselben Erfinder (D. R.-G. Nr. 210 821) bringen eine doppelte Bewegung des Flammenbogens durch einen Wechselstrom in einem rotierenden magnetischen Felde hervor, das durch einen Wechselstrom von weniger Perioden gespeist wird. Diese doppelte Bewegung ist sehr günstig für chemische Reaktionen, wie die Oxydation von Stickstoff. Man trocknet die gasigen Produkte und oxydiert sie so gut als möglich vor der Absorption.

Nach Guyes Bericht in Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 848 hat der Bogen bei einem Strome von 50 KW eine Länge von 4 m, bei 200 bis 350 KW 12 m, bei 500 KW 20 m. Die Kondensation der Salpetersäure erfolgt durch die Expansion der auf 5 Atm. komprimierten Ofengase, und man kann so Salpetersäure von 95 Proz. herstellen.

Die Neubabelsberger Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen (D. R.-P. Nr. 211 196) erzeugt den Flammenbogen durch ein gelochtes Rohr, das von einem Gefäß umgeben ist, in welches die zu oxydierende Luft eintritt und dann in den Bogen durch die Löcher des inneren Rohres weiter geht. Auf diesem Wege wird der Bogen nie zu sehr abgekühlt; die zur Vorwärmung der Luft erforderliche Hitze wird durch diejenige des Flammenbogens geliefert. Das diesen umgebende Rohr ist am besten aus Ringen zusammengesetzt, zwischen denen Lücken für den Eintritt der Luft vorhanden sind.

Die Elektrochemischen Werke, Berlin (D. R.-P. Nr. 206 948) erzeugen zwischen zwei konzentrischen, röhrenförmigen Leitern einen Lichtbogen von einer Spannung von 5000 bis 10 000 Volt, der durch eine Kreiselbewegung der Luft in Umdrehung versetzt wird, und zwar schneller im äußeren als im inneren Ringe, so daß sich der Lichtbogen um den inneren Ring in Spiralform ausbreitet und diesen Raum fast vollständig ausfüllt. Die Luft tritt mit schraubenförmiger Bewegung in die Flamme ein und mischt sich infolge davon sofort mit der schon an den Gefäßwänden abgekühlten Luft, so daß die entstandenen Stickstoffoxyde fast gar nicht zersetzt werden.

Das D. R.-P. Nr. 266117 (mit Rothe) beschreibt eine für diesen Zweck bestimmte Anordnung zur Erzeugung von fortschreitenden Flammenbögen.

Kunheim u. Co. (D. R.-P. Nr. 212881) stellen ihren Apparat aus Schamott her. Es ist ein Zylinder mit konischem Oberteil, oben offen, wo die Luft eintritt, der zwei Elektroden enthält, die aus eisernen T-Stücken bestehen. Der Strom hat eine Spannung von 3000 Volt. Das Luftventil wird so reguliert, daß der Flammenbogen etwa zur Hälfte in das Gefäß hineingezogen wird, wo er ruhig brennt und den Raum vollständig ausfüllt.

Vender (Engl. Pat. 18280, 1908) behauptet, daß die durch Verbrennung von atmosphärischem Stickstoff mittels eines elektrischen Bogens erhaltenen Gase die aus den Abfällen von Nitrierungsvorgängen (für Glycerin, Zellulose, Benzol usw.) wiedergewonnene Nitroschwefelsäure viel besser als heiße Luft denitrieren, und daß man auf diesem Wege eine vollständig klare Schwefelsäure von 98 Proz. erhalten könne. Dies schreibt er dem in den Gasen enthaltenen Stickoxyd, NO, zu, welches auf diesem Wege auch leichter in höhere N-Oxyde übergeführt wird. Das Verfahren wird in zwei Batterien von Turmapparaten durchgeführt. Die durch die Verbrennung von Luft erzeugten heißen Gase erhitzen den ersten Turm von außen und treten in das Innere des zweiten Turmes am Boden ein, während in diesem Turme die aus jenen Nitrierungsprozessen stammende Abfallsäure herunterläuft. Am Boden dieses Turmes kommt konzentrierte Schwefelsäure heraus, aus seiner Spitze nitrose Gase, die nach Behandlung in den gewöhnlichen Kondensationsapparaten eine Salpetersäure von 60 Proz. ergeben, und diese, gemischt mit der am Boden herausgekommenen konzentrierten Schwefelsäure, wird zur Speisung des ersten Turmes benutzt. Aus diesem Turme entweichen Dämpfe, welche bei der Kondensation Salpetersäure von 98 Proz. ergeben; am Boden desselben kommt Schwefelsäure von 75 Proz. heraus, die man durch den zweiten Turm gehen läßt. Auf diesem Wege kann nach Behauptung des Erfinders Salpetersäure in der Industrie der Nitrierungsprozesse auf synthetischem Wege selbst in solchen Fällen erzeugt werden, wo das Verfahren an sich zu teuer kommen würde; der Verbrauch an Schwefelsäure beschränkt sich auf Verlust durch Lecken. — Nach Chem. Trade Journ. 1913, LIII, S. 155 soll das Verfahren in einer kleinen Versuchsanlage in Ungarn gute Ergebnisse gehabt haben.

Haber und König (D. R.-P. Nr. 210166; Engl. Pat. 15490, 1908; Franz. Pat. 392670; Amer. Pat. 938316) behandeln Gemische von N und O zur Erzeugung von Stickstoffoxyden durch den elektrischen Bogen unter niedrigem Druck in Räumen von solcher Gestalt, daß sie durch den elektrischen Bogen fast vollständig ausgefüllt werden und daß dieser genügend abgekühlt wird. Dadurch werden aus einem Gemisch gleicher Raumteile von O und N Gase mit $13^1/_2$ bis 14 Proz. NO, und aus atmosphärischer Luft Gase mit $9^1/_2$ bis 10 Proz. N erhalten. Der Lichtbogen wird in langen zylindrischen Gefäßen erzeugt, nötigenfalls mit Kühlung von außen. Die elektrische Entladung wird durch eine zeitweilige Evakuierung hervorgebracht; wenn der Bogen einmal entstanden ist, so kann man den Druck wieder steigen lassen. Aus Elektrolyten hergestellte Elektroden haben den Vorteil, daß sie weniger Staub als metallische Elektroden verursachen. Die oben erwähnten Ausbringen wurden erzielt durch Verwendung eines wassergekühlten Quarzzylinders, durch den die Luft oder das Gemisch von N und O mit einer Geschwindigkeit von nur 0,2 Sekundenmetern und einem Druck von nur 90 mm

Quecksilber hindurchging. Die Drucke dürfen nur zwischen 80 und 200 mm variieren. — Haber[1]) resumiert den damaligen Stand der Erzeugung von Salpetersäure aus Luft. Nimmt man den Gestehungspreis von atmosphärischem, sauerstofffreiem Stickstoff = 0,03 ℳ pro 1 kg, den des Stickstoffs in Nitraten = 1,20 ℳ und den Stickstoff im Ammoniumsulfat = 1,05 ℳ, so kann man den Wert des Stickstoffs für Assimilation = nicht über 1 ℳ setzen. Bei einem Jahresverbrauch von 2 000 000 t Nitrat = 315 000 t Stickstoff und 700 000 t Ammoniumsulfat = 140 000 t Stickstoff, bedeutet das einen Gesamtverbrauch von 450 000 t Stickstoff, oder einen Assimilationswert von 525 000 000 ℳ. Um die Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs erfolgreich zu machen, muß 1. das erzeugte Quantum an gebundenem Stickstoff für die Einheit der aufgewendeten elektrischen Energie einen gewissen erheblichen Betrag erreichen; 2. die Konzentration der erzeugten Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff einigermaßen erheblich sein; 3. die Anordnung des elektrischen Entladungsapparates derart sein, daß eine große Energie- und Luftmenge mit einem einzelnen, verhältnismäßig einfachen Apparate bewältigt werden kann. Hier kann nur billige Wasserkraft in Frage kommen. Die best geführten Anlagen nach Schönherrs System (wie in der Badischen Anilin- und Sodafabrik) geben nur 1 bis 2,25 Proz. Stickoxyd. Die Entdeckung von Haber und König, wonach die Bildung von Stickoxyd nicht eine rein chemische Reaktion ist, sondern daß in einem abgekühlten Lichtbogen Konzentrationen bis zu 90 Proz. erhalten werden können, ist von größter Wichtigkeit für weitere Arbeiten in diesem Felde.

Russ[2]) verfolgte die Versuche von Haber und König weiter im Laboratorium.

J. Price (Engl. Pat. 10 164, 1909) verstärkt die aus Luft auf elektrischen Wegen erhaltenen Gase durch Zusatz von durch das Barytverfahren dargestelltem Sauerstoff; mit einem solchen Gemische speist er eine Knallgasflamme, um die Verbindung von N und O zu befördern. Die Gase leitet man in Wasser oder Basen und trennt sie von dem Wasser, indem man dieses in überhitzten Dampf verwandelt, den man dann in dem Barytverfahren verwendet.

Kaiser (D. R.-P. Nr. 230 042, 271 517; Engl. Pat. 12 229, 1909; 12 220 und 20 325, 1910; Franz. Pat. 415 976 und 435 967; Amer. Pat. 984 925; Österr. Pat. 52 284) erzeugt einen hochgespannten Wechselstrom (25 000 Volt) in einem Rohre, durch das man einen auf 300 bis 400° erhitzten Luftstrom treibt, indem man gleichzeitig kleine Mengen von gasförmigem Ammoniak einsaugt, was das Ausbringen an Stickstoffoxyden wesentlich fördert. Die gemischten Gase streichen dann durch ein in dem Vorderteil der Röhre befindliches feines Platindrahtgewebe. Ohne Zusatz von Ammoniak ist das Ausbringen nur $2^1/_2$ Proz. N; der Zusatz von Ammoniak bringt es auf 6 Proz. hinauf. (Vgl. das Verfahren von Siemens und Halske aus dem Jahre 1894, S. 246.)

Die Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Nobel (D. R.-P. Nr. 228 849) beschreibt die Bildung eines ruhig brennenden Lichtbogens in einer nichtleitenden Röhre, auf deren Außenseite ihrer ganzen Länge nach eine Anzahl voneinander entgegenstehenden rotierenden magnetischen Feldern vorhanden

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 684 ff. — [2]) Ebend. 1912, S. 586.

ist, so daß die Luft im Inneren der Röhre abwechselnd erhitzt und abgekühlt wird. Ihr D. R.-P. Nr. 223336 beschreibt eine Einrichtung für denselben Zweck, bestehend aus einem Gefäße, in dem sich Ringe von Luftdüsen befinden, die fast so weit als der Lichtbogen reichen, so daß dieser Bogen von allen Seiten her einen Luftstrom erhält. Ihre mit D. Cross genommenen englischen Patente 24607, 1910 und 9682, 1911 beziehen sich auf denselben Gegenstand. Eine weitere Abänderung beschreiben ihre D. R.-P. Nr. 242210 und 252270. Die identischen amerikanischen Patente 1039851 und 1039852 sind im Namen von Wagener entnommen.

Timar (D. R.-P. Nr. 223887; Franz. Pat. 412227) erreicht hohe Temperaturen und schnelle Abkühlung der Reaktionsprodukte durch Anwendung eines Magnesiarohres, aus dem das Gasgemisch in einem oder mehreren, sich schnell ausdehnenden Strahlen ausströmt. Dieses Rohr ist in den elektrischen Strom eingeschaltet und wird dadurch auf die erforderliche hohe Temperatur gebracht.

Du Pont (Amer. Pat. 943661, 948372, 950703) erreicht plötzliche Abkühlung auf folgendem Wege: Die die Elektroden enthaltende senkrechte Quarzröhre ist von einer Röhre aus Kieselmasse umgeben, und kaltes Wasser läuft durch den ringförmigen Zwischenraum, während ein rotierendes magnetisches Feld den Lichtbogen in fortwährender Bewegung hält. Die Luft tritt in das Quarzrohr unten mit einem Druck von 50 Atm. ein und kommt oben heraus. Sein Amer. Pat. 946361 beschreibt einen „Container", d. h. einen elektrischen Nichtleiter in einem Kühlmittel, innerhalb dessen der Bogen der Länge nach erzeugt wird; außen erstreckt sich eine Reihe von rotierenden magnetischen Feldern zwischen den Elektroden.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R.-P. Nr. 193367) macht die Elektroden aus geschmolzenem magnetischen Eisenoxyd. Man läßt die geschmolzene Masse in der Form abkühlen, bis sich ein fester zylindrischer Mantel gebildet hat, gießt das noch flüssige Oxyd ab und setzt einen massiven oder hohlen Metallkern ein.

Dieselbe Firma (D. R.-P. Nr. 228422) erzeugt horizontale Lichtbögen und entfernt die Reaktionsprodukte schnell dadurch, daß entlang dem Bogen Gas durch ein System von jalousieähnlichen Schlitzen eingeführt wird, so daß der Bogen nicht nach oben steigen kann, sondern durch die einströmenden Gase nach unten gedrückt wird und gegen die (regulierbare) Elektrode ausstößt. Ihr D. R.-P. Nr. 234591 beschreibt verschiedene spezielle Anordnungen jener Schlitze und andere Verbesserungen der Apparatur; ebenso D. R.-P. Nr. 235429. Dasselbe behandeln ihr Engl. Pat. 5934, 1910; Amer. Pat. 981727; Franz. Pat. 412262; Belg. Pat. 224187; Ital. Pat. 321111; Ungar. Pat. 50856; Schweiz. Pat. 51272; Kanad. Pat. 125696 usw.

Albihn (D. R.-P. Nr. 228755) kürzt den Weg für die Kraftlinien dadurch ab, daß er die Elektroden in Form von zwei konzentrischen Ringen anwendet, was den Bau sehr kleiner Öfen von großer Leistungsfähigkeit ermöglicht.

„Le Nitrogène" S. A. in Genf (D. R.-P. Nr. 228423; Franz. Pat. 404230) verhütet das Auslöschen des Lichtbogens, das durch die starke Bewegung der Gase leicht eintritt, durch Schutz der Elektrodenköpfe mittels eines feuerfesten Schirmes oder Einsetzen derselben in Höhlungen der Seiten. Im Falle von kontinuierlichen Strömen braucht man nur die Kathode zu schützen.

Dieselbe Firma (Franz. Pat. 404720) trocknet die Gase vor oder nach der Bildung von Stickstoffoxyden durch den elektrischen Bogen und erhält Salpetersäure von 65 Proz. durch Absorption der entstandenen Stickstoffoxyde aus diesen trockenen Gasen in Wasser.

J. L. Roberts (Amer. Pat. 902607) erzeugt Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff durch Aufwärtsströmen in einem Rohre, in dem sich Chrom oder Chrom und Eisen befindet und ein elektrischer Bogen erzeugt wird.

Binaghi (Ital. Pat. 92840) zersetzt Seewasser durch den elektrischen Strom und läßt durch die erhaltene Lösung Luft strömen, die durch mehrere Lichtbögen gegangen ist, wodurch sich Natriumnitrat bildet.

Presser (Engl. Pat. 7319, 1910) läßt das Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff durch ein Rohr streichen, das durch den elektrischen Strom auf hohe Temperatur erhitzt ist. Dieses Rohr besitzt viele kleine Öffnungen, durch welche die Stickstoffoxyde in den das Rohr umgebenden Raum entweichen können, der unter vermindertem Druck gehalten ist, so daß die Expansion der Gase einen Fall der Temperatur auf 500° hervorbringt.

Bunet, Badin und die Compagnie des Produits Chimiques d'Alais (D. R.-P. Nr. 237796; Amer. Pat. 1035684; Franz. Pat. 402012; Engl. Pat. 16224 und 16225, 1909) erhöhen das Ausbringen an Stickstoffoxyden dadurch, daß sie die Temperatur des elektrischen Bogens konstant halten, indem sie einen Wechselstrom von 200 bis 1000 Perioden pro Sekunde anwenden, und kühlen die Produkte durch Berührung mit einer Flüssigkeit schnell ab. Die Elektroden sind so eingerichtet, daß sie eine senkrechte Gabel in einer Kammer bilden, durch die ein regulierter Luftstrom von unten her durchgeht; eine Aufeinanderfolge von sich ausdehnenden Bögen streicht in die Höhe und wird sofort ausgelöscht, wenn der Strom eine darüber liegende weitere Kammer trifft, in der eine staubförmig zerteilte Flüssigkeit die gebildeten Stickstoffoxyde löst. Ein Zusatz zu dem französischen Patente beschreibt den Durchgang der Gase durch einen Apparat, in dem sie der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt sind, so daß die niederen Stickstoffoxyde zu Salpetersäure oxydiert werden.

Limb (Franz. Pat. 403536) beschreibt die Oxydation von Luftstickstoff durch Erzeugung eines Bogens mittels eines rotierenden magnetischen Feldes, wodurch die Wirkung mehrphasiger Ströme erhalten wird.

Sénez und Giniez (Franz. Pat. 414726) beschreiben einen elektrischen Ofen für denselben Zweck.

Pawlikowski (D. R.-P. Nr. 225195) beschreibt einen Apparat zur schnellen Kompression von Gasen für denselben Zweck.

Howard (Amer. Pat. 952248) komprimiert die Gase und läßt sie sich wieder schnell ausdehnen, indem er die Hitze in mechanische Arbeit umsetzt.

Das Swedish Nitric Syndicate (D. R.-P. Nr. 233031) verwertet die aus dem elektrischen Ofen kommenden Gase, wo sich Stickstoff mit Sauerstoff verbunden hat, zur Konzentration von Salpetersäure durch direkte Berührung.

Lowry[1]) zeigt, daß beim Durchleiten von Luft unter gewöhnlichem Druck durch Funkenstrecken die Menge des Stickstoffperoxyds durch Mischung mit Ozon vergrößert wird, indem vielleicht eine chemisch-aktive Form des Stickstoffs entsteht.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 1912, S. 64.

C. F. Richert v. Koch (D. R.-P. Nr. 249946, 260134, 261102, 262920, 265166; Engl. Pat. 14528, 1911; Amer. Pat. 1051120, 1065144, 1055331) führt die vorgewärmten Gase durch einen elektrischen Ofen, der von einer Zone von weniger heißen Gasen umgeben ist, um die Elektroden zu schützen. Der Druck darin wird wesentlich unter dem atmosphärischen gehalten. Er beschreibt eine größere Anzahl von Ofeneinrichtungen für diesen Zweck.

Wassmer (D. R.-P. Nr. 262830) beschreibt einen elektrischen Ofen zur Erzeugung eines Lichtbogens, der u. a. auch zur Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff dienen soll. Damit die gebildeten Stickstoffoxyde nicht sofort wieder zerfallen, ist unmittelbar über der Reaktionskammer eine Kühlkammer angebracht, die von einem mit Salzlösung gespeisten Mantel umgeben ist.

J. Simpson Island (Engl. Pat. 11363, 1912; D. R.-P. Nr. 267871; Amer. Pat. 1082529; Franz. Pat. 460557) beschreibt einen Ofen, in dem die eine Elektrode so gestaltet ist, daß sie eine ringförmige Schicht der zu behandelnden Gase erzeugt, während die andere, rotierende, Elektrode in der Ebene des projizierten Gases liegt und eine ringförmige elektrische Flamme erzeugt, deren Zentralebene mit der Austrittsebene der Gase zusammenfällt. Dadurch werden die Gase gezwungen, zuerst durch die heißeste Stelle der Flamme und dann durch die äußeren Zonen zu streichen, wodurch eine geschwinde Oxydation und schnelle Fixierung der Oxyde bewirkt wird.

Rossi (Franz. Pat. 455530 und 463821) oxydiert atmosphärischen Stickstoff durch die Wirkung von elektrischen Lichtbögen, die zwischen Elektroden aus Aluminium, Zink oder anderen, ultraviolette Strahlen oder Elektronen aussendenden Metallen gebildet werden. Die Bildung der Elektroden wird verstärkt durch Überziehung der Wände des Apparates mit Zink.

Andriessen (Amer. Pat. 1058653) stellt Stickstoffoxyde dadurch her, daß er eine Hochspannungsbogenflamme bildet, Luft gegen diese in die Mitte bläst, so daß der Bogen deformiert und über das Normale erhöht wird, und ihn der Wirkung von einseitig gerichteten magnetischen Kraftlinien im rechten Winkel zu der Deformation unterwirft, so daß er verlängert und in Scheibenform über eine große Fläche ausgebreitet wird, über die man die zu behandelnden Gase hinweg führt.

Grohmann (Engl. Pat. 919, 1912) beschreibt eine besondere konische Form von durch einen Luftstrom außen gekühlten Öfen zur elektrischen Gewinnung von Stickoxyden.

Harker und Scott (Engl. Pat. 866, 1913) verwenden einen mehrphasigen Ofen mit hornförmigen Elektroden, mit einer Vorrichtung zur Abkühlung der aus dem Bogen austretenden Gase von außen durch auf den Behälter aufgespritztes zerstäubtes Wasser.

Siebert (Amer. Pat. 1061786, 1073823, 1073870) beschreibt besondere Formen des elektrischen Ofens für die Synthese von Gasen.

Weitere Patente in dieser Richtung:

Kochmann, D. R.-P. Nr. 263652.
Lee, Amer. Pat. 1051131.
Wielgolaski, D. R.-P. Nr. 258051; Amer. Pat. 1054886 und 1061892.
Zenneck und Vollmer, Amer. Pat. 1063760.
Helfenstein, D. R.-P. Nr. 262325.
Hayden, Amer. Pat. 1066272, übertragen an die General Electric Co.
E. K. Scott, Engl. Pat. 14871 und 16014, 1912; Franz. Pat. 459660.
The British Thomson-Houston Co., Engl. Pat. 26082, 1912.

Große Aufmerksamkeit haben in den letzten Jahren die Verfahren von H. und G. Pauling (Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen bei Köln) erregt. Ihre Patente für Darstellung von Stickstoffoxyden aus Luft mit Hilfe der Elektrizität sind folgende:

D. R.-P. Nr. 180691, 182849, 184958, 186454, 187367, 193366, 193402, 196112, 196829, 198241, 202763, 203747, 205018, 205464, 211919, 213710, 216090, 231584, 235299, 241882, 244840, 246712, 250968, 257809, 258385, 259815, 268410.

Engl. Pat. 5540, 1904; 7869, 7870, 7871, 8452, 18599, sämtlich von 1906; 18901, 1907; 22037, 1909; 9884, 22319 und 22320 1910; 14121 und 14122, 1911.

Amer. Pat. 807491, 877446, 877447, 877448, 896144, 873891, 991357, 993868, 999586, 999587.

Österr. Pat. 27726, 31485, 31846, 34029, 49035.

Franz. Pat. 425725, 430111, 430112.

Wir werden ihre Verfahren im wesentlichen beschreiben nach der von Russ in der Österr. Chem.-Ztg. 1909, S. 142 ff. gegebenen Beschreibung der zu Patsch bei Innsbruck mit 15000 PS Wasserkraft betriebenen Fabrik. Zwei andere Fabriken von je 10000 PS in Südfrankreich und Norditalien sind im Bau. Ein Bericht darüber findet sich im Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 68. Ich werde auch weitere, direkt von den Erfindern erhaltene Mitteilungen verwenden.

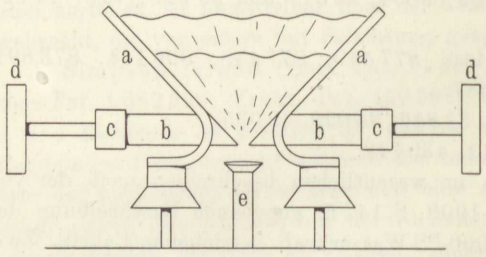
Der elektrische Lichtofen besteht aus zwei parallelen, mit Schamottziegeln ausgemauerten Schächten, in deren jedem eine Flamme brennt. Die mit Wasser gekühlten Elektroden sind in derselben Form wie die in Deutschland als „Hörner-Blitzableiter“ bezeichneten gebogen. Der an der engsten Stelle des Leiters angezündete Flammenbogen streicht nach oben, entsprechend dem Bestreben der heißen Gase, indem stets eine neue Flamme an der engsten (und niedrigsten) Stelle entzündet wird. Wenn ein Luftstrom von großer Geschwindigkeit zwischen den Elektroden eines solchen Blitzableiters eingeblasen wird, so wird der Bogen noch weiter auseinander getrieben, und auf diesem Wege entstehen Lichtbögen von bedeutender Länge, mit einem Verbrauche von 200 KW und darüber.

Um Flammen von hoher elektrischer Energie bei verhältnismäßig niedriger Spannung zu erzielen und dennoch große Mengen von Luft durchzublasen, wird die im D. R.-P. Nr. 198241 beschriebene und in Fig. 43 (a. f. S.) gezeigte Einrichtung angewendet. Die Hauptelektroden *a* haben an dem Orte der kleinsten Entfernung voneinander einen engen Schlitz, durch den horizontal bewegliche Kupferstreifen, „Zündschneiden“, gehen, die in die zur Erzeugung einer ruhig brennenden Flamme erforderliche Entfernung durch eine Vorrichtung *d* gebracht werden, welche von Hand bewegt und mit der „Zündschneide“ durch ein isolierendes Zwischenstück *c* verbunden sind. Da diese Kupferstreifen sehr dünn sind, so stören sie nicht die Bewegung der Luft, die aus der Düse *e* in einer Breite von 40 mm an der engsten Stelle ausströmt, und die am besten vorgewärmt ist. Die Düse *e* ist derartig gestaltet, daß der aus ihr heraustretende Luftstrom eine divergierende Richtung annimmt und die Elektroden ihrer ganzen Länge nach bespült. Die Flammen sind sehr leicht zu regulieren, brennen sehr ruhig und sind etwa 1 m lang. Die Elektroden bestehen aus Eisen, werden mit Wasser gekühlt und dauern durch-

schnittlich 200 Arbeitsstunden. Die „Zündschnuren“ nutzen sich schneller ab und müssen von Zeit zu Zeit in die richtige Entfernung eingestellt werden.

Da die Flamme jede halbe Periode angezündet wird, so entsteht z. B. bei Wechselstrom von 50 Perioden jede Hundertstelsekunde ein Flammenband, das durch den Luftstrom in die Länge gezogen wird und auf einer bestimmten Entfernung von den Elektroden abreißt. Dann folgt das nächste Flammenband, das wieder in die Länge gezogen und abgerissen wird, und so weiter. Die schnelle Aufeinanderfolge dieser Flammenbänder macht den Eindruck einer kontinuierlichen Flamme von außerordentlicher Lichtstärke.

Fig. 43.



Die Entzündung erfolgt mit einer wesentlich geringeren als der Arbeitsspannung, so daß nur eine kleine Differenzierung der Phasen eintritt, und die Flamme ruhig brennt. Durch Anwendung der in D. R.-P. Nr. 193366 und 213710 beschriebenen Einrichtungen kann man jede beliebige Zahl von Flammen parallel miteinander oder hintereinander brennen lassen, so daß man die durch einen Krafterzeuger von beliebiger Stärke ausgegebene Kraft elektrisch nutzbar machen kann. Man braucht daher keine besonderen Krafterzeuger für die Öfen zu bauen, wie es für konstant brennende Flammen erforderlich ist, sondern kann die Öfen von einer zentralen Kraftquelle aus mit voller Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Energie betreiben. Infolge dieser leichten Ein- und Ausschaltung der Öfen kann man eine Zentral-Beleuchtungsstation in Verbindung mit einer Ofenanlage im Durchschnitt eines Jahres zu 96 Proz. ausnutzen. Im Jahre 1911 standen Öfen in Arbeit, die über 1200 KW verbrauchen; sie liefern 60 bis 65 g HNO_3 pro Kilowattstunde, und daher wird die Kraftquelle besser ausgenutzt als mit stehenden Flammen, die nur ein Ausbringen von 0,35 bis 0,4 haben.

Die Flammengase, die den Ofen mit einer Temperatur von etwa 1200° verlassen, müssen zunächst schnell abgekühlt werden. Dies geschieht durch „Zirkulationsluft“, die in den oberen Teil der Flammengase seitlich eingeführt und besonders gekühlt wird (D. R.-P. Nr. 193402, 202763, 203747). Diese Zirkulationsluft besteht aus einem Teile der abgekühlten Reaktionsgase, die abgezweigt werden, ehe die Ofengase in die Kondensationsapparate eintreten. Hierdurch kann man im großen Konzentrationen von 1,5 Vol.-Proz. NO erreichen.

Wie oben bemerkt, brennen die Lichtbogen immer in einem gemeinsamen Ofen, wie es Fig. 44, 45 und 46 zeigen, betrieben mit einer Leistung von 400 KW pro Ofen mit einer Stromspannung von etwa 4000 Volt; durch jeden Ofen gehen 600 cbm Luft pro Stunde, ungerechnet die „Zirkulationsluft.“

In der Fabrik zu Innsbruck stehen 24 solcher Öfen in Arbeit, die 15000 PS verzehren. Ein Mann kann sechs Öfen bedienen[1]). Zwei andere

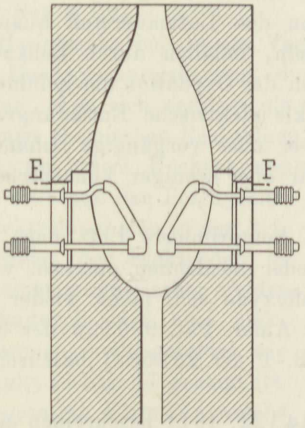
[1]) Nach Privatnachrichten machte man im Jahre 1913 dort täglich 7 bis 8 t Salpetersäure von 50 bis 60 Proz.

Fabriken, jede von 10000 PS, sind im Bau in Südfrankreich und Norditalien, und eine dritte zu Höhn bei Wiesbaden für 10000 PS.

(Nach Chem.-Ztg. 1911, Rep., S. 475 sollen die Paulingschen Öfen zu Roche de Rome mit 20000 PS arbeiten; die Temperatur wird auf 600° gehalten und pro Kilowattstunde werden 60 g HNO_3 gebildet.)

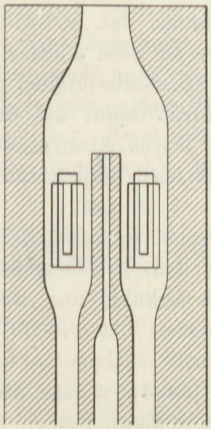
Die Hitze der den Ofen mit 700 bis 800° verlassenden Gase wird zur Vorwärmung der Gebläseluft, zur Konzentration der Salpetersäure und zur

Fig. 44.



Cut A—B

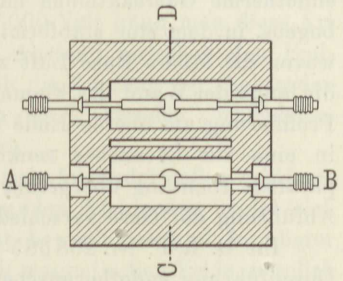
Fig. 45.



Cut C—D

Verdampfung der Lösungen von Natriumnitrit ausgenutzt. Die Gase treten dann in die Kondensationsapparatur ein, bestehend aus Röhren und Türmen, wo sie einem Strome von Wasser begegnen und Salpetersäure von 35 bis 50 Proz. bilden, die man gewöhnlich durch die Hitze der Ofengase bis auf 60 Proz. konzentriert; man kann aber bis auf 98 Proz. gehen. Die dann noch in den Gasen verbleibenden Stickstoffoxyde werden zur Fabrikation von Natriumnitrit ausgenutzt.

Fig. 46.



Cut E—F

Folgende weitere Verbesserungen sind von derselben Firma patentiert worden. Nach D. R.-P. Nr. 182849 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft Gelsenkirchen erhält man aus atmosphärischer Luft einerseits an Sauerstoff reiche Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, andererseits stickstoffreiche Gemenge derselben durch Anwendung des Gegenstromprinzips auf die wohlbekannte Fähigkeit des Wassers oder Alkohols, unter gleichen Umständen mehr Sauerstoff als Stickstoff zu lösen, oder umgekehrt.

Nach D. R.-P. Nr. 205018 kühlt man die nach ihrer Methode erhaltenen Gase auf künstlichem Wege unter 0° herab, wodurch man eine Säure von 60 Proz. erhält. Ihr D. R.-P. Nr. 213710 beschreibt die Anwendung mehrerer Flammenbogen in Serie; ebenso D. R.-P. Nr. 216090 und Engl. Pat. 9884, 1910.

Ihr D. R.-P. Nr. 235 299; Engl. Pat. 22 319, 1910 (mit Pauling) schreibt vor, das Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff auf hohe Temperatur zu erhitzen und es dann ohne Temperaturfall sich ausdehnen zu lassen. Es wird in eine Kammer eingeführt, in der ein Vakuum von 400 mm Quecksilber herrscht; diese Kammer erhitzt man, um die Temperatur während der Ausdehnung der Gase nicht fallen zu lassen, die man erst nachher abkühlt. Durch die Ausdehnung wird die Reaktionsfähigkeit derartig verringert, daß das Verhältnis der bei der höchsten Temperatur entstandenen Stickstoffoxyde während der Abkühlung nahezu erhalten bleibt.

Nach Amer. Pat. 807 491 soll man den Luftsauerstoff quantitativ in Salpetersäure in zwei Phasen umwandeln, nämlich durch Behandlung der Luft mit Funkenentladungen, gefolgt von der Oxydation der gebildeten Stickstoffoxyde durch Ozon, das durch dunkle elektrische Entladungen gebildet worden ist. Durch Absorption in Wasser oder vorgängige Behandlung mit Wasserdampf wird Salpetersäure in mehr oder weniger konzentrierter Form erhalten.

Nach Amer. Pat. 991 357 soll die komprimierte Luft nach ihrer Behandlung in dem Lichtbogenraume wieder ausdehnen gelassen werden, so daß sie sich abkühlt und die Stickstoffoxyde sich nicht wieder zersetzen. Paulings Amer. Pat. 999 587 und das Amer. Pat. 999 586 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft (D. R.-P. Nr. 231 584) beschreiben einen besonderen Ofen für diesen Zweck.

Paulings Engl. Pat. 14 121 und 14 122, 1911 beschreiben einen Turm zur Absorption der durch seine Verfahren gebildeten nitrosen Gase durch Schwefelsäure, nachdem sie vorher in einem ähnlichen Turme getrocknet worden sind. Die französischen Patente dafür sind Nr. 430 111 u. 430 112.

Die D. R.-P. Nr. 244 840 und 246 712 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft Gelsenkirchen betreffen die Absorption der nitrosen Gase; s. u.

Im D. R.-P. Nr. 250 968 derselben Firma beschreibt sie einen Ofen für endotherme Gasreaktionen mittels des ruhig stehenden elektrischen Lichtbogens, in dem eine stabförmige Elektrode von zwei Ringdüsen umgeben ist, wovon die innere Düse Luft zylindrisch in die äußere kegelförmig ausbläst; die längs der Wand des Flammenschachtes strömende Luft wird durch dessen Profilierung am oberen Ende des Schachtes aus der divergierenden Richtung in eine zur Ofenachse senkrecht in konvergierende, und schließlich dazu parallele Richtung übergeführt. Ringförmige Schlitze dienen zur getrennten Abführung der Gase verschiedener Konzentrationen.

Ihr D. R.-P. Nr. 258 385 beschreibt wassergekühlte Hörnerelektroden zur Durchführung endothermischer Gaselektroden, bei denen der am meisten abbrennende mittlere Elektrodenteil auf mehreren Seiten benutzbar ist, indem man nach Abnutzung einer Fläche der Flammenseite eine andere Fläche zukehrt. Die Elektroden bestehen aus drei Teilen, von denen der obere und untere nur wenig, dagegen der mittlere, gerade drehbare sehr stark von der Flamme beansprucht wird.

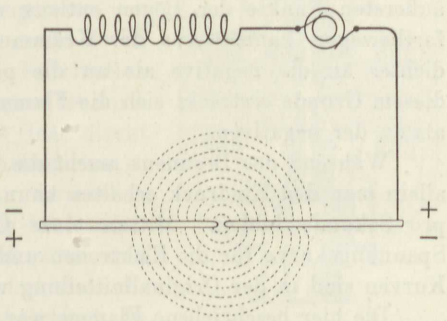
Nach Chem. Ind. 1912, S. 650 wollte die Southern Electrochemical Company bei Nitrolee in der Nähe von Great Falls N. C. eine Anlage zur Gewinnung von Luftsalpeter nach Paulings Verfahren errichten, die mit 20 000 PS arbeiten soll und bei voller Beschäftigung 16 000 t Kalksalpeter im Jahre herstellen könnte.

Verfahren von Birkeland und Eyde (Norgesalpeter).

Zu den erfolgreichsten Versuchen zur Oxydation des Luftstickstoffs gehören die von Prof. Birkeland in Christiania und Eyde. Witt[1]) machte speziell auf ihr Verfahren aufmerksam, und dies geschah noch mehr durch einen in London vor der Faraday-Gesellschaft 1906 gehaltenen Vortrag[2]). Eine illustrierte Beschreibung dieses, auch als Notodden-Verfahren bekannten Prozesses gibt De la Vallée Poussin in einer 1910 erschienenen Broschüre (Lyon, bei Rey & Cie).

Die Hauptsache bei diesem Verfahren ist die Erzeugung einer eigentümlichen Hochspannungsflamme, die vorher technisch noch nie angewendet worden war, aber sich seitdem als ein mächtiges technisches Hilfsmittel bei verschiedenen chemischen Reaktionen ausgewiesen hat. Zwei spitzige Kupferelektroden, an einem Hochspannungsumschalter angebracht, befinden sich äquatorial zwischen den Polen eines starken Elektromagneten in der Art, daß die Enden der Elektroden in der Mitte eines magnetischen Feldes stehen. Dadurch wird eine elektrische Flammenscheibe gebildet, wie sie im Schnitt in Fig. 47 gezeigt ist. Die hier gezeigte Flamme, welche 250 PS entspricht, spielte zwischen wassergekühlten Elektroden aus Kupfer von 15 mm Durchmesser. Das hierzu verwendete Arbeitspotential war 5000 Volt. Der Strom ist ein Wechselstrom von 50 Perioden pro Sekunde, und die Endpunkte der Elektroden befinden sich in einem festen Abstande von etwa 8 mm voneinander. Selbst bei Flammen von 750 KW bei 5000 Volt kann man diese Art Elektroden anwenden, und auch dann ist der Abstand zwischen den Endpunkten der Elektroden nicht über 1 cm. Durch die Kühlung der Elektroden mit Wasser werden etwa 75 Proz. der zwischen den Elektroden vorhandenen Elektrizitätsmenge in Form von Wärme entfernt.

Fig. 47.



Die Bildung dieser Flammenscheiben läßt sich folgendermaßen erklären. An den Endpunkten der nahe aneinander liegenden Elektroden bildet sich ein kurzer Lichtbogen und dadurch ein leicht beweglicher und formbarer Stromleiter in einem starken und ausgebreiteten magnetischen Felde, nämlich 4000 bis 5000 magnetische Kraftlinien pro Quadratzentimeter im Zentrum. Der so gebildete Bogen bewegt sich dann in einer zu den Kraftlinien senkrechten Richtung, zuerst mit enormer, später mit geringerer Geschwindigkeit, und die äußersten Punkte des Bogens ziehen sich von den Endpunkten der Elektroden zurück. Sowie die Länge des Bogens sich vergrößert, wächst auch der elektrische Widerstand und damit die Spannung, bis sie groß genug wird, um einen neuen Bogen an den Endpunkten der Elektroden zu bilden. Der Widerstand dieses kurzen Bogens ist sehr klein, und die Spannung der

[1]) Chem. Ind. 1905, S. 703 ff. — [2]) Trans. Faraday Soc. V, Sept. 1906.

Elektroden sinkt daher plötzlich, mit dem Resultate, daß der äußere, längere Bogen auslöscht. Es wird angenommen, daß, während dies eintritt, die Stromstärke durch einen Induktionswiderstand in Serie mit der Flamme reguliert wird.

In einem Wechselstrome (Fig. 47) laufen alle Bögen mit einer positiven Stromrichtung denselben Weg, während alle Bögen mit negativer Richtung den entgegengesetzten Weg laufen, unter der Voraussetzung, daß die Magnetisierung durch direkte Ströme hervorgebracht wird. Auf diesem Wege stellt sich dem Auge eine vollständige leuchtende Kreisscheibe dar. Die Flamme dehnt sich längs der positiven Elektrode weiter als längs der negativen aus.

Die äußersten Punkte eines Bogens erscheinen zuweilen wie glühende Flecken auf dem Rücken der Elektrode. Die Lichtflecken auf der positiven Elektrode sind klein und liegen äußerst nahe beieinander; die der negativen Elektrode sind größer, wie auch die Entfernungen zwischen ihnen. Die Ursache des Auftretens dieser Lichtpunkte ist die, daß die Bögen sich gewissermaßen an die Elektroden anlöten, so daß die elektrische Kraft nur die äußersten Punkte der Bögen entlang den Elektroden in kleinen Sprüngen fortbewegen kann. Aus der Krümmung der Bögen erhellt, daß sie sich dichter an die negative als an die positive Elektrode anlehnen, und aus diesem Grunde erstreckt sich die Flamme an der positiven Elektrode weiter als an der negativen.

Während des Brennens macht die Flamme ein lautes Geräusch, woraus allein man den Eindruck erhalten kann, wie viele Bögen sich in der Flamme pro Sekunde bilden. Mittels eines Oszillographen kann man leicht die Spannungskurve für die Elektroden und die Stromkurve aufzeichnen. (Solche Kurven sind in der Originalmitteilung wiedergegeben.)

Die hier beschriebene Flamme war zwecks der Erzeugung von Salpetersäure aus Luft in einem besonderen, mit einem Metallgehäuse und feuerfestem Futter versehenen Ofen eingeschlossen. Eine neuere Form dieses Ofens wird in Fig. 48 gezeigt. Die Feuerkammer ist nur 5 bis 15 cm weit in der Richtung der Kraftlinien und ist zum Teil aus gelochten Schamotteziegeln hergestellt; die Luft tritt durch die Wände in einem gleichmäßigen Strome ein. Das magnetische System besteht aus zwei kräftigen Elektromagneten, deren Enden gegen die Feuerkammer hin abgebogen sind. Der magnetische Kreis wird geschlossen, entweder wie bei einem hufeisenförmigen Magneten, oder durch den Gußstahlmantel des Ofens. Die Luft wird in die Zentralregion auf beiden Seiten der Flamme durch gelinden Druck mittels eines Roots-Gebläses eingetrieben, und nachdem sie in radialer Richtung hindurchgegangen ist, kommt sie in einem peripherischen Kanale an und wird weggeführt. Die horizontalen Elektroden bestehen aus 15 mm weiten Kupferröhren, deren Enden sich etwa 1 cm voneinander entfernt befinden und durch zirkulierendes Wasser gekühlt werden, was ihre Schmelzung verhindert. Die Elektroden werden nach etwa 300 Stunden Gebrauch ausgetauscht und repariert; der Umtausch braucht etwa 15 Minuten.

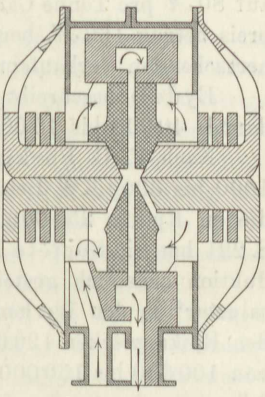
Zu Notodden in Norwegen, wo dieses Verfahren, nachdem es anderweitig im Versuchsmaßstabe durchprobiert worden war, im großen durchgeführt wurde, waren im Jahre 1906 drei solche Öfen, jeder von 500 KW, in voller Tätigkeit. Sie brennen ungemein stetig, mit Schwankungen von nur 2 bis 3 Proz., obwohl die Elektroden keine automatische Regulierung haben. Es

ist vorgekommen, daß ein Ofen 40 Stunden lang ohne irgend welche Bedienung gegangen ist. Die Öfen geben selbst Kunde davon, wenn etwas nicht in Ordnung ist, denn die Flamme beginnt dann zu brüllen, und zwar zeitig genug, um sie in Ordnung zu bringen, ehe sie ausgeht.

Das feuerfeste Futter hält sich trotz der enorm hohen Temperatur der Flammenscheibe sehr gut, da an den Wänden bei normaler Kühlung die Temperatur nicht über 700° steigt, infolge der kühlenden Wirkung des Luftstromes. Die Annahme von zwei oder drei Erneuerungen des Futters pro Jahr hat sich als zu hoch erwiesen.

Die nitrosen Dämpfe, die in den Öfen gebildet und mit den heißen Gasen weggeführt werden, binden nach der Abkühlung mehr Sauerstoff und geben Stickstoffperoxyd, welches bei Behandlung mit Wasser Salpetersäure ergibt. Das im Jahre 1906 in den drei Öfen behandelte Luftvolum war 75 000 Liter pro Minute und enthielt dann 1 Proz. NO. Diese Verdünnung verursacht natürlich Schwierigkeiten.

Fig. 48.



Die aus dem Ofen mit einer Temperatur von 600 bis 700° kommenden Gase gehen zuerst durch einen Dampfkessel, dessen Dampf für die Fabrikation des Endproduktes (Calciumnitrat) ausgenutzt wird. (In den neuen Fabriken läßt man die Gase direkt durch den Eindampfungsbehälter streichen, was so viel Wärme nützlich macht, daß man vermutlich ganz ohne Kohle auskommen wird.) Die den Dampfkessel verlassenden Gase zeigen noch 200° und werden weiter auf 50° in einem Kühlapparat abgekühlt, um leichter von Wasser absorbiert zu werden. Sie gehen dann in zwei große Oxydationskammern, mit säurefestem Futter, wo das NO in Stickstoffperoxyd übergeht, das dann in zwei Serien von Steintürmen, $2 \times 2 \times 10$ m im Lichten, in Salpetersäure umgewandelt wird. Jede Serie besteht aus fünf Türmen, von denen zwei aus Granit und zwei aus Sandstein bestehen, gefüllt mit Quarzstücken, über die Wasser herabfließt; der fünfte Turm ist mit Ziegeln gefüllt und wird mit Kalkmilch gespeist, um die letzten nitrosen Gase zu absorbieren, unter Bildung von Calciumnitrat und Nitrit. (Nach E. K. Scott[1]) hat man durch Einführung von besonderen Tonkörpern statt der Quarzstücke zur Füllung der Türme deren Raum um 50 Proz. verringern können.) Der erste Turm liefert Salpetersäure von 50 Proz., der zweite solche von etwa 25 Proz., der dritte 15 Proz., der vierte 5 Proz. Die aus dem vierten Turme kommende dünne Säure wird durch komprimierte Luft auf den dritten, die vom dritten auf den zweiten und die vom zweiten auf den ersten Turm gehoben, wodurch sie allmählich auf 50 Proz. kommt; sie geht dann in eine Anzahl von offenen Vorratsbehältern aus Granit. Etwas davon wird dazu verwendet, das in dem fünften Turme gebildete Calciumnitrit zu zersetzen; die dabei fortgehenden salpetrigen Dämpfe gehen in den Turm zurück.

Die so erhaltene Lösung von Calciumnitrat wird zugleich mit der aufgespeicherten Salpetersäure in einer Reihe von Granitgefäßen durch Kalkstein

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 586.

in eine neutrale Lösung von Calciumnitrat verwandelt. Diese Lösung dampft man entweder in Eisengefäßen auf einen Siedpunkt von 145°, entsprechend einer Konzentration von 75 bis 80 Proz. $Ca(NO_3)_2$ oder 13,5 Proz. N ein, die man in eiserne Trommeln von 200 Liter Inhalt laufen läßt, wo sie erstarrt und in dieser Form in den Handel geht; oder man läßt sie nur bei 120° Siedep. eindampfen und dann kristallisieren, wobei sich die (hygroskopische) Verbindung $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ ausscheidet. Das Calciumnitrat dient als Düngmittel und wird für diesen Zweck, nach einem Vorschlage von Dr. R. Messel, dadurch noch geeigneter gemacht, daß man es in basisches Nitrat umwandelt, welches trocken bleibt und mit einer Sähmaschine ausgestreut werden kann. Es ist ein ganz ebenso gutes Düngmittel wie Chilisalpeter und auf sandigem, kalkarmen Boden sogar noch besser als dieser.

Die Gestehungskosten in der 1906 in Notodden errichteten Fabrik wurden auf 80 ℳ pro Tonne Calciumnitrat mit 13,2 Proz. N geschätzt; der Verkaufspreis betrug 160 ℳ, berechnet nach dem damals für verbundenen Stickstoff herrschenden Verkaufspreis von 60 Pfd. Sterl. (etwa 1200 ℳ).

Eyde[1]) beschreibt die zu Notodden ausgeführten Prozesse, zu denen damals 40 000 bis 45 000 PS verwendet wurden.

Nach F. C. Perkins[2]) hat man in Notodden und Rjukan Öfen von 1000 bis 3000 KW Leistung. Die Anlage in Notodden verwende 65 000 PS, die zu Rjukan 250 000 PS (?). Nach einer Mitteilung in Chem. Ind. 1914, S. 221 hat die Société Norvègienne de l'Azote im Jahre 1913 ihre Produktion erheblich gesteigert. Zurzeit stehen zur Herstellung von „Norgesalpeter" in den Werken am Svägfos und Notodden etwa 55 000 PS und in den Rjukanwerken 120 000 PS zur Verfügung, entsprechend einer Produktion von 100 000 bis 150 000 t Salpeter. Sobald auch die zweite Stufe des Rjukanfalles ausgebaut sein wird (etwa im Jahre 1916), dürfte die Produktion auf 160 000 t steigen. Für Spanien und Portugal hat die Soc. Iberiea del Azoe von der norwegischen Gesellschaft eine Licenz erworben und will zunächst zu Lerida 23 000 PS zur Fabrikation von Salpeter verwenden.

Im Jahre 1910 bestanden in Notodden 32 Öfen von je 800 bis 850 KW, die zusammen 25 000 bis 26 000 KW, d. h. etwa 34 000 bis 35 000 PS verbrauchten, wobei je 1000 cbm Luft pro Stunde in jeden Ofen eintrat (Poussin, S. 23). Sowohl das Verfahren von Birkeland-Eyde, als das von Schönherr (s. unten) standen dort in Arbeit.

Im Jahre 1911 berichtete Scott Hansen in einem vor der Faraday-Gesellschaft gehaltenen Vortrage, daß für diese Fabrikation in Notodden 180 000 PS aufgewendet werden sollten, woran die Badische Anilin- und Sodafabrik einen erheblichen Anteil hat. Er beschreibt im Chem. Trade Journ. **48**, 454 (1911) die verschiedenen schon gebauten oder geplanten Einrichtungen zur Ausnutzung der norwegischen Wasserkräfte für die Fabrikation von Chemikalien, in erster Linie von Salpetersäure aus Luft.

In der neuen Fabrik zu Notodden (andere Fabriken bestehen in Svaelgfos, Lienfos, Rjukan und Saaheim), die von einem 5 km entfernten Wasserfalle 30 000 PS erhält, arbeiten die Öfen unter normalen Umständen mit bis zu 750 KW und bei Flutzeiten bis 850 KW. Mit einer Arbeitsspannung von 5000 Volt wird der Leistungsfaktor dieser Öfen etwa 0,75 sein. Ein Ofen,

[1]) Journ. Soc. Arts 1909, S. 568 ff.; Journ. Soc. Chem. Ind. 1909, S. 1214. — [2]) Chem. Eng. **18**, 238.

einschließlich des Induktionswiderstandes, kostet 20 000 ℳ, ganz fertig und imstande, an einen gewöhnlichen Wechselstrom von 5000 Volt Spannung angeschlossen zu werden. Die Anlagekosten sind also nur 20 ℳ pro Kilowatt, was schon über alle Erwartung niedrig ist, aber in Zukunft werden sie noch geringer sein, da man die Öfen viel größer machen wird. Öfen von 2000 KW würden nur etwa 22 000 bis 24 200 ℳ kosten. Nach einer Mitteilung von Herrn Prof. Birkeland an den Verfasser standen in Notodden im Jahre 1911 Öfen von 3000 bis 4000 KW in Arbeit und man wollte dort bis 6000 KW per Ofen gehen.

Über die weitere Entwickelung der Luftsalpeterindustrie in Norwegen nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde berichtete Eyde im September 1912 bei dem Internationalen Chemikerkongreß in New York. Aus diesem im Journ. Industr. and Engen. Chem. 1912, S. 771 ff. abgedruckten Vortrage sei folgendes wiedergegeben:

Die Öfen besitzen einen Mantel aus Gußstahl und Schmiedeeisen und sind mit feuerfesten Tonziegeln ausgekleidet, durch welche die der Flamme zugeführte Luft vorgewärmt wird. Die in der Flamme gebildeten salpetrigen Gase entweichen durch einen dem Ofenmantel entlang geführten feuerfesten Kanal. Jeder Ofen besitzt eine Induktionsspirale zur Regulierung der Kraft, wodurch eine ruhige Flamme erzeugt wird und die Öfen wochenlang ohne weitere Regulierung gehen können. Nur alle drei oder vier Wochen müssen die am meisten exponierten Teile, nämlich ein Teil der Elektroden, erneuert werden; das feuerfeste Mauerwerk nur alle vier bis sechs Monate.

Die Temperatur der Flamme beträgt über 3000°; die der Austrittsgase zwischen 800 und 1000°. Der Mittelteil des Ofens ist zu einer kreisförmigen Flammenkammer ausgebaut, in welche die Elektroden radial eingeführt werden, während die Luft durch einen Zentrifugalventilator von unten her eingeblasen wird. Die Öfen in Notodden verbrauchen 1000 bis 3000 KW, die in Rjukan sämtlich 3000 KW. Die Abkühlung und weitere Behandlung der Gase bis zu ihrer Umwandlung in Calciumnitrat usw. geschieht wie oben beschrieben.

Die Werke in Notodden arbeiten jetzt mit etwa 60 000 PS, aus den beiden Wasserfällen Lienfos und Gvaelgfos stammend. Im November 1911 arbeiteten die Werke zu Notodden, Gvaelgfos, Lienfos und Rjukan mit zusammen 200 000 PS, 143 Beamten und 1340 Arbeitern. Im Jahre 1913 waren in Rjukan 400 Ingenieure und Beamte und über 2000 Arbeiter tätig.

Von dem wie oben erzeugten „Norgesalpeter“ gehen viele Tausende von Tons bis Kalifornien und Hawai zur Düngung von Obstgärten und Zuckerpflanzungen, und die Nachfrage ist heute doppelt so groß wie voriges Jahr. Das Produkt enthält etwa 75 bis 80 Proz. Calciumnitrat mit 13,5 Proz. Stickstoff.

Nach W. O. Hermann[1]) werden für den vorliegenden Zweck in Rjukan 250 000 PS, im ganzen Norwegen 400 000 PS in den nächsten Jahren zur Verwendung kommen, die etwa 250 000 t Kalksalpeter, d. i. 50 Proz. des augenblicklichen deutschen Salpeterbedarfs erzeugen werden.

Nach Kubierschky[2]) betrug im Jahre 1913 die Produktion an Norgesalpeter 90 000 t und sollte in aller Kürze um weitere 75 000 t gesteigert werden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1913, S. 918. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 511.

Nach „Industrie-Nachrichten“ 1913, S. 190 kamen die großen Fabriken für Norwegischen Salpeter bei Rjukan Ende Mai 1913 in vollen Betrieb mit etwa 140 000 PS. Eine weitere Anlage, ebenfalls mit 140 000 PS, wird um das Jahr 1916 fertig sein. Beide Anlagen zusammen repräsentieren eine Summe von etwa 60 Millionen norwegische Kronen. Neben diesem Düngerstoff „Norge Salpeter“ wird auch die Produktion von reinem Salpeter aufgenommen werden. Das primäre Produkt, nämlich 30 proz. Salpetersäure, kann auf sehr reine 98 proz. Säure mit nicht über 0,01 Proz. salpetriger Säure gebracht werden.

Nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1263 sollte das zu Kinarvas in Ungarn ausströmende Naturgas zur Herstellung von Nitratdüngemitteln nach den Verfahren von Birkeland-Eyde und Schönherr bis zu dem Betrage von 9400 t Calciumnitrat und 2500 t Natriumnitrat verwendet werden.

Auch Ammoniumnitrat soll in großem Maßstabe zu Notodden hergestellt werden, bis auf 15 t pro Tag. Bühler gibt in Chem. Ind. 1911, S. 210 ff. eine Beschreibung der dafür geplanten Einrichtung.

Birkeland und Eyde haben für ihre Verfahren in Norwegen 53 verschiedene Patende erhalten, wovon die meisten auch in anderen Ländern erteilt worden sind. Es bestehen dafür in Deutschland die D. R.-P. Nr. 170585, 179825, 179882 und 214445; in England 20049, 1903; 20003, 28613, 28614, 1904; 3525, 1905; 16885, 1907; 6265, 1908; in den Vereinigten Staaten 772862, 775123, 906682, 1001018; in Frankreich 335692.

Eigenschaften und Analyse des norwegischen Salpeters (Norge Salpetre). Nach Hals[1]) ist dieser Artikel, der für Handelszwecke teilweise von seinem Kristallisationswasser befreit wird, viel hygroskopischer als Chilisalpeter, was zuweilen seiner Verwendung als Düngemittel schaden könne. Nach Seelhorst und Simmermacher[2]) kann man die durch Vermischung mit ein wenig Öl vermeiden.

Die Analysenmethoden dafür werden behandelt von Dinslage[3]) und von Stutzer und Guye[4]). Die letzteren verwenden vorzugsweise die von Busch im Berl. Ber. 1905, S. 861 und 1906, S. 1401 beschriebene und in Lunge und Berls Chem. Techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., I., S. 390 ff. ausführlich wiedergegebene „Nitronmethode“.

Statistisches. Nach dem Zentralbureau für Statistik in Kristiania[5]) betrug der Export von Norgesalpeter in Tons nach:

	1908	1909	1910
Dänemark	538	256	392
Deutschland	3841	4803	4791
Holland	1270	1149	1687
Belgien	52	136	363
Großbritannien	619	2530	4900
Frankreich	691	152	683
anderen Ländern	81	340	694
im ganzen . . .	7082	9366	13530

[1]) Chem.-Ztg. 1911, S. 1130. — [2]) Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 750. — [3]) Chem.-Ztg. 1911, S. 1045. — [4]) Ebend. S. 891. — [5]) Journ. Ind. and Eng. Chem. 1911, S. 948.

Für 1911 schätzte man den Gesamtexport auf etwa 20000 t.
Nach Chem. Trade Journ. 1911, S. 632 wurde außerdem exportiert:

	1909 t	1910 t
Natriumnitrit	2577	502
Natriumnitrat.	3200	1074

Nach Chem. Ind. 1912, S. 69 betrug im Jahre 1910 die Ausfuhr aus Norwegen 13531 t Kalksalpeter, 3200 t Natriumnitrit und 1074 t Natriumnitrat; inzwischen ist auch die Fabrikation von Ammonsalpeter im großen Maßstabe aufgenommen worden.

Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Schönherr).

Zu den erfolgreichsten Erfindungen für die Darstellung von Salpetersäure aus Luft gehören die von den Chemikern der obigen Firma in Ludwigshafen gemachten, über die wir hier in erster Linie nach Dr. Schönherr[1]) und Prof. Bernthsen[2]) berichten werden.

Schönherr deutet mit Recht darauf hin, daß die Bildung von nitrosen Gasen aus Luft durch die Wirkung hoher Temperaturen unter gewöhnlichen Umständen nicht bis zu einem wahrnehmbaren Grade eintrete, und daß man jedenfalls noch eine andere Bedingung erfüllen müsse, um größere Mengen von Salpetersäure zu erhalten, nämlich die schnelle Abkühlung der hoch erhitzten Luft. Die Bildung eines Gramm-Molekels = 30 g NO aus 16 g O + 14 g N absorbiert 21600 WE. Nach einem allgemeinen Gesetze steigt diese Bildung mit der Zeit und der Temperatur, aber kann für eine bestimmte Temperatur durch noch so lange Erhitzung nicht über einen gewissen Punkt hinaus getrieben werden, bei dem ein Gleichgewicht entsteht, weil bei diesem Punkte in der Zeiteinheit gerade so viel NO in N + O zersetzt wird, als sich durch die entgegengesetzte Reaktion bildet. Nach Nernst geht die Bildung von NO aus atmosphärischer Luft folgendermaßen vor sich. Bei:

1500°	(abs. Temperatur)	bis 0,1	Proz.
1928°	„	„ 0,5	„
2002°	„	„ 1,0	„
2403°	„	„ 1,5	„
2571°	(abs. Temperatur)	bis 2,0	Proz.
2854°	„	„ 3,0	„
3103°	„	„ 4,0	„
3327°	„	„ 5,0	„

Man muß daher in jedem Falle eine sehr große Menge Luft erhitzen, ohne daraus NO zu erhalten. Die Berechnung zeigt z. B., daß bei 1928° fünfmal soviel Wärme als bei 3327° verbraucht wird, um dasselbe Gewicht NO zu liefern. Hieraus folgt, daß nur solche Verfahren Aussicht auf vorteilhafte Ergebnisse haben können, bei denen die Luft sehr hoch erhitzt wird. Mittels des elektrischen Lichtbogens kann man auf Temperaturen von 3000° kommen. Aber es ist unmöglich, NO in der entsprechenden Konzentration zu erzeugen, da eine Steigerung der Temperatur nicht nur die Konzentration des NO steigert, sondern auch die Geschwindigkeit, sowohl seiner Bildung wie auch seiner Zersetzung, denn an dem Gleichgewichtspunkte wird ebensoviel NO zersetzt, als in derselben Zeit gebildet wird. Die Geschwindigkeit

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1909, Lief. 16 und 17; Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 1633. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1167.

der Zersetzung ist bei 3000° etwa 40 Millionen mal größer als bei 1900°. Daher muß die Abkühlung der Reaktionsprodukte mit enormer Geschwindigkeit stattfinden, und das praktische Ausbringen jedes Verfahrens wird hauptsächlich von der mehr oder weniger gelungenen Anwendung dieses Prinzips abhängig sein. Bisher ist der größte Erfolg in dieser Richtung dadurch erhalten worden, daß man einen Überschuß von Luft anwendete, was faktisch bei den meisten technischen Verfahren für diesen Zweck der Fall ist, sei es absichtlich oder unabsichtlich; alle anderen Kühlmittel wirken zu langsam. Die Verdünnung durch diesen Luftüberschuß wirkt auch günstig auf die Erhaltung des gebildeten NO, weil die Geschwindigkeit seiner Zersetzung mit seiner Konzentration schnell sinkt.

Allerdings deutete schon 1906 Warburg darauf hin, daß andere als rein thermische Wirkungen eintreten können, wenn man Luft im elektrischen Lichtbogen behandelt, und in der Tat haben Haber und König derartige Konzentrationen von NO erhalten, daß sie unmöglich sein würden, wenn nur die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen herrschten. In einem partiellen Vakuum von 100 mm Quecksilberdruck erhielten sie NO-Konzentrationen bis zu 10 Proz. Schönherr deutet aber darauf hin, daß bei allen technisch angewendeten Verfahren zur Erhitzung von Luft durch Lichtbögen bei sehr hohen Stromstärken und Drucken in der Nähe des normalen jene besonderen, von Haber bei weniger intensiven Entladungen beobachteten Wirkungen in den Hintergrund treten und die rein thermische Deutung der Wirkung auch auf die elektrische Erhitzung angewendet werden kann.

Die Konzentration des Produktes hängt auch von dem Mengenverhältnis ab, in dem die reagierenden Substanzen verwendet werden. Schönherr berechnet, daß ein Gemisch von gleichem Volumen N und O 20 Proz. mehr NO als 4 Vol. N + 1 Vol. O, d. h. atmosphärische Luft, ergeben würde; aber bisher kostet die Verwendung von Gemischen mit einem solchen Überschuß an Sauerstoff zu viel.

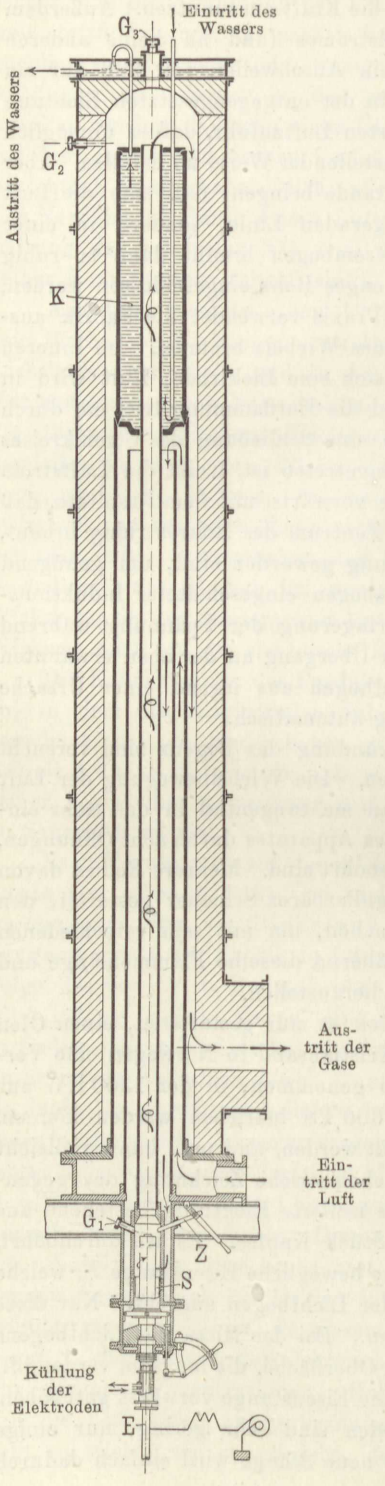
Nach Verweisung auf die erfolglosen Versuche der Atmospheric Products Co. (oben S. 242) und vieler anderer Erfinder, sowie auf den der magnetischen Öfen von Birkeland und Eyde (oben S. 257), kommt Schönherr auf die in der Fabrik in Ludwigshafen angestellten Arbeiten, die eine Folge der von Dr. v. Brunck etwas vor 1900 gegebenen Anregung waren. 1905 gelang es Schönherr, eine Methode zur Verbrennung des Stickstoffs zu finden, die noch einfacher als der Magnesiaofen war, und er wurde in der Ausarbeitung derselben durch Hessberger unterstützt. Während man es bis dahin für vorteilhaft gehalten hatte, eine Reihe von sehr schnell aufeinander folgenden Lichtbögen zu erzeugen (wie beim Birkeland-Eydeschen Verfahren), verwendet das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (d. h. das von Schönherr) einen sehr ruhig brennenden, stabilen Lichtbogen von sehr hoher Stromdichte. Dieser Lichtbogen ist von einer ganz besonderen Art. Schönherr hatte beobachtet, daß es ganz unmöglich ist, große Lichtmengen durch einen Lichtbogen hindurch streichen zu lassen, wie es viele Erfinder versucht haben. In diesem Falle gelangt nur eine sehr kleine Luftmenge in den Bereich der elektrischen Entladungen, und man erreicht nur sehr geringe Konzentrationen. Hohe Konzentrationen erreicht man, wenn man die Luft einem ruhig brennenden Lichtbogen zuführt. Aber dies ist nicht so leicht, wie es aussieht, denn ein frei brennender Lichtbogen von

einiger Länge löscht leicht aus, und dies tritt um so mehr ein, als man große Luftgeschwindigkeiten anwenden muß, um die Kraft auszunutzen. Außerdem verursachen die Pulsationen des Wechselstromes (und an keine anderen Ströme kann man heutzutage denken), sein Anschwellen von Null auf ein Maximum, seine Umkehr und das Fließen in der entgegengesetzten Richtung derartig heftige Störungen in einer regulierten Luftzufuhr, daß es unmöglich scheinen möchte, jene Aufgabe in zufriedenstellender Weise zu erfüllen. Aber man kann das trotz alledem dadurch zustande bringen, daß man die Luft entlang dem Lichtbogen nicht in einer geraden Linie, sondern in einer Schraubenbewegung führt. Der Wechselstrombogen brennt dann so ruhig wie eine Kerze und kann in ein ziemlich enges Rohr eingeschlossen werden, ohne dessen Wände zu berühren. In der Praxis verwendet die Fabrik ausschließlich Lichtbögen, die im Zentrum eines Wirbels brennen. Im Inneren der Röhre und isoliert gegen sie befindet sich eine Elektrode; Luft wird in einer Kreiselbewegung hindurchgeführt und die Entflammung tritt ein durch eine sehr enge Stelle in der Röhre, welche eine Schließung des Stromkreises an dieser Stelle verursacht. Sobald dies eingetreten ist, treibt der Luftstrom den zuerst entstandenen kurzen Lichtbogen vorwärts, mit dem Resultate, daß sich ein langer Lichtbogen bildet, der im Zentrum des Rohres ruhig brennt, bis zu dem Punkte, wo die Gase heiß genug geworden sind, um genügend leitungsfähig zu sein. Ein vor dem Lichtbogen eingeschalteter Induktionswiderstand verursacht eine derartige Verringerung der Spannung während des Brennens des Bogens, daß kein weiterer Übergang an der oben erwähnten Verengerung stattfindet. Wenn der Lichtbogen aus irgend einer Ursache ausgeht, so geschieht die Wiederanzündung automatisch.

Sehr viele andere Methoden zur Entzündung des Bogens sind versucht worden, die hier übergangen werden sollen. Die Wirbelbewegung der Luft wird sehr leicht dadurch bewirkt, daß man sie tangential in das Rohr einführt. Dies geschieht in der neuen Form des Apparates durch acht Öffnungen, die in einer Ebene liegen und tangential gebohrt sind. Mehrere Reihen davon sind übereinander angebracht und ein regulierbarer Schieber gestattet, den Lichtbogen mehr oder weniger lang zu machen, um mit sehr verschiedenen Kraftmengen arbeiten zu können und annähernd dieselbe Flammenlänge und dieselbe Konzentration der Stickstoffoxyde herzustellen.

Da die Einrichtungen in Ludwigshafen es nur gestatteten, einen Ofen mit 300 KW zu betreiben, so wurde zu Kristiansand in Norwegen eine Versuchsfabrik errichtet und 1907 in Betrieb genommen, in der 1300 KW zur Verfügung stehen und drei Öfen zu je 600 PS betrieben werden können. Weitere Öfen werden mit je 1000 PS gebaut werden, und man kann vielleicht bis 2000 PS gehen. Fig. 49 gibt eine schematische Zeichnung der gegenwärtigen Öfen. Im Zentrum sehen wir die isolierte Elektrode, bestehend aus einem starken, durch Wasser gekühlten Stück Kupfer. Es ist durchbohrt, und in der Durchbohrung befindet sich eine bewegliche Eisenstange E, welche die eigentliche Elektrode bildet, von der der Lichtbogen ausgeht. Nur diese Eisenstange ist der Abnutzung unterworfen. Bei der Hitze des Lichtbogens bildet sich eine Schicht von Fe_2O_4 an ihrer Oberfläche, die langsam verdampft. In dem Verhältnis, wie dies eintritt, wird die Eisenstange vorwärts geschoben. Die Kosten der Erneuerung der Elektroden sind sehr gering, nur einige Pfennige pro Kilowatt und Jahr, und eine neue Stange wird einfach dadurch

Fig. 49.



eingeführt, daß man sie auf die alte Stange aufschraubt, was etwa 15 Minuten dauert. Der gekühlte Kupferkörper ist von der Eisenstange so weit entfernt, daß der Strom nicht hinübergehen kann. Die Erzeugung des Lichtbogens wird durch die Stange Z bewirkt, die man bis zu der Elektrode heranbringen kann. Das Fenster G nahe am Boden des Ofens macht den Anfangspunkt des Lichtbogens sichtbar, so daß man die Elektrode von Zeit zu Zeit vorwärts schieben kann. Man könnte dies auch durch mechanische Mittel automatisch tun.

Der Lichtbogen in den 600 PS-Öfen zu Kristiansand ist etwa 5 m lang, der in den 1000 PS-Öfen, die mit höherer Spannung gehen, 7 m. Das äußere Rohr ist ein Eisenrohr, das der Lichtbogen nur einen Augenblick im Moment der Entzündung berührt und dessen Dauer unbegrenzt ist. Der obere Teil desselben ist als ein Kühler gestaltet, und der Lichtbogen wird durch den Regulierungsschieber bis zu diesem Punkte hinaufgetrieben, was man durch zwei Fenster, G_2 G_3, im oberen Teile des Ofens beobachten kann. Man sieht dort, daß das obere Ende des Lichtbogens fortwährend seinen Platz ändert, so daß es eine verhältnismäßig große Oberfläche des Kühlers berührt. Daher ist der Kühler keiner großen Abnutzung ausgesetzt; nach viermonatlicher Arbeit ließ sich kaum etwas derart wahrnehmen. Er kann auch leicht erneuert werden.

Nach ihrem Durchgange durch den Kühler steigen die Gase in einem mit Ziegeln ausgefütterten Kanale abwärts, der den inneren Teil des Ofens umgibt; sie gehen in einen gemeinschaftlichen Zugkanal und aus diesem in den Dampfkessel, der als weiterer Kühler dient und dessen Dampf zur Konzentration der in dem Verfahren erzeugten Flüssigkeiten benutzt wird. Beim Absteigen in dem Ofen geben sie einen Teil ihrer Hitze an das Rohr ab, durch das dem Ofen frische Luft zugeführt wird. Die Zeichnung zeigt, wie diese

Luft zuerst nach oben steigt und von den abgehenden Gasen Hitze empfängt; sie kehrt in dem Kühler um, geht bei dem innersten, den Lichtbogen umschließenden Rohre vorbei und wird dadurch weiter erhitzt, so daß sie durch die oben erwähnten tangentialen Durchbohrungen in der Flamme selbst genügend heiß ankommt.

Die vertikale Anordnung der Flamme ist nicht wesentlich; sie kann auch horizontal brennen. Die Luft kann auch von oben nach unten geleitet werden, und wenn das Rohr kurz genug und am anderen Ende offen ist, so bildet sich eine enorm heiße Gebläseflamme von stark oxydierenden Eigenschaften. Eine derartige Anordnung kann man für oxydierende oder reduzierende Schmelzungen verwenden, je nach der Art des angewendeten Gases. In diesem Falle dienen die Beschickung und das Schmelzgefäß selbst als zweite Elektrode.

Noch einige andere Modifikationen sind in Schönherrs Aufsatz beschrieben. Er gibt an, daß der Leistungsfaktor der Lichtbögen 0,92 bis 0,96 beträgt; die lange Berührungszeit, die von einigen Kritikern getadelt worden ist, begünstigt gerade die Ausnutzung der verbrauchten Kraft. Immerhin wird von der Gesamtkraft, die auf den Lichtbogen verwendet wird, nur etwa 3 Proz. faktisch für die Bildung von NO ausgenutzt; aber außerdem wird eine große Menge von hoch erhitzter Luft erhalten, wovon freilich nur ein kleiner Betrag für anderweitige Zwecke ausgenutzt wird. Die Vorwärmung der Luft in eisernen Röhren kann nicht gut über 500° getrieben werden. Von der gesamten, durch den Lichtbogen eingebrachten Wärme werden 40 Proz. in Form von heißem Wasser wiedergewonnen, 17 Proz. durch Strahlung verloren, 30 Proz. als Dampf ausgenutzt und noch weitere 10 Proz. müssen aus den Gasen durch Wasserkühlung nach Verlassen des Kessels herausgenommen werden, so daß nur 3 Proz. zur Bildung von Stickoxyd ausgenutzt werden. Die in Form von heißem Wasser und Dampf fortgehende Wärme könnte für andere Zwecke ausgenutzt werden; der Dampf wird zur Eindampfung der Flüssigkeit benutzt, so daß die Fabrik keiner anderen Wärmequellen außer der elektrischen Kraft bedarf.

Wir haben gesehen, daß auf die Erhitzung der Luft eine plötzliche Abkühlung folgen muß. Diese braucht nicht weiter als bis 1200 bis 1500° zu gehen; die Geschwindigkeit der Zersetzung von NO ist dann klein genug, um zu gestatten, daß man die übrige Hitze ohne einen Verlust an NO herausnimmt. Die Gase verlassen tatsächlich das Flammrohr mit 1200° und befinden sich beim Eintritt in den gemeinsamen Gaskanal auf 850°. Wenn die Temperatur unter 600° gesunken ist, verbindet sich das farblose NO mit mehr O aus der im Überschuß vorhandenen Luft und gibt braunrote Dämpfe von Superoxyd, NO_2. Diese Oxydation ist erst unter 140° vollständig und braucht einige Zeit. Ein Gasgemisch, das 2 Proz. NO enthält, abgekühlt auf 20°, braucht 12 Sekunden zur Oxydation von 50 Proz. und 100 Sekunden zur Oxydation von 90 Proz. des vorhandenen NO. Die Verwertung des Stickstoffsuperoxyds ist keine ganz einfache Sache. Alkalische Lösungen, wie Lösungen von Soda oder Kalkmilch, absorbieren es unter Bildung gleicher Teile von Nitrat und Nitrit, und diese Gemische können direkt für Düngungszwecke verwendet werden. Die früheren Angaben über eine schädliche Wirkung der Nitrite auf Pflanzen sind ganz und gar durch die Untersuchungen von Lepel, Schloesing und Wagner widerlegt worden, die ohne jeden

Zweifel die Gleichwertigkeit von Nitrit- mit Nitratstickstoff für die Pflanzen erwiesen haben.

Die Verwendung von Sodalösungen ist in Anbetracht der Kosten nicht möglich, und die der Kalkmilch ist mit Schwierigkeiten behaftet, da gewöhnlich Berieselungstürme schnell verstopft werden. Diese Schwierigkeiten sind jetzt überwunden und das erhaltene Calciumnitrat enthält 18 Proz. N, gegenüber nur 15 Proz. in chilenischem Natronsalpeter oder 13 Proz. in dem aus Notodden in den Handel gebrachten Norgesalpetre. Übrigens könnte man das Nitrit nötigenfalls leicht in Nitrat umwandeln.

Zu Notodden geschieht bei Birkeland und Eydes Verfahren der größte Teil der Absorption durch Wasser, und es wird also freie salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet. Die salpetrige Säure zersetzt sich in HNO_3 und NO, welch letzteres mit der Luft fortgeht, wieder zu NO_2 oxydiert wird und wie vorher behandelt werden muß. Die letzten Anteile von NO werden in dieser Fabrik in Sodalösung aufgefangen und liefern reines Natriumnitrit, wonach eine gewisse Nachfrage zur Fabrikation von Azofarben besteht. Wenn es gewünscht würde, könnte man das gesamte erzeugte NO nach dem D. R.-P. Nr. 188188 der B. A. S. F., das in Kristiansand ausgeführt wird, in Natriumnitrit umwandeln. Aber der Markt für dieses Produkt ist begrenzt.

Die Oxydation des Stickoxyds und die Absorption der höheren Stickstoffoxyde erfordert große Räume, und besondere Einrichtungen sind für diesen Zweck getroffen, wie die Zwischenschaltung von Oxydationsräumen, in denen die Gase einige Zeit verharren (siehe weiter unten). Die Absorption durch Schwefelsäure unter Bildung von Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure ist leicht, aber die Verwertung dieses Produktes außerhalb von Schwefelsäurefabriken ist nicht leicht. Andere vorgeschlagene Methoden eignen sich ebenfalls nicht für sehr große Produktionen und es ist noch Raum für Verbesserungen auf diesem Felde.

Zum Schluß erwähnt Schönherr die verschiedenen Projekte für weitere Anlagen, die an verschiedenen Orten in Norwegen gemacht werden sollen, zu welchem Zweck die Badische Anilin- und Sodafabrik sich mit den Farbenfabriken in Elberfeld, der Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und der Norwegischen hydro-elektrischen Stickstoffgesellschaft assoziiert hat. Für diesen Zweck sind über 400000 PS in Form von Wasserkraft gesichert worden. Die B. A. S. F. wird ihr Verfahren weiterhin mit 50000 elektrischen Pferdestärken ausführen, die aus dem Wasser der Alz, dem Ausflusse des Chiemsees, erhalten werden [1]).

Bernthsen (a. a. O.) deutet darauf hin, daß in dem Apparate der Badischen (d. i. bei Schönherrs Verfahren) die Konzentration des NO = 2 Proz. ist, also $1^1/_2$ bis 2 mal so groß wie bei dem Birkeland-Eyde-Apparat.

Nach dem D. R.-P. Nr. 265413 der B. A. S. F. wird ein für die Gasreaktionen durch den elektrischen Flammenbogen günstiges Gasgemisch in die eigentliche Reaktionszone des Ofens eingeführt oder in derselben durch Mischung mit den anderen dem Ofen zugeführten Gasen erzeugt, während ein weniger günstiges, aber leichter zu beschaffendes Gas oder Gasgemisch

[1]) Im Jahre 1911 berichteten die Zeitungen, daß infolge von Schwierigkeiten, die über die Wasserkraft der Alz erhoben worden sind, die Badische ihr Projekt zur Errichtung einer Fabrik an jenem Orte aufgegeben habe.

getrennt von den eigentlichen Reaktionsgasen außerhalb der Reaktionszone eingeführt wird. Das Verfahren kann insbesondere bei der Oxydation des Stickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens Verwendung finden. Man führt in diesem Falle ein sauerstoffreiches Gasgemisch, z. B. 1 Vol. N + 1 Vol. O, möglichst in die eigentliche Reaktionszone ein, während man gewöhnliche Luft an dem Lichtbogen vorbeiführt. Man kann auch in die Reaktionszone reinen oder hochprozentigen Sauerstoff einleiten, wobei dann bei geeigneter Führung des äußeren Luftstromes so viel von diesem in die Reaktionszone eintritt, daß sich dort von selbst eine für die Ausbeute günstige Mischung herstellt. Sehr einfach gestaltet sich die besondere Einführung der Reaktionsgase bei dem langen, stabilen, in einem Rohre brennenden Lichtbogen. Man führt dieselben in diesem Falle in das Innere des Rohres, also in den Lichtbogen selbst oder dicht um den Lichtbogenkern herum ein; die äußere Gasschicht, die zweckmäßig wirbelförmig eingeführt wird, umgibt den inneren Kern als Mantel.

Die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik sind folgende:

A. Für Erzeugung von Lichtbögen und deren Benutzung zur Oxydation von Luftstickstoff:

Deutsche: 168601, 201279, 204999, 212051, 212501, 212868, 219494, 223586, 227012, 229292, 237796, 238367, 238368, 238958, 255732, 265413.

Englische: 5688, 26602, 1904; 14955, 1905; 9279, 1906; 20406, 1908; 10465, 20129, 22715, 1909; 13097, 1910.

Französiche: 357358, 396375, 410710, 418892.

Amerikanische (von Schönherr und Hessberger): 999174, 1003299.

B. Für Behandlung der dabei entstehenden Gase:

Deutsche: 188188, 210167, 212868, 220539, 223026, 223556, 229780, 231805, 232926, 233586, 233729, 233967, 233982, 237562, 238369, 242288.

Englische: 10465, 10867, 11274, 20502, 1909.

Französische: 363643, 411674, 412788, 398738.

Amerikanische: 991356, 1039325 (Schönheer u. Brode); 1029528 (Rosch, Keller und die Badische Anilin- und Sodafabrik).

Außer ihrem Anteil an der Fabrik in Notodden (Birkeland und Eydes Verfahren) errichtet die Badische eine Fabrik zu Vemork bei Saaheim in Telemarken, wo die Rjukanwasserfälle 195500 PS abgeben und wo eine Jahresproduktion von 80000 t Salpeter im Werte von 13000000 ℳ erwartet wird. Dieselbe Fabrik baut in Norwegen eine Fabrik, welche die Fälle des Tyaflusses mit etwa 70000 PS ausnutzen soll.

Nach Richards[1]) erzeugt die Badische Anilin- und Sodafabrik nach dem Schönherrschen Verfahren in Norwegen 300 bis 400 t Nitrit, mit einem Kraftverbrauch von 2000 PS.

Anhang: Darstellung von reinem Stickstoff aus atmosphärischer Luft und aus Verbrennungsgasen (s. auch S. 216).

Reinen Stickstoff erhält man durch die Luftverflüssigung nach Linde und fraktionierte Destillation der flüssigen Luft, z. B. nach Mewes (D. R.-P. Nr. 179782).

[1]) Chem. Ind. 1912, S. 1684.

Nach Weilnböck (D. R.-P. Nr. 193410) durch Absorption des Sauerstoffs mittels frischer, feuchter Baumrinde.

Aus Verbrennungsgasen nach Frank u. Caro (D. R.-P. Nr. 183702, 204882) durch Leiten der Gase über ein Metall mit seinem Oxyd, wodurch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe zu CO_2 verbrennen, die man durch Absorption entfernt.

Ähnlich sind die Methoden von Hurford (Amer. Pat. 914279), der Nitrogen-Gesellschaft m. b. H. Berlin (D. R.-P. Nr. 215608), von E. A. und J. Behrens (D. R.-P. Nr. 226942).

Durch Flüssigkeiten, die O leichter als N lösen: Salpetersäure-Industriegesellschaft (D. R.-P. Nr. 182849) und Brünler (D. R.-P. Nr. 204730).

Die Nitrogen Company zu Ossining (D. R.-P. Nr. 260804) gewinnt Stickstoff aus atmosphärischer Luft (und Wasserstoff aus flüssigem oder dampfförmigem Wasser) vermittelst Bindung des Sauerstoffs durch mit Kohle leicht reduzierbaren Metallen, wie Blei, Zinn u. dgl. Die hierbei erhaltenen Metalloxyde werden von einem flüssigen Mittel aufgenommen und zu einer Stelle geleitet, wo sie für neuen Gebrauch reduziert werden. Als „flüssiges Mittel" dienen hierbei Alkalimetallchloride oder Carbonate oder andere unterhalb 800° schmelzende Salze. Hierzu dient ein in einem Ofen erhitzter großer Tiegel, innerhalb dessen ein kleinerer Tiegel umgekehrt angeordnet ist, um das Gas zu sammeln. Die Heizung kann auf beliebigem Wege, auch durch elektrischen Wechselstrom geschehen.

Barshall (D. R.-P. Nr. 259877) benutzt zur Trennung des Sauerstoffs und Stickstoffs der Luft zwei übereinander stehende Rektifikationskolonnen, bei denen unten der Sauerstoff und oben der Stickstoff abgeführt wird. Gekühlte, komprimierte Luft wird durch eine Schlange unterhalb der unteren Kolonne zugeführt und streicht durch ein äußeres Rohr nach oben in ein Expansionsventil. Die hierdurch entstehende flüssige Luft wird auf eine Verteilungsplatte oben auf der unteren Kolonne aufgespritzt, über welche ein Teil davon hinunterfließt, während ein anderer Teil in eine am oberen Teile der oberen Kolonne angebrachte, mit einer Vakuumpumpe verbundene Schlange geht. Die Verdampfung der flüssigen Luft unter vermindertem Druck bewirkt unter geeigneten Bedingungen eine Abkühlung bis zum Siedepunkt des Stickstoffs.

Wallace und Wassener (Engl. Pat. 3147 von 1912) leiten Luft über Phosphor und trennen die Produkte in umständlicher Weise.

Knowles (D. R.-P. Nr. 261306) beschreibt ein Verfahren zur Reinigung elektrolytisch entwickelter Gase unter Benutzung katalytisch wirkender Stoffe.

Die „Industriegas"-Gesellschaft für Sauerstoff- und Stickstoffanlagen m. b. H. (D. R.-P.-Anm. J. 13634) beschreibt einen Apparat zur Zerlegung von atmosphärischer Luft durch Verflüssigung mittels Kompression, Gegenstromkühlung und Expansion, und Trennung durch teilweise Wiederverdampfung, bei dem das verflüssigte Gas in einem Behälter angesammelt wird, der sich von dem Entspannungsventil bis zum Sauerstoffbehälter erstreckt und durch den die Leitung für das komprimierte Gas hindurchgeführt ist. Dafür werden mehrere Modifikationen beschrieben. Die Leitung für das komprimierte Gas tritt also unmittelbar hinter dem Sauerstoffbade in ein weiteres Flüssigkeitsbad ein, das sie erst in dem Expansionsraum nahe an dem Entspannungsventil verläßt.

Behandlung der bei der Oxydation von Luftstickstoff entstehenden Gase und Dämpfe.

Die Umsetzung der sehr verdünnten nitrosen Gase, welche durch die im obigen beschriebenen Verfahren gewonnen werden, in marktfähige Produkte ist keine ganz leichte Sache. Verschiedene Endprodukte lassen sich daraus erhalten, wie freie Salpetersäure oder Nitrate oder Nitrite, und selbst flüssiges Stickstoffperoxyd ist daraus hergestellt worden. Die Nachfrage nach dem letzteren wird kaum je sehr bedeutend sein; ebensowenig ist eine Aussicht auf starke Zunahme des Verkaufes von Natriumnitrit, wovon einige Tausend Tonnen jährlich für die Fabrikation von Azofarben verbraucht werden. Viel bedeutender ist der Verbrauch von Salpetersäure, aber die Kosten der Glasballons oder anderer Mittel für den Transport jener Säure verhindert ihre Fabrikation in sehr großem Maßstabe, insbesondere weil sie fast ausschließlich an Orten verbraucht wird, die sehr weit von denjenigen entfernt sind, wo reichliche Wasserkräfte die Fabrikation von Stickstoffoxyden aus Luft gestatten. Andererseits ist der Verbrauch von salpetersauren Salzen für Düngezwecke sozusagen unbegrenzt, und da sich diese Salze leicht und billig zu Lande oder Wasser auf beliebige Entfernungen verfrachten lassen, so wird die wichtige Aufgabe immer die sein, den atmosphärischen Stoff in dieser Form zu fixieren, obwohl an erster Stelle die Erzeugung von Salpetersäure als ein Zwischenprodukt eintreten muß.

Von den Nitraten spielt das des Calciums in der hier beschriebenen Industrie eine hervorragende Rolle, da es zunächst erheblich billiger als das Natriumnitrat herzustellen ist, und weiterhin sein Wert für Düngezwecke dem des letzteren durchaus gleichkommt; auch für chemische Fabrikationen, wie die der Salpetersäure und indirekt die der Sprengstoffe, hat es fast den gleichen Wert wie Natronsalpeter.

Das allgemein hier zu befolgende Prinzip ist schon mehrmals in den vorhergehenden Beschreibungen erwähnt worden. In erster Linie wird stets der Luftstickstoff in Stickoxyd, NO, umgewandelt, und dieses geht sehr leicht in Superoxyd, NO_2 oder N_2O_4, über. Wenn die Gase in Türmen oder ähnlichen Apparaten mit Wasser in Berührung gebracht werden, so gibt das Stickstoffperoxyd gleich viel Molekel von Salpetersäure und salpetriger Säure; die letztere zersetzt sich schnell zu Salpetersäure und NO, und dieses wird in den Prozeß zurückgeführt, so daß schließlich sämtliche Stickoxyde in Salpetersäure umgewandelt werden, die stets in verdünntem Zustande, etwa 40 Proz. HNO_3, entsteht. Diese verdünnte Salpetersäure wird entweder zum Verkauf als starke Salpetersäure konzentriert, oder aber öfter, in Anbetracht der oben erwähnten Schwierigkeiten, durch Kalkstein in Calciumnitrat umgesetzt. Dieses Nitrat kann man auch auf trockenem Wege dadurch erhalten, daß man die Gase über Ätzkalk streichen läßt, oder nach den Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf nassem Wege durch direkte Absorption der Gase in Kalkmilch. Das so erhaltene Calciumnitrat bildet jetzt einen wichtigen Handelsartikel, der unter dem Namen „Norge Salpeter“ (Norwegischer Salpeter) geht (s. oben S. 257 ff.).

Wir haben schon öfter im vorigen die Umwandlung der niedrigeren Stickstoffoxyde in die oben erwähnten Produkte bei der Beschreibung verschiedener Verfahren zur Oxydation von Luftstickstoff behandeln müssen; im

folgenden werden wir die neueren Verfahren in dieser Richtung, die teilweise im obigen noch nicht erwähnt worden sind, aufzählen. Man vergleiche hier namentlich auch die für die Behandlung der niedrigeren Stickstoffoxyde bei der gewöhnlichen Salpetersäurefabrikation angewendeten Verfahren, oben, S. 201 ff.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 210 167; Engl. Pat. 10 867 von 1909) fabriziert technisch reines Nitrat durch Zusatz von beschränkten Mengen von Wasserdampf zu den durch den elektrischen Flammenbogen aus Luft erhaltenen Gasgemischen, indem sie diese Gase über die festen Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der alkalischen Erdmetalle leitet, wobei diese bei so hoher Temperatur erhalten werden, daß alles in Freiheit gesetzte Wasser im Dampfzustande verbleibt. So erhält man praktisch reine Nitrate. Wenn man Magnesia als Absorptionsagens verwendet, so kann man den Zusatz von Dampf oder Wasser zu den Gasen unterlassen, da das Magnesiumnitrat noch bei einer Temperatur beständig ist, bei der das Magnesiumnitrit sich schon spaltet.

Dieselbe Firma (Engl. Pat. 10 465 von 1909; Franz. Pat. 412 788) absorbiert die salpetrige Säure aus den Gasgemischen durch Einführung von Kalkmilch oder anderen geeigneten Basen im Zustande feiner Verteilung, z. B. als Sprühregen.

Ihr G. R.-P. Nr. 229 780 schreibt die Anwendung eines Zerstäubers vor, der durch aus einer engen Öffnung ausströmendes komprimiertes Gas in Tätigkeit gesetzt wird, welche Öffnung sich im Zentrum des die zu zerstäubende Flüssigkeit führenden Rohres befindet, um salpetrige Säure aus ihren Lösungen zu entfernen. Ihr G. R.-P. Nr. 231 805 beschreibt die Darstellung von Stickstoffperoxyd, frei von Salpetersäure, durch Trocknung von gewaschenem NO mittels konzentrierter Schwefelsäure und Verbindung desselben mit trockenem Sauerstoff oder Luft.

Nach G. R.-P. Nr. 237 562 (Franz. Pat. 412 788) absorbiert man Stickstoffoxyde durch fein verteilte, in Wasser suspendierte Basen; behufs Beobachtung der Reaktion sind Glasfenster an passenden Stellen des Apparates angebracht. Die Kammer kann durch eine an ihrer Seite angebrachte Tür von Verstopfungen gereinigt werden, ohne den Apparat stillegen zu müssen.

Nach ihrem D. R.-P. Nr. 232 926 absorbiert man Stickstoffoxyde in reinem mit Luft gemischten Zustande durch das Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat des Magnesiums bei einer Temperatur, bei der kein Nitrit, sondern nur das Nitrat des Magnesiums entsteht.

Nach ihrem D. R.-P. Nr. 233 729 schlägt man die in nitrosen Gasen auftretenden Nebel dadurch nieder, daß man sie zwischen einer funkengebenden und einer nicht funkengebenden Elektrode hindurchführt, welch letztere durch die Wandung eines zylindrischen Gefäßes gebildet wird, in dem die Funken durch spitzige Elektroden hervorgebracht werden.

Ihr D. R.-P. Nr. 233 967 beschreibt die Zufuhr von basischen Agenzien für die Absorption von nitrosen Gasen ohne Anwendung von Türmen, in Form von Tropfen, was die durch die Bildung von Schlamm verursachten Mißstände vermeidet. Ihr D. R.-P. Nr. 233 982 schützt für diesen Zweck die Anwendung von Zerstäubern, in welche die Flüssigkeit tangential an der Basis eingeführt wird; diese Basis besteht aus Glas oder anderem durchsichtigem Materiale. Auf diesem Wege wird eine Wirbelbewegung hervorgebracht, die man durch das Glas wahrnehmen kann, in Form eines Punktes

oder einer Scheibe; irgend welche Unregelmäßigkeit in der Arbeit erkennt man durch die Vergrößerung oder Verkleinerung dieser dunklen Scheibe. D. R.-P. Nr. 237 562 beschreibt zweckmäßige Streudüsen dafür. Ihre D. R.-P. Nr. 238 367 und 238 368 beschreiben Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen.

Rosch, Keller und die Badische Anilin- und Sodafabrik (Amer. Pat. 1 029 528) vermeiden die Übelstände, welche mit der Absorption der durch den elektrischen Flammenbogen gebildeten Stickoxyde durch mit Kalkmilch berieselte Türme (die sich mit der Zeit verstopfen) entstehen, dadurch, daß sie die Kalkmilch mittels Streudüsen in leere Türme einführen, was in verhältnismäßig geringem Raume vor sich geht. Der Kraftbedarf ist dabei erheblich geringer als beim Berieseln der mit Füllmaterial ausgesetzten Türme. Zum Betriebe der Streudüsen kann man an Stelle von komprimierter Luft einen Teil der die Stickstoffoxyde enthaltenden Gase nach vorheriger Kompression benutzen. Kalkmilch von 6° Bé hat sich als zweckentsprechend erwiesen. Man spritzt sie in mehreren übereinander angelegten Düsen von unten nach oben in die leeren Türme ein, oder aber durch seitlich eintretende Düsen in die mit horizontalen, nicht ganz durchgehenden Scheidewänden zur Herstellung eines Zickzackweges versehenen Türme.

Nach dem D. R.-P. Nr. 238 369 der B. A. S. F. (Franz. Pat. 398 738) verwandelt man alkalische Erdnitrite in Nitrate durch Behandlung bis 300° mit den höheren Stickstoffoxyden in Gegenwart von Luft; dabei entsteht auch NO, welches als Sauerstoffüberträger auf eine weitere Menge Nitrit wirkt.

Nach ihrem Amer. Pat. 991 356 stellt sie Natriumnitrat und -nitrit dadurch her, daß sie die nitrosen Gase durch eine Reihe von Türmen führt; in einigen von diesen fließt eine 20proz. Lösung von Natriumcarbonat herab. Aus der hier entstehenden Lösung wird das Nitrit abgeschieden und die zurückbleibende Lösung geht durch die übrigen Türme, worauf auch das Nitrat daraus abgeschieden wird.

Nach ihrem D. R.-P. Nr. 242 288 wird Stickstoffperoxyd aus Gasgemischen, die nur wenig davon enthalten, in reinem Zustande dadurch erhalten, daß man die Gase auf 6 Atm. komprimiert, die Kompressionswärme durch Abkühlung wegnimmt und die Gase sich dann adiabatisch ausdehnen läßt, wobei eine so starke Abkühlung eintritt, daß sich die höheren Stickoxyde in fester Form abscheiden. Hierfür genügen schon Temperaturen von etwa — 80°. Zweckmäßig wird die bei der Expansion verfügbar werdende Energie zu Arbeitsleistungen verwertet und auch die Expansionskälte zur Kühlung der komprimierten Gase nutzbar gemacht, oder um das ursprüngliche Gasgemisch behufs Entwässerung desselben abzukühlen.

Verfahren anderer Erfinder.

Die Elberfelder Farbenfabriken, vorm. Bayer (D. R.-P. Nr. 223 426; Franz. Pat. 423 760) trennen Stickstoffoxyde von Gasgemischen durch Absorption in Holzkohle und gewinnen sie aus dieser in konzentrierter Form durch Behandlung mit trockenem, hoch gespanntem Wasserdampf, heißer Luft oder einem indifferenten Gase.

Schlarb (D. R.-P. Nr. 243 840; Franz. Pat. 422 751) absorbiert nitrose Gase von beliebiger Konzentration und Zusammensetzung durch Gemische von Wasser mit Oxyden oder basischen Nitraten von Eisen, Aluminium oder

Chrom, nötigenfalls unter Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden oder Magnesia. Aus diesen Flüssigkeiten erhält man Salpetersäure durch Erhitzen, vorzugsweise im Vakuum oder bei vermindertem Luftdruck. Die basischen Bestandteile bleiben zurück und können, nachdem man die Nitrate entfernt hat, von neuem verwendet werden. Auf diesem Wege soll man Salpetersäure von 50 bis 80 Proz. erhalten können. Von allen Metallen liefern nur Fe, Al und Cr Nitrate, die beim Erhitzen mit Wasser Salpetersäure ohne Auftreten der Zersetzungsprodukte dieser Säure abspalten. Wird unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, so beginnt die Salpetersäure bei 115 bis 125° abzudestillieren. Durch allmähliche Steigerung der Temperatur auf etwa 145° wird so viel Salpetersäure abgetrieben, daß basische Nitrate von etwa der Zusammensetzung: $M_2(OH)_5(NO_3)$ oder $M_4(OH)_9(NO_3)_3$ entstehen. Erhitzt man die Nitratlaugen im Vakuum, z. B. bis 20 mm, so beginnt die Salpetersäure bei 55 bis 60° abzudestillieren und die Destillation ist bei 75 bis 85° beendet. Man kann die Salpetersäure fast ganz austreiben, weil die entstehenden oxydischen Rückstände noch gute Absorptionskraft besitzen.

Schlarb (D. R.-P. Nr. 243892; Franz. Pat. 422751) gewinnt auch konzentriertes N_2O_3-Gas aus verdünnten nitrosen Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung von reinen Nitraten, indem er 1. einen Teil der nitrosen Gase, wie in dem vorigen Patent beschrieben behandelt; 2. einen anderen Teil durch Einwirkung auf Alkali oder Erdalkali absorbiert und 3. die nach 1. erhaltenen Nitratlaugen auf die nach 2. erhaltenen Nitritlaugen bei gewöhnlicher oder tieferer Temperatur, mit oder ohne Luftdruckerniedrigung einwirken läßt, so daß reines Alkali- oder Erdalkalinitrat und reines N_2O_3-Gas entstehen, unter Abscheidung der Oxydhydrate von Eisen, Aluminium oder Chrom, die wieder zur Darstellung neuer Nitratlaugen verwendet werden.

Die Société Le Nitrogène (Franz. Pat. 421022, das Amer. Pat. 1057052 ist an P. A. Guye erteilt) führt in die Stickstoffoxyde enthaltenden Gase eine kleine Menge eines Lösungsmittels ein, das unter — 50° erstarrt, über 50° siedet und imstande ist, N_2O_4 aufzulösen, ohne es anzugreifen. Hierzu eignen sich Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Perchloräthan oder Gemische dieser Körper. Man bringt sie in die Kühlabteilung eines Apparates, in dem Stickstoffoxyde durch feurige Synthese von N und O gebildet werden. Die obigen Lösungsmittel bewirken die fortdauernde Wirkung der Kühlung, indem sie das N_2O_4 auflösen und es daran hindern, eine nichtleitende Kruste an der Außenseite des Kühlapparates zu bilden. Ein Zusatz von gepulverter Tierkohle zu den Gasen vor der Abkühlung ermöglicht die Kondensation und Auflösung von N_2O_4 bei höheren Temperaturen als ohne diesen Zusatz möglich ist. Nach dem Franz. Pat. 421313 derselben Firma befreit man die Gase vor der Abkühlung von Feuchtigkeit und CO_2, ehe man sie komprimiert, und wäscht den Apparat nach der Abkühlung mit einem der im vorigen Patente genannten Lösungsmittel. Nach ihrem Franz. Pat. 424598 soll man konzentrierte Salpetersäure durch Behandlung eines molekularen Gemisches von N_2O_4 und H_2O mit Sauerstoff bei Gegenwart von mit einem Superoxyd gemischter Holzkohle darstellen können.

Baron Vietinghoff-Scheel (D. R.-P. Nr. 225706) gibt an, daß die Reaktion zwischen NO_2, O und H_2O durch hohen Druck erheblich befördert wird, so daß man auf diesem Wege höher konzentrierte Salpetersäure als durch Rieseltürme u. dgl. erzielen könne.

Sir William Ramsay (Engl. Pat. 26 981, 1907) verflüssigt behufs Beförderung der Absorption von Stickstoffoxyden das Gasgemisch nach Abkühlung desselben durch die gasigen Produkte des Verflüssigungsapparates; durch fraktionierte Verflüssigung kann man die Stickstoffoxyde ausscheiden; oder aber man unterwirft das verflüssigte Produkt der Verdampfung und Rektifikation, um die Stickstoffoxyde zu konzentrieren (vgl. oben S. 245).

Die Elektrochemischen Werke Bitterfeld (D. R.-P. Nr. 199 561; Engl. Pat. 9233, 1908) lassen das Gemisch von Luft und NO_2 durch eine mit hoher Geschwindigkeit rotierende Trommel gehen, wobei sie die Gase entweder vorher oder in der Trommel selbst kühlen. Die Gase sollten durchweg mit den Wandungen der Trommel in Berührung kommen. Der Nebel von Wasser und kondensiertem N_2O_4 wird durch die Zentrifugalkraft gegen die Trommelwand geschleudert und die Flüssigkeit von dort fortwährend abgezogen. Vor dem Eintritt der Gase in die Trommel kann man ihnen etwas Wasserdampf zusetzen.

Nach dem D. R.-P. Nr. 212 423 (Franz. Pat. 411 693) derselben Firma soll man die Stickstoffoxyde durch schwache basische Oxyde, wie die von Zink, Kupfer, Magnesium, Blei, oder die seltenen Erden herausnehmen und aus diesen Verbindungen durch wohlbekannte Methoden in Form von starker Salpetersäure austreiben. Wenn man die pulverigen Oxyde während des Durchganges der Gase umrührt, so geht die Absorption sehr schnell, vollständig und bis zur Bildung von Neutralsalzen vonstatten. Diese Salze werden in Eisenretorten allmählich erhitzt, wobei die absorbierten Stickstoffoxyde in Form von NO_2 frei werden. Das NO_2 kann man zu flüssigem N_2O_4 kondensieren und so in den Handel bringen oder es in geeigneten, mit Wasser gespeisten Türmen in Salpetersäure überführen.

Die General Electric Company (Amer. Pat. 921 975) läßt ein Gemenge von NO und Luft über ein schwach basisches Oxyd streichen und zersetzt das Produkt durch Erhitzen bei verringertem Druck; das frei werdende Gas wird in Wasser absorbiert und gibt Salpetersäure.

Bideau (Franz. Pat. 396 299) stellt Nitrosulfonsäure dadurch her, daß er die salpetrigen Dämpfe mittels eines Ventilators in gußeiserne, Schwefelsäure enthaltende Gefäße treibt. Zur Darstellung von verdünnter Salpetersäure wird der Apparat aus Steinzeug konstruiert.

Die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft (Engl. Pat. 8426, 1908) absorbiert die Stickstoffoxyde durch schwache Basen, wie die Oxyde von Zink, Kupfer oder Blei; das so erhaltene Gemisch von Nitrat und Nitrit wird dann durch Erhitzung, eventuell unter verringertem Druck, zersetzt und gibt reines Stickstoffperoxyd ab.

Die Norsk Hydro-Elektrisk Kvælstof A. S. (D. R.-P. Nr. 206 949 und 207 259; Schweiz. Pat. 64 234; Birkelands Engl. Pat. 25 632, 1907) absorbiert die bei der elektrischen Oxydation von Luft erhaltenen nitrosen Dämpfe durch Calciumcyanamid und erhält so ein Gemisch von Ammonium- und Calciumnitrat, das ein wertvolles Düngemittel ist. Die nitrosen Dämpfe werden auf diesem Wege schnell und vollständig absorbiert.

Ostwald (D. R.-P. Nr. 207 154) schreibt für die Konstruktion aller Teile der in Berührung mit Stickstoffoxyden kommenden Apparate die Verwendung von Nickelstahl vor, aber man müßte Sorge tragen, jede Kondensation dieser Gase zu vermeiden.

Bergius (D. R.-P.-Anm. B Nr. 53617) mischt die im Lichtbogen erhaltenen, etwa 2 Proz. NO_2 enthaltenden Gase mit O und H_2O und komprimiert das Gemisch auf etwa 25 Atm., worauf es durch einen erhitzten Reaktionsraum streicht, in dem sich HNO_3 bildet, wobei dessen sonst durch die Hitze bewirkte Zersetzung durch den starken Druck verhindert wird.

Das Swedish Nitric Syndicate (Österr. Pat. 43740) konzentriert elektrisch erzeugte Salpetersäure in zwei Stadien: 1. durch Verrührung mit heißer Luft, 2. durch Destillation der teilweise konzentrierten Salpetersäure mit Schwefelsäure, unter Ausnutzung der Hitze desselben Gasstromes.

Sparre (Amer. Pat. 1008383) führt gelöste Stickstoffoxyde in höhere Oxyde über in einem Diaphragmenapparate mit hohen anodischen und niedrigen kathodischen Stromdichten.

Die Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen (D. R.-P. Nr. 244840) leitet die bei der elektrischen Luftverbrennung entstehenden Gase nach Passieren einer in bekannter Weise wirkenden Absorptionsanlage durch Schwefelsäure und verwendet die hierbei erhaltene nitrose Säure zur Trocknung der abgekühlten Reaktionsgase vor dem Oxydationsraume; die Säure wird dann durch die Hitze der Ofengase wieder auf die zur Restgasabsorption nötige Stärke gebracht. Hierdurch werden die sehr verdünnten nitrosen Gase quantitativ als Salpetersäure gewonnen. Nach dem D. R.-P. Nr. 246712 werden die nach der vorhergehenden Oxydation und Intensivabsorption verbleibenden nitrosen Gase, je nachdem in ihnen ein Überschuß von NO oder von NO_2 enthalten ist, mit einem Teile der den Oxydationsraum verlassenden Gase oder aber mit dem entsprechenden Teile nicht oxydierter Ofengase in solchem Verhältnis gemischt, daß auf je ein vorhandenes NO ein NO_2 kommt, oder umgekehrt. Darauf werden die Gase einer Absorption durch alkalische Absorptionsmittel, Schwefelsäure oder ähnlich wirkende Mittel unterworfen. Die Schwefelsäure wird nach ihrer Sättigung mit NO und NO_2 oder N_2O_3 in besonderen Apparaten denitriert, hierauf wieder konzentriert und von neuem zur Absorption verwendet, wobei die aus der Denitrierung stammenden nitrosen Gase einfach der Hauptabsorptionsanlage zugeführt werden.

Die englischen Patente von Pauling (14121 und 14122, 1911) beschreiben dieselben Verfahren; ebenso das Amer. Pat. 1061630.

Rud. Frank und die Siemens u. Halske A.-G. (D. R.-P. Nr. 246615) verwerten die mittels elektrischen Flammenbogens erzielten verdünnten Stickstoffoxyde, die nicht leicht und billig in trockene Salze überzuführen sind, dadurch, daß sie sie bei vollkommenem Ausschlusse von Feuchtigkeit mit Salzen der Halogenwasserstoffsäuren oder mit Dämpfen derselben in Berührung bringen.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst (D. R.-P. Nr. 244362; Engl. Pat. 15948, 1911) stellen reines Stickoxyd durch die Elektrolyse von Salpetrigsäure enthaltender verdünnter Salpetersäure her, unter Verwendung von Kohle (Graphit) oder Platin und deren Legierungen für die Kathoden. Das gewonnene NO läßt sich durch trockenen Sauerstoff oder Luft in absolut salpetersäurefreies NO_2 überführen, das verdichtet und in dieser Form transportiert werden kann.

Nach dem D. R.-P. Nr. 249329 (Engl. Pat. 19032, 1911) derselben Firma betreibt man die zum Transport der Flüssigkeit in dem Absorptions-

system dienenden Apparate mit komprimiertem Sauerstoff statt mit Druckluft, und der aus den Apparaten austretende Sauerstoff wird zugleich mit den mitgerissenen salpetersäurehaltigen Dämpfen in das Absorptionssystem zurückgeführt. Man braucht also nur die Kompressionsarbeit zu leisten, um den Sauerstoff wieder auf die nötige Spannung zu bringen.

C. F. R. v. Koch (Franz. Pat. 435733) vermeidet die Zersetzung der bei hohen Temperaturen gebildeten Stickstoffoxyde dadurch, daß er das Gasgemenge aus dem Ofen durch einen engen Kanal, dessen Wände mit Wasser gekühlt sind, in eine bei Unterdruck gehaltene Kammer leitet. Wenn die Erhitzungsquelle ein elektrischer Flammenbogen war, so läßt man diesen auf einige Entfernug in die Unterdruckkammer hineinragen.

Kroczek[1]) gibt eine Übersicht der bis dahin durchgeführten Verfahren zur Bindung von atmosphärischem Stickstoff.

Schloesing (Franz. Pat. 441607) absorbiert heiße und trockene nitrose Gase durch Kalk in solcher Art, daß ihre Hitze möglichst in den verschiedenen Stadien der Fabrikation ausgenutzt wird. Dies führt er namentlich bei der Darstellung von Calciumnitrat aus Luftstickstoff auf elektrischem Wege durch[2]).

Die Soc. Norvègienne de l'Azote et de Forces Hydro-Electriques (Franz. Pat. 442514) granuliert das Calciumnitrat für Düngezwecke durch kurze Erhitzung in einer rotierenden Trommel ein wenig über seinen Schmelzpunkt. Man kann dabei andere gepulverte Substanzen, wie Calciumcyanamid, mit dem Nitrat inkorporieren.

Die Elektrochemischen Werke G. m. b. H. (Franz. Pat. 441706; Schweiz. Pat. 57534) erzeugen fast reine Nitrite, indem sie den Gasstrom in zwei oder mehr Teile zerlegen, wovon der eine gekühlt und langsam in die Absorptionskammer geführt wird, während der andere Teil noch heiß hineingeführt wird, wobei die in der Kammer zusammentreffenden Gasströme so reguliert werden, daß darin ein Gemenge von NO und NO_2 in molekularem Verhältnis vorhanden ist. Das D. R.-P. Nr. 261027 für dieses Verfahren ist von den Elektrochemischen Werken zusammen mit F. Rothe entnommen worden.

Die Kanadischen Patente von Berneck (142468 und 142469), Moest (142470), Canada Explosives Company (142472) befassen sich gleichfalls mit der Behandlung der niederen Stickstoffoxyde; ebenso Schönherr (Amer. Pat. 1046212) und Ellis (Amer. Pat. 1007683).

Moscicki (Amer. Pat. 1046212) beschreibt einen Apparat zur Absorption der bei der elektrischen Oxydation des Luftstickstoffs erhaltenen dünnen Salpetergase, bestehend aus einer rechtwinkligen Absorptionskammer mit mehreren senkrecht gestellten und siebartig gelochten Zwischenwänden; die so gebildeten schmalen Abteilungen sind mit Quarz- oder Glasstückchen von 5 bis 10 mm Länge und 3 bis 10 mm Dicke angefüllt, abgedeckt durch eine durchlochte Verteilerplatte und terrassenförmig abfallend. Das Gas streicht in horizontaler Richtung durch die Öffnungen der Zwischenwände von der Vorderwand zur Hinterwand. Die Abteilungen werden mittels Preßluft durch Absorptionsflüssigkeit in systematischer Weise berieselt, so daß eine möglichst konzentrierte Säure entsteht.

Rossi (Franz. Pat. 463821) vermeidet die durch Oxydation der Metallelektroden (insbesondere solcher aus Eisen, Mangan, Zinn und Kupfer) er-

[1]) Österr. Chem.-Ztg. 1912, S. 226 ff. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 922.

folgende Zersetzung der Stickoxyde durch Verwendung von Legierungen von Aluminium, Silicium, Thorium, Alkali- und Erdalkalimetallen.

Derselbe (Franz. Pat. 463825) erzeugt aus elektrisch dargestellten Stickoxyden konzentrierte Salpetersäure dadurch, daß er den erhaltenen Nebel zwischen Aluminiumplatten durchgehen läßt, die einen Gleichstrom von 20000 bis 40000 Volt Spannung erhalten.

Guye (Amer. Pat. 1057052) komprimiert die mit Stickstoff und Sauerstoff verdünnten Stickstoffoxyde auf etwa 6 Atm., führt die Gase dann in einen Wärmeaustauschapparat, wo sie durch Expansion abgekühlt werden, so daß die Stickstoffoxyde sich ausscheiden; sie werden dann mit einem Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, behandelt, das sich erst unter -50^0 ausscheidet, sich über 50^0 verflüchtigt und das von den Stickstoffoxyden durch Destillation getrennt wird.

Trennung der Komponenten in einem Säuregemisch. Nach dem Norw. Pat. 23058 der Norsk Hydro-elektrisk Kvælstofaktieselskab kann man ein Säuregemisch, dessen einer Bestandteil Schwefelsäure ist, derart zerlegen, daß man zur Erwärmung auf 800 bis 1000^0 erwärmte Schwefelsäure verwendet, deren Konzentration nicht wesentlich größer als die der Schwefelsäure in dem Gemische ist.

Heinz[1]) empfiehlt die von der Deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld i. B. hergestellten „Zellenkörper" als besonders wirksam für die Kondensation der Salpetersäure in der Luftsalpetersäureindustrie und ähnliche Fälle.

Briner und Durand[2]) untersuchten die Wirkung der Temperatur auf das Gleichgewicht zwischen der aus Stickoxyden und Wasser gebildeten salpetrigen Säure und Salpetersäure. Bei der Einwirkung von Wasser auf N_2O_3 begünstigen Erniedrigung der Temperatur und Steigerung des Druckes von NO die Bildung von HNO_2.

Knowles (D. R.-P. Nr. 261306) beschreibt die Reinigung von elektrolytisch entwickelten Gasen unter Benutzung katalytisch wirkender Stoffe.

Die Nitrogen Company, Ossining, Westchester, V. St. A. (D. R.-P. Nr. 260864) trennt gasförmige Bestandteile von Verunreinigungen durch Berührung mit geschmolzenen, durch Kohle leicht reduzierbaren Metallen (Blei, Zinn u. dgl.) zwecks Bindung des Sauerstoffs.

J. A. Hart (Engl. Pat. 29391, 1910; 27654, 1912) verwendet zur gegenseitigen Wirkung von Gasen und Flüssigkeiten einen Trommelapparat, in den das Gas tangential eintritt, während die Waschflüssigkeit von unten eintritt.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 220589, 223026 und 223556) beschreibt die Umwandlung von Nitriten in Nitrate.

Untersuchung der bei der Verbrennung des Stickstoffs entstehenden Gase.

Zur Ermittelung des Stickoxydgehaltes in den aus den elektrischen Öfen für Luftverbrennung entweichenden Gasen[3]) bedient man sich am besten der

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, Aufsatzteil, S. 421. — [2]) Compt. rend. **155**, 1495 (1912). — [3]) Siehe hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 811 (1906); Le Blanc und Niiranen, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 541 (1906); Förster und Koch, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2161, 2209 (1908).

konzentrierten Schwefelsäure als Absorptionsmittel. Nach Einschaltung einer größeren Misch- und Oxydationsflasche, worin das zu untersuchende Gas wenigstens eine Minute zum Zwecke möglichst vollständiger Oxydation zu Stickstoffperoxyd [1]) verweilen muß, führt man das Gas durch zwei intensiv wirkende, mit gemessenen Mengen konzentrierter Schwefelsäure beschickte Absorptionsapparate (hierzu eignen sich die von Wislicenus [2]) angegebenen und von Hugershoff, Leipzig, gelieferten Glockenwaschflaschen sehr gut), absorbiert in diesen das Stickstoffperoxyd und mißt dann durch einen Aspirator die Menge des nicht absorbierbaren Gases.

Die Verbindung der einzelnen Apparatenteile kann natürlich nicht durch Gummischläuche geschehen, da diese von den nitrosen Gasen zerstört werden, und dadurch die Gaszusammensetzung geändert erscheinen würde [3]). Man muß entweder die einzelnen Apparatenteile durch Glasschliffe zusammenfügen (welche durch zerflossenes Phosphorpentoxyd geschmiert werden), oder man bedient sich der Ludwigschen Platindichtung [4]), indem man über die Verbindungsstelle der zusammenstoßenden Glasrohre von gleichem Durchmesser ein 0,05 mm starkes Platinblech rollt und darüber einen Kautschukschlauch schiebt, welcher mittels Ligaturen das Platinblech fest an die Rohre preßt. Nach beendeter Absorption entleert man die Absorptionsapparate in eine mit Glasstöpsel gut verschließbare Glasflasche, schüttelt zur homogenen Verteilung gut durch und nimmt zur Analyse aliquote Teile, in denen man durch das Nitrometer den Gesamtstickstoff bestimmt.

Raschig [5]) empfiehlt $^1/_{10}$ n-Natronlauge als Absorptionsmittel, deren Absorptionswirkung nach Lunge und Berl [6]), Grau und Ruß [7]) unvollständig ist, da stets etwa 1 Proz. Stickoxyd unabsorbiert bleibt. Man kann nach diesen Autoren die Natronlauge nur dann anwenden, wenn man hinter der Lauge noch ein Absorptionsgefäß mit Schwefelsäure einschaltet.

Haber und König [8]) oxydieren ein abgemessenes Volumen des entstandenen Stickoxyds in einer trockenen Flasche mit Wasserstoffsuperoxyd zu Salpetersäure und titrieren diese mit Barytwasser.

Warburg und Leithäuser [9]) untersuchen die hier in Betracht kommenden Gase durch Beobachtung ihrer Absorptionsspektren.

Baudisch und Klinger [10]) leiten zu Stickoxyd, das mit festem Kaliumhydroxyd in Berührung steht, Luft; es bildet sich dann aus dem NO momentan N_2O_3, das von dem Kali augenblicklich gebunden wird, so daß die Bildung von NO_2 vollkommen ausgeschlossen ist. Die Operation wird in einer mit wenig feuchtem Stangenkali beschickten Gaspipette ausgeführt, wobei man die Luft vor dem Abmessen von Kohlensäure befreit, und das Stickoxyd aus der eintretenden Kontraktion, wovon $^4/_5$ auf das vorher anwesende NO und $^1/_5$ auf den zur Oxydation verwendeten Sauerstoff kommt, berechnet.

---

[1]) Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1291; Lunge und Berl, ebend. **19**, 861 und **20**, 1716; Bodenstein, ebend. **22**, 1154. — [2]) Ebend. **15**, 50 (1902). — [3]) Siehe Lunge und Berl, l. c., S. 812. — [4]) Ber. **1**, 232 (1868). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1281 (1905). — [6]) Ebend. **19**, 861 (1906). — [7]) Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 1172. — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 725 (1907). — [9]) Ann. Phys. **28**, 313; Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 1173; 1908, I, 922. — [10]) Ber. 1912, S. 3231.

Salpetersäure (und salpetrige Säure) aus Ammoniak.

Die ungemein große Zahl der in dieser Richtung angestellten Untersuchungen, sowie der Patente und anderweitigen Vorschläge erweist, welches Interesse dieser Gegenstand in den betreffenden Kreisen dauernd erregt hat.

Nach der sehr empfehlenswerten Zusammenstellung von Donath und Indra: „Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure", 1913, S. 9, kann man die zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak eingeschlagenen Wege in folgende einteilen:

1. Oxydation von Ammoniakgas mit oder ohne Luftzumischung durch sauerstoffabgebende, also chemisch wirkende Substanzen bei höheren Temperaturen.

2. Oxydation von Ammoniakgas durch Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen unter Mitwirkung von Katalysatoren.

3. Oxydation von wässerigen Ammoniaklösungen, also bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen, durch sauerstoffabgebende Substanzen.

4. Elektrolytische Oxydation von Ammoniaklösungen.

5. Bakterielle Nitrifikation von Ammoniak.

Auf die Methoden zur Gewinnung des Ammoniaks auf dem altbekannten Wege und nach neueren Methoden (namentlich aus Luftstickstoff) können wir hier nicht eingehen und verweisen darüber auf das eben angeführte Werk von Donath und Indra und auf Lunge und Köhlers „Steinkohlenteer und Ammoniak", 5. Aufl., Bd. II, 1912. Eine Besprechung der Überführung von Ammoniak in Salpetersäure bzw. Ammoniumnitrat vom wirtschaftlichen Standpunkte gibt Dieffenbach in Chem. Ind. 1914, S. 265 ff.

Theoretische Untersuchungen über die Oxydation des Ammoniaks oder von Ammoniaksalzen sind schon seit langer Zeit angestellt worden. Über die älteren Arbeiten in dieser Richtung verweisen wir auf Dammers Handbuch der anorganischen Chemie 1894, II, S. 53. Er führt die Versuche von Fourcroy, Henry und Bence Jones an. Schönbein arbeitete darüber in den Jahren von 1845 bis 1867. Weith[1]) oxydierte Ammoniak durch Ozon oder Wasserstoffperoxyd zu Ammoniumnitrit; Ozon wurde dann 20 Jahre später von Siemens u. Halske (D. R.-P. Nr. 85 103) zu diesem Zweck verwendet. Liebig[2]) oxydierte Ammoniak durch glühendes Eisenoxyd; Moreveau durch glühendes Manganperoxyd; Tessié du Motay[3]) durch Manganate und Chromate des Bleies; Kuhlmann durch verschiedene Mittel; Schwarz durch schwach glühendes Manganat[4]). Sehr eingehende Versuche über Einwirkung des Ammoniaks auf einige Superoxyde (von Na, Ba, Mn, Pb) wurden von Michel und Grandmougin[5]) angestellt, weiterhin von Donath und Indra[6]).

Die Oxydation von Ammoniakgas durch freien Sauerstoff mit Hilfe von Kontaktsubstanzen wurde zuerst 1839 von Kuhlmann[7]) und später von Schönbein[8]) studiert.

Von Laboratoriumsuntersuchungen über die Oxydation von Ammoniak seit Beginn dieses Jahrhunderts seien folgende angeführt:

Besson und Rosset[9]) untersuchten die Wirkung von N_2O_4 auf NH_3.

[1]) Ber. 1874, S. 1481 und 1745. — [2]) Mag. Pharm. **33**, 40. — [3]) Ber. 1871, S. 891. — [4]) Dingl. Journ. **218**, 219. — [5]) Ber. 1893, S. 2565. — [6]) A. a. O., S. 71. — [7]) Liebigs Ann. **39**, 281. — [8]) Siehe bei Dammer, a. a. O. — [9]) Compt. rend. **142**, 633.

Böcker und Schmidt[1]) studierten die Oxydation von NH_3 durch Platinasbest nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren von Ostwald und kamen zu dem Schlusse, daß dieses Verfahren nicht ökonomisch sei.

Bourgerel[2]) bespricht die Darstellung von Aluminiumnitrid behufs Fixation von Luftstickstoff. Er berechnet den Kostenpreis von chemisch-aktivem Stickstoff auf 1,77 Frcs. pro Kilogramm, d. h. mehr als den des im Chilisalpeter enthaltenen, der sich bei einem Preise von 23 Frcs. pro 100 kg des Chilisalpeters auf nur 1,50 Frcs. pro Kilogramm stellt. Die Kosten des aktiven Stickstoffs in Form von elektrolytisch hergestellter Salpetersäure berechnet er auf 0,91 Frcs. pro Kilogramm.

Reinders und Cats[3]) stellten Versuche über die Oxydation des Ammoniaks durch Luft unter dem Einfluß von Katalysatoren an. Sie verwendeten als solche Platin, platinisiertes Kupfer, Thoriumoxyd und Eisenoxyd. Bei einer bestimmten Geschwindigkeit des Gasstromes wurde das Maximum der Umwandlung von NH_3 zu HNO_3 und N_2O_3 erreicht, nämlich 80 bis 90 Proz. Die günstigste Temperatur betrug bei Platin 600°, bei Eisenoxyd 650 bis 700°.

Strutt[4]) zieht auch Luftstickstoff mit hinein.

Über die Arbeiten von Ostwald berichten wir weiter unten.

Kochmann[5]) arbeitete mit verschiedenen Katalysatoren.

Oesterheld[6]) studierte im einzelnen die Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation von Ammoniak.

Meneghini[7]) beschreibt seine Versuche über katalytische Oxydation von mit Luft gemischtem Ammoniak, die aber nur theoretisches Interesse haben. Nach einer weiteren Mitteilung in Gaz. chim. ital. **43**, I, 81 ff., ließ er ein Gemisch von NH_3 und etwas mehr Luft als der Reaktion $4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O$ entspricht mit einer Geschwindigkeit von 20 Litern pro Stunde über verschiedene Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 300 und 650° streichen und bestimmt die Prozente des in die Reaktion eintretenden Sauerstoffs. Die Wirksamkeit der Katalysatoren nahm in folgender Ordnung ab: 1. Pyritröstrückstände (mit 0,53 Proz. Kupfer). Die Reaktion beginnt unterhalb 300°; dicke Dämpfe entwickeln sich und 65 Proz. des Sauerstoffs werden bei 400° und 99 Proz. bei 550° verbraucht. 2. Chromoxyd. 3. Gemisch der Oxyde von Neodymium, Praseodymium und Lanthan. Weiße Dämpfe entwickeln sich bei 375° und der Sauerstoff wird vollständig verbraucht bei 650°. 4. Ceroxyd. 85 Proz. des Sauerstoffs werden bei 650° verbraucht. 5. Pyrolusit von 80 Proz. MnO_2. Bei 650° werden 70 Proz. des Sauerstoffs verbraucht. 6. Chemisch reines Eisenoxyd. Weiße Dämpfe treten bei 300° auf und 60 Proz. des Sauerstoffs werden bis zu 650° verbraucht.

Oxydation des Ammoniaks in wässeriger Lösung[8]). Die Oxydation von NH_3 durch Kaliumpermanganat und durch Wasserstoff zu salpetriger Säure ist schon von Schönbein und Wöhler konstatiert worden; nach Cloëz und Guignet bildet sich bei Überschuß von Permanganat Salpetersäure. Sehr eingehend wurde dieser Gegenstand von Herschkowitsch[9])

[1]) Berl. Ber. 1906, S. 1366. — [2]) Monit. Scient. 1911, S 561—575; Chem.-Ztg., Rep. 1911, S. 621. — [3]) Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 708. — [4]) Proc. Roy. Soc. A. **85**, 219; Chem. Zentralbl. **2**, 346 (1911). — [5]) Arb. d. pharm. Inst., Berlin 1911. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **86**, 103—142 (1914). — [7]) Gaz. chim. ital. **42**, 126 ff. (1912); Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 383; Chem.-Ztg. 1912, I, S. 1281; 1913, I, S. 1393. — [8]) Siehe Donath und Indra, a. a. O., S. 87. — [9]) Zeitschr. phys. Chem. **65**, 93; Chem. Zentralbl. 1909, I, S. 256.

studiert. Weitere Untersuchungen über Oxydation von Ammoniaklösungen bei gewöhnlicher Temperatur durch katalytische Wirkung verschiedener Substanzen stellten an: N. Smith[1]), Sestini[2]), Marshall[3]), Kempf[4]), Levi und Migliorini[5]), Donath[6]) Traube und Biltz[7]), Loew[8]), Schönewald[9]), Müller und Spitzer[10]).

Elektrolytische Oxydation von Ammoniak. Donath und Indra[11]) erwähnen die ältere Literatur hierüber und beschreiben im näheren die Versuche von Frenzel und Drechsel[12]), Fichter und Kappeler[13]), Fichter und Stutz[14]), Fichter[15]), Marshall[16]), Losanitsch und Jovitschitsch[17]), F. C. G. Müller[18]), Millot[19]), Brochet und Boiteau[20]), Scagliarini und Casali[21]).

Bakterielle Nitrifikation von Ammoniak[22]). Der Entdecker der salpeterbildenden Bakterien ist Winogradsky[23]), der sie zuerst im Wasser des Zürichsees und dann in verschiedenen Bodenarten auffand. Weitere Arbeiten darüber sind die von Kaserer[24]) und namentlich von Müntz und Lainé, die sie hauptsächlich durch Impfung auf Torf vermehrten und dann zur Umwandlung von Ammoniumsulfat verwendeten.

Technische Darstellung von Salpetersäure, Nitraten und Nitriten aus Ammoniak.

Wir führen hierüber nur die Patente aus den letzten Jahren an.

Stuart-Bailey (Engl. Pat. 19189, 1905) fabriziert Natriumnitrat durch Oxydation von NH_3 zu Ammoniumnitrat oder Salpetersäure und Behandlung des Produktes mit elektrolytisch gewonnenem Natron.

Nordyke und die Marmon A.-G. (D. R.-P. Nr. 189472; Engl. Pat. 1204, 1906; Franz. Pat. 362434) beschreiben einen Apparat zur Herstellung von Stickstoffoxyden aus NH_3 und Luft durch elektrische Erhitzung in einer Platinspirale.

Marston (Engl. Pat. 19074, 1900) läßt derartige Gemische über rotglühendes Kupfer, Eisen oder andere oxydierbare Metalle streichen.

Kéler und die Farbenfabriken vorm. Bayer in Elberfeld (D. R.-P. Nr. 168272; Franz. Pat. 335229; Engl. Pat. 18594, 1903; Amer. Pat. 763491) lassen ein Gemisch von Luft mit 4 oder 5 Vol.-Proz. NH_3 bei 600 bis 750° über Katalysatoren, bestehend aus den Oxyden von Schwermetallen, insbesondere Eisenoxyd, streichen und absorbieren das Produkt in alkalischen Lösungen. Auf diesem Wege entstehen ausschließlich Nitrite.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R.-P.-Anm. C, Nr. 17336; Österr. Pat. 34031; Engl. Pat. 13954, 1907; Franz. Pat. 380884;

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 1906, S. 39. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1380; 1905, S. 823. — [3]) Chem. Zentralbl. I, S. 559. — [4]) Ber. 1905, S. 3966. — [5]) Gazz. chim. ital. **38**, II, 10; Chem. Zentralbl. 1908, II, S. 929. — [6]) Donath und Indra, a. a. O., S. 92. — [7]) Ber. 1904, S. 3130; 1906, S. 166. — [8]) Journ. f. prakt Chem., N. F., **18**, 298. — [9]) Zitiert von Traube, Ber. 1905, S. 828. — [10]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 917 (1906); Ber. 1905, S. 778. — [11]) A. a. O., S. 92 ff. — [12]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **22**, 476. — [13]) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 937. — [14]) Ebend. **16**, 610. — [15]) Chem.-Ztg. 1912, S. 606; Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 647. — [16]) Journ. Chem. Soc. **59**, 777. — [17]) Danneel, S. 216. — [18]) Chem. Zentralbl. 1911, I, S. 626. — [19]) Bull. soc. chim. (2) **48**, 610. — [20]) Ebend. (4) **5**, 667. — [21]) Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 994. — [22]) Donath und Indra, S. 106 ff. — [23]) Compt. rend. **110**, 1013. — [24]) Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 652.

Amer. Pat. 971149 usw.) verwendet zur Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniak einen aus Quarz oder frisch glasiertem Porzellan bestehenden Katalysator, auf dem Platin in sehr dünner Schicht niedergeschlagen und bis zur Sinterung mit der Unterlage erhitzt worden ist. Dies vermeidet eine Ablösung der Platinschicht, wie sie in gewöhnlichen Fällen während des Prozesses eintritt und eine Verminderung der Wirksamkeit der Kontaktfläche hervorruft. Das Verfahren wird in Griesheim praktisch ausgeübt.

Collett und Eckardt (Engl. Pat. 10815, 1909) stellen Calciumnitrat aus (elektrisch hergestelltem) Calciumcyanamid in folgender Weise her: Der Stickstoff des Calciumcyanamids wird durch Verseifung mittels Erhitzen mit wässerigem Calciumnitrat in Ammoniak übergeführt, das dann zu Salpetersäure oder Stickstoffoxyde oxydiert wird. Die Neuheit in dem Patente besteht in der Anordnung der verschiedenen Stadien, die für sich im einzelnen schon bekannt sind.

Kaiser (D. R.-P. Nr. 230042 und 271517; Engl. Pat. 22325, 1909 und 2035, 1910; Amer. Pat. 987375; Franz. Pat. 419782; Schweiz. Pat. 59410) erhitzt die Luft auf 300 bis 400°, ehe er sie mit Ammoniak mischt, um sie darauf über eine erhitzte Kontaktsubstanz, eventuell Platindrahtnetz, zu führen. Derselbe führt die Luft schon vor der Mischung mit Ammoniak über eine ähnliche Kontaktsubstanz oder unterwirft sie elektrischen Entladungen (vgl. oben S. 249). Sein Franz. Pat. 435397 führt als Kontaktsubstanzen Drahtnetze von Platin-Palladium, Platin-Iridium und anderen Metallen der Platingruppe an. Nach seinem Engl. Pat. 24036, 1911, verwendet man hierbei Draht von 0,06 mm Durchmesser und Netz von 1050 Maschen pro Quadratzentimeter. Die Geschwindigkeit des Gasstromes ist 1 m pro Sekunde; die Luft wird auf etwa 300° erhitzt.

Sehr viel Arbeit in dieser Richtung ist von dem berühmten Chemiker Prof. Ostwald geschehen. In der Berg- und hüttenm. Rundschau 1906, S. 71 führt er als die Hauptbedingung seiner Verfahren eine ganz bestimmte Geschwindigkeit der aufeinander wirkenden Gase und die Verwendung von mit Platinschwamm überzogenen Kathoden aus Platinfolie an. Seine Patente sind folgende:

W. Ostwald (Engl. Pat. 698, 1902) benutzt die bekannte Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure durch Katalyse unter dem Einflusse des Platins in neuer Weise. Er läßt Ammoniakgas, gemischt mit seinem zehnfachen Volum Luft, oder noch mehr, bei Rotglut über blankes Platin streichen, das mit einer Schicht von Platinschwamm oder Platinmohr überzogen ist. Das blanke Platin verursacht die Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure fast ohne jede Bildung von freiem Stickstoff. Das fein verteilte Platin beschleunigt beide Reaktionen, die zweite noch mehr als die erste. Wenn man eine mäßige Menge des fein verteilten Platins zugleich mit dem blanken Metall anwendet, so kann man so arbeiten, daß die Operation schnell, aber unter Bildung von nicht viel freiem Stickstoff vor sich geht. Denselben Effekt haben Iridium, Rhodium, Palladium, die Superoxyde von Blei und Mangan, die Oxyde von Silber, Kupfer, Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt.

Ein Zusatzpatent zu dem französischen Patente von W. Ostwald, Nr. 317544 (vgl. auch Engl. Pat. 698 und 8300, 1902), führt folgendes an: Die Luft muß in erheblichem Überschuß vorhanden sein; die Reaktionstemperatur soll 300° überschreiten; der Durchgang der Gasmischung muß so schnell

wie möglich geschehen, und die Gase müssen durch die aus der Kontaktmasse entweichenden Gase vorgewärmt werden. Der Apparat besteht aus einem offenen Rohre, das an einem Ende mit der Kontaktmasse (mit Platinschwamm überzogenem Platin) beschickt und luftdicht in einen äußeren Zylinder so eingesetzt ist, daß dieses Ende herausragt. Der äußere Zylinder hat nahe am Ausgang eine Öffnung zum Eintritt der Gase, die demnach an dem inneren Rohre vorbeistreichen, ehe sie in dieses, wo sich die Kontaktmasse befindet, eintreten. Die hier durch die Kontaktreaktion stark erhitzten Gase erwärmen das innere Rohr bei ihrem Vorwärtsstreichen, wobei ihre Wärme zum Teil durch die außen vorbeistreichenden Gase aufgenommen wird.

Nach seinem amerikanischen Patente Nr. 858 904 kann man durch die beschriebene Kontaktmasse Gasmischungen, die sehr wenig Ammoniak enthalten, bei gelinder Erwärmung mit Vorteil verarbeiten, aber es sollte mindestens so viel NH_3 im Verhältnis zu dem vorhandenen Sauerstoff vorhanden sein, als der Formel: $2HN_3 + 7O = 2NO_2 + 3H_2O$ entspricht. Die Geschwindigkeit des Gasstromes darf nicht zu gering sein, da sonst freier Stickstoff entsteht. Die Kontaktmasse sollte auf einer Temperatur von über 300° gehalten werden; man erreicht dies am Anfange durch Erhitzen mittels einer Flamme oder auf elektrischem Wege, weiterhin durch Regulierung des Gasstromes.

Sein Engl. Pat. 7909, 1908 (Franz. Pat. 389 059) schreibt vor, Schichten von Kontaktmaterial parallel zueinander anzuordnen, so daß der ganze Querschnitt der Kammer, in der die Reaktion vor sich geht, ausgefüllt wird. Die Platten und die dazwischen befindlichen Räume sind gegen die Achse der Kammer und in der Richtung der eintretenden Gase geneigt. Die Platten sind in solcher Art fixiert, daß sie nur an sehr wenigen Punkten Kontakte machen, wodurch ihr Widerstand gegen den Durchgang der Gase der kleinst mögliche wird. Sein D. R.-P. ist Nr. 207 254; die Schweiz. Pat. 25 881 und 41 262; Österr. Pat. 37 136.

Industrielle Anlagen zur Verwertung des Ostwaldschen Verfahrens sind in der Zeche Lothringen bei Bochum und in Verbindung mit der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft in Düsseldorf, sowie in den Erzherzogl. Friedrichschen Werken in Österreich-Schlesien gemacht worden, worüber bis jetzt nichts Näheres veröffentlicht worden ist. Nach Met. and Chem. Eng. 1913, S. 438 (Chem.-Ztg. 1913, Ref. 553) soll sich eine englische Gesellschaft dafür gebildet haben, die nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, I, S. 48 mit 2 Mill. Pfd. Strl. arbeitet, der die Werke Alby in Schweden und Odda in Norwegen gehören, und die in Island einen Wasserfall mit 400 000 Pfd. Strl. und in Norwegen insgesamt 600 000 Pfd. Strl. dafür verwenden will.

Ad. Frank und Nic. Caro (D. R.-P. Nr. 224 329) stellen Salpetersäure aus NH_3 durch die katalytische Wirkung von Thoriumoxyd oder Mischungen desselben mit den Oxyden der anderen seltenen Metalle dar. Durch die intermediäre Bildung von Thoriumnitrat wird ein starkes Aufblähen der Kontaktmasse bewirkt, das sie in einen porösen, sehr aktiven Zustand versetzt, während das bei der Verwendung von Thoriumoxyd für die katalytische Darstellung von Schwefelsäure nach Engl. Pat. 1385, 1901, entstehende Thoriumsulfat bei der Erhitzung ein sehr dichtes, nicht poröses Oxyd ergibt. (Nach direkter Auskunft von Dr. Frank, vom 9. Januar 1914, ist dieses Verfahren

durchaus erfolgreich gewesen, und wird jetzt für den Großbetrieb in Angriff genommen.)

Wendriner verwendet für denselben Zweck Uran oder dessen Salze bei 400 bis 500° als Katalysatoren [1]).

Montbaron und Ducommun-Müller (Franz. Pat. 400895) lassen aus Torf erhaltene Ammoniakflüssigkeit mit Zusatz von Salpetersäure, Kalk und unreinem Salz gähren; Nitrifikation tritt ein und das Produkt wird kristallisiert als Düngemittel erhalten. 1000 kg des Produktes erfordern 320 kg Ammoniakflüssigkeit, 300 Salz, 300 Kalk und 80 Salpetersäure.

Stuart Bailey (Engl. Pat. 19189, 1905), ausgehend von stickstoffhaltiger Kohlensubstanz, unterwirft diese der trockenen Destillation, wobei das Ammoniak in gewöhnlicher Weise verwertet wird, sowie die verbrennlichen Gase zur Erzeugung von Elektrizität, die er zur Zersetzung von Kochsalz nutzbar macht. Das NH_3 läßt man im Gemisch mit Luft oder Sauerstoff über erhitztes Platin streichen, um Salpetersäure und schließlich Natrium- und Ammoniumnitrat zu erhalten.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (Engl Pat. 3662, 1913; Franz. Pat. 453845) verbrennen ein homogenes Gemisch von Ammoniak und Luft, enthaltend etwa 10 bis 14,5 Proz. NH_3 und nur so viel Sauerstoff, als zur Oxydation des Ammoniaks in die gewünschten Stickstoffoxyde erforderlich ist, in Gegenwart eines Katalyten (Platinasbest), und scheiden die Stickoxyde und das Wasser durch Abkühlung usw. ab, wobei reiner Stickstoff zurückbleibt. Nach dem Engl. Pat. 28737, 1913 derselben Firma soll man in das Gemisch von NH_3 und Luft ein indifferentes Gas, wie Stickstoff, einführen, wobei das Verhältnis zwischen NH_3 und O das für die Verbrennung des NH_3 erforderliche verbleiben muß.

Orloff [2]) verwendet eine hellglühende Kupferwelle als Katalysator.

Jones, Morton, Terzier und die Semet-Solvay Cie (Amer. Pat. 1037261) oxydieren ein Gemisch von 1 Vol. NH_3 mit 2 bis 2,2 Vol. O_2 vollständig bei einer Temperatur von 700 bis 750° durch Verwendung von Magnesiumplumbat als Kontaktsubstanz. Sie verwenden dazu einen eisernen Hohlzylinder, der mit Asbest und darüber mit einer dünnen Schicht der Kontaktmasse ausgekleidet ist, mit der dann der Zylinder ausgefüllt wird. Die Kontaktmasse wird hergestellt durch Erhitzen eines Gemisches von Bleioxyd mit seinem Äquivalent Magnesia in Berührung mit Luft auf etwa 800° während 4 bis 6 Stunden.

Der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion zu Aussig (Österr. Pat.-Anm. A, 9851) verwendet einen möglichst flachen, auf Rotglut erhitzten Platinkontaktkörper, in der halben Höhe eines lotrechten Rohres, durch das die Gase von oben nach unten geleitet werden.

Hugo Wolff (Amer. Pat. 1091689 und 1094182, übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik) erzeugt Stickstoffoxyde durch Oxydation von Ammoniak durch sauerstoffhaltige Gase, z. B. atmosphärische Luft, in Gegenwart eines katalytischen Agens, z. B. Metalle der Platingruppe, wobei das Gas vorher sorgfältig von Verunreinigungen, insbesondere in Staubform, gereinigt und nicht in Berührung mit Eisen oder Kupfer oder anderen Staub

[1]) Chem. Ind. 1911, S. 456; D. R.-P.-Anm. W, Nr. 34472. — [2]) Journ. russ. phys chem. Ges. **40**, 659 (1908).

erzeugenden Materialien gebracht, sondern in Apparaten aus Nickel oder viel Nickel enthaltenden Legierungen behandelt wird. Das Franz. Pat. 464237 und Engl. Pat. 9263, 1913 der Badischen Anilin- und Sodafabrik behandeln dieselbe Erfindung; das D. R.-P. Nr. 265413 derselben beschreibt ein zur Ausführung von Gasreaktionen mittels des elektrischen Flammenbogens dienendes Verfahren.

Rohmer (Amer. Pat. 1096392 und 1096393) verbrennt NH_3 mit gerade hinreichend viel Luft, eventuell zur Vermeidung von Überhitzung mit Zusatz von Stickstoff.

Praktische Durchführung der Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure. Nach dem Engineering Supplement der „Times“ [1]) befanden sich zu Odda in Norwegen 10 Öfen, deren jeder 7 bis 8 t Carbid pro 24 Stunden liefert, und weitere 10 Öfen von einer Leistungsfähigkeit von 16 bis 18 t sind jetzt hinzugekommen. Die Temperatur wird auf 3160° gehalten; die Elektroden der älteren Öfen brauchen 1400 KW, die der neueren 3500 KW. Die heißen Abgase der Öfen werden in den Kalköfen ausgenutzt. Die Produktion von Carbid betrug früher 35000 t und jetzt 80000 t im Jahre. Das meiste davon wird sofort in Calciumcyanamid umgewandelt. Der Stickstoff dafür wird durch das Lindesche Verfahren geliefert und 100 t Luft werden im Tage verflüssigt. Die Umwandlung geschieht in Öfen von einer Tagesleistung von 1 t, mit einem Strome von 60 bis 75 Volt, bei einer Temperatur von 900°. — Außerdem errichtet eine Gesellschaft, welche die Ostwald-Verfahren (S. 283) übernommen hat, Werke zu Aura in Norwegen, die 200000 t Cyanamid und außerdem Salpetersäure liefern würden; sie besitzen Wasserkräfte an anderen Orten in Norwegen und Island, die für 2000000 t Cyanamid im Jahre ausreichen würden. Zur Darstellung von Salpetersäure aus Cyanamid sollen Fabriken zu Dagenham an der Themse, Manchester, Schottland und Island gebaut werden.

Die Nitrogen Products and Carbide Company will nach Chem. Tr. Journ. 1914, S. 6 in Dagenham eine Fabrik zur Darstellung von 12000 t Salpetersäure im Jahre aus Cyanamid, eine andere von derselben Leistungsfähigkeit zu Trefford Park, Manchester, in Schottland Fabriken für 9000 t und in Irland für 3000 bis 4000 t errichten.

Schlußbemerkungen. Alle die mannigfachen Methoden zur Oxydation des Ammoniaks ergeben stets gleichzeitig Nitrit und Nitrat. Bei den jetzigen Preisverhältnissen scheint die technische Gewinnung von Nitrat aus Ammoniak, soweit man es aus der Literatur entnehmen kann, bis auf die letzte Zeit noch nicht konkurrenzfähig gewesen zu sein; eher diejenige von Nitrit. Namentlich scheint bei der Oxydation des Ammoniaks in wässeriger Lösung, sei es durch chemisch wirkende Stoffe oder auf elektrolytischem Wege, bei genügend freiem Alkali die Ausbeute an Nitrit größer als die von Nitrat zu sein.

Sollte die von so vielen Seiten versuchte Synthese von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff wirklich genügenden praktischen Erfolg haben und der Preis des Ammoniaks dadurch erheblich sinken, so würde allem Anscheine nach auch die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure und salpetrige Säure aus dem Stadium der Versuche in das der Großfabrikation eintreten. Nach dem Vortrage von Bernthsen [2]) vom 11. September 1912

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, S. 1008. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem., Aufsatzteil, 1913, S. 10.

war damals die erste Fabrik für synthetisches Ammoniak, basierend auf den Arbeiten von Haber und der Ludwigshafener Chemiker, durch die Badische Anilin- und Sodafabrik in Errichtung begriffen.

Aufbewahrung der Salpetersäure.

Starke Salpetersäure kann in gußeisernen oder bleiernen Gefäßen aufbewahrt und behandelt werden, aber natürlich wird bei Verdünnung durch Feuchtigkeit aus der Luft oder anderswoher ein heftiger Angriff stattfinden. Aluminium widersteht auch etwas verdünnterer Säure.

In der chemischen Fabrik Griesheim leitet eine bedeckte Bleirinne die hochkonzentrierte Salpetersäure von der Auslaßöffnung des Vorratsgefäßes zu den Gasballons für die Versendung. Diese Rinne steht in Verbindung mit einem Aspirator für die Dämpfe und ist um einen Bolzen drehbar, der unter ihrem Mittelteile befestigt ist, so daß man die Ballons leicht und sicher darunter aufstellen kann.

Besondere Vorschriften für die Aufbewahrung der Salpetersäure mit Rücksicht auf ihre Gefährlichkeit für die Arbeiter sind nach den Vorschlägen der Berufsgenossenschaft für chemische Industrie von dem preußischen Ministerium für Handel und Gewerbe aufgestellt worden, worüber wir nach der Zeitschr. f. d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen 1913, S. 220 berichten. Die Lagerung hat, wenn irgend angängig, zu ebener Erde zu erfolgen; in größeren Betrieben, die einen geschlossenen Lagerplatz herrichten können, im Freien oder unter leichter Bedachung. Die Gefäße müssen gruppenweise so aufgestellt werden, daß jedes einzelne leicht zugänglich ist und daß dazwischen Rinnen zur Aufnahme von etwa auslaufender Säure und Zufuhr in eine mit Wasser gefüllte Grube verbleiben. In kleineren Betrieben soll die Säure in einem verschlossenen, gut entlüfteten Raume mit von außen zu öffnenden Fenstern lagern. Sonnenstrahlen und sonstige Wärmeeinwirkungen sind in geeigneter Weise wirkungslos zu machen. Der Fußboden dieser Räume muß aus säurefesten und nicht wasserdurchlässigen Materialien (nicht Zement!) bestehen und Gefälle nach einer Sammelgrube besitzen, in der man abfließende Säure verdünnen oder neutralisieren kann; von außen zu öffnende Wasserhähne müssen vorhanden sein.

Transport der Salpetersäure.

Die Salpetersäure wird gewöhnlich in Glasflaschen (Säureballons) oder in Tonkrügen verschickt. Starke, rauchende Säure, wenn sie in luftdicht verschlossenen Gefäßen enthalten ist, kann dabei, namentlich bei Sonnenhitze u. dgl., gefährliche Mengen von Dämpfen entwickeln. Guttmann empfiehlt, die Ballons lose zu bedecken mittels eines Glas- oder Porzellanbechers, der über den Hals gestülpt wird; ferner solle man das Verpackungsstroh durch Eintauchen in eine Lösung von Chlorzink oder Bisulfat unverbrennlich machen [dies wird das Stroh schnell zerstören; neutrales Sulfat ist jedenfalls vorzuziehen] und die dem Sonnenlicht ausgesetzte Oberfläche des Glases mit Kalk tünchen. Man solle auch die Ballons an einem vertieften Orte aufbewahren, wo ein Bruch nicht so viel Schaden bewirke, weil man mit Wasser überschwemmen kann. Bisweilen entsteht durch Brechen eines Ballons eine Entzündung des Strohs durch die Salpetersäure, in welchen Fällen ein

Einatmen der giftigen Dämpfe äußerst gefährlich ist. Überhaupt gehören die Dämpfe der Salpetersäure und der niedrigeren Stickoxyde zu den schlimmsten für die Gesundheit; sie wirken sowohl ätzend als blutvergiftend und zeigen die letztere Wirkung oft erst nach einigen Stunden.

Das Mauserwerk in Cöln-Ehrenfeld fabriziert für Salpetersäureballons Körbe aus Schmiedeisen mit einem Futter von Asbestfilz. Der letztere gewährt eine weiche Oberfläche zur Berührung mit dem Glase, und die Abwesenheit einer verbrennlichen Substanz (wie Stroh) vermindert ganz bedeutend die Feuersgefahr, die durch Zerbrechen des Ballons entstehen könnte.

Eine andere für diesen Zweck von Adamson (U. S. Pat. 846541) angegebene Einrichtung wird im fünften Kapitel beschrieben werden.

Nach den amtlichen Vorschriften für den Transport der Salpetersäure auf den englischen Eisenbahnen von 1911 [1]) kann Salpetersäure oder „Aqua fortis“ verpackt werden: a) in durch Korbgeflecht geschützten Steinzeugkrügen; b) in Flaschen, die in Kisten („cases“ or „boxes“) verpackt sind. Die Zwischenräume zwischen den Flaschen müssen mit Kieselguhr oder anderen von der Säure chemisch nicht angegriffenen Substanzen ausgefüllt werden, nicht mit Sägespänen, Stroh u. dgl. Schwefelsäure, entzündliche Flüssigkeiten oder andere Chemikalien, welche durch Berührung mit Salpetersäure Feuer oder Explosion verursachen könnten, dürfen nicht in der derselben Kiste verpackt werden. c) Salpetersäure oder Aqua fortis von nicht über 1,420 Vol.-Gew. darf man in Glasballons verpacken, deren Inhalt nicht über 12 Gallonen (= $54^1/_2$ Liter) beträgt.

Nach den preußischen amtlichen Vorschriften (s. oben, S. 287) sollen größere Gefäße (Ballons usw.) nur so weit gefüllt werden, daß noch ein Luftraum von 2 Litern unter dem Stopfen bleibt. Der Verschluß der Transportgefäße soll gleich nach der Ankunft und stets bei warmer Witterung gelüftet werden. Das Verpackungsmaterial muß entfernt oder durch Imprägnieren flammensicher oder säurefest gemacht werden. Zum Entleeren der Ballons dürfen nicht einfache Heber, sondern nur Kippvorrichtungen oder Abfüllapparate aus Gummi verwendet werden. Der Transport von kleineren Mengen und im Betriebe soll in Tongefäßen von höchstens 15 Liter Inhalt erfolgen. In der Nähe des Lagerplatzes dürfen keine leicht brennbaren Materialien, wie Holz, Kohlen, Papier, Lumpen usw., aufbewahrt werden. Etwa entstehende Brände sind nur mit Wasser, nicht durch Aufwerfen von Erde, Lehm, Sägemehl usw. zu löschen.

Zum Transport von Salpetersäure werden an manchen Orten besonders starke Steinzeugkrüge mit inwendigen Flanschen zur Verstärkung der Wände verwendet; der Boden ist für denselben Zweck nach oben gekrümmt, wie es Fig. 50 zeigt.

Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure, bis zu 80 Proz. der letzteren, kann man in Eisengefäßen transportieren. Im neunten Kapitel wird eine säurebeständige Legierung von Kupfer, Kobalt und Zinn beschrieben werden.

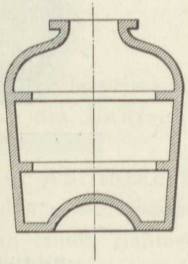
Zuweilen läßt man Salpetersäure behufs Erleichterung des Transportes von Kieselgur (Infusorienerde) absorbieren, wie es zuerst von Vorster und Grüneberg (D. R.-P. Nr. 24748) für den Seetransport von Schwefelsäure vorgeschlagen worden ist.

---

[1]) Chem. Trade Journ. 48, 568.

Hale und Scott (Engl. Pat. 24379 und 25386, 1910) gewinnen die Salpetersäure aus solchen Gemischen mit Kieselguhr durch Destillation, am besten in einer geheizten Retorte unter vermindertem Drucke, während die Masse beständig umgerührt wird, um sie auf derselben Temperatur zu erhalten. Nach Hales Engl. Pat. 11245, 1911, bringt man das Material in einen Turm, in dem es in einem Roste ruht und durch Glaswolleneinlagen unterstützt wird. Der Turm wird von außen durch einen Ofen geheizt, und ein Strom von heißer, vorher durch Schwefelsäure getrockneter Luft von unten nach oben oder in umgekehrter Richtung durchgeleitet. Desselben Erfinders Engl. Pat. 21724, 1911, schreibt vor, das Gemisch von Kieselguhr und Salpetersäure innig mit Schwefelsäure zu mischen, welche die Wärmeübertragung in das Innere der Masse während der Destillation befördert und zugleich vorhandenes oder neugebildetes Wasser zurückhält. Nach der Destillation der Salpetersäure kann man durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser sowohl die Schwefelsäure wie den Kieselguhr wiedergewinnen; die erstere muß natürlich wieder konzentriert werden. Nach desselben Engl. Pat. 19965, 1911, verwendet man zur Destillation eine Retorte mit geneigtem Boden und einem Auslaß, durch den der trockene Kieselguhr leicht durchgehen kann. Durch senkrecht, horizontal oder in Schlangenform angeordnete Stangen oder Röhren wird die Hitze von den Wänden der Retorte in das Innere übertragen. Ein äußerer Mantel gestattet den Gasen, die Retorte zu umkreisen.

Fig. 50.



Pumpen der Salpetersäure. Für diesen Zweck hat Paul Kestner in Lille ganz aus Steizeug bestehende Pulsometer konstruiert, die sich sehr gut bewährt haben. Fig. 51 (a. f. S.) zeigt den Zylinder *A*, den Schwimmer *B*, das Luftventil *C* und das Druckrohr *D*. Alle Flanschen haben gut geschliffene und polierte Flächen und werden mit dünner Asbestpappe gedichtet. Der Betrieb ist genau wie derjenige des im sechsten Kapitel zu beschreibenden Pulsometers.

Ein anderes automatisches und kontinuierlich wirkendes Pulsometer ist von Plath konstruiert und wird von den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg geliefert. Es besteht ebenfalls ganz aus Steinzeug, einschließlich der Ventile (Fig. 52 a. f. S.). Die Säure kommt durch Ventil *a* an; die hohle Kugel desselben ist so belastet, daß sie in der Flüssigkeit gerade einsinkt und daher beim Einfließen derselben leicht gehoben wird. Wenn das Gefäß voll ist, so gelangt die Säure an das andere Ventil, dessen Kugel *b* so leicht ist, daß sie selbst auf Wasser schwimmt. Sie wird durch die Säure gehoben und schließt den oberen Luftkanal *c* ab. Die komprimierte Luft tritt nun durch *d* ein und drückt die Säure im Steigrohre *e* in die Höhe und in das obere Reservoir. Sobald das Gefäß leer ist, fällt die Kugel *b* herab, was durch die in *c* stehende Flüssigkeitssäule befördert wird. Die Druckluft kann jetzt nicht mehr eintreten, und da nun kein Gegendruck vorhanden ist, so wird *a* wieder gehoben und Säure aus dem unteren Reservoir tritt wieder ein. Dieses Spiel geht so lange fort, als Säure in dem unteren Reservoir und Druckluft bei *d* vorhanden ist. Die Kugeln *a* und *b* sind genau geschliffen. Diese Druckkessel werden zu 100 Liter (375 ℳ) und 200 Liter (425 ℳ) In-

Fig. 51.

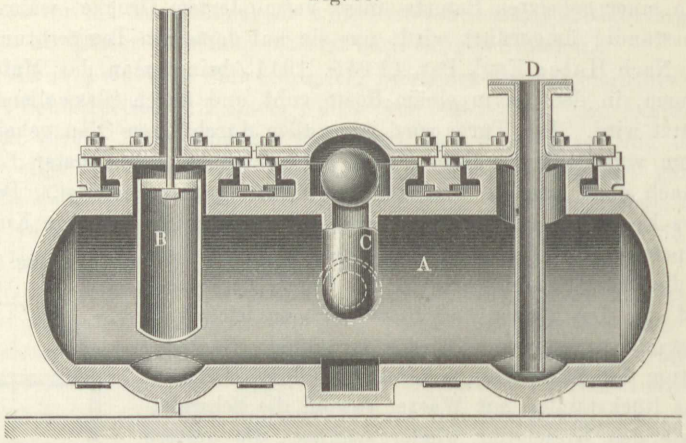
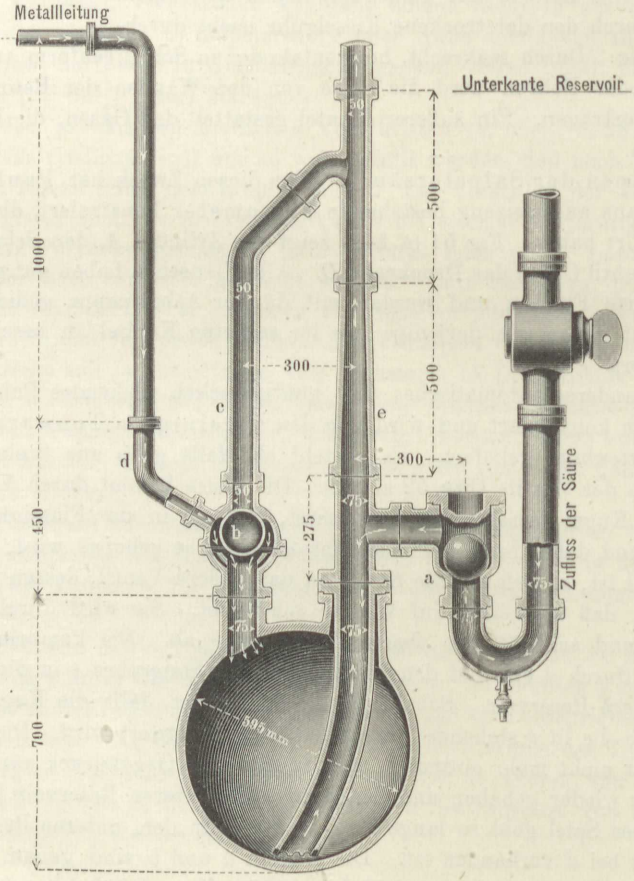

D
B
C
A

Fig. 52.


Metallleitung
Unterkante Reservoir
1000
500
500
300
300
c
e
d
b
a
450
275
700
595 mm
Zufluss der Säure

halt angefertigt und heben 2 bis 4 cbm pro Stunde. Bei einer neueren Form derselben ist dafür gesorgt, daß beim Beschicken keine Druckluft verloren geht.

Schärtler[1]) beschreibt einen von O. Guttmann konstruierten Injektor und einen kontinuierlich wirkenden Säuredruckkessel aus Steinzeug.

Schutz gegen Unfälle durch Dämpfe von Salpetersäure und Untersalpetersäure.

Hierüber werden wir im sechsten Kapitel bei dem Gay-Lussac- und Gloverturm reden. An diesem Orte mögen nur die von der Berufsgenossenschaft für chemische Industrie niedergelegten Verhaltungsmaßregeln[2]) und der Bericht von Duisberg[3]) erwähnt werden.

Eine Abfüllvorrichtung für Säuren,

bestehend aus einer Schutzscheibe für die Arbeiter gegen herumspritzende Säure und gegen das Einatmen von Säuredämpfen, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik konstruiert[4]).

Das D. R.-P. Nr. 258 341 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation beschreibt einen mit einem Aspirator verbundenen Heber zum Entleeren von Säureballons usw. Der Aspirator besteht aus zwei in einem Rahmen übereinander angeordneten, durch ein Rohr verbundenen Behältern; diese können umgestellt werden. Der obere Behälter steht durch ein biegsames Rohr in Verbindung mit dem Heber; dadurch, daß von dem oberen und dem unteren Behälter nach Öffnung eines Hahnes Wasser ausfließt, wird der Heber in Gang gesetzt. Nach Umstellung des Rahmens kann die Operation wiederholt werden.

Statistisches.

Im deutschen Zollgebiet wurde im Jahre

	1912	1913
Salpetersäure eingeführt	1833 t	2049 t
„ ausgeführt	3677 t	1376 t

Großbritannien exportierte an Salpetersäure:

1908	5141 t
1909	5385 t
1910	3716 t

Österreich-Ungarn exportierte

1912	1251 t
1912 (Einfuhr)	54 t

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Produktion an Salpetersäure:

1904	54 190 t
1909	68 717 t

(Siehe a. Kapitel 14.)

Analytische Methoden für Salpetersäure und salpetrige Säure.

Wir gehen hier nicht auf die Methoden zum Nachweis von Spuren von Salpetersäure im Trinkwasser u. dgl. ein, da diese nicht in das

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 729. — [2]) Fischers Jahresber. 1899, S. 411. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 492. — [4]). Zeitschr. f. Gewerbehyg. 1912, S. 85; Chem.-Ztg., Rep. 1912, S. 416.

Gebiet der Technologie fallen. Der Nachweis und die Bestimmung von Salpetersäure als Verunreinigung der Schwefelsäure wird im dritten Kapitel behandelt werden.

Analyse der technischen Salpetersäure.

Der Gesamtsäuregehalt der im Handel vorkommenden Salpetersäure wird trotz der nach S. 160 in diesem Falle besonders großen Unsicherheit in der Praxis meist nur durch das Aräometer bestimmt. Natürlich kann (und sollte in allen wichtigeren Fällen) man ihn auch durch Titrieren bestimmen, was bei schwach rauchenden Säuren ohne Schwierigkeit vonstatten geht, indem man sie entweder vorher verdünnt und dann einen Teil herauspipettiert oder, was sicherer ist, im konzentrierten Zustande mit der bei rauchender Schwefelsäure zu beschreibenden „Kugelhahnpipette" abwägt. Als vorteilhaft erweist sich auch hier das Arbeiten mit dem Einlaufrohr (s. bei „Kugelhahnpipette"). Beim Titrieren muß man beachten, daß das Methylorange durch salpetrige Säure zerstört wird. Bei stark rauchenden roten Säuren gibt selbst das Abwägen in der Kugelhahnpipette keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden auszuwaschen sind. Zweckmäßig verfährt man dann nach Lunge und Marchlewski wie folgt: 10 ccm der Säure werden (am besten aus einer Bürette) langsam in eiskaltes Wasser tropfen gelassen, auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur Titrierung verwendet, wobei eine aufs genaueste eingestellte Natronlauge zur Anwendung zu gelangen hat.

Ein etwas umständlicherer, aber dafür genauerer Weg ist der, die gekühlte Säure in eine schwach erwärmte gewogene Glaskugel mit Spitze einsaugen zu lassen und diese dann zuzuschmelzen, wobei man die Kugel vorteilhaft in eine Kältemischung taucht. Die gewogene, mit rauchender Säure gefüllte Kugel zerbricht man durch Schütteln in einer mit Wasser teilweise gefüllten Glasstöpselflasche, die einige große Glasperlen zur Erleichterung des Zertrümmerns der Kugel enthält. Die wässerige Lösung wird mit Lauge titriert.

Tabelle
zur Umrechnung der bei der nitrometrischen Analyse gefundenen Kubikzentimeter Stickoxyd auf Salpetersäuren verschiedener Stärke.

ccm NO	HNO_3 in g	HNO_3 40° Bé in g	HNO_3 36° Bé in g
1	0,002 814	0,004 547	0,005 333
2	0,005 629	0,009 094	0,010 666
3	0,008 443	0,013 642	0,015 999
4	0,001 257	0,018 189	0,021 332
5	0,014 072	0,022 736	0,026 666
6	0,016 886	0,027 283	0,031 999
7	0,019 700	0,031 830	0,037 332
8	0,022 514	0,036 378	0,042 665
9	0,025 329	0,040 925	0,047 998

Man kann natürlich den Gehalt an beiden Säuren des Stickstoffs auch durch das Nitrometer ermitteln, wobei man, da eine größere Menge von Stickoxyd zu messen ist, das Kugelnitrometer (Fig. 11, S. 153) anwenden und

ganz in derselben Weise wie bei der Analyse von Salpeter verfahren muß, indem man 1 ccm der Säure aus einer ganz genauen Pipette in das Nitrometer einfließen läßt und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure dazu setzt. Aber diese Methode wird man nur anwenden, wenn gleichzeitig viel Schwefelsäure usw. vorhanden ist, also bei Misch- und Abfallsäuren.

Zur Analyse von Gemischen von Schwefelsäure und Salpetersäure verwendet Corvazier[1]) die elektrische Leitfähigkeit.

Bestimmung der Untersalpetersäure. Die Ermittelung derselben in der Salpetersäure wird zur Korrektur des direkt gefundenen Volumgewichts (s. S. 160) wie folgt vorgenommen: Man läßt die Säure aus einer genau kalibrierten, in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette, welche man mit Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volumen auf 40° erwärmter, etwa halbnormaler Permanganatlösung (15,803 g $KMnO_4$ im Liter) bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen. Vor der Titration läßt man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Konstanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Die Anzahl der Kubikzentimeter Säure, welche zur Entfärbung des Permanganats erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multipliziert, ergibt das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus der Gehalt an N_2O_4 in derselben Weise berechnet wird, wie es bei der Prüfung der Nitrose (im Schwefelsäurebetrieb) beschrieben werden wird. Jedes Kubikzentimeter $^1/_2$n-Permanganat entspricht 0,023005 g N_2O_4; also ist bei einem Verbrauche von n ccm Permanganat und m ccm der zu prüfenden Säure der Gehalt an $N_2O_4 = \frac{0{,}023005\,n}{m}$ g pro Quadratzentimeter. Über die Berechnung der drei Stickstoffsäuren in einem Gemenge derselben vgl. später bei der Untersuchung der Schwefelsäure.

Bestimmung der salpetrigen Säure und Trennung von salpetriger Säure und Salpetersäure. Nach W. M. Fischer und N. Steinbach[2]) bewirkt man dies durch die schnelle Verätherung der salpetrigen Säure, wobei keine Oxydation zu Salpetersäure stattfindet, wie Versuche mit reinem Silbernitrit zeigten. Man bringt die Lösung in einen 300 ccm-Kolben, setzt 5 ccm Methylalkohol zu und läßt ein Gemisch von $^1/_{10}$n-Salzsäure mit ein wenig Methylalkohol einfließen, wobei man einen Luftstrom durch die Säure saugt. Nachdem 20 ccm Säure eingelaufen sind, läßt man den Luftstrom noch fünf Minuten durchgehen und titriert dann die Lösung mit kohlensäurefreier Natronlauge und Phenolphtalein. Die Reaktion ist: $NaNO_2 + HCl + CH_3.OH = NaCl + CH_3O.NO + H_2O$.

Zur Trennung von salpetriger Säure und Salpetersäure bringt man in den Kolben ein Gemisch von Schwefelsäure und Methylalkohol und läßt die zu untersuchende Lösung, gemischt mit Methylalkohol, tropfenweise unter Einblasen von Luft zufließen, wäscht dann das Ganze in einem Kolben, setzt $2^1/_2$ bis 3 g von Devardascher Legierung zu; ferner 20 g Kalihydrat, destilliert das gebildete Ammoniak in $^1/_4$n-Salzsäure und bestimmt es durch Rücktitrierung derselben.

---

[1]) Mon. Scient. 1912, II, S. 322; Abstr. Chem. Soc. 1912, II, S. 1092. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 78, 134 (1912).

Iwanow[1]) weist Salpetersäure in Gegenwart von salpetriger Säure durch die Bildung einer intensiv blaugefärbten Verbindung des vierwertigen Iridiums nach, welche allerdings auch durch Chlor, aber nicht durch Eisenoxydsalze und salpetrige Säure entsteht. Man verwendet eine kochend heiße Lösung von Iridiumdioxyd oder Iridiumammoniumchlorid in konzentrierter Schwefelsäure, die mit Salpetersäure in Mengen von 0,0001 g an eine tiefblaue, der Diphenylaminreaktion ähnliche Färbung gibt. Die zu untersuchende Substanz muß in trockener Form vorliegen. Die Prüfung erfolgt am besten in einem eigends konstruierten Röhrchen unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes. Salpetrige Säure verursacht selbst in großem Überschuß nur eine grünlichgelbe Färbung. Es wird auch noch eine Methode zur Regenerierung des Iridiums angegeben.

Leclerc[2]) weist salpetrige neben Salpetersäure durch Freimachen aus ihren Salzen mittels Zitronensäure (die auf salpetersaure Salze nicht einwirkt) und die Bildung eines braunen Ringes an der Berührungsfläche mit einer aufgeschichteten Lösung von Ferrosulfat nach. Die Reaktion ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 10000 sehr deutlich wahrnehmbar. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Sulfiden behandelt man die Flüssigkeit zuerst mit etwas Zinkacetat und filtriert das gebildete Schwefelzink ab.

Prüfung der technischen Salpetersäure auf andere Verunreinigungen. 1. Fester Rückstand, größtenteils schwefelsaures Natron, mit wenig Eisenoxyd usw., wird bestimmt durch Abrauchen von 50 ccm an einem vor Staub geschützten Orte bis zur Trockne, Glühen und Wägen.

Merck[3]) schreibt für Acidum nitricum puriss. 1,20 vor: 10 ccm Salpetersäure sollen nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

2. Schwefelsäure. a) Qualitative Prüfung auf solche nach Merck: 10 ccm Salpetersäure werden mit 90 ccm Wasser verdünnt und mit Baryumchloridlösung versetzt; nach 12stündigem Stehen soll eine Abscheidung von Baryumsulfat nicht erfolgt sein. — Man hat sich bei dieser Prüfung zu vergegenwärtigen, daß die Gegenwart von starker Salpetersäure oder von viel Chlorammonium die Schwefelsäurereaktion beeinträchtigt; man muß deshalb die Salpetersäure entweder durch Abdampfen zum allergrößten Teil entfernen oder durch nahezu vollständiges Neutralisieren der nicht abgedampften Flüssigkeit mit chemisch reiner Soda unschädlich machen.

b) Quantitative Bestimmung: Man sättigt beinahe vollständig mit reiner Soda und fällt heiß tropfenweise mit Chlorbaryum. Wenn die Säure einen merklichen festen Rückstand hinterläßt, so besteht dieser meist aus schwefelsaurem Natron, was man berücksichtigen muß.

Die Untersuchung von Gemischen großer Mengen von Schwefelsäure mit Salpetersäure, wie sie 1. bei den zu Nitrierungszwecken hergestellten Mischungen, 2. bei den von dieser Operation herrührenden Abfallsäuren auftraten, ist in Lunge und Berls Techn.-chem. Untersuchungsmeth., 6. Aufl., I, S. 407 ff. beschrieben.

3. Halogenwasserstoffsäuren (qualitativ nach Merck): 10 ccm Salpetersäure, mit 90 ccm Wasser verdünnt, sollen durch Silbernitrat nicht verändert werden.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 844; Chem.-Ztg. 1913, S. 157. — [2]) Journ. pharm. chim. 8, 299 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1703. — [3]) Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 1905.

Quantitativ: Man neutralisiert mit chemisch reiner Soda (ganz schwach alkalische Reaktion schadet nichts) und titriert mit Silberlösung.

4. Schwermetalle und Erden (nach Merck): 20 ccm Salpetersäure werden mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zufügen von einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumoxalatlösung soll weder eine dunkle Farbe noch eine Trübung entstehen.

5. Eisen wird qualitativ in der vorher verdünnten Säure durch Rhodankalium gefunden, quantitativ durch Übersättigen der Säure mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt und unter Anwendung eines aschenfreien Filters bestimmt. Spuren von Eisen bestimmt man am besten auf kolorimetrischem Wege durch Rhodankalium, wofür Lunge[1]) genaue Anleitung gibt; vgl. darüber später bei der Prüfung der Schwefelsäure.

6. Jodsäure und Jod (nach Merck). Werden 5 ccm Salpetersäure mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit einem Stückchen Zink versetzt, so darf eine zugesetzte kleine Menge von Chloroform nach dem Schütteln nicht violett gefärbt werden. — Bruining[2]) reduziert die Jodsäure mit Ferrosulfat. — Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure bemerkt Krauch[3]), daß bei $^1/_{200}$ Proz. Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt sein würde (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure zurückzuführen), und daß der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches, sondern als Jodsäure in der Salpetersäure aufgelöst sein. Es werden die Jodsauerstoffverbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, daß man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gibt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Überschuß von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaktion verschwinden. — Nach der Pharm.-Kommission des deutschen Apotheker-Vereins[4]) schüttelt man zur Prüfung auf Jod und Jodsäure die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform, wobei letzteres nicht violett gefärbt werden darf, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zink. Nach Beckurts[5]) ist die empfindlichste Nachweisung von Jod in Salpetersäure: Kochen von 1 ccm zur Entfernung von niedrigeren Oxyden und Oxydation alles Jods zu Jodsäure, Zusatz von 1 ccm ausgekochten Wassers und dann einiger Tropfen einer Lösung von Jodkalium und Stärke in luftfreiem Wasser, worauf eine Bläuung Jod in der ursprünglichen Lösung anzeigt. (Gegenversuch mit dem Jodkalium und reiner Säure unbedingt nötig.) Für die Prüfung anderer Salpetersäuren als vom Vol.-Gew. 1,2 schlägt Merck die gleichen Methoden vor, nur empfiehlt er statt 10 ccm HNO_3 (Vol.-Gew. 1,2):

	Vol.-Gew.
13 ccm Acid. nitr. puriss.	1,153
7,5 „ „ „ „	1,3
5 „ „ „ fumans pur.	1,486—1,500

anzuwenden.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 3 (1896). — [2]) Pharm. Weekblad **40**, 969 (1903). — [3]) Prüfung der Reagenzien, 3. Aufl. — [4]) Arch. Pharm. 1887, S. 93. — [5]) Fischers Jahresber. 1886, S. 305.

Drittes Kapitel.

Eigenschaften und Analyse der technisch angewendeten Oxyde und Säuren des Schwefels.

Schwefelsesquioxyd, S_2O_3.

Nach Witt[1]) soll dieser durch Auflösen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure entstehende Körper, das Anhydrid der Thioschwefelsäure, als ein sehr kräftiges Reduktionsmittel (in schwefelsaurer Lösung) erkannt worden sein, welches bei der Fabrikation des Naphtazarins und in anderen Fällen allen ähnlich wirkenden Mitteln vorzuziehen sei.

Schwefeldioxyd, SO_2

(Schweflige Säure, Schwefligsäureanhydrid).

Das Schwefeldioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ein farbloses Gas von erstickendem Geruch, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend. Selbst bei Verdünnung mit sehr viel Luft hat es noch eine sehr schädliche Wirkung auf die Pflanzenwelt (vgl. unten) und auf den tierischen Organismus.

Schwefeldioxyd besteht aus 50,05 Gew.-Proz. Schwefel und 49,95 Proz. Sauerstoff. Molekulargewicht 64,06 (O = 16). Sein Volumgewicht ist von verschiedenen Beobachtern zwischen 2,222 und 2,247 (Luft = 1) gefunden worden; die Berechnung aus dem Molekulargewicht ergibt 2,2136. Ein Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 2,8608 g. Sein Ausdehnungskoeffizient ist nicht genau gleich dem der Luft, sondern etwas größer, besonders bei niedrigeren Temperaturen, nämlich nach Amagat für jeden Grad Celsius:

zwischen 0 und 10° : 0,004 233	bei 150° : 0,003 718
„ 10 „ 20° : 0,004 005	„ 200° : 0,003 695
bei 50° : 0,003 846	„ 250° : 0,003 685
„ 100° : 0,003 757	

Seine spezifische Wärme ist 0,1544 (Wasser = 1) oder 0,3414 (Luft = 1); nach Mathias[2]) zwischen — 20 und + 130° = 0,3172 + 0,000 3507 t + 0,000 006 762 t^2.

---

[1]) Chem. Ind. d. Deutsch. Reiches im Beg. d. 20. Jahrh., S. 118. — [2]) Compt. rend. **119**, 404.

Die Dichte des gesättigten Dampfes von gasförmigem Schwefeldioxyd (d. h. in Berührung mit flüssigem SO_2), im Verhältnis für Wasser von 0° als Einheit, ist nach Cailletet und Mathias[1]:

bei 7,3° C	0,00624	bei 100,6° C	0,0786
„ 16,5° „	0,00858	„ 123° „	0,1340
„ 24,7° „	0,0112	„ 130° „	0,1607
„ 37,5° „	0,0169	„ 135° „	0,1888
„ 45,4° „	0,0218	„ 144° „	0,2195
„ 58,2° „	0,0310	„ 152,5° „	0,3426
„ 78,7° „	0,0464	„ 154,9° „	0,4017
„ 91,0° „	0,0626	„ 156° „	kritischer Punkt.

Die Bildungswärme eines Gramm-Molekels SO_2 (= 64,06) aus gewöhnlichem, rhombischem Schwefel ist nach Thomsen = 71080 W.-E., nach Berthelot = 69260 W.-E.

Durch mäßige Abkühlung kann Schwefeldioxyd selbst ohne Anwendung von Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche farblos und beweglich ist, fast dieselbe Lichtbrechung wie Wasser besitzt. Wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur aus einem Behälter abläßt, so bleibt sie einige Zeit im flüssigen Zustande, indem die Verdampfung sie unter ihren Siedepunkt abkühlt. Der Siedepunkt von wasserfreiem, flüssigem Schwefeldioxyd ist nach Gibbs[2] bei 760 mm Druck = — 10,09°. Die latente Wärme bei 0° = 91,2, bei 10° = 88,7, bei 20° = 84,7, bei 30° = 80,5. Die Dampfspannung ist

bei 0°	= 0,53	Atmosphären Überdruck,
„ 10°	= 1,26	„ „
„ 20°	= 2,24	„ „
„ 30°	= 3,51	„ „
„ 40°	= 5,15	„ „

Das Volumgewicht von flüssigem Schwefeldioxyd bei verschiedenen Temperaturen ist von A. Lange[3] wie folgt bestimmt worden:

Volumgewicht	Volumgewicht	Volumgewicht
bei — 20° = 1,4846	bei + 10° = 1,4095	bei + 35° = 1,3441
— 10° = 1,4601	15° = 1,3964	40° = 1,3264
— 5° = 1,4476	20° = 1,3831	50° = 1,2957
0° = 1,4350	25° = 1,3695	60° = 1,2633
+ 5° = 1,4223	30° = 1,3556	

Er fand, daß absolut wasserfreies, flüssiges Schwefeldioxyd bei 100° C auf Eisen nicht einwirkt. Technisches Schwefeldioxyd zeigt ein wenig Einwirkung infolge der Gegenwart von etwas Wasser. Die Einwirkung beginnt bei um so höherer Temperatur, je reiner das SO_2, also z. B. bei einem Wassergehalt von 0,7 Proz. bei 70°. Da flüssiges SO_2 nicht über 1 Proz. Wasser auflösen kann, so vermag selbst die denkbar unreinste Ware bei gewöhnlichen Temperaturen nicht auf die eisernen Transportgefäße einzuwirken. Das sich bildende Gemisch von Ferrosulfit und Thiosulfat wirkt als Schutzschicht. In Kälteerzeugungsmaschinen, die mit flüssigem Schwefeldioxyd

[1]) Compt. rend. **104**, 1563. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, S. 851. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 275.

arbeiten, wobei die Temperatur in den Pumpen ziemlich hoch ansteigen kann, sollte man nur vollkommen wasserfreies Schwefeldioxyd anwenden. Vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 300 u. 595.

Nach Guiselin[1]) ist reines wasserfreies Schwefeldioxyd viel löslicher in gewissen Ölen (25 Proz. bei 20°, 175 Proz. bei — 5°) als in Wasser, und diese Lösungen greifen Metalle nicht an, könnten also in Kältemaschinen und zur Aufbewahrung und Verschiffung des Gases benutzt werden.

Bildung des Schwefeldioxyds. Das Schwefeldioxyd entsteht beim Verbrennen des Schwefels und beim Erhitzen (Rösten) vieler Schwefelmetalle bei Luftzutritt; bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren sowohl auf die Salze der schwefligen Säure selbst (Sulfite) als auch auf diejenigen der Thioschwefelsäure (früher unterschweflige Säure genannt) und sämtlicher Polythionsäuren; beim Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefel, oder von konzentrierter Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle, organischen Körpern, manchen Metallen; beim starken Erhitzen des Dampfes von Schwefelsäureanhydrid oder von Schwefelsäurehydrat neben Sauerstoff bzw. Wasser und beim Glühen vieler Sulfate, wobei das zuerst frei werdende Schwefeltrioxyd sofort in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt.

Nach Scott soll man für das zur Darstellung von SO_2 (neben CO_2) im kleinen und mittelgroßen Maßstabe meist angewendete Verfahren, nämlich Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, eine Schwefelsäure vom Volumgewicht 1,825 = 74 Proz. SO_3 anwenden. Wenn man stärkere Säure dazu nimmt, so kann durch das Eisen des Apparates Schwefeleisen entstehen; bei Verwendung von schwächerer Säure entsteht Schwefelwasserstoff. Um das Gas möglichst rein zu erhalten, soll man dem Waschwasser Bleisulfat oder grobgepulverte Holzkohle zusetzen.

Es entsteht also auf sehr verschiedenen Wegen Schwefeldioxyd durch Reduktionsprozesse aus der Schwefelsäure und deren Anhydrid. Andererseits aber geht mit noch größerer Leichtigkeit das Schwefeldioxyd durch Oxydationsprozesse in Schwefelsäure über, und es ist daher eines der häufigsten und wirksamsten Reduktionsmittel. Unter gewissen Umständen (durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes oder sehr hoher Temperatur bei gleichzeitigem starken Druck) zerfällt das Schwefeldioxyd in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid. Bei Gegenwart von Sauerstoff, z. B. aus der atmosphärischen Luft, oder von leicht Sauerstoff abgebenden Körpern, wie der höheren Oxyde des Stickstoffs, des Mangans, des Bleies, bilden sich Schwefelsäure oder deren Salze. Eine sehr wichtige Reaktion ist auch diejenige mit Schwefelwasserstoff. Die trockenen Gase wirken, wie es scheint, gar nicht aufeinander ein. Auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt keine Einwirkung ein, wenn die Temperatur über 400° ist (E. Mulder). Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Wasser und Schwefel, daneben aber immer Pentathionsäure, nach der Gleichung:

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = S_5O_6H_2 + 4\,H_2O + 5\,S.$$

Zugleich geht daneben her noch die Reaktion:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + S_2,$$

und es wiegt die eine oder andere Reaktion, je nach dem Verhältnis der beiden Gase in der Mischung vor.

[1]) Mat. grasses 6, 3144; Amer. Abstr. 1913, S. 4048.

Lösungen von schwefliger Säure.

Verhalten von Schwefeldioxyd zu Wasser. Mit Wasser bildet das Schwefeldioxyd nicht die eigentliche schweflige Säure, SO_3H_2, sondern nur unter bestimmten Verhältnissen eine feste Verbindung mit bedeutend mehr Wasser (9, 11 oder 15 H_2O auf SO_2), über welche noch keine volle Bestimmtheit herrscht. Das Schwefeldioxyd löst sich jedoch in ziemlich bedeutender Menge in Wasser, und die Lösung verhält sich in jeder Beziehung, als ob sie die eigentliche Säure, SO_3H_2, enthielte; daraus dunstet freilich schon bei gewöhnlicher Temperatur nur Schwefeldioxyd, SO_2, ab. 1 Vol. Wasser absorbiert bei 0,76 m Druck und 0° beinahe 80 Vol. SO_2. Der Absorptionskoeffizient ist nach Bunsen und Schönfeld bei Temperaturen zwischen 0 und 20°:

$$79{,}789 - 2{,}6077\,t + 0{,}029\,349\,t^2,$$

zwischen 21 und 40°:

$$75{,}182 - 2{,}1716\,t + 0{,}019\,03\,t^2.$$

Die gesättigte Säure enthält bei 0° 68,861 Vol. gasförmiges SO_2 und hat ein Volumgewicht von 1,06091; bei 10° enthält sie 51,383 Vol. gasförmiges SO_2 und hat das Volumgewicht 1,05472, bei 20°: 36,208 Vol. SO_2, Volumgewicht 1,02386. Das absorbierte Gas entweicht nicht beim Gefrieren; beim Kochen erst nach längerer Zeit vollständig. Weingeist absorbiert ein viel größeres Volum Schwefeldioxyd (bei 0,76 m Druck und 0° 328,62 Vol. SO_2).

Aus Bunsen und Schönfelds Bestimmungen berechnet Harpff[1]) die folgende, für normalen Atmosphärendruck geltende Tabelle über die Lösungen von schwefliger Säure in Wasser:

Temperatur	1 Liter Wasser löst SO_2 Liter	1 Liter Wasser löst SO_2 g	1 Liter gesättigte wässerige Lösung enthält SO_2 Liter	Volumgewicht der wässerigen Lösung	Gew.-Proz. SO_2 in der wässerigen Lösung
0°	79,8	228,3	68,86	1,0609	18,58
5	67,5	193,1	59,82	1,059	16,19
10	56,6	161,9	51,38	1,0547	13,93
15	47,3	135,3	43,56	1,042	11,92
20	39,4	112,7	36,21	1,0239	10,12

Eine nicht sehr abweichende Tabelle über die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Wasser und verschiedener Temperatur bei 0,760 m Quecksilberdruck findet sich im Jahresbericht von Kopp und Will für 1861, S. 54.

Giles und Shearer[2]) geben die folgende Tabelle über den Prozentgehalt der Lösungen von schwefliger Säure bei verschiedenen Volumgewichten bei 15,5° C:

Vol.-Gew.	Proz. SO_2	Vol.-Gew.	Proz. SO_2	Vol.-Gew.	Proz. SO_2
1,0051	0,99	1,0297	5,89	1,0541	10,75
1,0102	2,05	1 0353	7,01	1,0597 (bei 12,5°)	11,65
1,0148	2,87	1,0399	8,08		
1,0204	4,04	1,0438	8,68	1,0668 (bei 11°)	13,09
1,0252	4,99	1,0492	9,80		

[1]) Chem.-Ztg. 1905, S. 136. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 503.

Scott [1]) gibt folgende Tabelle über die Volumgewichte der wässerigen schwefligen Säure bei 15°:

Prozentgehalt an SO_2	Volumgewicht	Prozentgehalt an SO_2	Volumgewicht	Prozentgehalt an SO_2	Volumgewicht
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Erheblich höhere Zahlen werden von Pellet [2]) angegeben, nämlich:

Tle. SO_2 in 100 Wasser:	1	2	3	4	5	6
Vol.-Gew. bei 15 bis 17°:	1,0075	1,015	1,0225	1,030	1,0375	1,045

Ein Apparat zur Darstellung von Schwefligsäurelösungen in Wasser wird von Holzhäusel [3]) angegeben.

Reaktion zwischen Wasser und schwefliger Säure bei verschiedenen Temperaturen. Nach Jungfleisch und Brunel [4]) entstehen als Endprodukte bei Temperaturen bis 160° bei dieser Reaktion Schwefel und Schwefelsäure. Die Reaktion ist um so langsamer, je konzentrierter die Lösung des SO_2 und je niedriger die Temperatur ist. Bei niedrigerer Temperatur entsteht zuerst hydroschweflige Säure und Schwefelsäure: $3\,SO_2 + 2\,H_2O = H_2S_2O_4 + H_2SO_4$. Die Zersetzung der hydroschwefligen Säure ergibt dann Schwefel und Schwefelsäure: $H_2S_2O_4 = S + H_2SO_4$. Diese beiden Phasen der Reaktion treten sogar bei gewöhnlicher Temperatur ein, doch ist der Reaktionsverlauf dann sehr langsam. Alle Versuche wurden bei Luftabschluß im geschlossenen Rohre durchgeführt. Diese Umsetzungen scheinen von sekundären Reaktionen begleitet zu sein.

Wirkung von Sauerstoff. Lösungen von schwefliger Säure gehen in Gegenwart von Sauerstoff allmählich in Schwefelsäure über.

Durch Vereinigung von trockenem gasförmigen Schwefeldioxyd und trockenem Sauerstoff unter dem Einfluß eines starken elektrischen Stromes entsteht nach Berthelot das kristallisierende Anhydrid der Überschwefelsäure, S_2O_7.

Salze. Ihrer Konstitutionsformel entsprechend bildet die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen, gesättigte oder neutrale, SO_3M_2, und saure, SO_3MH, welche mit den Salzen der Kohlensäure isomorph sind.

Schwefeldioxyd wird von wasserfreiem Baryumoxyd bei 200°, besser bei 230°, absorbiert; von Strontiumoxyd bei 230°, besser bei 290°; in beiden Fällen bildet sich das normale Sulfit. Calciumoxyd gibt damit bei 400° ein basisches Sulfit $Ca_6S_5O_{16}$, welches bei 500° in Sulfat und Sulfit zerfällt. Magnesia absorbiert SO_2 sehr langsam bei 326°, und bald darüber entsteht Sulfat [5]).

---

[1]) Wagners Jahresber. f. 1871, S. 219. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 171. — [3]) D. R.-P. Nr. 49164. — [4]) Compt. rend. Nr. 23, vom 9. Juni 1913. — [5]) Birnbaum und Wittich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 651.

Die zwischen schwefliger Säure und den Oxyden und Säuren des Stickstoffs eintretenden Reaktionen werden in einem späteren Teile dieses Kapitels behandelt werden.

Schädliche Wirkungen der schwefligen Säure (des Hüttenrauches).

Die Menge von SO_2, welche in der Luft vorhanden sein kann, ohne der Gesundheit zu schaden, wird von Hirt [1]) auf 1 bis 3 Proz. angegeben; aber dies ist offenbar total unrichtig, wie auch die entsprechenden Angaben desselben Verfassers über die schädlichen Wirkungen anderer Gase. Ogata [2]) fand, daß 0,04 Proz. SO_2 nach einigen Stunden Atembeschwerden verursacht; er konnte von Luft, welche 0,05 Proz. SO_2 enthielt, nicht einen einzigen vollen Atemzug tun. Sie ist ein akutes Blutgift.

Lehmann [3]) stellte Untersuchungen über die gesundheitsschädlichen Wirkungen der SO_2-Dämpfe an. Nicht daran Gewöhnte werden durch 0,012 pro Mille sehr wenig, durch 0,015 pro Mille schon mehr belästigt. 0,030 pro Mille bewirkt nach wenigen Minuten heftiges Nasenbeißen, Niesen und leichten Hustenreiz, was nach zehn Minuten wieder abnimmt. Die Beamten und Arbeiter der Fabriken werden auch durch 0,037 pro Mille nur wenig belästigt, so daß die Empfindlichkeit gegen SO_2 durch Gewöhnung abzunehmen scheint.

Schweflige Säure ist auch der Pflanzenwelt sehr schädlich und ist einer der Hauptbestandteile des „Hüttenrauches", welcher so oft in Fabrikgegenden zu Klagen Veranlassung gibt. Allerdings enthält der Hüttenrauch andere schädliche Bestandteile, namentlich solche von saurer Natur, wie Schwefelsäure, Salzsäure und zuweilen Stickstoffsäuren. Indem wir die letzteren und an diesem Orte auch die Salzsäure außer Betracht lassen, wollen wir nunmehr eine Beschreibung der Wirkungen des gewöhnlichen Hüttenrauches geben, wie er vor allem durch metallurgische Operationen entsteht, und welcher hauptsächlich SO_2 und SO_3 enthält.

Eine ausführliche Untersuchung über den Einfluß des Hüttenrauches zu Freiberg auf die Pflanzenwelt und die Gesundheit der Haustiere ist von Freytag [4]) angestellt worden, aus der folgendes ein Auszug der Ergebnisse ist [5]): Die schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säure und die Zinksalze der Freiberger Hütten können unter ungünstigen Umständen auch noch bei den heutigen Kondensationseinrichtungen der Vegetation der benachbarten Grundstücke einen sichtbaren Schaden in der Weise zufügen, daß sie bei hinreichender Konzentration auf den schwach betauten Blättern aufgenommen werden, beim Verdunsten des Wassers die befallenen Organe korrodieren und genau in den Zustand versetzen, in den sie beim Erlöschen der Vegetation von selbst kommen. Diese Beschädigungen lassen sich stets schon durch den Augenschein und ebenso durch die chemische Analyse erkennen. Von einer Vergiftung des Bodens oder der ganzen Pflanze kann hierbei unter keinen Umständen die Rede sein. Die Annahme einer unsichtbaren Be-

---

[1]) Gewerbekrankheiten, S. 15. — [2]) Archiv f. Hygiene 1884, S. 223. — [3]) Ebend. 18, 180; auszügl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 612. — [4]) Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1873, S. 3 bis 73. — [5]) Nach Wagners Jahresber. 1873, S. 180.

schädigung der Pflanzenwelt durch die Hüttendämpfe und eines darauf begründeten Schadenersatzes ist unstatthaft und unzweckmäßig; denn sie widerspricht dem Grundprinzip aller exakten Forschung und gibt der urteilslosen Masse Veranlassung, immer neue Ansprüche für angeblich durch die Hütten erlittene Verluste zu erheben. Eine Abnahme des Nährwertes der Futtermittel bei sichtbarer Beschädigung der Blätter kann nur in dem Verluste dieser Blätter und der verringerten Befähigung der Pflanzen, Kohlensäure zu zersetzen und daraus organische Materie zu produzieren, gesucht werden. Die auf den Blättern der Futtergewächse haftenden Metalloxyde und Metallsalze können dem tierischen Organismus durch Entzündungen der Schleimhäute gefährlich werden und unter sehr ungünstigen Umständen den Tod herbeiführen; diese Tatsache läßt sich aber stets durch die Sektion und die chemische Analyse sicher feststellen. Die Annahme, daß die in der dortigen Gegend unter dem Rindvieh auftretende „Säurekrankheit" und die Tuberkulose durch den Hüttenrauch erzeugt werden, ist völlig unbegründet und es muß ihr auf das Bestimmteste widersprochen werden. Freytag nimmt an, daß Luft, welche mehr als 0,003 Vol.-Proz. SO_2 enthalte, der Pflanzenwelt schädlich sei.

Über die Einwirkung speziell des Schwefeldioxyds auf die Pflanzenwelt wurden von Schröder[1]) ausgedehnte Versuche angestellt, deren Hauptergebnisse folgende sind: Aus einer Luft, welche auch nur $^1/_{5000}$ ihres Volums an Schwefeldioxyd enthält, wird dieses Gas von den Blattorganen der Laub- und Nadelhölzer aufgenommen; diese fixieren es zum größeren Teile; zum geringeren Teile dringt es in Holz, Rinde und Blattstiele ein, sei es als solches oder nach Oxyation zu Schwefelsäure. Nadelholzblätter nehmen auf gleicher Blattfläche weniger Schwefeldioxyd aus der Luft auf als Laubholzblätter; die Aufnahme geschieht gleichmäßig über die ganze Blattfläche, nicht durch die Spaltöffnungen, und steht daher in keiner Beziehung zu deren Anzahl. Eine Hauptursache des schädlichen Einflusses des Schwefeldioxyds liegt in der dadurch bewirkten Depression der normalen Wasserverdunstung, deren Störungen mit der Menge des Schwefeldioxyds in Proportion stehen; am stärksten wird die Verdunstung bei Gegenwart von Licht, bei hoher Temperatur und bei trockener Luft durch Aufnahme von Schwefeldioxyd benachteiligt. Nadelholz wird bei gleicher Menge Schwefeldioxyd noch nicht sichtbar in seiner Transpiration herabgesetzt, wo sich bereits eine deutliche Einwirkung am Laubholz zeigt. Die Schädigung durch schweflige Säure ist größer, wenn die Aufnahme durch die Unterseite, als wenn sie durch die Oberseite stattfindet.

Andere, zum Teil denen Schröders widersprechende Mitteilungen über diesen Gegenstand sind von Stöckhardt gemacht worden[2]). Nach seinen Beobachtungen zu Zwickau schützt eine Entfernung von 630 m selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, daß diese durch mindestens 25 m hohe Schornsteine entweichen. Nadelhölzer sind weit empfindlicher als Laubhölzer; die absteigende Reihe der Empfindlichkeit ist: Tanne, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißdorn, Weißbuche, Birke, Obstbäume, Haselnuß, Roßkastanie, Eiche, Rotbuche, Esche, Linde, Ahorn, Pappel, Erle, Eberesche. In den durch schweflige Säure korrodierten

[1]) Wagners Jahresber. 1874, S. 277. — [2]) Zentralbl. f. Agrikulturchemie 1872, S. 15; auszüglich Wagners Jahresber. 1874, S. 278.

Pflanzenteilen ist nicht mehr diese selbst, wohl aber mehr Schwefelsäure nachzuweisen, als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzenteilen aus rauchfreien Gegenden.

Schröder und Schertel[1]) fanden in gesunden Fichtennadeln 0,162 bis 0,234 Proz. Schwefelsäure (SO_3); Schaden zeigte sich erst, wenn der Gehalt über 0,250 stieg; der höchste gefundene Gehalt war 0,592 Proz. bei Freiberg, 1,33 Proz. im Oberharz.

Fricke[2]) gibt folgende Unterschiede im Gehalt an Schwefelsäure zwischen gesunden und beschädigten Pflanzen:

	Gesund	Beschädigt
Bohnen	6,119	6,551
Buchweizen	5,110	5,880
Gras	7,105	8,336
Roggen	3,684	5,610
Weizen	2,179	4,412
Kohl	27,29	30,843
Hafer	2,926	6,783
Kartoffeln	13,00	17,50

In den meisten Fällen sind die Unterschiede zu gering, um sichere Schlüsse darauf bauen zu können. Hafer, Weizen und Kartoffeln widerstehen den sauren Gasen besser als junge Wiesenpflanzen.

Just und Heine[3]) fanden ebenfalls sehr wechselnden Schwefelsäuregehalt in angeblich durch SO_2 beschädigten Pflanzen, so daß dieser Weg, den Schaden nachzuweisen, sehr unsicher erscheint.

Morren[4]) zeigt, daß Blätter empfindlicher gegen SO_2 als Blüten sind. Wenn $^1/_{80\,000}$ davon in der Atmosphäre vorhanden ist, so zeigen sich die Blätter von Obstbäumen in drei bis fünf Stunden sichtbar angegriffen und diese Wirkung scheint weiter zu gehen, auch nachdem die direkte Einwirkung des Gases aufgehört hat. Alte Blätter sind meist empfindlicher als junge. Die Nerven werden am wenigsten angegriffen und bleiben meist grün. In Wasser gelöste schweflige Säure ist fast wirkungslos auf der oberen Blattfläche, während auf der Unterfläche jeder kleine Tropfen die Bildung eines auf beiden Flächen sichtbaren Flecks bewirkt. Eine solche Lösung geht nicht sehr schnell in Schwefelsäure über, deren Einwirkung ganz verschieden von derjenigen der schwefligen Säure ist.

König[5]) beschreibt das Aussehen von Bäumen, welche durch den beim Rösten von Blende entstehenden Rauch geschädigt worden waren.

Hasenclever[6]) gibt farbige und photolithographische Abbildungen der durch saure Dämpfe und Metallsulfate auf den Blättern von Pflanzen und in Baumpflanzungen angerichteten Schäden, zugleich mit solchen, welche durch Frost, herbstliches Abwelken, Pilze, Dürre, Überwipfelung durch andere Bäume usw. entstanden waren. Die letzteren gleichen den ersteren ungemein und werden daher oft mit Unrecht den chemischen Fabriken zugeschoben. Ebenso wenig ist die Bestimmung der Sulfate und Chloride in den geschädigten

[1]) Wagners Jahresber. 1879, S. 234. — [2]) Chem. Ind. 1887, S. 492. — [3]) Ebend. 1889, S. 252. — [4]) Chem. Trade Journ. **2**, 188. — [5]) Dingl. Polyt. Journ. **229**, 299. — [6]) Chem. Ind. 1879, S. 225.

Blättern u. dgl. irgend ein sicherer Fingerzeig zur Entdeckung der wirklichen Ursache, wenn man an die ungeheueren Mengen Säure denkt, welche überall da, wo Kohlen in großem Maßstabe verbraucht werden, in die Luft gehen. Zu Stolberg bei Aachen, auf einer Grundfläche von 650 ha, schickten damals 220 Kamine täglich $34^1/_2$ Tons SO_2 durch Verbrennung von Kohlen und beinahe 51 Tons SO_2 aus Zinkhütten, Glashütten usw. in die Luft, während die chemischen Fabriken nur 480 kg SO_2 und 750 kg HCl hinzufügen. Daher sollte man die chemischen Fabriken nicht mit dem gesamten oder auch nur dem hauptsächlichen Schaden behaften, der in dieser Gegend entsteht.

Eine wichtige Arbeit über diesen Gegenstand ist diejenige von Hamburger[1]). Seine auf zahlreiche Analysen von beschädigten Blättern gegründeten Schlüsse stimmen fast ganz mit denen von Hasenclever überein, nämlich darin, daß die Säuren des Hüttenrauches unzweifelhaft der Pflanzenwelt Schaden tun, daß aber eine große Unsicherheit über den bestimmten Nachweis hiervon in Spezialfällen besteht und daß auf alle Fälle die in gewöhnlichem Steinkohlenrauch enthaltene SO_2 sehr bedeutend zu der im Publikum den chemischen Fabriken ganz und gar zugeschobenen Schädigung beiträgt.

Ein Forstmann, Reuß, hat teils für sich, teils in Gemeinschaft mit Schroeder die schädlichen Wirkungen der schwefligen Säure auf Pflanzen studiert. Seine Schlüsse werden von einem anderen Forstmann, Borggreve, in seinem Buche: „Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk", Frankfurt 1895, kritisiert. Hasenclever hat verschiedene Irrtümer in dieser Kritik nachgewiesen. Aber alle Autoritäten stimmen darin überein, daß das Wachstum der Bäume nur dann durch Hüttenrauch behindert wird, wenn sichtbare Schädigungen der Blätter vorhanden sind. Wenn die Blätter oder Nadeln grün bleiben, so kann die chemische Analyse wohl die Gegenwart von Säuren nachweisen, aber keinen wirklichen Schaden feststellen.

Cl. Winkler[2]) schreibt den schädlichen Einfluß der Rauchgase von Ziegeleien hauptsächlich deren Gehalt an Wasserdampf zu, welcher bei der Abkühlung zur Kondensation von schwefliger Säure und Salzsäure führt.

Weitere Mitteilungen über den Einfluß des Hüttenrauches und dessen Untersuchung sind diejenigen von Hagen[3]), Ost[4]), Nissenson u. Neumann[5]), Schröder u. Schmitz-Dumont[6]), Ost u. Wehmer[7]), Seydler[8]), Ramann u. Sorauer[9]), Wislicenus[10]), Ost[11]), Wieler[12]), Sorauer[13]), Baskerville[14]).

Ein zusammenfassendes Werk über Hüttenrauch ist von Haselhoff u. Lindau unter dem Titel: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Leipzig 1903, erschienen; ein anderes von Prof. A. Wieler: Einwirkung von schwefliger Säure auf Pflanzen, Berlin 1905.

Eine größere Anzahl von Arbeiten über die keimtötenden Eigenschaften der schwefligen Säure und ihrer Salze ist im Kaiserl. Gesundheitsamt aus-

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 202. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 378. — [3]) Chem.-Ztg. 1896, S. 238. — [4]) Ebend. 1896, S. 165. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1896, S. 145. — [6]) Dingl. Polyt. Journ. **300**, 65. — [7]) Chem. Ind. 1899, 233. — [8]) Fischers Jahresber. 1899, S. 358. — [9]) Ebend. 1900, S. 332. — [10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 689. — [11]) Ebend. 1907, S. 1689. — [12]) Fischers Jahresber. 1905, S. 394 u. Chem.-Ztg. 1908, S. 868. — [13]) Fischers Jahresber. 1905, S. 395. — [14]) Chem.-Ztg. 1908, S. 54.

geführt worden; Auszüge daraus in Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, Ref. S. 589.

Eine Untersuchung über die Verwitterung einiger gesteinsbildender Mineralien unter dem Einfluß von schwefliger Säure wurde von Heinrich Lotz [1]) angestellt.

Tatlock u. Thomson [2]), in einem vor der Society of Public Analysts gehaltenen Vortrage, heben hervor, daß die bloße Tatsache der Gegenwart von Sulfaten in Pflanzen im Überschuß über die zu einer reinen Atmosphäre gewachsenen kein Beweis für eine Schädigung durch Säuren des Schwefels ist, wie sie durch die Analysenresultate mit Pflanzen aus verschiedenen Lokalitäten zeigen. Sie schließen, daß eine derartige Schädigung nur anzunehmen ist, wenn 1. der Prozentgehalt an SO_3 denjenigen der normal in der Pflanze vorkommenden erheblich übersteigt und 2. wenn ein Blatt oder anderer Teil der Pflanze beim Befeuchten der Oberfläche mit Wasser und Lackmus eine saure Reaktion gibt; Phenolphtalein darf hier nicht als Indikator verwendet werden.

Nachweis und Bestimmung der schwefligen Säure.

Qualitative Reaktionen der schwefligen Säure. Der Geruchssinn ist ein sehr gutes Reagens auf die Gegenwart von SO_2, wo andere ihn reizende Säuren fehlen. Gasgemenge, welche SO_2 mit anderen Säuren zugleich enthalten, leitet man am besten durch ein Absorptionsmittel, z. B. Sodalösung, womit man später die gewöhnlichen Reaktionen auf SO_2 anstellt. Wenn man solche Gasgemenge durch eine Lösung von Kaliumpermanganat oder von Jod in Jodkalium streichen läßt, so werden sie entfärbt, wobei das Jod zu Jodwasserstoff reduziert wird. Die letztere Reaktion läßt sich auch auf Reagenspapier ausführen. Andererseits bläut sich ein Reagenzpapier, dargestellt durch Eintauchen in eine Abkochung von 2 g Weizenstärke mit 100 ccm Wasser, mit Zusatz einer Lösung von 0,2 g jodsaurem Kali in 5 ccm Wasser, durch SO_2, indem Jod frei wird. Man kann diese Reaktionen auch zum Nachweis von SO_2 verwenden, wenn solche durch Schwefelsäure aus ihren Salzen frei gemacht wird. Eine der besten Reaktionen auf SO_2, welche namentlich auch auf ihre Nachweisung in Schwefelsäure anwendbar ist, besteht in ihrer Reduktion zu Schwefelwasserstoff durch reines Zink oder noch besser durch Aluminium in saurer Lösung. Der Schwefelwasserstoff wird dann durch seine Reaktion auf Bleipapier oder durch die Purpurfärbung einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium nachgewiesen.

Wenn man eine neutrale oder mit etwas Natriumbicarbonat versetzte Lösung eines Sulfits gerade eben mit Essigsäure ansäuert und in eine ein wenig Nitroprussidnatrium enthaltene Lösung von Zinksulfat gießt, so entsteht eine rote Färbung oder ein roter Niederschlag, entweder sofort, oder bei Anwesenheit von sehr wenig SO_2 nach Zusatz von etwas Ferricyankalium. Diese Reaktion wird nicht durch thioschwefelsaure (unterschwefligsaure) Salze hervorgerufen, welche sich außerdem von den Sulfiten dadurch unterscheiden, daß sie, meist allerdings erst nach einiger Zeit, beim Zusatz von starken Säuren einen Niederschlag von Schwefel geben.

[1]) Rauch und Staub 1913, S. 279; Ausz. in Chem.-Ztg., Rep. 1913, S. 568. — [2]) Auszüglich in Chem. Trade Journ. **54**, 396 (1914).

Nach Reinsch kann man SO_2 erkennen, wenn man die Lösung mit einem blanken Kupferstreifen kocht, welcher dadurch geschwärzt wird, indem sich Schwefelkupfer bildet. Diese Färbung verändert sich nicht beim Erhitzen des Streifens in einem Glasrohr, während im Falle, daß die Färbung durch Arsen verursacht worden wäre, sich ein weißes Sublimat von arseniger Säure in dem Rohre bildet.

Nach Schützenberger kann man schweflige Säure in einer Lösung erkennen, wenn man ganz wenig Indiglösung zufügt und mit einem Zinkstäbchen umrührt; infolge der Bildung von unterschwefliger Säure, HSO_2 (Schützenbergers hydroschwefliger Säure), verschwindet die blaue Färbung, tritt aber bei Luftzutritt schnell wieder auf.

Sehr kleine Mengen von schwefliger Säure, z. B. in den durch Hüttenrauch beschädigten Pflanzenteilen, soll man nach Stefano [1]) dadurch nachweisen können, daß man das sehr klein zerschnittene Material zwei Tage lang mit kaltem Wasser bei Lichtabschluß digeriert, und zu dem Extrakt Jodsäure setzt und mit Chloroform schüttelt, welches bei Gegenwart von SO_2 eine violette Farbe annimmt.

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure im freien Zustande kann in der unten für ihre Salze beschriebenen Weise, oder durch Titrierung mit Normalalkali stattfinden. Im letzteren Falle muß man jedoch darauf achten, daß der Farbenumschlag nicht immer unter gleichen Verhältnissen eintritt, nämlich bei Phenolphtalein dann, wenn das normale Salz Na_2SO_3 gebildet worden ist, so daß also jedes Kubikzentimeter des Normalalkalis (= 0,031 g NaOH) dann 0,03203 g SO_2 anzeigt. Natürlich darf man als Normalkali nur Kali oder Natron, nicht Ammoniak verwenden, welches für Phenolphtalein nicht angeht. Wenn man aber Methylorange als Indikator anwendet, so tritt der Farbenumschlag genau bei Bildung von $NaHSO_3$ ein, so daß jedes Kubikzentimeter Normalalkali 0,06406 g SO_2 anzeigt. Lackmus gibt zwischen diesen beiden Grenzen stehende Resultate und ist daher hier nicht zu verwerten. Man kann demnach freie SO_2 in Gegenwart stärkerer freier Säuren in folgender Art bestimmen. Man titriert eine Probe mit Methylorange und eine andere mit Phenolphtalein als Indikator; im letzteren Falle wird man mehr Alkali brauchen und der Unterschied der bei den beiden Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter von Normalalkali, multipliziert mit 0,06406, gibt die Menge der freien SO_2 [2]).

Da die sauren Sulfite mit Methylorange neutral reagieren, so kann man mit diesem Indikator die über $NaHSO_3$ hinaus vorhandene SO_2 titrieren. Die im $NaHSO_3$ selbst vorhandene SO_2 kann man mit Normalnatron und Phenolphtalein titrieren, wobei jedes Kubikzentimeter 0,06406 g SO_2 anzeigt. Normale Sulfite, wie Na_2SO_3, kann man mit Methylorange und Normal-Salzsäure oder -Schwefelsäure titrieren, indem die rote Färbung eintritt, sobald sich $NaHSO_3$ gebildet hat, und jedes Kubikzentimeter der Normalsäure zeigt hier 0,06406 g SO_2 an.

Andere Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure, entweder im freien Zustande oder in ihren Salzen, gründen sich auf ihre reduzierenden

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 516. — [2]) Lunge, Dingl. Polyt. Journ. **250**, 230; Thomson, Chem. News **47**, 136; Blarez, Compt. rend. **103**, 69 führt dies nochmals ohne irgend welche Neuigkeit an.

Eigenschaften. Die hierfür dienenden Reagenzien sind entweder $^1/_{10}$ n-Jodlösung oder Chamäleonlösung, welche hier nicht erst beschrieben zu werden brauchen. $^1/_{10}$ n-Lösungen beider zeigen für jedes Kubikzentimeter 0,003 203 g SO_2 an. Die für Bestimmung der SO_2 in Kiesöfen-Röstgasen zu empfehlende Methode wird in einem späteren Kapitel beschrieben werden. Man muß besonders darauf achten, bei Bestimmung der SO_2 luftfreies Wasser anzuwenden. Dies ist jedoch nicht nötig, wenn man die Lösung der schwefligen Säure oder des Sulfits in die Jodlösung einlaufen läßt [1]).

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure geschieht oft durch Umwandlung in Schwefelsäure mittels Chlor, Brom, Jod, Wasserstoffsuperoxyd usw., worauf die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

Hierauf beruht auch folgende Methode. Kedesdy [2]) bestätigt die Angabe von Lunge, wonach Methylorange den Neutralisationspunkt genau dann anzeigt, wenn die Bildung des sauren Sulfits stattgefunden hat: $H_2SO_3 + NaOH = NaHSO_3 + H_2O$. Bei Verwendung von Phenolphtalein für Titrierung von freier schwefliger Säure tritt die Rotfärbung erst dann ein, wenn sämtliche schweflige Säure in das neutrale Salz, Na_2SO_3, übergegangen ist; jedoch ist hier der Übergang nur ganz allmählich und die Titrierung auf diesem Wege nicht genau. Er zieht daher vor, die schweflige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure zu oxydieren, was in der Kälte glatt vor sich geht, und dann mit Normalnatronlauge und Methylorange zu titrieren. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung der schwefligen Säure im Oleum. Man titriert hier zuerst, nach Zusatz von Methylorange mit N-Natronlauge bis zur Gelbfärbung, wonach neben dem Sulfat noch das aus dem SO_2 entstandene Bisulfit entstanden ist, setzt jetzt Wasserstoffsuperoxyd zu, wodurch das Bisulfit in Sulfat und freie Schwefelsäure übergeführt wird, und titriert von neuem mit Natronlauge bis zur erneuten Gelbfärbung, wobei die jetzt verbrauchte Lauge der Hälfte der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure entspricht: $NaHSO_3 + H_2O_2 = NaHSO_4 + H_2O$.

In sehr großer Verdünnung mit indifferenten Gasen kann SO_2 neben H_2S vorkommen, z. B. in den Austrittsgasen von der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und freiem Schwefel nach dem Verfahren von C. F. Claus. Man bestimmt beide Gase, indem man das Gemenge durch Jodlösung in Jodkalium, und hierauf durch eine Lösung von Thiosulfat leitet. Die Reaktionen sind:

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S$$
$$SO_2 + 2\,J + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Demnach verändert nur SO_2, aber nicht H_2S die Acidität der Lösung über die dem Jodwasserstoff entsprechende Menge hinaus, während beide Gase auf Jod wirken, und jedes Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-Jodlösung stets 0,003 203 Schwefel anzeigt. Man erfährt also den Gehalt an SO_2 durch Rücktitrierung mit Normalalkali unter Abzug der dem verbrauchten Jod entsprechenden Menge, denjenigen an H_2S nach Rücktitrierung der Jodlösung aus dem Unterschiede beider Bestimmungen. Man muß jedoch hinter der Jodlösung noch eine Absorptionsflasche mit Thiosulfatlösung anbringen, weil der Gasstrom

[1]) Giles und Shearer, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 197 u. 1885, S. 303. — [2]) Chem.-Ztg. 1914, S. 601.

stets Jod mit fortreißt, welches auf diesem Wege zurückgehalten wird. Man vereinigt die Lösung vor der Rücktitrierung mit der Jodlösung. (Näheres in meinem Aufsatze in Journ. Soc. Chem. Ind., Nov. 1890 und im zweiten Bande dieses Werkes im Kapitel: Schwefelregeneration.)

Genau in derselben Weise wie Lösungen von schwefliger Säure kann man flüssiges Schwefeldioxyd [1]) prüfen, das nach Nr. 62 der Papierzeitung von 1892 manchmal 20 Proz. Schwefelsäure enthalten soll.

Bestimmung des Schwefeltrioxyds neben Schwefeldioxyd in Röstgasen. Für diesen Zweck hatte ich vorgeschlagen [2]), das Schwefeldioxyd nach Reich durch Absorption in Jodlösung zu bestimmen, außerdem dann die Gesamtsäure ($SO_2 + SO_3$) durch Absorption in mit Phenolphtalein versetzter Natronlauge und Rücktitrieren, wobei das SO_3 durch Differenz gegenüber der Bestimmung des SO_2 für sich gefunden wird. Eugen Richter [3]) behauptet, daß diese Methode keine zuverlässigen Resultate gebe und schlägt statt dessen vor, durch Abkühlung der Gase auf gewöhnliche Temperatur das SO_3 herauszukondensieren, es aus den Röhren auszuwaschen und durch Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu bestimmen. Ein anderes zu diesem Zweck bestimmtes Verfahren ist das von Hawley [4]), wobei man das SO_3 aus dem Gase herausfiltriert, indem man das Gas durch zwei mit den breiten Seiten aneinanderstoßende Glastrichter filtriert, zwischen denen ein Blatt feuchten Filtrierpapieres ausgespannt ist, in dem sich das SO_3 ansammelt, dann herausgewaschen und mit $^1/_{10}$ n-Natron und Methylorange titriert wird.

In Sulfiten (festen oder in Lösung) kann man die als Na_2SO_3 vorhandene neben der Bisulfitsäure (halbfreien Säure) in folgender Weise bestimmen: das gesamte SO_2 durch Titrieren mit Jod, das als Bisulfit vorhandene durch Titrieren einer anderen Probe mit Natronlauge und Phenolphtalein ($NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3$). 1 ccm n-Natron zeigt dann 0,032035 g SO_2 als „Bisulfitsäure“ (halbfreie schweflige Säure).

Wenn in einer Lösung noch mehr SO_2 als im Bisulfit vorkommt, so titriert man zuerst mit n-Natron und Methylorange, bis das Rot eben verschwindet, setzt Phenolphtalein zu und titriert weiter mit n-Natron, bis Rötung eintritt. Die mit Methylorange gebrauchte Menge x zeigt pro Kubikzentimeter der Lauge 0,06407 g SO_2 im freien Zustande; die beim Weitertitrieren mit Phenolphtalein neu gebrauchten Kubikzentimeter y zeigen pro Kubikzentimeter 0,06407 g SO_2 im gebundenen Zustande als $NaHSO_3$, also halb so viel = 0,032035 g „halbfreie“ schweflige Säure.

Die Titration von Sulfiten kann auch mit Permanganatlösung durchgeführt werden. Nach Milbauer [5]) sind hierbei nur dann brauchbare Resultate zu erhalten, wenn man die Permanganatlösung (1 ccm = 1 mg SO_2) in zehnfachem Überschuß verwendet, mit mehr als 20 Vol.-Proz. konzentrierter

[1]) Siehe Lange, Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 275, 303, 595 (1899) und **16**, 511 (1903); ferner Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd, Eigenschaften und Verwendung desselben, 1900; Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase, 1908. Einen besonderen Apparat für Analyse von flüssigem Schwefeldioxyd beschreibt das Franz. Pat. 435763 der Compt. ind. d. proc. R. Pictet (Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, S. 412) — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 563; Lunge u. Berl, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., **1**, 364 (1910). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 132. — [4]) Eng. Mining Journ. **94**, 987. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. **48**, 17 (1909).

Schwefelsäure ansäuert, eine Sulfitlösung, welche in 1 ccm höchstens 1 mg SO_2 enthält, zufügt und den Überschuß des Permanganats mit Oxalsäure, Ferrosulfat oder Wasserstoffsuperoxyd zurücktitriert. Jodkalium und Thiosulfat sind hierzu ungeeignet. Brom und Jod, in Spuren zugefügt, beschleunigen den Oxydationsprozeß.

Laugen für die Fabrikation von Sulfitzellulose. In diesen wird bestimmt:

1. Gesamtgehalt an schwefliger Säure. Man läßt die Sulfitlösung, die gewöhnlich etwa 50 g SO_2 pro Liter enthält, und die man zweckmäßig vorher auf die Hälfte verdünnt, aus einer Bürette in 25 ccm angesäuerte $^1/_{10}$ n-Jodlösung fließen, bis Entfärbung eintritt. Die angewendete Jodlösung oxydiert 0,08009 g SO_2, folglich ist so viel SO_2 in der verbrauchten Menge von Sulfitlauge im freien und gebundenen Zustande zusammen enthalten.

2. Gehalt an halbfreier und freier schwefliger Säure, d. h. dem SO_2, das über die zur Bildung von $CaSO_3$ hinaus erforderliche Menge vorhanden ist, und welches im halbfreien Zustande als Bisulfit oder noch darüber hinaus als in der Lauge aufgelöstes freies Schwefeldioxyd anzunehmen ist. Man ermittelt diesen Betrag durch Titration mit n-Natron unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Jedes Kubikzentimeter n-Natron zeigt 0,032035 g SO_2 im halbfreien oder freien Zustande an.

Anwendungen der schwefligen Säure.

Die größte Menge der schwefligen Säure wird zur Fabrikation von Schwefelsäure dargestellt. Nächstdem kommt an Wichtigkeit ihre Verwendung zur Darstellung von Papierzeug aus Holz (Sulfit-Zellulose), wobei sie meist als Calciumbisulfit (das man auch als Lösung von $CaSO_3$ in schwefliger Säure ansehen kann) angewendet wird. Eine der ältesten Verwendungen der schwefligen Säure, in Form von brennendem Schwefel, ist die als desinfizierendes und fäulnisverhinderndes Mittel. Für den ersteren Zweck steht sie nicht mehr in so hohem Ansehen wie früher, nachdem es sich gezeigt hat, daß viele Krankheitskeime der Wirkung der schwefligen Säure längere Zeit Widerstand leisten. Die gärungs- und fäulnisverhindernde (pilzvertilgende) Wirkung der SO_2 kommt ins Spiel bei dem Schwefeln der Weinfässer, bei der Aufhaltung der Gärung der Bierwürze, bei der Leimfabrikation (wo sie zugleich als Bleichmittel wirkt) und in vielen anderen Fällen.

In der Textilindustrie wird schweflige Säure vielfach als Bleichmittel gebraucht, namentlich für Wolle, Seide, Stroh usw. Es ist nicht ganz sicher, in welcher Weise sie hier wirkt; vielleicht durch Bildung einer Verbindung mit den Farbstoffen der Fasern. Früher nahm man an, daß die schweflige Säure beim Bleichen als reduzierendes Mittel wirkte; doch trifft dies jedenfalls nur in manchen, nicht in allen Fällen zu. Die reduzierende Wirkung der SO_2 wird bei vielen chemischen und metallurgischen Operationen benutzt.

Schwefelsäureanhydrid, SO_3

(wasserfreie Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd)

besteht aus 40,05 Gew.-Proz. Schwefel und 59,95 Gew.-Proz. Sauerstoff; Molekulargewicht 80,06. Es existiert nach Marignac[1]) und Schultz-Sellack[2])

[1]) Arch. scienc. phys. nat. **22**, 225 (1853); **52**, 236, (1875); **58**, 228 (1877). — [2]) Berl. Ber. **3**, 215.

in zwei verschiedenen Modifikationen, einer flüssigen und einer festen. Das flüssige α-Anhydrid schmilzt bei + 16° und beginnt nach Mitscherlich bei + 35° zu sieden (nach Schultz-Sellack siedet es bei 46°). Volumgewicht bei + 13° = 1,9546, bei + 20° (geschmolzen) = 1,97. Es ist im geschmolzenen Zustande dünnflüssiger als Vitriolöl und, wenn ganz rein, farblos, gewöhnlich aber durch Staub braun gefärbt. Bei längerem Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur (unter 25°) geht es in das feste β-Anhydrid über, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird (von 50 bis 100°); wahrscheinlich schmilzt es, anfangend bei 50°, erst unter allmählichem Übergang in die α-Modifikation; es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich. Es bildet feine, federartige, asbestähnliche weiße Nadeln. Das β-Anhydrid ist nach Schultz-Sellack vielleicht ein Polymeres der α-Modifikation. Buff[1]) bestätigte dies. Nach R. Weber[2]) wäre jedoch das nach seiner Methode völlig rein und wasserfrei dargestellte Schwefeltrioxyd bei der Sommertemperatur eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit, welche bei langsamer Abkühlung zu langen, durchsichtigen, prismatischen, dem Salpeter ähnlichen Kristallen erstarrt, ganz verschieden von den weißen, opaken Kristallen des gewöhnlichen, nicht ganz wasserfreien Anhydrids. Diese Kristalle schmelzen bei 14,8°. Unter gewissen Umständen kann das Anhydrid, wie viele andere Körper, bedeutend unter seinen eigentlichen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden, erstarrt aber dann ganz plötzlich. Nach einem Jahr zeigt es noch dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das frisch bereitete. Weber verwarf daher die Annahme zweier isomerer Modifikationen und schrieb die von anderen beobachteten Erscheinungen dieser Art einem minimalen Rückhalt an Wasser zu. (Von Webers Beobachtungen scheint jedenfalls so viel richtig zu sein, daß der Übergang des leicht schmelzbaren in das schwerer schmelzbare, polymerisierte Anhydrid am leichtesten unter dem Einflusse einer äußerst kleinen Menge von Wasser vor sich geht.)

Oddo[3]) erwies endgültig das Bestehen der beiden Modifikationen durch kryoskopische Feststellung ihrer Molekulargewichte. Die bei 13,8° schmelzende Verbindung ist das wirkliche Trioxyd, SO_3; die faserige Verbindung, welche nicht unverändert schmilzt, sondern sich bei 50° langsam und bei 100° schnell in SO_3 umwandelt, ist Dischwefelsäureanhydrid, S_2O_6. Das wirkliche SO_3 verbrennt organische Substanzen augenblicklich und verursacht tiefe Wunden; S_2O_6 ist viel weniger aktiv und kann mit den Händen berührt werden. Oddo schreibt die Strukturformel von SO_3: $\overset{O}{\underset{O}{\gg}}S=O$; diejenige von S_2O_6: $\overset{O}{\underset{O}{\gg}}S\underset{O}{\overset{O}{<}}S\overset{O}{\underset{O}{\ll}}$.

Schenck[4]) hält die flüssige Modifikation für eine Lösung des asbestähnlichen Polymers in wirklichem SO_3 im Zustande von labilem Gleichgewicht.

Eine neue Untersuchung über das Schwefeltrioxyd in seinen verschiedenen Modifikationen wurde von Lichty angestellt[5]). Er stellte es durch wiederholte Destillation über Phosphorpentoxyd in einem besonders dazu konstruierten Apparat im Vakuum dar. Die dabei entstehende α-Modifikation

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 151. — [2]) Pogg. Ann. **159**, 313. — [3]) Rend. Acc. Lincei [5] **10**, 207; Chem. Zentralbl. 1901, II, S. 969. — [4]) Lieb. Ann. **316**, 1. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1440 (1912).

zeigt einen Schmelzp. von 16,79° [die früheren Angaben darüber schwanken zwischen 14,8 bis 29°; Knietsch[1]) fand 17,7°]; der Siedepunkt bei Drucken von 740,7 bis 744,5 betrug 44,23 bis 44,36°, was einem Siedepunkt von 44,88° bei 760 mm Druck entspricht. Die Volumgewichte waren 1,9457 bei 11,8° und 1,7921 bei 48° (dazwischenliegende Werte werden ebenfalls gegeben). Der Ausdehnungskoeffizient steigt von 0,000676 bei 11,5° auf 0,002805 bei 40 bis 48°. Nirgends zwischen 11,8° und 45° zeigte sich die von Schenck (a. a. O.) bei 35,3° in α-Trioxyd beobachtete langsame Entstehung einer Volumkonstanz. Es existiert ein festes Schwefeltrioxyd, augenscheinlich identisch mit der gewöhnlichen festen Form, die als β-Form bezeichnet wird, deren Molekulargewicht in ihrer Lösung in Phosphoroxychlorid identisch mit dem der flüssig bleibenden α-Form ist, nämlich = 80.

Nach Giran[2]) hat das gasförmige Schwefelsäureanhydrid im Augenblick der Verdampfung die einfache Formel SO_3.

Die Bildungswärme eines Moleküls SO_3 = 80,06 Gew.-Tln. aus S und O_3 ist 103230 W.-E. (Thomson); aus $SO_2 + O$ = 34400 W.-E. im festen oder 22600 W.-E. im dampfförmigen Zustande (Berthelot). Die Verdampfungswärme eines Moleküls SO_3 ist = 11800 W.-E.; die Auflösungswärme von 1 Mol. SO_3 in großem Überschuß von Wasser = 39170 W.-E. (Thomson).

An feuchter Luft bildet das Schwefelsäureanhydrid sofort dicke, weiße Nebel; mit Wasser zischt es wie ein glühendes Eisen; viele organische Körper werden dadurch sofort verkohlt. Bei völliger Abwesenheit von Wasser rötet es Lackmus nicht.

Das Schwefelsäureanhydrid gibt mit Schwefel verschiedene Verbindungen, deren Farbe bei absteigender Menge des Schwefels braun, grün und blau ist (in der blauen Verbindung hat Weber das Sesquioxyd, S_2O_3, nachgewiesen). Auch mit Schwefeldioxyd scheint sich eine bestimmte Verbindung, $SO_2 + 2SO_3$, zu bilden. Mit Wasser gibt das SO_3 augenblicklich die Schwefelsäure, SO_4H_2, und deren verschiedene Hydrate. Es ist jedoch nicht ganz leicht, das bei technischen Röstprozessen oft in größeren Mengen dampfförmig auftretende Schwefelsäureanhydrid, selbst bei Anwendung von großen Wassermengen und vielfacher Berührung, vollständig als Schwefelsäure zu verdichten, und es müssen dazu ganz besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden.

Das Anhydrid, SO_3, zerfällt, durch eine stark glühende Röhre geleitet, in SO_2 und O, bildet sich aber bei etwas niedrigerer Temperatur aus diesen Gasen zurück, namentlich bei Gegenwart von Platin und von verschiedenen Metalloxyden. Wir werden die technische Anwendung dieser Reaktion später kennen lernen.

Briner und Wroszynski[3]) erhielten SO_3 durch die Reaktion von NO auf SO_2, unter Bildung von elementarem Stickstoff.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung von SO_3 in Berührung mit Quarzglas wurde von Bodenstein und Kranendieck gemessen[4]). Die Reaktion scheint eine solche dritter Ordnung zu sein; der Einfluß der Temperatur ist verhältnismäßig groß.

---

[1]) Ber. **34**, 4100. — [2]) Compt. rend. 1913, S. 395; Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1196. — [3]) Compt. rend. **148**, 1518; Chem. Zentralbl. 1909, II, S. 255. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. **80**, 148 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, S. 1092.

Darstellung. Für wissenschaftliche Zwecke wird das Schwefelsäureanhydrid durch schwaches Erhitzen von rauchendem Vitriol, oder durch Glühen von pyroschwefelsaurem Natron, $Na_2S_2O_7$, dargestellt; die Darstellung in völlig reinem Zustande beschreibt Weber a. a. O. Für technische Zwecke ist es früher nicht benutzt worden, teils wegen Kostspieligkeit seiner Darstellung, teils wegen der befürchteten Schwierigkeit seiner Handhabung und Aufbewahrung. In neuerer Zeit jedoch ist es gelungen, seine Darstellung so viel billiger zu machen, daß gewisse Industriezweige das Anhydrid mit Vorteil verwenden; die Aufbewahrung desselben hat sich ungemein einfach gestaltet, da man es in Büchsen von Eisenblech versenden kann. Seine Handhabung ist allerdings dadurch unangenehm, daß die Berührung der Haut mit flüssigem oder eben durch Wasser schmelzendem Anhydrid sehr bösartige und langsam heilende Brandwunden verursacht. Seine fabrikmäßige Darstellung wird im 11. Kapitel beschrieben werden.

Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$

(Dischwefelsäure),

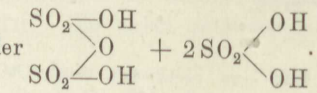
Konstitutionsformel:  ,

enthält die Bestandteile von 89,89 Tln. Anhydrid und 10,11 Tln. Wasser, oder von gleichen Molekülen Hydrat und Anhydrid. Durchsichtige, kristallinische Masse vom Schmelzp. 35°. Zersetzt sich schon bei mäßiger Erwärmung in Anhydrid, SO_3, und Schwefelsäure, SO_4H_2.

Die Pyroschwefelsäure ist in dem Nordhäuser rauchenden Vitriolöl (Oleum) des Handels enthalten, welche neuerdings oft fast ganz daraus besteht und dann als „festes Oleum“ in den Handel geht. Auch aus dem gewöhnlichen, flüssigen, rauchenden Vitriolöl ist die Pyroschwefelsäure leicht durch Abkühlen unter 0° zu erhalten. Man kann sie endlich auch durch vorsichtige Vermischung von Anhydrid und englischer Schwefelsäure erhalten; bei geringer Menge der letzteren entsteht nach R. Weber (a. a. O.) ein intermediäres Hydrat, $H_2SO_4 . 3SO_3$, welches 94,69 Proz. SO_3 entspricht.

Die Pyroschwefelsäure existiert auch in Salzen, von denen die der Alkalien am bekanntesten und wichtigsten sind. Das pyroschwefelsaure Natron, $S_2O_7Na_2$, entsteht z. B. durch Schmelzen des primären Natriumsulfats, SO_4NaH, in schwacher Glühhitze (unter 400°); bei Rotglut zerfällt es dann weiter in neutrales Natriumsulfat, SO_4Na_2, und Schwefelsäureanhydrid, SO_3; diese Reaktion wird zuweilen zur Darstellung des letzteren benutzt. In Berührung mit Wasser gehen die pyroschwefelsauren Salze allmählich in primäre (saure) Sulfate über.

Es läßt sich auch eine Verbindung mit $14{,}44\,H_2O$ erhalten, die in dünnen, durchsichtigen Prismen kristallisiert, an der Luft raucht und bei 26° schmilzt. Formel:

$3H_2O, 4SO_3$, oder  .

Rauchende Schwefelsäure (Oleum).

Die rauchende Schwefelsäure, deren fabrikmäßige Darstellung später (im 11. Kapitel) beschrieben werden wird, ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Schwefelsäuremonohydrat oder Schwefelsäureanhydrid in wechselnden Verhältnissen, das demnach auch ganz verschiedene Erstarrungspunkte zeigt. Sie raucht an der Luft und kocht bei 40 bis 50° mit Entwickelung von Anhydrid (oft 25 Proz. und darüber), während Monohydrat im Rückstande bleibt. Wasser führt sie unter starker Erhitzung sofort in gewöhnliche Schwefelsäure über. Das früher in Böhmen dargestellte „Nordhäuser rauchende Vitriolöl" ist fast immer durch organische Substanzen braun gefärbt und enthält, seiner Darstellung nach, viele andere Verunreinigungen, namentlich Eisen, Natrium, Calcium, Aluminium usw. als Sulfate, schweflige Säure, Selen usw. Da in den Vorlagen bei seiner Darstellung englische Schwefelsäure vorgeschlagen wird, so muß das darin sich verdichtende rauchende Vitriolöl auch alle Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure enthalten.

Die folgenden Tabellen beziehen sich auf die Gemische von SO_3 und H_2SO_4, die man unter dem Namen „rauchende Schwefelsäure" oder „Oleum" (von Oleum Vitrioli herstammend) zusammenfaßt, auch wenn sie meist aus Anhydrid, SO_3, bestehen und bei gewöhnlicher Temperatur fest sind.

Schmelzpunkte von Oleum (nach Knietsch, Berl. Ber. 1901, S. 4100; vgl. auch weiter unten bei „Schwefelsäure").

Prozente SO_3	Schmelzpunkt	Prozente SO_3	Schmelzpunkt	Prozente SO_3	Schmelzpunkt
0	+ 10°	35	+ 26,0°	70	+ 9,0
5	+ 3,5	40	+ 33,8	75	+ 17,2
10	— 4,8	45	+ 34,8	80	+ 20,0
15	— 11,2	50	+ 28,5	85	+ 33,0 (27,0°)[1]
20	— 11,0	55	+ 18,4	90	+ 34,0 (27,7)
25	— 0,6	60	+ 0,7	95	+ 36,0 (26,0)
30	+ 15,2	65	+ 0,8	100	+ 40,0 (17,7)

Siedepunkte von Oleum (Knietsch, a. a. O., S. 4110).

SO_3, insgesamt Prozente	SO_3, freie Prozente	Siedepunkt	Barometerdruck mm
82,3	3,64	212°	759
83,4	9,63	170	759
86,45	26,23	125	759
89,5	42,84	92	759
93,24	63,20	60	759
99,5	97,2	43	759

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte von frischen, noch nicht polymerisierten Säuren.

Die Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, also Oleum von 45 Proz. SO_3, sowie auch diejenigen Säuren, welche neben Pyroschwefelsäure nur wenig H_2SO_4 oder SO_3 enthalten, also Oleumsorten von etwas unter 40 Proz. bis beinahe 60 Proz., sind fest; dagegen diejenigen Sorten, welche 0 bis fast 40 Proz. oder 60 bis 70 Proz. SO_3 enthalten, sind ölige Flüssigkeiten. Über 70 Proz. hinaus ist das „Oleum" wieder fest und geht schließlich in reines Anhydrid über.

Auch die Dampfdrucke verschiedener Arten von Oleum sind a. d. O. angeführt; vgl. auch die weiter unten folgende Kurve von Knietsch.

Volumgewicht. Messel[1]) gibt folgende Volumgewichte von rauchenden Schwefelsäuren des Handels, sowohl für 26,6°, der Bestimmungstemperatur, als auch umgerechnet auf 15,5°.

Beschaffenheit	Prozente SO_3	Volumgewichte	
		bei 26,6°	bei 15,5°
Flüssig	8,3	1,842	1,852
Flüssig	30,0	1,930	1,940
Kristallinische, salpeterähnliche Masse	40,0	1,956	1,970
Kristallinische, salpeterähnliche Masse	44,5	1,961	1,975
Kristallinische, salpeterähnliche Masse	46,2	1,963	1,977
—	59,4	1,980	1,994
Flüssig	60,8	1,992	2,006
Flüssig	65,0	1,992	2,006
Flüssig	69,4	2,002	2,016
Kristallinisch	72,8	1,984	1,988
Kristallinisch	80,0	1,959	1,973
Kristallinisch	82,0	1,953	1,967

C. Winkler gibt die auf S. 315 folgende Tabelle über die Volumgewichte von rauchenden Schwefelsäuren bei 20°, bei der man jedoch bemerken muß, daß er nur mit Handelssäure arbeitete, und daß daher alle von ihm gefundenen Volumgewichte merklich höher als die der reinen Säuren sind; deshalb ist es auch nicht zu verwundern, daß die von Messel bei anderer Handelssäure gefundenen Werte mit Winklers Tabelle nicht ganz stimmen.

Knietsch (a. a. O., S. 4101) gibt eine Tabelle (S. 316) der Volumgewichte vom Oleum, nach dem Kontaktverfahren hergestellt. Die Wägungen wurden bei 15° gemacht und bezogen auf Wasser von 15°, mit Messinggewichten und ohne Reduktion auf den luftleeren Raum bestimmt[2]). Die Temperaturen, auf die sie sich beziehen, sind 35 und 45° für Oleum und 15° für dieses und stärkste gewöhnliche Schwefelsäuren. Die Kurven zeigen ein Maximum etwas unter H_2SO_4; für Oleum ist das Maximum bei 60 Proz. freiem SO_3 bei 15°, bei 56 Proz. freiem SO_3 bei 35°, und bei 50 Proz. SO_3 bei 45°.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 573.

[2]) Die Werte für Säuren von 100 Proz. H_2SO_4 und darunter stimmen nicht ganz mit den von Lunge und Naef gefundenen und weiter unten bei „Schwefelsäure" ausgeführten. Dies kann auch gar nicht anders sein, da die letzteren mit reinen Säuren arbeiteten und ihre Zahlen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogen. Die einzige wesentliche Ausnahme ist, daß Knietsch nicht, wie die Obengenannten, ferner auch Kohlrausch und Schertel, ein Minimum des Volumgewichts bei 100 Proz., sondern bei 99,40 Proz. findet.

a	b Gehalt an		c Gehalt an		d Gehalt an	
Volumgewicht bei 20^0	Gesamt-SO_3	H_2O	SO_3	Schwefelsäure von 66^0 Bé	abdestillierbarem Anhydrid (SO_3)	H_2SO_4
1,860	81,84	18,16	26,45	73,55	1,54	98,46
1,865	82,12	17,88	27,57	72,43	2,66	97,34
1,870	82,41	17,59	28,76	71,24	4,28	95,76
1,875	82,63	17,37	29,95	70,05	5,44	94,56
1,880	82,81	17,19	30,38	69,62	6,42	93,58
1,885	82,97	17,03	31,03	68,97	7,29	92,71
1,890	83,13	16,87	31,67	68,23	8,16	91,84
1,895	83,43	16,66	32,52	67,48	9,34	90,66
1,900	83,48	16,52	33,09	66,91	10,07	89,93
1,905	83,57	16,43	33,46	66,54	10,56	89,44
1,910	83,73	16,27	34,10	65,91	11,43	88,57
1,915	84,08	15,92	35,52	64,48	13,33	86,67
1,920	84,56	15,44	37,27	62,73	15,95	84,05
1,925	85,06	14,94	39,49	60,51	18,67	81,33
1,930	85,57	14,43	41,56	58,44	21,34	78,66
1,935	86,23	13,77	44,23	55,77	25,65	74,35
1,940	86,78	13,22	46,46	53,54	28,03	71,97
1,945	87,13	12,87	47,88	52,12	29,94	70,06
1,950	87,41	12,59	49,01	50,99	31,46	68,54
1,955	87,65	12,35	49,98	50,02	32,77	67,23
1,960	88,22	11,78	52,29	47,71	35,87	64,13
1,965	88,93	11,08	55,13	44,87	39,68	60,32
1,970	89,83	10,17	58,81	51,19	44,64	55,36

Die Tabelle (S. 316) kann für die oft vorzunehmende Operation der Mischung eines Oleums von bestimmtem Prozentgehalt an SO_3 mit konzentrierter Schwefelsäure behufs Darstellung einer Säure mit weniger freiem SO_3 dienen. Hierzu hat Gerster[1]) folgende Formel angegeben:

$$x = 100\,\frac{b-a}{a-c},$$

worin x diejenige Menge von Schwefelsäure bedeutet, welche man zu 100 Tln. des Oleums zuzusetzen hat; a ist das Gesamt-SO_3 in 100 Tln. der gewünschten Säure; b das Gesamt-SO_3 in 100 Tln. des zu verdünnenden Oleums; c das SO_3 in 100 Tln. der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure. Die Werte für a und b werden der Tabelle S. 316 entnommen; c wird leicht berechnet, indem man den Prozentgehalt an H_2SO_4 mit $^{80}/_{98}$ oder 0,816 multipliziert. Ein Beispiel wird dies klarer machen. Gesetzt, es wäre auf Lager ein Oleum von 25,5 Proz. SO_3 und eine Schwefelsäure von 98,2 Proz. H_2SO_4, und es wird eine Säure von 19 Proz. SO_3 gebraucht. Wir setzen dann an:

$$a = 85{,}1;\quad b = 86{,}3;\quad c = 98{,}2 \times 0{,}816 = 80{,}1.$$

$$x = 100\,\frac{b-a}{a-c} = 100\,\frac{86{,}3-85{,}1}{85{,}1-80{,}1} = \frac{120}{5} = 24.$$

[1]) Chem.-Ztg. 1887, S. 3.

Volumgewicht der rauchenden Schwefelsäure bei 35°.

Ges. SO_3 Proz	SO_3 frei Proz.	Volumgewicht	Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Volumgewicht
81,63	0	1,8186	91,18	52	1,9749
81,99	2	1,8270	91,55	54	1,9760
82,36	4	1,8360	91,91	56	1,9772
82,73	6	1,8425	92,28	58	1,9754
83,09	8	1,8498	92,65	60	1,9738
83,46	10	1,8565	93,02	62	1,9709
83,82	12	1,8627	93,38	64	1,9672
84,20	14	1,8692	93,75	66	1,9636
84,56	16	1,8756	94,11	68	1,9600
84,92	18	1,8830	94,48	70	1,9564
85,30	20	1,8919	94,85	72	1,9502
85,66	22	1,9020	95,21	74	1,9442
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,40	26	1,9158	95,95	78	1,9315
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	96,69	82	1,9183
87,50	32	1,9338	97,05	84	1,9115
87,87	34	1,9405	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	97,78	88	1,8980
88,60	38	1,9534	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	98,53	92	1,8800
89,33	42	1,9612	98,90	94	1,8712
89,70	44	1,9643	99,26	96	1,8605
90,07	46	1,9672	99,63	98	1,8488
90,44	48	1,9702	100,00	100	1,8370
90,81	50	1,9733			

Das heißt: Wenn ich 100 Tle. Oleum von 25,5 Proz. SO_3 mit 24 Tln. einer Schwefelsäure von 98,2 Proz. H_2SO_4 mische, so erhalte ich ein Oleum von 19 Proz. SO_3. (In Wirklichkeit ist der Gehalt der Mischung ein wenig unter dem berechneten, da ein geringer Verlust bei der Operation doch nicht vermieden werden kann.)

Prals[1]) gibt eine Formel zur Herstellung eines rauchenden Vitriolöls von bestimmter Stärke. a bedeutet darin die herzustellende Menge; h den vorgeschriebenen Gehalt an SO_3; x das Gewicht des zu verwendenden rauchenden Vitriolöles; k dessen Prozentgehalt an SO_3; y das Gewicht der gewöhnlichen damit zu mischenden Schwefelsäure und s deren Gehalt an H_2SO_4 (s. untere Tabelle a. f. S.).

$$1.\quad x = a \times \frac{9h + 40(100 - s)}{9k + 40(150 - s)}.$$

$$2.\quad y = a - x = a\,\frac{9(k - h)}{9k + 40(100 - s)}.$$

[1]) Chem.-Ztg. 1910, S. 264.

Gewicht der konzentrierten und rauchenden Schwefelsäure bei 15 und 45°.

H_2SO_4 Proz.	Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Volumgewicht bei 15°	Volumgewicht bei 45°
95,98	78,35	—	1,8418	—
96,68	78,92	—	1,8429	—
96,99	79,18	—	1,8431	—
97,66	79,72	—	1,8434 Max.	—
98,65	80,53	—	1,8403	—
99,40	81,14	—	1,8388 Min.	—
99,76	81,44	—	1,8418	—
100,00	81,63	0,0	1,8500	1,822
—	83,46	10,0	1,888	1,858
—	85,30	20,0	1,920	1,887
—	87,14	30,0	1,957	1,920
—	88,97	40,0	1,979	1,945
—	90,81	50,0	2,009	1,964 Max.
—	92,65	60,0	2,020 Max.	1,959
—	94,48	70,0	2,018	1,942
—	96,32	80,0	2,008	1,890
—	98,16	90,0	1,990	1,864
—	100,00	100,0	1,984	1,814

Spezifische Wärme von Oleum (Knietsch, a. a. O., S. 4103).

Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Spezifische Wärme	Ges. SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Spezifische Wärme
76,8	—	0,3691*	91	51,00	0,370
78,4	—	0,3574*	92	56,45	0,400
80	—	0,350	93	61,89	0,425
80,0	—	0,3574*	93,3	63,5	0,4325*
81,5	—	0,3478*	94	67,34	0,455
82	2,0	0,345	94,64	70,60	0,4730*
83,46	10,0	0,3417*	95	72,78	0,495
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
85,48	20,95	0,3391*	96,52	81,0	0,5598*
86	23,78	0,340	97	83,67	0,590
87,13	29,74	0,3392*	97,99	88,6	0,6526*
88	34,67	0,350	98	89,12	0,650
88,75	38,75	0,3498*	99	94,56	0,710
90	45,56	0,360	99,8	98,9	0,7413*
90,1	46,1	0,3599*	100	100,0	0,770
90,73	49,4	0,3660*			

Die mit * bezeichneten Zahlen sind beobachtete Werte, die anderen sind graphisch hieraus ermittelt.

Nimmt man Schwefelsäure vom Volumgewicht 1,840 = 95,60 kg H_2SO_4, so ist $100 - s = 4{,}4$. Nehmen wir dafür 4,5 an, so vereinfachen sich die Formeln wie folgt:

$$3.\quad x = a \times \frac{h + 20}{k + 20},$$

$$4.\quad y = a \times \frac{k - h}{k + 20}.$$

Die Lösungswärmen wurden von Knietsch sowohl mittels eines Kalorimeters wie auch durch Wägungen in größerem Maßstabe ermittelt. Wir geben hier die Werte für Oleum und später bei „Schwefelsäure" diejenigen für gewöhnliche Schwefelsäure.

Oleum

SO_3 Proz.	SO_3 frei Proz.	Kalorien	Lösungswärme des festen Oleums Kalorien
82	2,0	199	—
83	7,5	210	—
84	12,9	223,5	—
85	18,3	237,5	—
86	23,8	250	—
87	29,2	265	—
88	34,7	278	—
89	40,1	292	—
90	45,6	308	286
91	51,0	325	304
92	56,4	344	322
93	61,9	363	340
94	67,3	381	360
95	72,8	401	380
96	78,3	421	402
97	83,7	442	423
98	89,1	465	442
99	94,6	490	463
100	100,0	515	486

Knietsch gibt a. a. O. auch Tabellen für den elektrischen Widerstand, die Ausflußgeschwindigkeit (Viskosität) und die kapillaren Steighöhen von Oleum und Schwefelsäuren zwischen 0 Proz. und 100 Proz. SO_3

Die Wirkung von rauchenden Säuren auf Eisen wird unten zugleich mit derjenigen gewöhnlicher Säuren beschrieben werden.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure wird nach derjenigen der gewöhnlichen Schwefelsäure beschrieben werden.

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Natürliches Vorkommen von freier Schwefelsäure

Wegen ihrer großen Verwandtschaft zu allen basischen Körpern kann sich die Schwefelsäure in der Natur nur ganz ausnahmsweise im freien Zustande vorfinden, während doch die Sulfate in allen Naturreichen die ausgedehnteste und teilweise äußerst massenhafte Verbreitung genießen, vor allem als Gips und Anhydrit, welche ganze Gebirgsformationen bilden.

Im freien Zustande ist die Schwefelsäure namentlich in einigen Quellen vulkanischen Ursprungs gefunden worden; dann auch in solchen Flüssen, welche durch jene Quellen gespeist werden. Einer der bekanntesten Fälle dieser Art ist der Rio Vinagre in Mexiko, welcher 0,111 Proz. freie Schwefelsäure (berechnet als SO_3) und 0,091 Proz. freie HCl enthält; er führt täglich 38 t, nach anderen sogar 69 t von beiden Säuren in das Meer. Viele ähnliche Fälle sind an anderen Orten der Erde beobachtet worden[1]). Viele andere Fälle hängen mit der Oxydation von Schwefelerzen zusammen, indem die Säure aus den zuerst gebildeten Sulfaten durch Hitze ausgetrieben wird. Eine dem Bergmann nur zu bekannte Erscheinung ist das Auftreten von freier Säure in den Grubenwässern aus ähnlichen Ursachen, wobei die metallenen Pumpen und die Dampfkessel zerfressen werden; selbst das Leder der Ventile wird dadurch brüchig und die Holzteile werden verkohlt. Übrigens wird bei Vulkanen jedenfalls auch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs und des Schwefeldioxyds aus dem Fumarolen und Solfataren Schwefelsäure geben.

Selbst im Tierreich hat man freie Schwefelsäure gefunden, nämlich in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, insbesondere von Dolium galea, welche 2,47 Proz. freie Schwefelsäure und 0,4 Proz. freie Salzsäure enthalten (Bödeker und Troschel, de Luca und Pauceri).

Schwefelsäure-Monohydrat, H_2SO_4.

Die eigentliche Schwefelsäure, gewöhnlich (wenn auch nicht ganz richtig) als „Monohydrat“ bezeichnet, hat die rationelle Formel: $SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ und kann angesehen werden als enthaltend 81,63 Proz. SO_3 und 18,37 Proz. Wasser. Es ist eine farblose, wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Ihr Volumgewicht bei 0° ist 1,853; bei 15° (verglichen mit Wasser von 4°) nach Lunge und Naef: 1,8384; nach Schertel: 1,8378; nach Marignac, F. Kohlrausch und Mendelejeff: 1,8372[2]). Domke und Bein[3]) berechnen die Dichte des wirklichen Monohydrats bei $\frac{15^0}{4^0}$ durch Extrapolation auf 1,8357; doch muß man bei dieser auffällig niedrigen Zahl bedenken, daß bei den großen Unregelmäßigkeiten der Dichte der höchst konzentrierten Säuren jede Extrapolation viel Mißliches hat. Sowohl der Zusatz von SO_3 wie auch der von wenig reinem Wasser erhöhen das Volumgewicht, dessen Maximum (1,8415) zwischen 97 und 98 Proz. liegt (s. u.).

Das reine Monohydrat erstarrt etwa um 0° und bildet große Kristallblätter, welche bei + 10,5° schmelzen; sie bleiben erheblich unter dieser Temperatur flüssig, erstarren aber durch Bewegung oder noch besser durch Eintragung eines Kriställchens des festen Hydrats. Diese Säure fängt bei 290° an zu sieden; der Siedepunkt steigt auf 338° (Marignac), was beweist, daß sie nicht unverändert destilliert. In der Tat geht ein Gemisch von Hydrat, Anhydrid und Wasser über. Diese Dissoziation beginnt viel früher (vgl. S. 311); das reine Monohydrat raucht (d. h. gibt etwas SO_3 ab) schon ein wenig bei gewöhnlicher Sommertemperatur, sehr entschieden bei 30 oder 40°.

---

[1]) Vgl. 1. Aufl. dieses Werkes **1**, 12. — [2]) Vgl. Berl. Ber. 1884, S. 1748, 2536, 2711. — [3]) Abhandl. d. Kaiserl. Normaleichungskommission von 1904; Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 125.

Dementsprechend kann es unmöglich durch Eindampfen oder Destillieren aus verdünnter Säure erhalten werden; man erhält es, indem man zu der stärksten, durch Konzentration erhaltenen Säure die genau richtige Menge Anhydrid setzt, oder durch Abkühlung solcher Säure unterhalb 0° und mehrmaliges Umkristallisieren. Das letztgenannte Verfahren ist von dem Verfasser zur technischen Darstellung des Monohydrats verwertet worden, welches seitdem einen Handelsartikel bildet (vgl. 9. Kapitel).

Der Dampf der Schwefelsäure besteht jedenfalls größtenteils oder ganz (je nach der Temperatur) nicht aus den Molekülen SO_4H_2, sondern aus isolierten Molekülen SO_3 und H_2O; die Theorie würde für SO_4H_2 (2 Volumina) eine Dampfdichte von 3,3862, für getrennte Moleküle von SO_3 und H_2O (4 Volumina) 1,6931 ergeben, während Deville und Troost bei 440° 1,74 fanden. Die Dissoziation ist also im dampfförmigen Zustande so gut wie vollständig, und es stimmt ganz und gar mit unseren jetzigen Begriffen vom gasförmigen Zustande (seit Clausius) überein, anzunehmen, daß auch unterhalb des Siedepunktes einige Moleküle der SO_4H_2 sich schon dissoziieren, woraus sich nach Dittmar[1]) alle obigen Erscheinungen erklären.

Odds und Anelli[2]) fanden die Dampfdichte von absolut reinem H_2SO_4 etwas höher als die nach obigem berechnete Zahl, was erweist, daß auch Molekel von $(H_2SO_4)_2$ zugegen waren, sowie solche von H_2SO_4, SO_3 und H_2O. In Lösungen nehmen sie die Schwefelsäure stets als das Doppelmolekel $(H_2SO_4)_2$ vorhanden an, während die Salpetersäure darin als einfache Molekel von HNO_3 auftritt.

Weitere eingehende Untersuchungen über die Eigenschaften von absolut reinem H_2SO_4 sind angestellt worden von Lichty[3]) und von Hantzsch[4]).

Bildung der Schwefelsäure. Es ist behauptet worden, daß in feuchten Schwefelblumen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich Schwefelsäure bilde; ebenso soll dies beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200°, oder durch den elektrischen Strom geschehen; mit Leichtigkeit wird Schwefel durch Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, Königswasser usw. zu Schwefelsäure oxydiert. Ferner liefern die Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, die erstere schon beim Erhitzen, alle drei bei Einwirkung von Chlor oder Brom, oder schon bei längerer Einwirkung von stärkeren Säuren, welche sie im freien Zustande ausscheiden, Schwefelsäure neben schwefliger Säure und Schwefel. Auch aus unterschwefligsauren Salzen (Thiosulfaten) wird durch Chlor Schwefelsäure gebildet. Alle diese Zersetzungen können bei der Fabrikation in Betracht kommen.

Bei weitem am häufigsten jedoch bildet sich Schwefelsäure aus schwefliger Säure; die wässerige Lösung derselben geht schon an der Luft allmählich in Schwefelsäure über, sofort aber durch Chlor, Brom, Jod, unterchlorige Säure, Salpetersäure und mehrere Metallsalze, wie schwefelsaures Manganoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul usw. Schwefeldioxyd mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, welches Platin, platinisierten Asbest, Eisenoxyd und dergleichen enthält, gibt bei Gegenwart von Wasser Schwefelsäure, bei Abwesenheit desselben Schwefelsäureanhydrid. Diese Reaktion ist neuerdings

---

[1]) Chem. News **20**, 258. — [2]) Gaz. chim. ital. 1911, S. 552; Chem.-Ztg. 1911, S. 846. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1834—1846 (1908). — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 257—312 (1907); Chem.-Ztg. 1908, I, S. 1240—1242.

von großer technischer Wichtigkeit geworden (vgl. 11. Kapitel). Früher war allein von technischer Bedeutung die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd durch Übertragung des atmosphärischen Sauerstoffs auf dasselbe unter Vermittelung der salpetrigen Säure, welche die Grundlage der Fabrikation der Schwefelsäure bildet und daselbst näher besprochen werden wird.

Die Wirkung des Lichtes auf die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O ist von Coehn und Becker[1]) studiert worden.

Die Bildungswärme von 98 Gew.-Tln. H_2SO_4 ist aus:

	flüssig	in verdünnten Lösungen
SO_2, O, H_2O	54 000	72 000 W.-E.
S, O_3, H_2O	124 000	141 000 „
S, O_4, H_2	193 000	210 000 „

Die Neutralisationswärme von 1 Mol. (98 Gew.-Tln.) H_2SO_4 durch 2 Mol. (80 Tle.) NaOH in Gegenwart von 400 Mol. Wasser wird von Thomsen = 31 380 W.-E. angegeben.

Hydrate der Schwefelsäure. Alle Beobachter stimmen darin überein, daß die Lösungen der Schwefelsäure bestimmte Hydrate enthalten. Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr umfangreich, und wir führen hier nur die wichtigsten Tatsachen an[2]). Während ein Sesquihydrat der Schwefelsäure sich nicht mit Bestimmtheit als chemisches Individuum konstatieren läßt, so kennt man mit Sicherheit das Erste Hydrat, $SO_4H_2 + H_2O$, welches aus etwas verdünnter Schwefelsäure (z. B. 60grädiger) in der Kälte auskristallisiert. Es enthält 84,48 H_2SO_4 + 15,52 Wasser (oder 68,97 Anhydrid + 31,03 Wasser); schmilzt bei + 8° C, erstarrt aber wegen Überschmelzung gewöhnlich erst unter dieser Temperatur, z. B. in strenger Winterkälte, und verliert schon bei 205 bis 210° ein Molekel H_2O unter Zurücklassen von gewöhnlichem Vitriolöl. Die Kristalle bilden große wasserhelle Säulen, sechsseitig mit zugespitzten Flächen. Volumgewicht nach verschiedenen Beobachtern 1,78 bis 1,79. Durch Auskristallisieren dieses Hydrats werden im Winter häufig Säureballons zersprengt; man muß daher Säure von 60° und ähnlicher Stärke nur an solchen Orten lagern lassen, wo die Temperatur nicht zu sehr sinkt (z. B. unter den Bleikammern). Stärkere und schwächere Säure kann man ohne Gefahr der Winterkälte aussetzen. Dieses Hydrat ist von Donk[3]) und von Jorrissen[4]) näher untersucht worden.

Man nimmt noch ein weiteres Hydrat, $SO_4H_2 + 2H_2O$, an, weil beim Verdünnen von Vitriolöl mit Wasser auf diese Stärke, also entsprechend 73,13 Proz. Monohydrat oder 59,70 Anhydrid, die größte Kontraktion (von 100 auf 92,14 Volum) eintreten soll. Auch aus Erscheinungen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zieht Bourgoin[5]) dieselbe Folgerung. Das Volumgewicht dieses Gemisches wird von den verschiedenen Beobachtern ziemlich verschieden angegeben, nämlich 1,6321 bis 1,6746. Übrigens ist das Kontraktionsmaximum je nach der Temperatur etwas verschieden. Diese Säure siedet nach Liebig zwischen 163 und 170°; zwischen 193 und 199° verliert sie ein Molekül Wasser und wird genau = $SO_4H_2 + H_2O$ (Graham).

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 88—115 (1909). — [2]) Vgl. Mendelejeff, a. a. O. und Pickering, a. a. O. — [3]) Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 106. — [4]) Ebend. — [5]) Bull. soc. chim. (2) **12**, 433.

Pickering[1]) hat ein Hydrat von der Formel H_2SO_4, $4H_2O$, mit 57,66 Proz. H_2SO_4, erhalten, das bei — 25° schmilzt. Bei Zusatz von wenig Wasser oder Schwefelsäure sinkt der Schmelzpunkt allmählich bis auf — 70°.

Giran[2]) ergänzte die Arbeiten von Pickering über Erstarrungspunkte von Gemischen von Wasser und Schwefelsäure. Er fand solche Punkte für Gemische mit 68 bis 70 Proz. H_2SO_4 und fand dabei ein Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$, sowie zwei Eutektika. Er untersuchte weiterhin die Erstarrungspunkte von Gemischen von Wasser mit SO_3 über H_2SO_4 hinaus, und fand dabei ein einziges Maximum bei + 35°, dem Schmelzpunkte der Pyroschwefelsäure, sowie zwei Eutektika.

Gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure. Das stärkste, durch Konzentrieren von gewöhnlicher reiner Schwefelsäure in der Hitze zu erhaltende Vitriolöl enthält eine gewisse Menge Wasser, welche von verschiedenen Beobachtern (Marignac, Pfaundler, Roscoe, Dittmar, Lunge und Naef) nicht übereinstimmend angegeben wird, so daß man nicht behaupten kann, dieses Vitriolöl stelle eine bestimmte chemische Verbindung von Monohydrat mit mehr Wasser vor. Die Angaben schwanken von 97,86 bis 98,99 Proz. SO_4H_2 in dieser Säure; jedenfalls ist es nahe an 98,3 Proz. Die destillierte Schwefelsäure erstarrt etwas unter 0°, zeigt jedoch ebenfalls das Phänomen der Überschmelzung in hohem Grade. Ihr Siedepunkt wird von Dalton zu 326 bis 327° angegeben; nach Marignac ist er 338°, nach Pfaundler und Pölt ist er 315 bis 317° (?). Die Angabe von Marignac wird gewöhnlich für die zuverlässigste gehalten; die Säure von Pfaundler und Pölt enthielt wohl etwas mehr Wasser. Das Sieden findet bei stärkerem als dem gewöhnlichen Druck ruhig statt, bei schwächerem Druck jedoch unter heftigem Stoßen, welches man durch Einlegen von Platinschnitzeln oder Platindraht, oder nach Dittmar besser durch Einleiten eines schwachen Luftstromes während des Siedens vermeiden kann (vgl. 8. Kapitel).

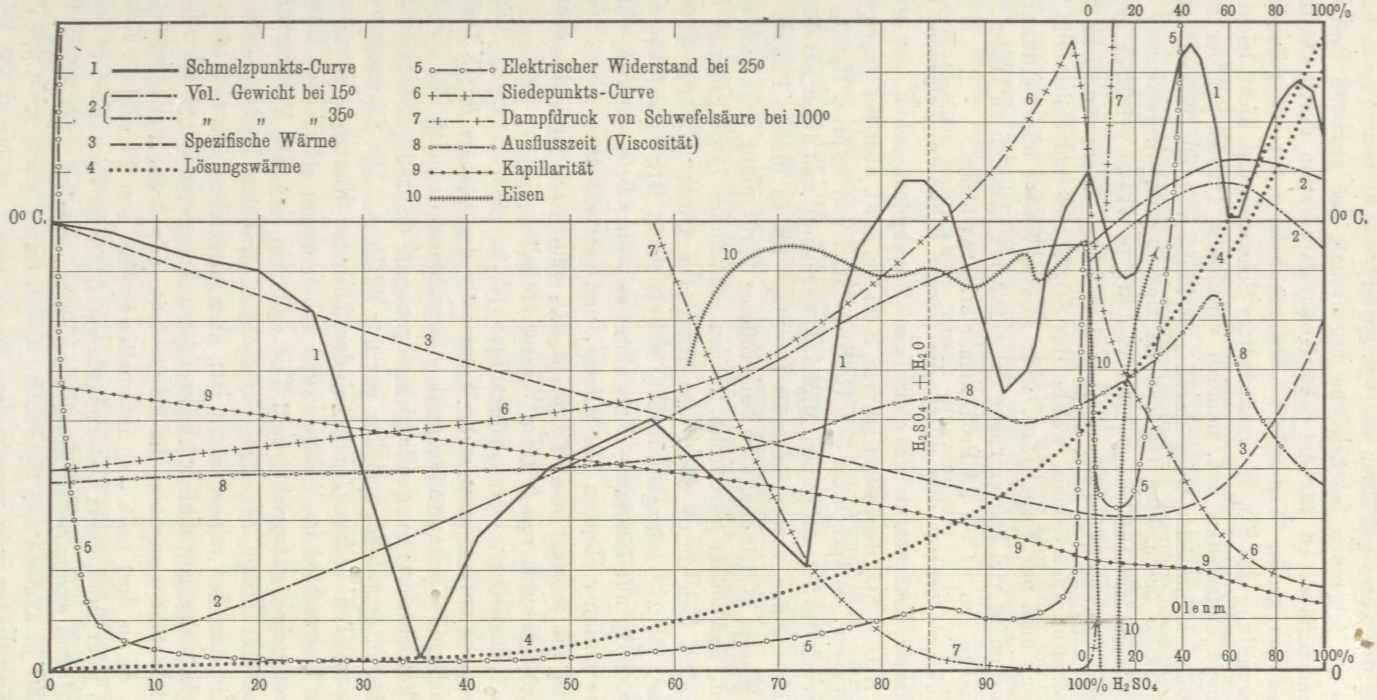
Diese unverändert überdestillierende Säure von 98,3 Proz. H_2SO_4 besitzt eine Anzahl weiterer Eigentümlichkeiten, aus denen hervorgeht, daß sie einen gewissen Gleichgewichtszustand, sozusagen eine kritische Konzentration, darstellt. Dies zeigt sich sehr gut in dem von Knietsch[3]) gegebenen Kurvenbilde (Fig. 53), worin die Linie 1 ——— die Schmelzpunkte, 2 ·—·— die spezifischen Gewichte bei 15°, und ·—··— dieselben bei 35°, 3 – – – – die spezifischen Wärmen, 4 ····· die Lösungswärmen, 5 ∘—∘—∘ die elektrischen Widerstände bei 25°, 6 +—+— die Siedepunkte, 7 +—+—+— die Dampfdrucke bei 100°, 8 ∘—∘—∘ die Ausflußgeschwindigkeiten, 9 ∘∘∘∘∘ die kapillaren Steighöhen, 10 ═══ die Wirkung auf Eisen versinnlicht.

Man bemerkt bei jener Konzentration eine scharfe Spitze des Siedepunktsmaximums, nämlich bei 330°. Unter diesem Punkte destilliert Wasser oder verdünnte Schwefelsäure, darüber Schwefelsäureanhydrid, bis in beiden Fällen die konstant übergehende Konzentration 98,3 Proz. erreicht wird. Der Dampfdruck bei derselben ist = 0, bei 100° im Vakuum beobachtet; das Volumgewicht der wasserhaltigen Säuren erreicht hier ein Maximum, von dem es nach beiden Seiten hin abfällt; der elektrische Widerstand fängt bei

---

[1]) Chem. News **60**, 68. — [2]) Bull. soc. chim. **13**, 1049 (1913). — [3]) Berl. Ber. 1901, S. 4089.

Fig. 53.


1 Schmelzpunkts-Curve
2 Vol. Gewicht bei 15°
" " " 35°
3 Spezifische Wärme
4 Lösungswärme
5 Elektrischer Widerstand bei 25°
6 Siedepunkts-Curve
7 Dampfdruck von Schwefelsäure bei 100°
8 Ausflusszeit (Viscosität)
9 Kapillarität
10 Eisen
0° C.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100% H2SO4
H2SO4 + H2O
Oleum
0
20
40
60
80
100%

dieser Konzentration plötzlich an zu steigen, nach einem Maximum hin, das bei fast 100 Proz. H_2SO_4 erreicht wird; im Zusammenhang damit nimmt die Wirkung der Säure auf Eisen ab (vgl. später).

Die im folgenden beschriebene Eigenschaft der etwa 98 Proz. H_2SO_4 enthaltenden Säure ist für die Schwefelsäurefabrikation durch das Kontaktverfahren von großer Wichtigkeit. Knietsch (a. a. O.) hat gefunden, daß die Umwandlung des SO_3 in wasserhaltige Schwefelsäure nicht leicht in der anscheinend einfachsten Art, nämlich vermittelst Durchleiten der aus dem Kontaktofen kommenden Gase durch eine Reihe von mit Wasser oder verdünnter Säure beschickten Gefäßen im Gegenstrom, vorgenommen werden kann. Obwohl die Auflösungswärme von SO_3 in Wasser erheblich größer als diejenige in Schwefelsäure ist, so ist es doch besser, Säure von 97 bis 98 Proz. zur Absorption anzuwenden, welche das SO_3 sofort und vollständig zurückhält, wenn man nur Sorge trägt, stets so viel Wasser oder verdünnte Säure zulaufen und so viel konzentrierte Schwefelsäure ablaufen zu lassen, daß die obige Stärke von 97 bis 98 Proz. immer erhalten bleibt.

Sackur[1]) erklärt dies durch die (längst bekannte) Tatsache, daß bei gewöhnlicher Temperatur das wirkliche Monohydrat schon ein wenig in H_2SO_4, $H_2O + SO_3$ dissoziiert ist (vgl. S. 311 u. 319), aber bei Gegenwart von wenig Wasser, entsprechend dem Gehalte daran von 98proz. H_2SO_4, ist der Partialdruck des SO_3 auf seinem Minimum angelangt, und daher hat diese Säure das Maximum der Absorptionskraft für SO_3. Bis zu diesem Punkte ist kein freies Wasser vorhanden, aber bei größerer Verdünnung tritt dies ein. Der Umstand, daß solche verdünnte Säuren schlechtere Lösungsmittel für SO_3 sind, erklärt sich durch die Beobachtung von Oddo (S. 310), wonach das wirkliche, bei 14° schmelzende SO_3 sich leicht in H_2SO_4 auflöst, aber das Polymer, S_2O_6, nur langsam. Nun bildet sich aber S_2O_6 aus SO_3 unter dem Einflusse minimer Mengen von Wasser, und entsteht daher auch, wenn SO_3 in Säuren von weniger als 98 Proz. H_2SO_4 eingeleitet wird, die eben schon ganz kleine Mengen von freiem Wasser enthalten.

Die „englische“ oder „66grädige“ (d. h. nach Baumés Aräometer) Schwefelsäure enthält stets mehr Wasser als der höchste durch Destillation zu erreichende Konzentrationsgrad. Ausnahmsweise wird sie bis 98 Proz. H_2SO_4 konzentriert; die gewöhnliche sogenannte 66grädige Säure enthält nur 96 bis herunter auf 93, zuweilen gar nur 92 Proz. Die Schwankungen entstehen zum Teil dadurch, daß bei den höchsten Konzentrationsgraden ein geringer Unterschied im Volumgewicht schon einem erheblichen Unterschied im Prozentgehalt entspricht; zum Teil dadurch, daß das Volumgewicht der Handelssäure infolge der stets vorhandenen fremden Beimengungen immer höher als das der reinen Säure ist; aber abgesehen hiervon ist auch die Genauigkeit der gewöhnlich angewendeten Aräometer keine sehr hohe. In England besteht wenigstens die Möglichkeit, alle Aräometer genau gleich zu machen, da sie dort nach dem rationellen System von Twaddell eingerichtet sind, wo jeder Grad einem Unterschiede von 0,005 im Volumgewicht entspricht. Aber auf dem europäischen Kontinent und in Amerika steht leider Baumés Aräometer in allgemeinem Gebrauch, dessen Grade schon nach den verschiedenen Autoritäten sehr verschiedene Werte haben, während die im Handel

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, S. 81.

gefundenen Instrumente noch größere Abweichungen zeigen. Das sogenannte „rationelle" Baumésche Aräometer, das auf einer mathematischen Grundlage ruht und daher immer in gleichförmiger Weise hergestellt werden könnte, ist das auf der Formel

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$$

beruhende, wo d irgend ein spezielles Volumgewicht und n dem diesem entsprechenden Skalenteil des Aräometers entspricht[1]). Diese Skala ist jetzt in Deutschland und Frankreich sehr verbreitet und ist die im vorliegenden Werke allein angewendete. Nur bei dieser kommt der Grad 66, der überall für die konzentrierte Handelssäure angewendet wird, dem wirklichen Volumgewicht einer reinen Schwefelsäure von 96 Proz., oder einer Handelssäure von 94 bis 95 Proz., nämlich 1,840, sehr nahe. Leider werden aber auch daneben verschiedene andere Baumé-Skalen benutzt, wie die Gerlachsche, welche viel niedrigere Werte haben. Um die Verwirrung noch ärger zu machen, haben die amerikanischen Fabrikanten wieder eine andere Skala, mit der Basis $n = 145 - \frac{145}{d}$ angenommen. Diese Skala findet sich im Chemical Trade Journ. **2**, 183. Um das Verhältnis dieser Skalen wenigstens klarzustellen, seien im folgenden die drei wichtigsten Baumé-Skalen mit den entsprechenden Volumgewichten zusammengestellt (s. Tab. a. f. S.). (Die augenscheinlichen Unregelmäßigkeiten der Skala für das amerikanische Aräometer sind nicht Schuld des Verfassers, der sich an die oben angeführte Quelle hielt.)

Zur Ermöglichung von Vergleichen mit dem in England ausschließlich angewendeten Aräometer von Twaddell folgt noch eine Tabelle (S. 327) für dieses, die übrigens durch eine leichte Kopfrechnung erspart werden kann, da n Grade Twaddell immer $= 1 + 0{,}005\,n$ sind.

Ebenso rationell wie die Twaddellsche Skala ist die des von Fleischer vorgeschlagenen „Densimeters", dessen Grade Intervallen von 0,010 entsprechen, so daß ein Grad des Densimeters immer zwei Graden Twaddell entspricht. Eine Reduktionstabelle dafür ist mithin ganz unnötig, da man ja, um diese Grade auf Volumgewicht zurückzuführen, immer nur 1 mit dem Dezimalkomma vorzusetzen braucht, also z. B. 74 °D. = 1,74 Vol.-Gew. Obwohl dieses Instrument bisher erst in wenigen deutschen Fabriken eingeführt ist, so wäre doch seine allgemeine Einführung (wenn man nicht das Twaddellsche Aräometer vorziehen will) äußerst wünschenswert, und einer amtlichen Eichung könnte auch hier kein begründeter Widerstand entgegengesetzt werden. Um die Einführung des Densimeters möglichst zu befördern, wird dasselbe in diesem Werke neben dem Baumèschen Aräometer ausgiebig verwendet werden, wobei die Bezeichnung als °B. und °D. keine Verwechselung aufkommen lassen wird.

Schwefelsäuregehaltstabellen. Der Prozentgehalt von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser wird meist nur mit dem Aräometer untersucht, und viele Tabellen sind für diesen Zweck gegeben worden.

---

[1]) Die mathematische Herleitung dieser Formel findet sich in der 1. Aufl. dieses Werkes **1**, 15.

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer mit dem Volumgewicht.

Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$	Baumésches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$	Baumésches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer
1	1,007	1,0068	1,005	34	1,308	1,3015	1,309
2	1,014	1,0138	1,011	35	1,320	1,3131	1,317
3	1,022	1,0208	1,023	36	1,332	1,3250	1,334
4	1,029	1,0280	1,029	37	1,345	1,3370	1,342
5	1,037	1,0353	1,036	38	1,357	1,3494	1,359
6	1,045	1,0426	1,043	39	1,370	1,3619	1,368
7	1,052	1,0501	1,050	40	1,383	1,3746	1,386
8	1,060	1,0576	1,057	41	1,397	1,3876	1,395
9	1,067	1,0653	1,064	42	1,410	1,4009	1,413
10	1,075	1,0731	1,071	43	1,424	1,4143	1,422
11	1,083	1,0810	1,086	44	1,438	1,4281	1,441
12	1,091	1,0890	1,093	45	1,453	1,4421	1,451
13	1,100	1,0972	1,100	46	1,468	1,4564	1,470
14	1,108	1,1054	1,107	47	1,483	1,4710	1,480
15	1,116	1,1138	1,115	48	1,498	1,4860	1,500
16	1,125	1,1224	1,122	49	1,514	1,5012	1,510
17	1,134	1,1310	1,136	50	1,530	1,5167	1,531
18	1,142	1,1398	1,143	51	1,540	1,5325	1,541
19	1,152	1,1487	1,150	52	1,563	1,5487	1,561
20	1,162	1,1578	1,158	53	1,580	1,5652	1,573
21	1,171	1,1670	1,172	54	1,597	1,5820	1,594
22	1,180	1,1763	1,179	55	1,615	1,5993	1,616
23	1,190	1,1858	1,186	56	1,634	1,6169	1,627
24	1,200	1,1955	1,201	57	1,652	1,6349	1,650
25	1,210	1,2053	1,208	58	1,671	1,6533	1,661
26	1,220	1,2153	1,216	59	1,691	1,6721	1,683
27	1,231	1,2254	1,231	60	1,711	1,6914	1,705
28	1,241	1,2357	1,238	61	1,732	1,7111	1,727
29	1,252	1,2462	1,254	62	1,753	1,7313	1,747
30	1,263	1,2569	1,262	63	1,774	1,7520	1,767
31	1,274	1,2677	1,269	64	1,796	1,7731	1,793
32	1,285	1,2788	1,285	65	1,819	1,7948	1,814
33	1,297	1,2901	1,293	66	1,842	1,8171	1,835

Es wäre sehr wünschenswert, wie Hasenclever[1]) hervorhebt, wenn sämtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reduktionstabellen bei ihren Berechnungen anwendeten; denn bei den Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure (und in vielen anderen Fällen) werden häufig verschiedene Tabellen zugrunde gelegt, so daß sich dann die Betriebsresultate verschiedener

[1]) Hofmanns Bericht, **1**, 181.

Grade Twaddell	Volumgewicht	Grade Twaddell	Volumgewicht	Grade Twaddell	Volumgewicht	Grade Twaddell	Volumgewicht	Grade Twaddell	Volumgewicht
1	1,005	36	1,180	71	1,355	106	1,530	141	1,705
2	1,010	37	1,185	72	1,360	107	1,535	142	1,710
3	1,015	38	1,190	73	1,365	108	1,540	143	1,715
4	1,020	39	1,195	74	1,370	109	1,545	144	1,720
5	1,025	40	1,200	75	1,375	110	1,550	145	1,725
6	1,030	41	1,205	76	1,380	111	1,555	146	1,730
7	1,035	42	1,210	77	1,385	112	1,560	147	1,735
8	1,040	43	1,215	78	1,390	113	1,565	148	1,740
9	1,045	44	1,220	79	1,395	114	1,570	149	1,745
10	1,050	45	1,225	80	1,400	115	1,575	150	1,750
11	1,055	46	1,230	81	1,405	116	1,580	151	1,755
12	1,060	47	1,235	82	1,410	117	1,585	152	1,760
13	1,065	48	1,240	83	1,415	118	1,590	153	1,765
14	1,070	49	1,245	84	1,420	119	1,595	154	1,770
15	1,075	50	1,250	85	1,425	120	1,600	155	1,775
16	1,080	51	1,255	86	1,430	121	1,605	156	1,780
17	1,085	52	1,260	87	1,435	122	1,610	157	1,785
18	1,090	53	1,265	88	1,440	123	1,615	158	1,790
19	1,095	54	1,270	99	1,445	124	1,620	159	1,795
20	1,100	55	1,275	90	1,450	125	1,625	160	1,800
21	1,105	56	1,280	91	1,455	126	1,630	161	1,805
22	1,110	57	1,285	92	1,460	127	1,635	162	1,810
23	1,115	58	1,290	93	1,465	128	1,640	163	1,815
24	1,120	59	1,295	94	1,470	129	1,645	164	1,820
25	1,125	60	1,300	95	1,475	130	1,650	165	1,825
26	1,130	61	1,305	96	1,480	131	1,655	166	1,830
27	1,135	62	1,310	97	1,485	132	1,660	167	1,835
28	1,140	63	1,315	98	1,490	133	1,665	168	1,840
29	1,145	64	1,320	99	1,495	134	1,670	169	1,845
30	1,150	65	1,325	100	1,500	135	1,675	170	1,850
31	1,155	66	1,330	101	1,505	136	1,680		
32	1,160	67	1,335	102	1,510	137	1,685		
33	1,165	68	1,340	103	1,515	138	1,690		
34	1,170	69	1,345	104	1,520	139	1,695		
35	1,175	70	1,350	105	1,525	140	1,700		

Fabrikanten nicht immer direkt miteinander vergleichen lassen. Dies geht mit großer Deutlichkeit aus folgender Zusammenstellung hervor (s. Tab. a. f. S.).

Die (ganz unrichtige) Tabelle von Vauquelin und d'Arcet wurde damals in Südfrankreich noch ausschließlich gebraucht.

Wir werden hier diese veralteten Tabellen nicht berücksichtigen, ebensowenig diejenigen von Ure, Dalton, Otto usw., und verweisen auch für die zuverlässigeren Tabellen von Bineau und Kolb auf die erste Ausgabe dieses

Grade nach Baumé	Volumgewicht nach Kolb	Gehalt der Schwefelsäure an SO_4H_2 nach							
		Vauquelin	d'Arcet	Tabellen verschiedener Fabriken				Bineau	Kolb
10	1,075	11,73	—	11,5	11,40	—	10,98	11,0	10,8
20	1,162	24,01	—	23,3	23,46	—	21,97	22,4	22,2
30	1,263	36,52	—	36,9	36,60	—	35,93	34,9	34,7
40	1,383	50,41	—	51,6	51,49	—	49,94	48,4	48,3
50	1,530	66,45	66,45	66,9	66,17	63,8	63,92	62,7	62,5
60	1,711	84,22	82,34	83,3	82,80	79,4	79,90	78,0	78,1
66	1,842	100,00	100,00	100,00	100,00	94,0	97,87	100,0	100,0

Werkes. Auch auf die Untersuchungen über diesen Gegenstand von Pickering[1]), Marshall[2]), Ferguson[3]), Worden und Motion[4]) können wir hier nur verweisen, da sie, abgesehen von den von mir und meinen Mitarbeitern Isler und Naef gemachten Untersuchungen, durch die Arbeiten von Domke und Bein für die Kaiserl. Normaleichungskommission (s. oben S. 319) überholt worden sind. Eine Tabelle der Schwefelsäureprozente für das amerikanische Aräometer gibt Elliot[5]). Alle älteren Tabellen (einschließlich derer von Bineau, Otto und Kolb) sind in bezug auf die höchst konzentrierten Säuren durchaus unrichtig, da das Maximum des Volumgewichts nicht, wie es in diesen Tabellen ausgedrückt ist, mit der höchsten Konzentration, d. h. mit reinem Monohydrat, H_2SO_4, zusammenfällt. Das Maximum ist vielmehr bei etwa 98,5 Proz., und von diesem Punkte ab fällt das Volumgewicht wieder bis 100 Proz. H_2SO_4; über diesen Punkt hinaus, d. h. wenn SO_3 zugegen ist, steigt es sofort wieder[6]).

Auch ist besonders darauf zu achten, daß alle Tabellen die Volumgewichte nur für chemisch reine Säuren anzeigen; diejenigen von Handelssäure sind stets höher, und wir werden auf diesen Punkt unten zurückkommen. Die Genauigkeit in obiger Tabelle ist gleich $\pm$ 0,05 anzusetzen, so daß die erste Dezimalstelle sicher ist, die zweite aber nur zur Bestimmung der ersten dient.

Die in der Abhandlung von Domke und Bein gegebene (in Lunge und Berls Chem. techn. Unt.-Meth. I, S. 427 ff. wiedergegebene) Tabelle für die Volumgewichte der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser schreitet nach Prozenten von Schwefelsäure fort. Bequemer für den praktischen Gebrauch ist die Anordnung der von mir aus den von mir mit Isler[7]) und Naef[8]) unter Reduktion der Wägungen auf luftleeren Raum angestellten Beobachtungen berechneten Tabelle, die wir deshalb hier wiedergeben, unter Umrechnung aller der Werte, die von denen von Domke und Bein um mehr als 0,1 Proz. abweichen, was besonders zwischen Vol.-Gew. 1,560 bis 1,680 aus jetzt nicht mehr nachweisbaren Ursachen der Fall ist[9]).

[1]) Journ. Chem. Soc. **57**, 64 (1890); vgl. meine Kritik darüber in Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 569. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 1509. — [3]) Ebend. 1905, S. 790. — [4]) Ebend. 1905, S. 178 ff. — [5]) Ebend. 1898, S. 45. — [6]) Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsband **8**, 675; Schertel, Journ. f. prakt. Chem. (2) **26**, 246; Lunge und Naef, Chem. Ind. 1883, S. 37 u. a. m., vgl. auch Fußnote zu S. 314. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 129. — [8]) Chem. Ind. 1883, S. 37. — [9]) Vgl. auch Lunge und Berl, a. a. O., S. 435 f.

Volumgewichte von Schwefelsäuren nach Lunge, Isler, Naef, Domke und Bein.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Tle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,77	0,95	1,21	1,52	0,008	0,009	0,013	0,015
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0.292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Tle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,59	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,677
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,582	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Tle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,483	47,0	97	47,45	58,13	74,49	92,96	0,704	0,862	1,105	1,380
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,491	47,5	98	48,05	58,87	75,44	94,14	0,716	0,878	1,125	1,404
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,498	48,0	100	48,60	59,55	76,31	95,23	0,728	0,892	1,143	1,427
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,507	48,5	102	49,25	60,34	77,32	96,50	0,742	0,909	1,165	1,454
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,523	49,5	105	50,41	61,76	79,14	98,77	0,768	0,941	1,205	1,504
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,538	50,5	108	51,67	63,30	81,11	101,26	0,795	0,974	1,247	1,558
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,547	51,0	109	52,23	63,99	82,00	102,38	0,808	0,990	1,269	1,584
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	67,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,22	65,20	83,50	104,30	0,830	1,017	1,303	1,627
1,563	52,0	113	53,46	65,49	83,92	104,73	0,836	1,024	1,312	1,638
1,565	52,1	113	53,59	65,65	84,08	105,03	0,839	1,027	1,316	1,644
1,570	52,4	114	53,95	66,09	84,64	105,73	0,847	1,038	1,329	1,660
1,572	52,5	114	54,07	66,24	84,88	105,93	0,850	1,041	1,334	1,666
1,575	52,7	115	54,32	66,53	85,21	106,42	0,856	1,048	1,343	1,677
1,580	53,0	116	54,65	66,95	85,78	107,10	0,864	1,058	1,356	1,692
1,585	53,3	117	55,03	67,40	86,34	107,85	0,872	1,068	1,369	1,709
1,588	53,5	118	55,25	67,69	86,74	108,25	0,877	1,075	1,378	1,720
5,590	53,6	118	55,37	67,83	86,88	108,52	0,880	1,078	1,382	1,726
1,595	53,9	119	55,73	68,26	87,44	109,21	0,889	1,089	1,395	1,742
1,598	54,0	120	55,84	68,41	87,66	109,40	0,893	1,094	1,402	1,748
1,600	54,1	120	56,09	68,70	88,00	109,92	0,897	1,099	1,409	1,759
1,605	54,4	121	56,44	69,13	88,55	110,61	0,906	1,110	1,422	1,775
1,607	54,5	121	56,56	69,23	88,71	110,76	0,909	1,114	1,426	1,781
1,610	54,7	122	56,79	69,56	89,10	111,30	0,914	1,120	1,435	1,792

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Tle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,615	55,0	123	57,15	70,00	89,66	112,00	0,923	1,131	1,449	1,810
1,620	55,2	124	57,49	70,42	90,20	112,68	0,931	1,141	1,462	1,825
1,625	55,5	125	57,84	70,85	90,74	113,35	0,940	1,151	1,473	1,842
1,630	55,8	126	58,18	71,27	91,29	114,02	0,948	1,162	1,489	1,859
1,635	56,0	127	58,53	71,70	91,83	114,71	0,957	1,172	1,502	1,875
1,640	56,3	128	58,88	72,12	92,38	115,40	0,966	1,182	1,516	1,892
1,643	56,5	129	59,10	72,40	92,77	115,78	0,972	1,187	1,525	1,903
1,645	56,6	129	59,22	72,55	92,92	116,06	0,975	1,193	1,529	1,909
1,650	56,9	130	59,57	72,96	93,45	116,72	0,983	1,204	1,543	1,926
1,653	57,0	131	59,75	73,20	93,80	117,06	0,988	1,209	1,550	1,932
1,655	57,1	131	59,92	73,40	94,02	117,44	0,992	1,215	1,557	1,944
1,660	57,4	132	60,26	73,81	94,54	118,11	1,000	1,225	1,570	1,960
1,662	57,5	132	60,38	73,97	94,78	118,29	1,003	1,227	1,575	1,966
1,665	57,7	133	60,61	74,24	95,08	118,77	1,009	1,230	1,584	1,977
1,670	57,9	134	60,95	74,66	95,62	119,36	1,017	1,246	1,598	1,995
1,672	58,0	134	61,06	74,80	95,85	119,62	1,020	1,250	1,602	2,001
1,675	58,2	135	61,29	75,08	96,16	120,11	1,027	1,259	1,611	2,012
1,680	58,4	136	61,63	75,50	96,69	120,50	1,035	1,268	1,625	2,029
1,682	58,5	136	61,73	75,62	96,90	120,93	1,038	1,271	1,629	2,035
1,685	58,7	137	61,93	75,94	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,38	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,692	59,0	138	62,41	76,46	97,98	122,27	1,056	1,293	1,657	2,070
1,695	59,2	139	62,64	76,76	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,723	60,5	145	64,61	79,05	101,42	126,58	1,113	1,363	1,746	2,182
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,733	61,0	147	65,32	80,02	102,54	127,97	1,131	1,387	1,776	2,219
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,743	61,5	149	66,04	80,90	103,66	129,38	1,149	1,408	1,806	2,256
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,753	62,0	151	66,82	81,86	104,89	130,91	1,172	1,435	1,840	2,297
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,76	83,01	106,31	132,80	1,196	1,465	1,877	2,344
1,770	62,8	154	68,17	83,51	106,91	133,61	1,207	1,478	1,894	2,365
1,775	63,0	155	68,60	84,02	107,62	134,43	1,218	1,491	1,911	2,386
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Tle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,96	86,92	111,32	139,06	1,277	1,565	2,003	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,807	64,5	161	71,79	87,95	112,70	140,65	1,298	1,589	2,037	2,544
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,96	89,16	114,21	142,65	1,322	1,618	2,074	2,589
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	—	—	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	—	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	—	—	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	—	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	—	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	—	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	—	—	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	—	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	—	—	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	—	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	—	75,46	92,43	118,41	147,88	1,382	1,692	2,169	2,708
1,832	—	—	75,69	92,70	118,73	148,32	1,386	1,698	2,176	2,717
1,833	65,6	—	75,89	92,97	119,07	148,73	1,391	1,704	2,184	2,727
1,834	—	—	76,12	93,25	119,43	149,18	1,396	1,710	2,191	2,736
1,835	65,7	167	76,38	93,56	119,84	149,70	1,402	1,717	2,200	2,747
1,836	—	—	76,57	93,90	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	—	—	76,90	94,25	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	—	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	—	—	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	—	—	78,33	95,95	122,96	153,52	1,451	1,765	2,262	2,825
1,8410	—	—	78,69	96,38	123,45	154,20	1,448	1,774	2,273	2,838
1,8415	—	—	79,47	97,35	124,69	155,74	1,463	1,792	2,296	2,867
1,8410	—	—	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	—	—	80,43	98,52	126,18	157,62	1,481	1,814	2,325	2,903
1,8400	—	—	80,59	98,72	126,44	157,94	1,483	1,816	2,327	2,906
1,8395	—	—	80,63	98,77	126,50	158,00	1,484	1,817	2,328	2,907
1,8390	—	—	80,93	99,12	126,99	158,60	1,488	1,823	2,336	2,917
1,8385	—	—	81,08	99,31	127,35	158,90	1,490	1,826	2,339	2,921

Tabelle über den Einfluß der Temperatur auf das Volumgewicht der Schwefelsäure.

a Dichte bei $\frac{15^0}{4^0}$; α Änderung durch die Temperatur bei der Temperatur t.

a	α 0^0	α 10^0	α 20^0	α 30^0	α 40^0	α 50^0	α 60^0
1,840	+ 0,015	+ 0,005	— 0,005	— 0,015	— 0,025	— 0,034	— 0,044
1,820	16	5	5	16	26	37	47
1,800	17	5	5	16	27	37	47
1,780	17	5	5	16	27	37	47
1,760	16	5	5	16	26	36	47
1,740	16	5	5	15	25	35	45
1,720	15	5	5	15	25	35	44
1,700	15	5	5	14	24	33	43
1,680	15	5	5	14	24	33	42
1,660	14	5	5	14	23	32	41
1,640	14	5	4	14	23	32	40
1,620	14	4	4	14	22	31	40
1,600	14	4	4	13	22	31	39
1,580	14	4	4	13	22	30	39
1,560	13	4	4	13	21	30	38
1,540	13	4	4	13	21	30	38
1,520	13	4	4	13	21	29	37
1,500	13	4	4	12	21	29	37
1,480	13	4	4	12	20	28	36
1,460	12	4	4	12	20	28	36
1,440	12	4	4	12	20	28	35
1,420	12	4	4	12	19	27	35
1,400	12	4	4	12	19	27	34
1,380	12	4	4	11	19	27	34
1,360	11	4	4	11	19	26	34
1,340	11	4	4	11	19	26	33
1,320	11	3	4	11	18	26	33
1,300	11	3	3	11	18	26	33
1,280	11	3	3	11	18	25	33
1,260	11	3	3	11	18	25	32
1,240	11	3	3	10	18	24	32
1,220	10	3	3	10	17	24	31
1,200	10	3	3	10	17	23	30
1,180	10	3	3	10	16	23	29
1,160	9	3	3	9	15	22	28
1,140	8	3	3	8	14	20	27
1,120	8	2	2	8	14	19	25
1,100	7	2	2	7	13	18	24
1,080	6	2	2	7	12	17	23
1,060	5	2	2	6	10	16	21
1,040	3	1	1	5	9	14	20
1,020	2	1	1	4	8	13	18
1,010	2	1	1	4	7	12	17

Natürlich muß man bei Temperaturen unter 15° die Werte der Spalte *a* von den beobachteten abziehen, bei Temperaturen über 15° muß man sie zuzählen, um den Wert bei 15° zu ermitteln. Auf eine von P. Fuchs[1]) berechnete Tabelle kann hier nur hingewiesen werden.

Die folgende, in der Chemischen Fabrik Griesheim ermittelte Tabelle wird manchem Praktiker willkommen sein:

Reduktion der Grädigkeit von Schwefelsäure zwischen 65 und 68° Bé auf 15° C.

Man sucht die gefundenen Zehntelgrade in der ersten Vertikalspalte und die beobachtete Temperatur in der ersten Horizontalzeile. Diejenige Zahl, welche senkrecht unter der beobachteten Temperatur und auf einer Linie mit der beobachteten Grädigkeit steht, zeigt die Grädigkeit bei 15° an.

° Bé	10° C	11° C	12° C	13° C	14° C	15° C	16° C	17° C	18° C	19° C
65,00	64,80	64,84	64,88	64,92	64,96	65,00	65,04	65,08	65,12	65,16
65,10	64,90	64,94	64,98	65,02	65,06	65,10	65,14	65,18	65,22	65,26
65,20	65,00	65,04	65,08	65,12	65,16	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36
65,30	65,10	65,14	65,18	65,22	65,26	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46
65,40	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56
65,50	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66
65,60	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76
65,70	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86
75,80	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96
65,90	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90	65,94	65,98	66,02	66,06
66,00	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00	66,04	66,08	66,12	66,16

° Bé	20° C	21° C	22° C	23° C	24° C	25° C	26° C	27° C	28° C	29° C	30° C
65,00	65,20	65,24	65,28	65,32	65,36	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60
65,10	65,30	65,34	65,38	65,42	65,46	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70
65,20	65,40	65,44	65,48	65,52	65,56	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80
65,30	65,50	65,54	65,58	65,62	65,66	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90
65,40	65,60	65,64	65,68	65,72	65,76	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00
65,50	65,70	65,74	65,78	65,82	65,86	65,90	65,94	65,98	66,02	66,06	66,10
65,60	65,80	65,84	65,88	65,92	65,96	66,00	66,04	66,08	66,12	66,16	66,20
65,70	65,90	65,94	65,98	66,02	66,06	66,10	66,14	66,18	66,22	66,26	66,30
65,80	66,00	66,04	66,08	66,12	66,16	66,20	66,24	66,28	66,32	66,36	66,40
65,90	66,10	66,14	66,18	66,22	66,26	66,30	66,34	66,38	66,42	66,46	66,50
66,00	66,20	66,24	66,28	66,32	66,36	66,40	66,44	66,48	66,52	66,56	66,60

Einen Rechenschieber zur Reduktion der Volumgewichte von Schwefelsäuren von beliebiger Dichte und Temperatur auf das Vol.-Gew. 50° Bé bei 60° F beschreibt H. C. Moore in Journ. Ind. and Eng. Chem. 1912, S. 677 [Chem. Zentralbl. **1**, 856 (1913)].

Einfluß der Verunreinigungen auf das Volumgewicht der Schwefelsäuren.

Die in den Tabellen gegebenen Zahlen für das Volumgewicht der Schwefelsäure beziehen sich natürlich sämtlich auf reine Säure und können

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 950 (1898).

für die gewöhnliche Säure des Handels, welche ja immer Verunreinigungen enthält, nicht als wirklich genau angenommen werden. Kolb hat den Einfluß der gewöhnlichen Verunreinigungen der Schwefelsäure auf deren Volumgewicht bestimmt, nämlich der schwefligen Säure, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des schwefelsauren Bleies. Das Arsen (und auch wohl das Eisen) kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr Volumgewicht beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen usw. stark verunreinigt ist, obwohl Kolb dies nicht anführt. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Gloverturms, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Ton, der Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder von Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen.

Für gesättigte Lösungen von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verschiedener Stärke gibt Kolb eine Tabelle [1]), die wir nicht wiedergeben, da sie sich als ungenau gezeigt hat (2. Aufl. dieses Werkes **1**, 114). J. T. Dunn [2]) hat gezeigt, daß Kolbs Zahlen zu niedrig sind. Indem er einen Strom trockener, reiner SO_2 durch Schwefelsäure von 1,841 Vol.-Gew. leitete, fand er, daß sie auflöst:

Temperatur	Volum bei 760 mm Druck	Volumgewicht der Lösung bei der Versuchstemperatur
bei 11,1	33,78 Vol. SO_2	1,823
16,1	28,86 „ „	—
17,1	28,14 „ „	—
26,9	19,27 „ „	1,822
42,0	12,82 „ „	1,821
50,9	9,47 „ „	1,818
62,3	7,21 „ „	1,816
84,2	4,54 „ „	1,809

Verdünnte Säuren lösen bei Temperaturen von 15 bis 16° die folgenden (auf 760 mm Druck) reduzierten Volume:

Schwefelsäure von 1,753 Vol.-Gew. löst 20,83 Vol. SO_2
„ „ 1,626 „ „ 25,17 „ „
„ „ 1,456 „ „ 29,87 „ „
„ „ 1,257 „ „ 30,52 „ „
„ „ 1,151 „ „ 31,82 „ „
„ „ 1,067 „ „ 34,18 „ „

In solchen Mengen (bis zur Sättigung) kommt übrigens schweflige Säure nie in der Schwefelsäure des Handels vor, und überhaupt findet sie sich darin selten mehr als spurenweise vor, da sie sich mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nicht verträgt, welche man um so häufiger in der Schwefelsäure des Handels antrifft. Salpetersäure kommt meist nur in ganz geringen Mengen in käuflicher Schwefelsäure vor und verändert daher auch ihr Volumgewicht nicht merklich; namentlich kann dies bei Säure von mehr als 60° nicht eintreten, außer möglicherweise bei der „Nitrose“

[1]) Bull. soc. industr. Mulhouse 1872, S. 224. — [2]) Chem. News **43**, 121; **45**, 270.

aus dem Gay-Lussac-Turm, welche aber nur ganz ausnahmsweise mehr als Spuren von Salpetersäure enthält. Auch Stickoxyd kann vernächlässigt werden; weder konzentrierte noch verdünnte Schwefelsäure löst mehr als Spuren davon. Salpetrige Säure hat freilich einen sehr merklichen Einfluß auf den scheinbaren Gehalt einer Schwefelsäure nach der aräometrischen Probe, obwohl nur in der „Nitrose" so starke Gehalte von salpetriger Säure vorkommen, daß sie das Volumgewicht der Schwefelsäure erhöhen.

Marshall[1]) zeigt, daß in Schwefelsäuren, welche aus Nitriersäuren wiedergewonnen werden, merkliche Mengen von Salpetersäure vorkommen, welche das Volumgewicht der konzentrierten Schwefelsäure höher als das normale machen. Bei absichtlich hergestellten Mischungen zeigte es sich, daß bei einem Gehalte von bis 7,5 Proz. HNO_3 das Volumgewicht des Säuregemisches anstieg (bis 1,862), darüber hinaus aber wieder zurückging. Weitere Versuche zeigten, daß der Zusatz von 0,1 Proz. verschiedener Sulfate das Volumgewicht von starker Schwefelsäure um etwa 0,001 erhöht, Bleisulfat um 0,0015, As_2O_3 um 0,0013, Nitrosylschwefelsäure um 0,00027. Bleisulfat ist viel löslicher, als Kolb angibt (s. unten); in Säure von 98 Proz. kann 0,09 Proz. $PbSO_4$ vorkommen, in solcher von 94 Proz. 0,06 Proc. $PbSO_4$.

R. Kißling[2]) hat den Einfluß eines Arsengehaltes auf das Volumgewicht der Schwefelsäure untersucht. Die Volumgewichte zweier Handelssäuren, A und B, wurden bei 15° beobachtet, und auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reduziert, um mit Lunge und Naefs Zahlen für reine Säure (S. 329 ff.) vergleichbar zu sein.

Der Vergleich mit der Tabelle S. 329 ff. zeigt den erheblichen Einfluß des Arsengehaltes auf das Volumgewicht der Säure sehr deutlich.

A			B		
Vol.-Gew. bei 15°	Proz. H_2SO_4	Proz. As_2O_3	Vol.-Gew. bei 15°	Proz. H_2SO_4	Proz. As_2O_3
1,8377	—	0,137	1,8367	93,82	0,024
1,8387	—	0,137	1,8372	93,67	0,035
1,8393	92,87	0,192	1,8373	93,72	0,028
1,8409	93,28	0,258	1,8384	93,72	0,037
1,8412	94,25	0,219	1,8386	93,96	0,037
1,8413	93,60	0,254	1,8388	94,04	0,039
1,8414	93,93	0,231			
1,8415	93,77	0,231			

In bezug auf das Bleisulfat fand Kolb, daß bei gewöhnlicher Temperatur

100 Tle. Schwefelsäure von 1,841 Vol.-Gew. 0,039 Tle.
100 „ „ „ 1,793 „ 0,011 „
100 „ „ „ 1,540 „ 0,003 „

davon auflösen. Bei größerer Verdünnung ist das Blei kaum zu bestimmen. Salpetersäure, die ja ohnehin nur in sehr geringen Mengen vorkommt, wirkt nicht sehr stark, salpetrige Säure gar nicht auf die Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure. Mithin kann der Einfluß des Bleisulfats bei gewöhnlicher

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 1508. — [2]) Chem. Ind. 1886, S. 137.

Temperatur auf das Volumgewicht der Schwefelsäure vernachlässigt werden; es würde nur die vierte Dezimalstelle abändern.

Obwohl also die Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure (von „Nitrose“ ist hier nicht zu reden) ihr Volumgewicht sehr wenig verändern, so ist doch bei den höchsten Konzentrationsgraden das letztere kein ganz zuverlässiges Bestimmungsmittel für den Gehalt der Säure an wirklichem SO_4H_2, selbst wenn man die Temperaturkorrektionen nach S. 334 anbringt, weil bei diesen Konzentrationsgraden ein unbedeutender Unterschied im Volumgewicht schon einem sehr bedeutenden Unterschiede im Gehalt entspricht.

a	b	a	b	a	b
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	580	1,778
100	1,398	340	1,710	590	1,780
110	1,420	350	1,714	600	1,782
120	1,438	360	1,719		

Am allerwenigsten kann man in solchen Fällen die gewöhnlichen Aräometer benutzen und muß dann wenigstens das Volumgewicht nach genaueren Methoden ermitteln; aber auch diese werden nach S. 324 für die allerstärksten Säuren nicht mehr angewendet werden können. Die Fabriken bedienen sich für die höchsten Grade besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66° Bé weit auseinandergezogen und in Zehntel eingeteilt sind. Eine solche Genauigkeit ist freilich nur ganz scheinbar, wenn nicht einmal das Aräometer ein rationelles ist (s. o. S. 324) und wenn nicht außerdem die Normaltemperatur, für die es bestimmt, genau eingehalten wird.

Bei den Untersuchungen von 61 Handelssäuren durch die Normal-Eichungskommission [1]) zeigten sich, wie begreiflich, am unreinsten die Glover-säuren (Differenzen zwischen dem nach der Tabelle und dem aus der Analyse gefundenen Prozentgehalt von 0,50 bis 1,87 Proz.). „Technisch-reine“

[1]) Abhandlungen V, S. 243 ff.

Kammersäuren zeigten Differenzen von 0,01 bis 0,26 Proz., Säuren von 60° Bé solche von 0,03 (ausnahmsweise) bis 1,55 Proz., Säuren von 66° Bé, durch den Kammerprozeß gewonnen, von 0,24 bis 0,76, einmal nur 0,02 Proz., arsenfrei gemacht 0,09 bis 0,65 Proz. Bei nach dem Kontaktverfahren gemachten Säuren betrugen die Differenzen nur 0,02 bis 0,23 Proz., bei aus Schwefelwasserstoff hergestellten sogar nur 0,02 bis 0,18 Proz.

Da ohnehin die Differenzen der Volumgewichte bei hochprozentigen Säuren sehr geringe sind und gerade bei den hochprozentigen Säuren des Handels die stets vorhandenen Verunreinigungen das Volumgewicht in ganz merklichem Grade (in erhöhendem Sinne) verändern, so sollten bei Säuren von über 90 Proz. H_2SO_4 die Tabellen nur für den inneren Gebrauch in der Fabrik angewendet werden, der Verkauf der Säure dagegen nur auf Grund einer vorgenommenen Analyse stattfinden.

Herstellung von Schwefelsäuren von beliebiger Stärke durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser. Vorstehende Tabelle von Anthon (S. 338) dürfte auch von praktischem Nutzen sein; die Spalte a zeigt, wie viel Teile stärkster englischer Schwefelsäure man mit 100 Tln. Wasser bei 15 oder 20° mischen muß, um eine Säure vom Volumgewicht b zu erhalten.

Schmelzpunkte und Gefrierpunkte von Schwefelsäuren. Hierüber macht Payen[1]) Angaben, die man heute als veraltet ansehen muß (wiedergegeben in unserer 2. Aufl., **1**, 219). Hier folgen zunächst meine eigenen Bestimmungen[2]).

Volumgewicht der Säure bei 15°	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt
1,671	flüssig bei — 20°	flüssig
1,691	desgl.	desgl.
1,712	desgl.	desgl.
1,727	— 7,5°	— 7,5°
1,732	— 8,5°	— 8,5°
1,749	— 0,2°	+ 4,5°
1,767	+ 1,6°	+ 6,5°
1,778	+ 8,5°	+ 8,5°
1,790	+ 4,5°	+ 8,0°
1,807	— 9,0°	— 6,8°
1,822	flüssig bei — 20°	flüssig
1,840	desgl.	desgl.

Ausführliche Angaben, aber von zweifelhafter Zuverlässigkeit, über diesen Gegenstand macht Pickering[3]); weitere ausführliche Tabellen hierüber gibt eine aus R. Pictets Laboratorium stammende Arbeit von Thilo[4]), deren Wiedergabe hier nicht lohnend wäre. Pictet selbst gibt eine Tabelle (s. f. S.), welche auffällige Abweichungen von allen anderen Bestimmungen enthält[5]).

Nach Giran[6]) kristallisieren Schwefelsäuren mit zwischen 68 und 76 Proz. H_2SO_4 nur sehr schwer und nur nach langem, kräftigem Umrühren.

[1]) Précis de chimie industr. **1**, 281 (1877). — [2]) Berl. Ber. 1881, S. 2649. — [3]) Journ. Chem. Soc. **57**, 331 (1890). — [4]) Chem. Ztg. 1892, S. 1688; Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, S. 827. — [5]) Compt. rend. **119**, 642. — [6]) Ebend. 1913, S. 157 u. 221.

Formel	Proz. SO_4H_2	Vol.-Gew.	Gefrierpunkt	Formel	Proz. SO_4H_2	Vol.-Gew.	Gefrierpunkt
H_2SO_4	100,00	1,842	+ 10°	$H_2SO_4 + 15H_2O$	26,63	1,196	—34°
$H_2SO_4 + H_2O$.	84,48	1,777	+ 3°	„ 16 „	25,39	1,187	—26,5°
$H_2SO_4 + 2H_2O$	73,08	1,650	— 70°	„ 18 „	23,22	1,170	—19°
„ 4 „	57,65	1,476	— 40°	„ 20 „	21,40	1,157	—17°
„ 6 „	47,57	1,376	— 50°	„ 25 „	17,88	1,129	— 8,5°
„ 8 „	40,50	1,311	— 65°	„ 50 „	9,82	1,067	— 3,5°
„ 10 „	35,25	1,268	— 88°	„ 75 „	6,77	1,045	0
„ 11 „	33,11	1,249	— 75°	„ 100 „	5,16	1,032	+ 2,5°
„ 12 „	31,21	1,233	— 55°	„ 300 „	1,78	1,007	+ 4,5°
„ 13 „	29,52	1,219	— 45°	„ 1000 „	0,54	1,001	+ 0,5°
„ 14 „	28,00	1,207	— 40°				

Die diesen Gehalten entsprechende Kurve hat ihr Maximum bei — 36,7° (H_2SO_4, $2H_2O$) und zwei eutektische Punkte, bei — 46° (67,5 Proz. H_2SO_4) und — 41° (75 Proz. H_2SO_4). Im Falle von Gemischen aus Schwefelsäureanhydrid und Wasser hat die Kurve ein Maximum bei 35° ($H_2S_2O_7$), eine Richtungsänderung bei 26° ($S_4O_{13}H_2$) und zwei eutektische Punkte, bei — 9,5° (85,2 Proz. SO_3 und 4° (93 Proz. SO_3). Die Kurve endigt in einer geraden Linie, die bei dem Erstarrungspunkt des reinen β-Schwefelsäureanhydrids, nämlich 30°, abschließt. Gewöhnliches β-SO_3 ist ein Gemisch aus einer kristallinischen und einer amorphen Modifikation.

Sehr wertvoll ist die von Knietsch [1]) für die Schmelzpunkte gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure von 0 bis 100 Proz. SO_3 ermittelte Tabelle, die ich durch Hinzufügung der entsprechenden Gehalte an H_2SO_4 vervollständigt habe und hiermit wiedergebe (s. f. S.). Unter „Schmelzpunkt" versteht Knietsch die Temperatur, bei der die abgekühlte Säure, in der die Kristallbildung angefangen hat, konstant bleibt, wenn man sie aus dem kühlenden Bade herausnimmt, bis die Erstarrung beendigt ist. Eine dem Original beigegebene Kurventafel (auch die Kurve Nr. 1, S. 323) zeigt auch die Temperaturen, bei denen sich die ersten Kristalle bilden, und diejenigen, bei denen bei vorsichtiger Erwärmung die letzten Kristalle schmelzen. Die Kurven zeigen ein deutliches Maximum bei dem Punkte H_2SO_4, H_2O, ein Minimum bei $2H_2SO_4$, H_2O, ein fast mit dem ersten zusammenfallendes Maximum bei H_2SO_4, ein Minimum bei $4H_2SO_4$, SO_3, ein hohes Maximum bei H_2SO_4, SO_3 (Pyroschwefelsäure), ein Minimum bei H_2SO_4, $2SO_3$ und das höchste Maximum für SO_3 im polymerisierten Zustande.

Beim Kochen einer verdünnten Schwefelsäure entweicht anfangs reines Wasser; nach Graham mischt sich dem Wasserdampf erst dann Säuredampf bei, wenn sie nur noch 2 Mol. Wasser auf 1 Anhydrid enthält, also bei einem Gehalt an Monohydrat von 84,48 oder einem Volumgewicht von 1,78. Nach mehreren Erörterungen über den Verlust von Schwefelsäure beim Konzentrieren zwischen Lunge, Bode, Walter u. a. darf man annehmen, daß auch in der Großpraxis ein merkliches Verdampfen von wirklicher Schwefelsäure beim Kochen wenigstens bis zu einer Grädigkeit von 60 oder selbst 62° nicht stattfindet; doch wird bei lebhaftem Kochen fast immer, namentlich aber bei Ober-

[1]) Ber. 1901, S. 4100.

Schwefelsäure						Oleum		
Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt	Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt	SO_3 frei Proz.	Schmelzpunkt	
1	1,22	— 0,6°	69	84,52	+ 7,0°	0	+ 10,0°	
2	2,45	— 1,0°	70	85,75	+ 4,0°	5	+ 3,5°	
3	3,67	— 1,7°	71	86,97	— 1,0°	10	— 4,8°	
4	4,90	— 2,0°	72	88,20	— 7,2°	15	— 11,2°	
5	6,12	— 2,7°	73	89,42	— 16.2°	20	— 11,0°	
6	7,35	— 3,6°	74	90,65	— 25,0°	25	— 0,6°	
7	8,57	— 4,4°	75	91,87	— 34,0°	30	+ 15,2°	
8	9,80	— 5,3°	76 sog.	93,10	— 32,0°	35	+ 26,0°	
9	11,02	— 6,0°	77 66°	94,83	— 28,2°	40	+ 33,8°	
10	12,25	— 6,7°	78 Bé	95,05	— 16,5°	45	+ 34,8°	
11	13,47	— 7,2°	79	96,77	— 5,2°	50	+ 28,5°	
12	14,70	— 7,9°	80	98,00	+ 3,0°	55	+ 18,4°	
13	15,92	— 8,2°	81	99,25	+ 7,0°	60	+ 0,7°	
14	17,15	— 9,0°	81,63	100,00	+ 10,0°	65	+ 0,8°	
15	18,37	— 9,3°	82	—	+ 8,2°	70	+ 9,0°	
16	19,60	— 9,8°	83	—	— 0,8°	75	+ 17,2°	
17	20,82	— 11,4°	84	—	— 9,2°	80	+ 22,0°	
18	22,05	— 13,2°	85	—	— 11,0°	85	+ 33,0°	(27°) [1]
19	23,27	— 15,2°	86	—	— 2,2°	90	+ 34,0°	(27,7°)
20	24,50	— 17,1°	87	—	+ 13,5°	95	+ 36,0°	(26°)
21	25,72	— 22,5°	88	—	+ 26,0°	100	+ 40,0°	(17,7°)
22	26,95	— 31,0°	89	—	+ 34,2°			
23	28,17	— 40,1°	90	—	+ 34,2°			
—	—	unter	91	—	+ 25,8°			
—	—	— 40,0°	92	—	+ 14,2°			
61	74,72	— 40,0°	93	—	+ 0,8°			
62	75,95	— 20,0°	94	—	+ 4,5°			
63	77,17	— 11,5°	95	—	+ 14,8°			
64	78,40	— 4,8°	96	—	+ 20,3°			
65	79,62	— 4,2°	97	—	+ 29,2°			
66	80,85	+ 1,2°	98	—	+ 33,8°			
67	82,07	+ 8,0°	99	—	+ 36,0°			
68	83,39	+ 8,0°	100	—	+ 40,0°			

feuer und sicher auch im Gloverturm, etwas Säure in Form von feinen Tröpfchen oder Nebel mechanisch mit fortgerissen. Wenn ruhige Verdunstung bei mäßiger Hitze stattfindet, tritt wohl gar kein Verlust an Schwefelsäure ein.

Der Siedepunkt des Schwefelsäure-Monohydrats wird von Marignac = 338°, von Pfaundler = 317° angegeben. (Man kann eigentlich nur von dem Siedepunkte des konstant überdestillierenden Gemenges mit etwa $98^1/_2$ Proz. H_2SO_4 reden; vgl. S. 322.) Die Siedepunkte von wasserhaltigen Schwefelsäuren wurden von Dalton im Anfange des 19. Jahrhunderts untersucht. Seine augenscheinlich unrichtige Tabelle ist durch neue Beobachtungen von Lunge ersetzt worden [2]), auf welche folgende Tabellen gegründet sind:

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte des noch nicht polymerisierten, frisch hergestellten Oleums. — [2]) Berl. Ber. **11**, 370.

Tabelle I.

Beobachtetes Volumgewicht	Temperatur Grade C	Volumgewicht reduziert auf 15^0 C	Entsprechender Gehalt an SO_4H_2 Proz.	Beobachteter Siedepunkt Grade C	Barometerstand reduziert auf 0^0
1,8380	17	1,8400	95,3	297	718,8
1,8325	16,5	1,8334	92,8	280	723,9
1,8240	15,5	1,8245	90,4	264	720,6
1,8130	16	1,8140	88,7	257	726,0
1,7985	15,5	1,7990	86,6	241,5	720,1
1,7800	15	1,7800	84,3	228	720,5
1,7545	16	1,7554	81,8	218	726,0
1,7400	15	1,7400	80,6	209	720,6
1,7185	17	1,7203	78,9	203,5	725,9
1,7010	18	1,7037	77,5	197	725,2
1,6750	19	1,6786	75,3	185,5	725,2
1,6590	16	1,6599	73,9	180	725,2
1,6310	17	1,6328	71,5	173	725,2
1,6055	17	1,6072	69,5	169	730,1
1,5825	15	1,5825	67,2	160	728,8
1,5600	17	1,5617	65,4	158,5	730,1
1,5420	17	1,5437	64,3	151,5	730,1
1,4935	18	1,4960	59,4	143	730,1
1,4620	17	1,4635	56,4	133	730,1
1,4000	17	1,4015	50,3	124	730,1
1,3540	17	1,3554	45,3	118,5	730,1
1,3180	17	1,3194	41,5	115	730,1
1,2620	17	1,2633	34,7	110	732,9
1,2030	17	1,2042	27,6	107	732,9
1,1120	17	1,1128	15,8	103,5	732,9
1,0575	17	1,0580	8,5	101,5	735,0

Tabelle II.

(Berechnet durch graphische Interpolation.)

Proz. SO_4H_2	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Siedepunkt
5	101^0	45	$118,5^0$	70	170^0	86	$238,5^0$
10	102	50	124	72	174,5	88	251,5
15	103,5	53	128,5	74	180,5	90	262,5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106,5	60	141,5	78	199	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	218,5	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295

Die Spannung des Wasserdampfes in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration ist 1845 von Regnault für Temperaturen von 5 bis 35^0 bestimmt worden[1]). Wir geben hier seine Tabelle für jeden zweiten Grad wieder

[1]) Ann. de chim. [3] **15**, 179.

und fügen zu den von ihm bezeichneten Hydraten noch den Prozentgehalt und das Volumgewicht. Ferner geben wir auch Sorels Tabelle (s. f. S.), welche für höhere Temperaturen berechnet und dadurch für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation brauchbarer ist. Die Spannungen sind ausgedrückt in Millimetern Quecksilberdruck.

Regnaults Tabelle der Wasserdampfspannungen verdünnter Schwefelsäuren.

Grad Celsius	$H_2SO_4 + H_2O$ 84,5 Proz.	$H_2SO_4 + 2\,H_2O$ 73,1 Proz.	$H_2SO_4 + 3\,H_2O$ 64,5 Proz.	$H_2SO_4 + 4\,H_2O$ 57,6 Proz.	$H_2SO_4 + 5\,H_2O$ 52,1 Proz.	$H_2SO_4 + 7\,H_2O$ 43,7 Proz.	$H_2SO_4 + 9\,H_2O$ 37,7 Proz.	$H_2SO_4 + 11\,H_2O$ 33,1 Proz.	$H_2SO_4 + 17\,H_2O$ 24,3 Proz.
	1,780	1,654	1,554	1,477	1,420	1,340	1,287	1,247	1,176
5	0,105	0,388	0,861	1,294	2,137	3,168	4,120	4,428	5,478
7	0,108	0,430	0,985	1,510	2,464	3,643	4,728	5,164	6,300
9	0,112	0,476	1,125	1,753	2,829	4,176	5,408	5,980	7,216
11	0,118	0,527	1,280	2,025	3,240	4,773	6,166	6,883	8,237
13	0,124	0,586	1,454	2,331	3,699	5,443	7,013	7,885	9,374
15	0,131	0,651	1,648	2,674	4,215	6,194	7,958	8,995	10,641
17	0,139	0,725	1,865	3,059	4,793	7,036	9,014	10,222	12,054
19	0,149	0,808	2,108	3,492	5,440	7,980	10,191	11,583	13,628
21	0,159	0,901	2,380	3,977	6,166	9,039	11,506	13,090	15,383
23	0,171	1,006	2,684	4,523	6,979	10,226	12,974	14,760	17,338
25	0,184	1,125	3,024	5,135	7,892	11,557	14,613	16,610	19,516
27	0,199	1,258	3,405	5,822	8,914	13,050	16,443	18,659	21,944
29	0,216	1,408	3,830	6,594	10,060	14,723	18,485	20,929	24,650
31	0,235	1,557	4,305	7,459	11,345	16,600	20,765	23,443	27,666
33	0,256	1,767	4,838	8,432	12,785	18,704	23,311	26,228	31,025
35	0,280	1,981	5,432	9,524	14,400	21,063	26,152	29,314	34,770

Knietsch[1]) hat ebenfalls die Dampfspannungen bestimmt, zunächst von gewöhnlicher, konzentrierter Säure, bei 100°. Natürlich sinken diese Spannungen schnell mit der Konzentration, da sie von Wasserdampf herrühren,

Depression in mm Hg.

H_2SO_4 Proz.	20° mm	40° mm	60° mm	80° mm	100° mm
61,7	3	10	25	68	143
70,9	2	3	8	22	57
81,4	1	1	1,5	3	10
89,23					1
93,8					
96,26	0	0	0	0	0
97,76					
98,56					

[1]) A. a. O., S. 4111.

Sorels Tabelle der Wasserdampfspannungen von verdünnten Schwefelsäuren.

Volumgewicht der Säuren	Prozent H_2SO_4	Temperaturen																
		10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
		Millimeter																	
1,342	44	4,4	6,1	8,5	11,5	15,5	20,9	28,1	37,4	48,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,361	46	4,0	5,5	7,7	10,5	14,5	19,7	26,3	33,6	44,4	59,6	76,5	96,4	—	—	—	—	—	—
1,380	48	3,7	5,0	7,1	9,6	13,4	18,1	23,9	31,5	40,1	53,5	69,0	86,8	107,2	132,1	—	—	—	—
1,399	50	3,3	4,5	6,5	8,8	12,0	16,4	21,4	27,4	35,9	47,4	61,3	77,0	95,6	118,1	152,0	192,6	236,7	—
1,418	52	3,0	4,0	5,8	7,9	10,9	14,5	18,9	24,1	31,5	41,5	54,0	67,9	84,5	104,5	131,2	166,5	207,9	251,5
1,439	54	2,0	3,6	5,0	7,0	9,5	12,5	16,5	21,3	27,8	36,2	47,2	59,9	74,8	92,6	116,1	146,8	183,5	222,0
1,459	56	2,2	3,1	4,3	6,0	8,1	11,0	14,2	18,6	24,1	31,0	41,6	51,6	65,0	80,6	100,9	128,2	160,0	195,0
1,480	58	1,9	2,6	3,5	5,1	7,2	9,1	12,0	15,8	20,4	26,1	34,5	44,0	55,4	68,4	86,2	110,6	138,5	169,5
1,502	60	1,6	2,1	3,0	4,3	6,1	7,5	10,0	13,0	16,9	21,6	28,7	36,7	46,1	56,7	72,3	94,0	118,7	146,0
1,525	62	1,4	1,8	2,6	3,6	5,0	6,5	8,1	10,5	13,9	17,7	23,9	30,0	37,7	46,2	59,7	78,2	100,7	125,0
1,547	64	1,2	1,6	2,2	3,0	4,0	5,5	6,5	8,2	10,9	14,0	18,7	23,9	30,3	37,4	48,0	63,8	83,7	105,0
1,569	66	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	4,5	5,4	6,5	8,9	11,5	15,2	19,1	24,2	30,3	39,9	52,5	70,0	88,0
1,592	68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3,8	4,5	5,4	7,2	9,5	12,3	15,4	19,4	24,4	31,4	42,5	56,0	72,0
1,615	70	0,8	1,0	1,3	1,8	2,5	3,3	3,8	4,4	5,9	7,5	9,5	12,1	15,5	19,8	25,5	33,9	44,4	57,0
1,638	72	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0	2,8	3,2	3,6	4,8	6,0	7,5	9,5	12,0	15,4	20,0	26,2	33,7	43,4
1,662	74	0,5	0,6	0,6	1,2	1,7	2,1	2,6	3,1	3,9	4,9	6,0	7,5	9,5	12,1	15,4	19,5	24,5	31,5
1,687	76	0,4	0,4	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,5	3,0	4,0	4,8	5,9	7,5	9,5	11,8	15,0	18,5	22,0
1,710	78	0,3	0,3	0,4	0,8	1,1	1,4	1,7	2,1	2,4	3,0	3,5	4,0	5,7	7,0	8,5	10,5	13,0	15,8
1,733	80	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	2,4	2,9	3,3	4,1	5,0	6,2	7,5	9,3	11,0
1,755	82	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7	3,2	3,9	4,7	5,6	6,8

und sind für Säuren von 90 bis 98,3 Proz. bei $100^0 = 0$. Von da an steigen die Dampfdrucke, jetzt verursacht von SO_3, rasch an, wie die Tabelle zeigt, welche die Drucke von $^3/_4$ Vol. rauschender Säure verschiedener Stärken + 2 Vol. Luft in Atmosphären angibt; vgl. auch die Kurve Nr. 7 S. 323.

Dampfdruck einiger Oleumsorten.
($^3/_4$ Vol. Oleum + $^1/_4$ Vol. Luft.)

Temperatur	Druck von Oleum 30 Proz. Atm.	Druck von Oleum 40 Proz. Atm.	Druck von Oleum 50 Proz. Atm.	Druck von Oleum 60 Proz. Atm	Druck von Oleum 70 Proz. Atm.	Druck von Oleum 80 Proz. Atm.	Druck von Oleum 100 Proz. Atm.
35^0	—	—	—	—	—	0,150	0,400
40	—	0,075	—	0,225	0,375	0,500	0,650
45	0,050	0,125	—	0,350	0,575	0,650	0,875
50	0,100	0,175	0,350	0,525	0,775	0,875	1,200
55	0,140	0,225	0,450	0,675	1,025	1,200	1,600
60	0,200	0,275	0,550	0,825	1,400	1,500	1,850
65	0,225	0,350	0,700	1,025	1,650	1,900	2,250
70	0,275	0,400	0,825	1,275	2,050	2,300	2,725
75	0,340	0,475	1,000	1,570	2,525	2,800	3,300
80	0,400	0,475	1,150	1,850	3,100	3,500	4,000
85	0,450	0,675	1,400	2,150	3,700	4,175	4,900
90	0,530	0,825	1,700	2,575	4,400	5,050	5,900
95	0,625	0,950	2,050	3,150	5,200	6,000	—
100	0,730	1,100	2,400	3,700	6,000	—	—

E. Briggs[1]) beschreibt seine Versuche zur Ermittelung der Dampfspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen, die ihn zur Aufstellung folgender Tabelle geführt haben (die Zahlen bedeuten Millimeter Quecksilber):

Prozentgehalt an H_2SO_4	100^0	110^0	120^0	125^0	130^0	140^0	150^0	160^0	170^0	175^0	180^0	190^0	200^0
77,51	20,2	42,5	71,0	90,8	112,5	168,5	300,0	—	—	—	—	—	—
79,17	14,3	33,8	56,2	67,5	86,2	132,0	210,0	335,0	—	—	—	—	—
81,81	8,5	18,8	32,5	40,0	51,5	75,5	126,5	207,5	322,5	400	—	—	—
84,26	5,3	11,1	18,5	23,1	29,5	46,0	76,5	118,5	180,0	230	282,5	—	—
87,32	2,4	5,0	8,7	10,5	15,0	26,3	43,5	63,8	92,5	113	132,5	191,0	367
91,22	—	—	—	5,0	6,9	10,0	15,0	25,0	40,6	51	62,0	92,5	149

Burt[2]) beschreibt seine, mittels eines dazu besonders konstruierten Apparates ausgeführten, Versuche über die Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen für Konzentrationen zwischen 24,92 und 95,94 Proz. H_2SO_4. Auch bespricht er alle früheren Arbeiten in diesem Gebiete. Er schließt daraus, daß in diesen Lösungen chemische Verbindungen zwischen Schwefelsäure und Wasser vorhanden seien, unter Bildung von komplexen Molekeln. Es liegt

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1275. — [2]) Journ. Chem. Soc. 85, 1339 ff. (1904).

aber kein Beweis für das Vorhandensein von bestimmten Hydraten in der Lösung vor; tatsächlich führten verschiedene Versuche zur Berechnung von Molekulargewichten auf Grund der Annahme solcher bestimmter Hydrate zu ganz widersprechenden Ergebnissen.

Hacker[1]) gibt eine mathematische Ableitung der Veränderungen des Dampfdruckes von verdünnten Schwefelsäuren durch die Temperatur, deren Resultate mit den beobachteten Drucken gut stimmen.

Die spezifische Wärme des Schwefelsäure-Monohydrats bei 16 bis 20° ist 0,3315 (Wasser = 1). Marignac gibt die spezifischen Wärmen verdünnterer Säuren wie folgt:

H_2SO_4 + 5 aq. = 0,5764
„ + 10 „ = 0,7212
„ + 15 „ = 0,7919
„ + 25 „ = 0,8537
„ + 50 „ = 0,9155
„ + 100 „ = 0,9545
„ + 200 „ = 0,9747
„ + 400 „ = 0,9878

Bode[2]) hat eine für den praktischen Gebrauch bequemere Tabelle berechnet:

° B	Spez. Gewicht	Spez. Wärme	° B	Spez. Gewicht	Spez. Wärme
66	1,842	0,3315	35	1,320	0,67
63	1,774	0,38	30	1,263	0,73
60	1,711	0,41	25	1,210	0,78
55	1,615	0,45	20	1,162	0,82
50	1,530	0,49	15	1,116	0,87
45	1,453	0,55	10	1,075	0,90
40	1,383	0,60	5	1,037	0,95

Vgl. auch Pickering[3]).

Knietsch (a. a. O., S. 4102) gibt die spezifischen Wärmen von hoch konzentrierten und rauchenden Schwefelsäuren bis 100 Proz. SO_3. Die S. 323 gezeigte Kurve (Nr. 3) fällt kontinuierlich mit der Konzentration, bis man zu 20 Proz. SO_3 kommt; dann steigt sie wieder bis 100 Proz. SO_3, wo sie auf die bedeutende Höhe 0,77 kommt. Die Hauptwerte sind:

Gesamt SO_3	Freies SO_3	Spez. Wärme	Gesamt SO_3	Freies SO_3	Spez. Wärme
80	—	0,3574	92	56,45	0,400
82	2,0	0,345	94	67,34	0,455
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
86	23,78	0,340	98	89,12	0,650
88	34,67	0,350	100	100	0,770
90	45,56	0,360			

Die Lichtbrechungsexponenten der Schwefelsäure ist von Veley und Manley bestimmt worden[4]).

---

[1]) Ann. d. Phys. (IV) **39**, 1338 (1912). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 244. — [3]) Journ. Chem. Soc. **57**, 90. — [4]) Proz. Royal Soc. **79**, 469—487 (1905).

Die Viskosität der Schwefelsäure ist untersucht worden von verschiedenen Chemikern, u. a. von Dunstan und Wilson[1]), Kremann und Ehrlich[2]), A. E. Dunstan[3]).

Chemisches Verhalten der Schwefelsäure.

Beim Vermischen der konzentrierten Schwefelsäure mit Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung, indem eine chemische Bindung von mehr Wasser zu bestimmten Hydraten stattfindet, deren Eigenschaften S. 321 ff. beschrieben worden sind. Außerdem tritt, wie auch schon erwähnt, beim Mischen von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser eine nicht unbedeutende Kontraktion ein, welche ebenfalls mit Wärmeentwickelung verbunden sein muß. Bei Vermischung von konzentrierter Schwefelsäure mit Schnee dagegen wird starke Kälte erzeugt, und zwar durch die Wärmebindung bei der Verflüssigung des Schnees, welche die Wärmeentwickelung infolge der chemischen Verbindung bedeutend übersteigt. Dies tritt jedoch nur ein, wenn das Verhältnis zwischen Säure und Eis bestimmte Grenzen nicht überschreitet; es muß auf 1 Tl. Schwefelsäure mehr als $1^1/_4$ Tle. Schnee vorhanden sein; bei weniger Schnee entsteht eine Temperaturerhöhung.

Selbst bei größerer Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser wird noch viel Wärme frei. Viele Beobachter haben sich mit diesem Gegenstande beschäftigt; wir geben hier nur die Ergebnisse von Thomson[4]), wonach 98 g H_2SO_4 bei Vermischung mit x Grammmolekülen Wasser die folgenden Wärmemengen geben:

Mol. H_2O	
1	6 272 W.-E.
2	9 364 „
3	11 108 „
5	13 082 „
9	14 940 „
19	16 248 „
49	16 676 „
99	16 850 „
199	17 056 „
499	17 304 „
799	17 632 „
1599	17 848 „

Pickering[5]) erhielt etwas höhere Zahlen.

Knietsch (a. a. O., S. 4106) gibt die nachstehenden Lösungswärmen für Schwefelsäuren (diejenigen für Oleum vgl. S. 318), welche eine vollständig kontinuierlich verlaufende Kurve zeigen, vgl. Nr. 4 auf S. 323, wonach also die Bildung der einzelnen Hydrate nicht mit besonderen Wärmetönungen verbunden ist.

Wegen dieser bedeutenden Wärmeentwickelung muß die Vermischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser immer mit Vorsicht geschehen; man soll nie das Wasser in die Säure gießen, sondern die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren ins Wasser laufen lassen. Bei plötzlicher Ver-

[1]) Chem. Soc. Trans. **91**, 85 (1907). — [2]) Monatshefte **28**, 831 (1907). — [3]) Proc. Chem. Soc. **30**, 104 (1914). — [4]) Berl. Ber. **3**, 496. — [5]) Journ. Chem. Soc. **57**, 94.

Schwefelsäure			Schwefelsäure			Schwefelsäure		
SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	W.-E.	SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	W.-E.	SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	W.-E.
50	61,25	39	61	74,73	68	72	88,20	119
51	62,48	41	62	75,95	72	73	89,43	126
52	63,70	44	63	77,18	75	74	90,65	133
53	64,93	46,5	64	78,40	79	75	91,88	139
54	66,15	49	65	79,63	83,5	76	93,10	146
55	67,38	51,5	66	80,85	88	77	94,33	152
56	68,60	54	67	82,08	93	78	95,55	160
57	69,83	57	68	83,30	98	79	96,78	168
58	71,05	59,5	69	84,53	103	80	98,00	178
59	72,28	62	70	85,75	108	81	99,23	188
60	73,50	65	71	86,98	113	81,63	100,00	193

mischung wird so viel Wärme auf einmal frei, daß die Säure ins Kochen geraten kann und umhergespritzt wird, und Glasgefäße springen dabei sehr leicht.

H. Howard[1]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Prozentgehaltes von rauchenden Schwefelsäuren durch die Temperatursteigerung bei der Vermischung mit Wasser.

Die Verwandtschaft der Schwefelsäure für Wasser zeigt sich auch in ihrer großen Hygroskopizität. Die konzentrierte Schwefelsäure ist eines der besten Mittel, um Gase zu trocknen, und wird dazu nicht nur in unzähligen Fällen für wissenschaftliche Zwecke, sondern bisweilen auch für technische Zwecke angewendet. So z. B. bei der Chlorbereitung nach Deacon, wobei das Gemenge von Gasen, nachdem ihm durch Wasser die Salzsäure entzogen worden ist, durch einen Koksturm passiert, in dem Schwefelsäure herabläuft, um den Gasen ihre Feuchtigkeit zu entziehen. Ebenso wird das Chlorgas getrocknet bei der Methode, verzinnte Eisenabfälle durch Behandlung mit Chlorgas zu entzinnen, welch letzteres im trockenen Zustande bei niederer Temperatur auf Eisen nicht einwirkt, aber mit dem Zinn wasserfreies Tetrachlorid liefert, was natürlich vom Wasserdampfgehalt des Gases und dem Wasserdampfdruck der Säure, also von der Temperatur der Schwefelsäure abhängig ist (siehe die Tabellen S. 343 und 344).

Auch auf flüssige und feste Körper wirkt die konzentrierte Schwefelsäure wasserentziehend, oder sogar wasserabspaltend, wenn in der Substanz noch kein fertig gebildetes Wasser, aber dessen Elemente vorkommen. Auch hierauf gründet sich eine Menge von wissenschaftlichen und technischen Anwendungen der Schwefelsäure, welche bei dieser Gelegenheit häufig die sogenannten Sulfosäuren, in der Regel sehr reaktionsfähige Körper, bildet. Als Beispiele solcher Wirkungen diene die Bildung des Äthers unter der spaltenden Einwirkung der Schwefelsäure, mit der Zwischenbildung von Äthylschwefelsäure, diejenige des Äthylens bei weiterer Wasserabspaltung; die Darstellung des Nitrobenzols, der Pikrinsäure, des Nitronaphtalins usw., die Fabrikation des Resorcins und Alizarins durch die alkalische Schmelzung von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons und viele andere Fälle.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, S. 3.

Auch die Verkohlung von vielen organischen Substanzen (Holz, Zucker u. dgl.) bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure ist aus derselben Quelle abzuleiten, und es folgt von selbst, daß diese Säure aus demselben Grunde auf den tierischen Körper höchst giftige Eigenschaften ausüben muß, jedoch nur in konzentrierter Form. Das gewöhnlich angewandte Gegenmittel, gebrannte Magnesia, kann freilich wenig mehr helfen, wenn die Schleimhäute des Schlundes und Magens einmal zerstört sind.

Die Verwandtschaft der konzentrierten Schwefelsäure zu Wasser macht sich auch darin geltend, daß sie in offenen Gefäßen, durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre, leicht zum Überlaufen kommt, was man bei wissenschaftlichen Apparaten, Wagen u. dgl. beachten muß, wenn man solche durch Aufstellen von konzentrierter Schwefelsäure vor dem Rosten bewahren will.

Zersetzungen der Schwefelsäure. Solche sind zum Teil schon angeführt worden, z. B. diejenige in Anhydrid und Wasser durch Verdampfen S. 319; der gemischte Dampf läßt sich infolge der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit beider Dämpfe durch Diffusion großenteils in seine Bestandteile zerlegen, so daß man bei 520° in einer Stunde einen Rückstand von 60 Proz. Monohydrat und 40 Proz. Anhydrid erhalten kann, bei 445° 75 Proz. Hydrat und 25 Proz. Anhydrid[1]); vielleicht läßt sich darauf ein Verfahren zur Gewinnung von rauchender Säure begründen. Auch bereits weit unterhalb des Siedepunktes findet in der flüssigen Säure Dissoziation statt; es ist S. 319 darauf hingewiesen worden, daß schon bei 30 bis 40° das Monohydrat Dämpfe von Anhydrid ausgibt (Marignac), was durch die genauen Untersuchungen von Dittmar[2]) und Pfaundler und Pölt[3]) bestätigt wird.

Eine weitere Zersetzung in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser findet statt beim Durchleiten des Dampfes von Schwefelsäure durch stark glühende, am besten mit Porzellanstücken gefüllte Porzellan- oder Platinröhren. Diese Zersetzungsmethode ist von Deville und Debray als „billige" Darstellungsmethode für Sauerstoff empfohlen worden, hat sich aber wegen ungenügenden Absatzes für die schweflige Säure oder deren Salze nicht als solche bewährt, dagegen schien es einige Zeit, als ob sie eine große Rolle für die Anhydriddarstellung nach Cl. Winkler spielen würde; vgl. 11. Kapitel. Schwefelsäure wird ferner zersetzt beim Erwärmen mit Kohle auf 100 bis 150° in Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd; durch Phosphor beim Kochen mit Abscheidung von Schwefel; beim Kochen mit Schwefel unter Bildung von Schwefeldioxyd; durch den elektrischen Strom in Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff usw. (in verdünnter Schwefelsäure tritt jedoch durch den elektrischen Strom nur Wasserzersetzung ein).

Die Schwefelsäure galt früher bei Temperaturen unter ihrem Siedepunkt für die stärkste aller Säuren, weil sie sämtliche übrigen Säuren aus ihren Salzen austreibt, wenn Löslichkeitsverhältnisse usw. dies erlauben; doch ist es von Interesse, daß umgekehrt auch das Natriumsulfat durch Salzsäure zersetzt werden kann. Auch die „Aviditätsverhältnisse" zeigen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und Salpetersäure stärkere Säuren als Schwefelsäuren sind. Boussingault zeigte zuerst[4]), daß trockenes Salz-

[1]) Wanklyn und Robinson, Proc. Royal Soc. **12**, 507; Liebig, Jahresber. 1863, S. 38; Gmelin-Kraut II, **1**, 303. — [2]) Chem. Soc. Journ. [2] **7**, 446. — [3]) Zeitschr. f. Chem. **13**, 66. — [4]) Ann. chim. phys. [5] **2**, 120.

säuregas in der Rotglut die Sulfate des Kaliums, Natriums, Baryums, Strontiums und Calciums zersetzt (hierüber mehr weiter unten). Feuerbeständigere Säuren treiben bei höheren Temperaturen die Schwefelsäure aus, z. B. Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure zwei Hauptreihen von Salzen, nämlich saure, nach der Formel $SO_2<^{OH}_{OM}$, und neutrale, nach der Formel $SO_2<^{OM}_{OM}$. Sehr häufig kommt sie auch in basischen, selten in übersauren Salzen vor.

Auf der großen Verbindungsfähigkeit der Schwefelsäure mit allen Basen beruhen ihre technischen Anwendungen zum großen Teile. Von ihren Salzen, welche zum Teil Vitriole genannt werden, sind die sauren und neutralen in Wasser löslich, ausgenommen die neutralen Salze mit Baryum, Strontium, Blei, Silber und Quecksilber (-oxydul), welche sehr schwer oder fast gar nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind. Schwefelsaures Calcium ist in Wasser schwer löslich. Die Sulfate sind meist unlöslich in Weingeist. Die basischen Sulfate sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren. Die Sulfate neigen sehr zur Bildung von Doppelsalzen, von denen diejenigen Alaune genannt werden, welche einwertige und drei- (bzw. vier-) wertige Metalle kombiniert enthalten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, von Calcium, Magnesium, Silber, Mangan und Ferrosum (Eisenoxydul), letzteres, wenn ganz frei von Säure und Sesquioxyd, röten das blaue Lackmuspapier nicht, während alle anderen löslichen Sulfate dies tun. Beim Erhitzen zur Rotglut bleiben nur die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies unverändert; bei noch höherer Hitze (der des schmelzenden Eisens) zerfallen auch diese, außer den Alkalisulfaten, welche sich unverändert verflüchtigen. Auch Zink- und Manganvitriol sind schon schwer zersetzbar; dies erklärt die Schwierigkeit, Blende vollständig in Zinkoxyd umzuwandeln.

Beim Rösten geben die zersetzbaren Sulfate Metalloxyde, Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Viel leichter werden die Sulfate durch gewisse Zuschläge (Kohle, Eisen usw.) beim Erhitzen zerlegt.

Auf die Metalle wirkt die Schwefelsäure in sehr verschiedener Weise. Die wasserzersetzenden Metalle geben mit ihr in der Kälte nur Wasserstoffgas; in der Wärme jedoch geben selbst Zink und Eisen schon Schwefeldioxyd, und Zink kann dabei, wenn in bestimmter Weise verfahren wird, sogar Schwefelwasserstoff geben [1]). Die meisten Schwermetalle wirken in der Kälte und bei verdünntem Zustand der Säure nicht auf Schwefelsäure ein und entwickeln erst beim Erhitzen mit konzentrierter Säure Schwefeldioxyd, z. B. Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, unter gleichzeitiger Bildung von Sulfaten; Gold, Platin, Iridium, Rhodium wirken bei keiner Temperatur auf reine Schwefelsäure ein.

Platin wird von reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht angegriffen, aber doch merklich bei höheren Temperaturen. Nach Conroy [2]) wirkt 95 proz. reine Schwefelsäure bei 200° noch kaum merklich angreifend, dagegen bei 250° schon recht merklich. Kochende konzentrierte

[1]) Fordos und Gélis, bei Gmelin-Kraut l. c. und Kolbe, Dingl. Polyt. Journ. **162**, 77. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 465.

Schwefelsäure vom Siedepunkt 338° löst nach Délépine[1]) in einer Stunde pro 1 qdm Oberfläche 0,01 g Platin; nach einer Einwirkung von 40 bis 50 Stunden können sich braunrote bis schwarze Lösungen bilden, die 2 g Pt auf 100 ccm Säure enthalten. Im Vakuum ist der Angriff viel geringer. Nach Quenessan[2]) lösen sich im Vakuum bei 400° in einer Stunde pro 1 qdm Oberfläche 0,0006 g Pt in Schwefelsäure von 94 Proz., in einer Sauerstoffatmosphäre aber 0,0227 g, wobei SO_2 entsteht.

Nach Leroy Mc. Cay[3]) löst kochende reine Schwefelsäure Platin in beträchtlicher Menge auf (10 ccm kochende Säure lösten in einer Stunde 0,0038 g Platin auf), auch in Abwesenheit von Sauerstoff, z. B. im Kohlensäurestrome. Die Lösung des Platins in Schwefelsäure wird verhindert durch Schwefeldioxyd (direkt eingeleitet oder durch Einwirkung von freiem Schwefel oder Kohlenstoff auf die heiße Säure erzeugt); auch arsenige und besonders antimonige Säure üben eine Schutzwirkung aus.

Die Verunreinigungen der Schwefelsäure haben eine sehr verschiedene Wirkung in bezug auf ihren Angriff auf Platin. Salpetrige Säure, Natriumarseniat, Platinchlorid verstärken den Angriff (Délépine, Conroy), dagegen wird nach Délépine die Wirkung verringert durch Ammoniumsulfat, noch mehr durch Salmiak, Kohle, arsenige Säure, Schwefel, Schwefeldioxyd, und nach demselben sind Ferro- und Ferrisulfat, Salzsäure, Salpetersäure ohne merklichen Einfluß.

Nach Marie[4]) wird bei Gegenwart von oxydierenden Stoffen, wie Persulfat, Bichromat, Permanganat, Chlorat das Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur sogar von verdünnter Schwefelsäure merklich aufgelöst.

Nichtreines Platin wird den Umständen nach von Schwefelsäure mehr oder weniger als ganz reines Platin angegriffen. Ein Gehalt des Platins an Iridium oder Rhodium erhöht oft seine Widerstandsfähigkeit. Nach Versuchen von Heraeus[5]) nimmt eine Legierung von 90 Pt mit 10 Ir bei 40tägigem Kochen nur etwa halbmal so viel, eine solche von 95 Pt + 5 Ir nur $^3/_4$ mal so viel wie reines Pt an Gewicht ab. Ähnliches fand Scheurer-Kestner[6]). Nach Délépine[7]) nimmt allerdings der Vorzug des mit 10 Proz. Ir legierten Platins nach 8 bis 10 Stunden langem Erhitzen ab. Andererseits wirken solche Metalle als Verunreinigungen des Platins schädlich in bezug auf den Angriff durch Schwefelsäure, welche in Säuren löslich sind. Auch die Gegenwart von Sauerstoff übt eine schädigende Wirkung aus.

Gold widersteht der Schwefelsäure noch besser als Platin. Nach Heraeus (a. a. O.) nimmt 98proz. Schwefelsäure bei 40tägigem Kochen mit Gold nur etwa ein Siebentel soviel davon wie von Platin auf. Auch die Gegenwart von Sauerstoff oder Ozon verstärkt den Angriff nicht, wohl aber die von Salpetersäure und anderen oxydierenden Agenzien.

Das Verhalten des Gußeisens zu Schwefelsäure ist von großer technischer Wichtigkeit. Man hat längst gewußt, daß konzentrierte Schwefelsäure weder in der Kälte noch in der Hitze irgend erheblich auf Gußeisen wirkt, vorausgesetzt, daß keine Luft zutreten kann, deren Feuchtigkeit die

[1]) Bull. soc. chim. [3] **35**, 10. — [2]) Ebend. [3] **35**, 619. — [3]) Abh. d. 8. Intern. Kongr. f. angew. Chem. **1**, 351 (1912); Chem.-Ztg. 1912, S. 1072; Abstr. Amer. Chem. Soc. 1912, S. 3242. — [4]) Compt. rend. 1907, S. 145; 1908, S. 475. — [5]) Chem.-Ztg., Rep. 1891, S. 36. — [6]) Dingl. Polyt. Journ. **221**, 82. — [7]) Compt. rend. **142**, 631.

Säure verdünnen und eine stärkere Einwirkung hervorrufen würde. Trotzdem hielt man es anfänglich für einen ungemein kühnen Schritt, als einige Sodafabrikanten in Lancashire begannen, das Kochsalz mit Schwefelsäure in eisernen Schalen zu zersetzen, wie wir bei der Fabrikation des Sulfats sehen werden. Seitdem sind die Fabrikanten weitaus kühner geworden, und schon seit vielen Jahren wendet man gußeiserne Gefäße zur Scheidung von Gold und Silber durch siedende Schwefelsäure, zur Fabrikation von Nitrobenzol und analogen Produkten vermittelst Mischungen von starker Schwefelsäure und Salpetersäure und in unzähligen anderen Fällen an, wo man mit starken Säuren in der Kälte oder in der Hitze arbeiten muß, sogar für die letzte Konzentration der Schwefelsäure selbst. Auch mäßig verdünnte Säure wirkt in der Kälte oder ganz mäßiger Wärme bei Luftabschluß auf Gußeisen nicht ein; man kann daher dieses Material für Druckkessel zum Heben der Kammersäure und für ähnliche Zwecke verwenden.

Es wird meist angenommen, daß gewisse Sorten von Gußeisen dem Angriff der Säuren besser als andere Widerstand leisten. Dieser Punkt ist zugleich mit einigen anderen hier einschlägigen in Lunges Laboratorium untersucht worden [1]). Diese Untersuchungen hatten folgende Ergebnisse:

Bei gewöhnlicher Temperatur (und Luftabschluß) ist die Einwirkung aller untersuchten Säuren bis auf 50° Bé hinunter auf alle Gußeisenmischungen sehr unbedeutend und sind irgend erhebliche Unterschiede gar nicht wahrzunehmen.

Beim Siedepunkt des Wassers ist der Angriff schon bedeutend stärker, und zwar zeigt es sich ganz durchgängig, daß die 66grädige Säure den geringsten Angriff bewirkt, die 60grädige aber das Gußeisen um etwa das $1^1/_2$fache und die 50grädige dasselbe um das Dreifache von der 66grädigen Säure angreift. Weitaus stärkere Unterschiede treten beim Siedepunkt der Säuren hervor. Während die 66grädige Säure bei 295° das Gußeisen nur ganz unbedeutend mehr als bei 100° angreift und selbst die (etwas Stickstoffsäuren enthaltende) Handelssäure wenn auch merklich, doch nicht erheblich stärker als die reine Säure oder die etwas SO_2-haltige wirkt, so finden wir, daß die 60grädige Säure bei ihrem Siedepunkt (200°) um das 10- bis 20fache (im Durchschnitt um das 14fache) stärker als bei 100° wirkt (und im Durchschnitt um das 20fache stärker als die 66grädige bei 295°). Die Handelssäure von 60° Baumé wirkte in zwei Fällen bei 200° etwas stärker, in zwei anderen ganz ebenso stark wie die reine Säure von derselben Grädigkeit. Dies zeigt, daß man nicht gut die Schwefelsäure von niedrigerer Stärke in Eisengefäßen auf 66° Bé = 95 Proz. H_2SO_4 bringen kann; erst von dieser Stärke ab darf man sie in Gußeisen zum Kochen bringen.

Die 50grädige Säure, welche bei 100° doppelt so stark wie die 60grädige wirkt, greift das Eisen bei ihrem Siedepunkt, also 147°, merklich weniger als die 60grädige bei deren Siedepunkt, 200°, an, nämlich etwa nur $^3/_4$mal so viel, aber immer noch 14mal so viel als die 66grädige Säure bei 295°. Ein Unterschied zwischen reiner und Handelssäure ist bei 50° Bé gar nicht zu spüren.

Was die einzelnen Eisenmischungen betrifft, so verschwinden deren Unterschiede gegenüber der 66grädigen Säure in allen Fällen, und gegenüber

[1]) Chem. Ind. 1886, S. 47.

den schwächeren Säuren bei 20 und 100° C. Dagegen zeigt es sich beim Siedepunkt der schwächeren Säuren deutlich, daß Holzkohlenroheisen und Hartguß recht merklich weniger als alle übrigen Sorten angegriffen werden. Ein Unterschied zwischen heißem und kaltem Eisenguß ist dabei nicht zu bemerken. Bei allen übrigen Sorten bzw. Mischungen sind die Verhältnisse etwas komplizierter, so daß bestimmte Unterschiede sich nicht so leicht aufstellen lassen; am stärksten ist jedenfalls der Angriff auf das schottische Roheisen (Nr. 8) und die Mischung von diesem mit Hämatit-Roheisen (Nr. 7).

Die folgenden Versuche zeigten die Wirkung des nach meinem Gefrierverfahren im großen dargestellten Schwefelsäuremonohydrats (mit $99^3/_4$ Proz. H_2SO_4) bei Luftabschluß auf verschiedene Metalle.

Metall	Gewichtsverlust in Prozent		Gewichtsverlust in Gramm pro Quadratdezimeter	
	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°	6 Tage bei 20°	2 Stunden bei 100°
Gußeisen	0,041	0,071	0,062	0,105
Schmiedeeisen	0,175	0,313	0,056	0,095
Kupfer	2,63	—[1]	1,115	—[1]
Blei	3,48	3,65	1,790	1,847

Mithin kann man sagen, daß das Schwefelsäuremonohydrat auf Guß- und Schmiedeeisen bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° sehr wenig einwirkt, wenn die Luft ausgeschlossen ist. Ein merklicher Unterschied zwischen dem Monohydrat und der gewöhnlichen 66grädigen Säure ist in dieser Beziehung nicht vorhanden. Kupfer und Blei dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen, Blei noch mehr als Kupfer. Bei 100° leidet das Blei kaum mehr als bei 20°, während das Kupfer schon in heftige Reaktion, mit Entwickelung von SO_2, eintritt. Als am meisten maßgebend dürfen wir den Oberflächenangriff, z. B. den Gewichtsverlust pro Quadratdezimeter, ansehen.

Föhr[2]) zeigt, daß Eisen, welches säurebeständig sein soll, viel chemisch gebundenen und wenig graphitischen Kohlenstoff enthalten muß, während genau das Gegenteil in bezug auf Widerstand gegen alkalische Einflüsse, wie z. B. bei Schmelzkesseln für Ätznatron, gilt. Im ersteren Falle sollte das Eisen viel Mangan und wenig Silicium, im letzteren wenig Mangan und viel Silicium enthalten. Schmelzende Alkalien lösen gebundenen Kohlenstoff und Mangan, aber sehr wenig Graphit und Silicium (?) auf. Eine Mischung, welche gute Sulfatkessel (oder Säurekonzentrationskessel) liefert, muß schlechte Sodakessel ergeben und umgekehrt.

Ricevuto[3]) fand in einer Gußeisenschale, welche der Wirkung von Säuren besonders guten Widerstand leistete, 9,24 Proz. Si, 0,526 Proz. P, 0,080 Proz. S. Diese Schale war von der Firma Hartmann und Benker geliefert worden.

[1]) Der Angriff auf Kupfer bei 100° war so stark, daß keine genaue Bestimmung des Verlustes möglich war. — [2]) Fischers Jahresber. 1886, S. 295. — [3]) Chem.-Ztg. 1907, S. 960.

Zuweilen wird Ferrosilicium bis zum Betrage von 10 Proz. verwendet, um Gußeisen säurebeständig zu machen, während es durch 1 Proz. Nickel alkalibeständig wird [1]).

Schmiedeeisen wird weit stärker als Gußeisen angegriffen; aber bei gewöhnlicher Temperatur widersteht es doch stärkeren Schwefelsäuren bis zu 1,70 spez. Gew. hinunter vollkommen (vielleicht noch bis etwas unterhalb obiger Konzentration). Wo jedoch durch den Einfluß feuchter Luft die Säure verdünnter wird, tritt eine sehr starke Reaktion ein. Daher müssen die jetzt so allgemein zum Transport der Schwefelsäure verwendeten Eisenfässer oder Kesselwagen gegen jeden Luftzutritt in ihr Inneres im leeren Zustande verwahrt werden, und an den Stellen, wo dies nicht möglich ist, z. B. an den Mannlöchern, schützt man sie durch einen Überzug von Bleiblech.

Knietsch [2]) gibt nachstehende Tabelle über die Angreifbarkeit des Gußeisens und Schmiedeeisens durch Schwefelsäuren verschiedener Stärke (auch rauchende Säuren). Hierzu macht er folgende Bemerkungen (a. a. O., S. 4090). Gußeiserne Gefäße eignen sich sehr gut für die Darstellung von hydratischer Schwefelsäure, aber nicht für rauchende Säuren, denn obwohl diese das Gußeisen nur wenig angreifen, so verursachen sie doch eine Zersprengung desselben, manchmal ganz plötzlich mit lautem Knall. Augenscheinlich diffundiert Oleum in die Poren des Gußeisens, wo es zu SO_2 und H_2S reduziert wird, und wobei aus dem Kohlenstoff auch CO_2 entsteht, alles Gase, deren kritische Temperaturen ziemlich niedrig liegen, wodurch im Inneren des Gußeisens hohe Spannungen erzeugt werden. Schmiedeeisen (und Zink) wird von schwach rauchenden Säuren (bis 27 Proz. SO_3) relativ stark angegriffen, was sich aus der Kurve für die Zunahme der elektrischen Leitungsfähigkeit Nr. 5, Fig. 53, S. 323 erklärt. Deren Minimum liegt bei 100 Proz. H_2SO_4, worauf die Kurve wieder scharf ansteigt bis zu einem Maximum von 10 bis 15 Proz. freiem SO_3, worauf sie ebenso schnell bis zu sehr kleinen Werten herabsinkt. Oleum mit 27 Proz. freiem SO_3 ist wieder vollständig passiv; daher können schmiedeeiserne Apparate viele Jahre lang für die Fabrikation von starken Oleumsorten benutzt werden. (Vgl. auch Kurve Nr. 10 auf S. 323.)

Fawsitt und Powell [3]) haben eine ausgedehnte Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Eisen angestellt, deren Ergebnisse sie wie folgt zusammenfassen. Reine konzentrierte Schwefelsäure (von 97,5 Proz. H_2SO_4) wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Stahl und auf einige Sorten Gußeisen unter Bildung von Ferrosulfat und Wasserstoff, mit ein wenig Schwefeldioxyd. Bei steigender Temperatur tritt eine Verstärkung der Reaktion ein; bei 180° enthält das entweichende Gas auch SO_2, zuweilen mit ein wenig H_2S, aber keinen Wasserstoff. Durchschnittlich wird die Menge des Gases für je 10° Temperaturanstieg um das Dreifache vermehrt. — Die Stärke der Reaktion hängt von der Konzentration der Säure ab, aber bei geringen Verdünnungen bleibt das Verhältnis von Wasserstoff zu Schwefeldioxyd in dem entwickelten Gasgemisch fast konstant. — Obwohl die Stärke der Reaktion bis zu einem gewissen Grade von der Zusammensetzung der angewendeten Eisensorte abhängt, wie es aus der großen Verschiedenheit zwischen

---

[1]) Guttmann, Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 668. — [2]) Berl. Ber. 1901, S. 4109. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 234 (1914).

Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Arten von Eisen nach Knietsch.

Gewichtsabnahme des Eisens pro Quadratmeter und Stunde in Gramm nach 72stündiger Einwirkung der Säure bei 18 bis 20°.

H_2SO_4 Proz.	SO_2 Proz.	Gußeisen	Flußeisen	Schweißeisen
48,8	39,9	6,2177	—	—
61,2	50,0	0,1510	—	0,3032
67,7	55,3	0,0847	—	0,0789
73,4	59,9	0,0662	—	0,0623
79,7	65,0	0,1560	—	0,1159
83,7	68,4	0,1388	—	0,1052
85,1	69,5	0,1306	—	0,1034
88,2	72,0	0,1636	—	0,1417
90,6	73,9	0,1760	—	0,1339
92,0	75,2	0,0983	—	0,1040
93,0	75,9	0,0736	0,0987	0,0855
94,3	77,0	0,0723	0,0933	0,0708
95,4	77,9	0,1274	0,1471	0,1209
96,8	79,0	0,1013	0,0815	0,0988
98,4	80,3	0,0681	0,0533	0,0655
98,7	80,6	0,0583	0,0509	0,0570
99,2	81,0	0,0568	0,0418	0,0504
99,30	81,07	0,057	0,042	0,050
99,50	81,25	0,060	0,038	0,049
99,77	81,45	0,066	0,042	0,049
100,00	81,63	0,087	0,088	0,076
81,8 Ges. SO_3	0,91 SO_3 frei	0,201	0,393	0,323
82,02	2,00	0,190	0,285	0,514
82,28	3,64	0,132	0,441	0,687
82,54	4,73	0,154	0,956	0,075
82,80	7,45	0,151	0,566	1,321
83,50	10,17	0,079	0,758	1,540
84,20	12,89	0,270	1,024	0,892
84,62	16,16	0,271	1,400	0,758
85,05	18,34	0,076	1,988	1,530
86,00	23,78	0,070	0,245	0,471
88,24	44,67	0,043	0,033	0,053
90,07	45,56	0,040	0,018	0,019

Gehalt des verwendeten Eisens an Ges.-Kohlenstoff und Graphit.

	Ges.-Kohlenstoff Proz.	Graphit Proz.
Gußeisen	3,55	2,787
Flußeisen	0,115	—
Schweißeisen	0,076	—

Stahldraht und Roheisen erhellt, erscheint doch die Beschaffenheit der Oberfläche des Eisens als ein wesentlicher Faktor für den Verlauf der Reaktion

bei jeder Eisensorte. — Die Laboratoriumsversuche über diese Reaktion gaben ähnliche Ergebnisse wie Versuche im großen Maßstabe. — Für den Transport der mit Schwefelsäure gefüllten Eisentrommeln kann man die Bedingungen eines sicheren Transportes in jedem Einzelfalle berechnen. Die Sicherheit dieser Transporte hängt ab von der Qualität der Säure, dem beim Füllen verbliebenen Luftrückstand, der Temperatur und der bis zur Aufhebung des Druckes verflossenen Zeit.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist öfters untersucht worden. Calvert und Johnson[1]) fanden, daß Blei um so mehr angegriffen wird, je reiner es ist, und zweitens, daß ein starker Angriff erst bei einer Stärke der Schwefelsäure von mehr als 60° Bé stattfindet. Mallard[2]) und Hasenclever erhielten ähnliche Resultate. Bauer[3]) fand, daß 50 g Säure von 66° Bé mit 0,2 g reinem Blei eine namhafte Gasentwickelung bei 175°, eine stärkere bei 190° hervorbrachte; bei 230 bis 240° wird plötzlich alles Blei in Sulfat verwandelt, unter Auftreten von SO_2, H und S. Blei, welches Wismut (0,71—4—10 Proz.) enthielt, wurde noch stärker angegriffen, während kleine Mengen von Antimon und Kupfer das Blei widerstandsfähiger machen; Platina wirkt ähnlich; eine Legierung von 90 Blei mit 10 Zinn verhält sich wie reines Blei.

Nach Versuchen von J. Glover[4]) wird reines Blei, in einer Bleikammer aufgehängt, weniger angegriffen als solches, welches 0,1 bis 0,75 Proz. Kupfer und 0,1 bis 0,5 Proz. Antimon enthält. N. Cookson[5]) fand, daß starke Säuren bei hoher Temperatur auf antimonhaltiges Blei stärker als auf reines Blei wirken, während schwache Säuren bei niedriger Temperatur sich umgekehrt verhalten.

In Nordengland liefern die Bleihütten der Säurefabriken eine eigens für sie bestimmte Qualität Walzblei als „chemisches Blei". Dieses wird erhalten durch Einschmelzen von altem Kammerblei, Röhren usw. und enthält dadurch viele Verunreinigungen, insbesondere auch Antimon aus den Ventilen, was seine Widerstandsfähigkeit an den Bleikammern erhöht.

Napier und Tatlock[6]) fanden, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei von einer Wasserstoffentwickelung begleitet ist, welche ein Auftreiben der zugelöteten Bleigefäße, in denen die Säure öfters verschickt wird, verursachen kann. Diese Wasserstoffentwickelung ist sehr ungleich bei verschiedenen Bleisorten. Pitkin[7]) fand, daß bei Antimongehalt (bis zu 10 Proz.) das Blei durch Schwefelsäure in der Kälte weniger, bei 100° aber mehr als reines Blei angegriffen wird. Zinn und Zink vermehren, Wismut (über 1 Proz.), Cadmium, Silber vermindern den Angriff. Vgl. auch Mackar[8]).

Hochstetter[9]) fand, daß ganz kupferfreies Blei von Schwefelsäure sehr stark, aber schon bei einem Gehalt von 0,02 Proz. Cu sehr wenig angegriffen werde. Auch Antimon soll schützend einwirken. Seine Versuche waren im großen, an Apparaten der Fabrikation, angestellt, aber rein empirischer Natur, und es kann doch dabei ein Irrtum unterlaufen sein, da Gewichts-

---

[1]) Compt. rend. **56**, 140; Dingl. polyt. Journ. **167**, 358. — [2]) Bull. Soc. Chim. **2**, 114 (1874); Wagners Jahresber. f. 1875, S. 363. — [3]) Berl. Ber. 1875, S. 210. — [4]) Chem. News **45**, 105. — [5]) Ebend. S. 106. — [6]) Ebend. **42**, 314. — [7]) Journ. Chem. Soc. **2**, 460 (1885). — [8]) Chem. News **41**, 236. — [9]) Bull. Soc. Ind. du Nord de la France 1890, S. 231.

verluste nicht bestimmt wurden. Möglicherweise wurde der mechanische Widerstand durch größere Härte mit dem chemischen vermengt.

Nach den Versuchen von Veley [1]) soll ein Gemisch von salpetriger Säure und Salpetersäure stärker als jede der beiden Säuren für sich auf Blei wirken. Dies hat jedoch kaum irgend welche Wichtigkeit für die Schwefelsäurefabrikation, da hier die Salpetersäure, wenn sie überhaupt auftritt, stets von salpetriger Säure begleitet ist, überdies aber das Vorhandensein des ungeheuren Schwefelsäureüberschusses die Bedingungen von Grund aus modifizieren muß.

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist von Lunge und Ernst Schmid ausgeführt worden [2]). Eine ganz kurze Zusammenstellung der von uns gezogenen Schlüsse folgt hiermit.

1. In der Wärme ist in allen Fällen das reinste Blei widerstandsfähiger gegen reine nitrose Schwefelsäure, mit oder ohne Luftzutritt, als „Antimonblei" mit 18 Proz. Sb, „Hartblei" mit 1,8 Proz. Sb oder auch nur 0,2 Proz. Sb enthaltendes Weichblei.

In der Kälte verhält sich Blei mit 0,2 Proz. Sb unbedeutend besser als das reinste Blei; Hartblei mit 1,8 Proz. Sb erheblich schlechter, noch schlechter als die Legierung mit 18 Proz. Sb.

2. Nitrose Säure, wenn konzentriert, greift in allen Fällen stärker an als reine Säure. Bei etwas verdünnten Säuren (Vol.-Gew. 1,72 bis 1,76) greift die Nitrose Weichblei und Hartblei weniger als reine Säure an, augenscheinlich, weil sich sofort eine schützende Decke von Bleisulfat bildet. Bei größerer Verdünnung tritt stärkerer Angriff ein (s. u.).

3. In allen Fällen wirkt Nitrose bei Luftzutritt stärker als bei Luftabschluß ein.

4. Von zwei Sorten „Weichblei" ist das reinere auch das bessere; namentlich scheint auch ein sehr geringer Wismutgehalt (0,044 Proz.) schon schädlich zu sein.

5. Es ist durchaus unzulässig, die Angreifbarkeit eines Bleies durch Schwefelsäure aus der Menge des entwickelten Gases (Wasserstoff) ableiten zu wollen. Weichblei entwickelt sehr viel, Hartblei, bei viel größerem Gewichtsverlust, äußerst wenig Wasserstoff ($^1/_{200}$ der theoretischen Menge), vermutlich infolge von galvanischen Wirkungen. Gerade aus diesem Grunde soll man aber zum Transport von konzentrierter Schwefelsäure in dicht verschlossenen oder verlöteten Bleigefäßen nicht Weichblei, sondern nur Hartblei wählen, weil sonst ein Auftreiben oder Sprengen der Gefäße durch den Wasserstoff eintreten kann.

6. a) Blei mit bis 0,2 Proz. Kupfergehalt (stärker kupferhaltige Legierungen, z. B. mit 1 Proz. Cu, lassen sich nicht mehr homogen auswalzen) wird von konzentrierter, reiner Schwefelsäure in der Kälte mehr als reines Blei angegriffen; bei Nitrose ist kein großer Unterschied.

Bei 100° wirken alle Arten von Säuren auf reines und kupferhaltiges Blei so gut wie gleich ein, konzentrierte reine Säure etwas schwächer als konzentrierte Nitrose, aber mehr als Nitrose von 1,720 Vol.-Gew. (ähnlich wie bei antimonhaltigem Blei, vgl. Nr. 2).

Bei 200° greift konzentrierte Säure das Weichblei und das 0,02 Proz. Kupfer haltende gleich stark, dasjenige mit stärkerem Kupfergehalt merklich,

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 211. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 642.

jedoch nicht sehr wesentlich, schwächer an. Nitrose wirkt auf kupferhaltiges Blei eher stärker.

b) Oberhalb 200° (225 bis 255°) wird ein mit 1 Proz. Antimon legiertes Blei von reiner Schwefelsäure weitaus (bei 225° : $26^1/_2$ mal) stärker als reines Blei angegriffen; dagegen ist ein mit 0,2 Proz. Kupfer legiertes Blei bei 235° 17 mal, bei 255° $26^1/_2$ mal widerstandsfähiger als Jungfernblei.

7. a) Reines Weichblei zeigt bis 220° mit konzentrierter Schwefelsäure keine sichtbare Gasentwickelung. Von hier ab treten immer mehr Gasblasen auf und bei 260° löst sich das Blei momentan unter heftigem Aufschäumen, Geruch nach SO_2 und Abscheidung von Schwefel auf, wobei die Temperatur bis 275° steigt.

b) Dasselbe Blei, mit 0,2 Proz. Kupfer legiert, zeigt mit Schwefelsäure erst bei 260° deutliche Gasentwickelung, die bis zum Siedepunkte der Säure (über 310°) etwas zunimmt; beim Siedepunkte löst sich das Blei nur ganz allmählich auf.

c) Dasselbe Blei wie zuerst, mit 1 Proz. Antimon legiert, zeigt mit Schwefelsäure die erste Gasentwickelung bei 175°, stärker von 225° ab, und bei 275 bis 280° tritt dieselbe stürmische, momentane Auflösung ein wie bei reinem Weichblei.

(Ähnliches ist von Bauer[1]) beobachtet worden, wonach 0,73 Proz. Wismut die Temperatur der plötzlichen Auflösung des Bleies von 240 auf 160° herabdrückt.)

Mithin ist reinstes Blei bei einer Temperatur von 260° einer plötzlichen, vollständigen Auflösung durch Schwefelsäure ausgesetzt. Ein Zusatz von 1 Proz. Antimon erhöht diese Temperatur nur um etwa 20°; 0,2 Proz. Kupfer dagegen benimmt dem Blei diese Tendenz fast vollständig (vermutlich sind Hochstetters Versuche, S. 356, hierdurch zu erklären).

8. Der Gehalt des Weichbleies an Sauerstoff (Oxyd) ist auch in extremen Fällen äußerst gering und scheint mit der Angreifbarkeit durch Schwefelsäure in keinem Zusammenhange zu stehen. Dagegen ist diese, wie leicht begreiflich, geringer bei mechanischer Verdichtung der Oberfläche.

9. Als Endschluß für die Auswahl einer Bleisorte für Konstruktion der in der Schwefelsäure vorkommenden Apparate ist folgender hinzustellen:

Für Schwefelsäurekammern, Türme, Reservoire, Rohrleitungen und alle anderen Fälle, in denen die Temperatur nur bis zu mäßiger Höhe, jedenfalls nie auf 200° C steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten unbedingt vorzuziehen; es wird von warmer, verdünnter oder konzentrierter reiner oder nitroser Säure am wenigsten angegriffen.

Ein irgend höherer Gehalt an Antimon schädigt in fast allen Fällen, Kupfer nutzt wenigstens gar nichts; ausgenommen sind natürlich die Fälle, wo man dem Blei größere Härte geben will, und der in Nr. 5 erwähnte, von luftdicht zu verschließenden Transportgefäßen. Ein Zusatz von etwa 0,2 Proz. Antimon kann deshalb bei Apparaten, die nur mit kalter Säure in Berührung kommen, nützlich sein; bei warmer Säure ist selbst dieser Zusatz lieber zu vermeiden.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1875, S. 210.

Für ganz hohe Temperaturen, also z. B. für die heißesten Konzentrationspfannen, die zwar nicht über 200° steigen sollten, aber doch einmal zufällig darüber kommen könnten, ist ein Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proz. Kupfer vorteilhaft, während Antimon hier unbedingt vermieden werden sollte (vgl. Nr. 6b). Zwar hilft das Kupfer bei 200° noch nichts, wohl aber von 225° ab, und bei etwaigem Wismutgehalt schützt ein Kupfergehalt das Blei vor der hin und wieder beobachteten plötzlichen Zerstörung.

10. Technisches „Monohydrat" greift das Blei bei 50° vielmal stärker als konzentrierte Schwefelsäure an. (NB. Das benutzte „Monohydrat hatte schon etwas Wasser angezogen und enthielt nur 98,85 Proz. H_2SO_4; es griff das Blei $13^1/_2$mal so stark an wie gewöhnliche konzentrierte Säure von $96^1/_2$ Proz. H_2SO_4.) Bei frischem Monohydrat von $99^1/_2$ bis $99^3/_4$ Proz. wäre der Unterschied sicher noch viel größer gewesen.

11. Rauchende Schwefelsäure greift das Blei viel stärker als gewöhnliche konzentrierte Säure an; Oleum von 20 Proz. SO_3 32mal so stark, stärkeres Oleum wieder etwas weniger als das 20prozentige, weil sich sofort eine kompakte Schicht von Bleisulfat auf dem Blei bildet. Jedenfalls ist also Blei nicht mit rauchender Schwefelsäure zusammenzubringen.

12. Salpetersäure vom Volumgewicht 1,37 bis 1,42 kann in der Kälte mit Blei in Berührung gebracht werden, schwächere Säure nicht; aber auch stärkere Säure greift das Blei wieder mehr an, doch nicht mehr als konzentrierte Schwefelsäure. Gemenge von konzentrierter Schwefelsäure und starker Salpetersäure greifen das Blei äußerst wenig, viel weniger als konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure für sich, an und können ohne jedes Bedenken in bleiernen Gefäßen behandelt werden. (Spätere Versuche haben gezeigt, daß dies nur für gewöhnliche Temperaturen und für den Fall gültig ist, daß keine Feuchtigkeit aus der Luft angezogen werden kann. Heiße Mischsäuren wirken sehr stark auf Blei ein.)

13. Versuche mit Mischungen von Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure, teils auch mit Salpetersäure, welche sämtlich so gestellt waren, daß sie ursprünglich 0,1 Proz. N enthielten, aber durch längeres Stehenlassen und Erwärmen auf 65° absichtlich auf den Zustand gebracht worden waren, in dem sie in einer Bleikammer wirklich existieren können, zeigen folgende Erscheinungen. Wenn man einer verdünnten Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzt und dann erwärmt, so verflüchtigt sich ein wenig Salpetersäure, aber es bildet sich keine Nitrosylschwefelsäure, bis die Konzentration über 1,5 Vol.-Gew. steigt. Von hier an entweicht Sauerstoff und bei 1,768 Vol.-Gew. ist die Salpetersäure fast ganz verschwunden und durch SO_5NH ersetzt. Ebenso bildet sich umgekehrt aus Nitrose durch Verdünnen Salpetersäure, und zwar augenscheinlich bei längerem Erwärmen teilweise nicht durch Spaltung in NO_3H und NO, sondern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft.

Gerade um den Punkt herum, wo die Nitrosylschwefelsäure eben noch existenzfähig ist, ist der Angriff der Säure auf Blei weitaus am schwächsten. Er steigt mit der Verdünnung, und zwar proportional derselben, augenscheinlich durch vermehrte Bildung von NO_3H; ebenso mit größerer Konzentration, späterhin sogar rapide, da nun die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure sich mit derjenigen der Nitrosylschwefelsäure und der Salpetersäure vereinigt. Das Minimum des Angriffes liegt

zwischen 1,5 und 1,6 Vol.-Gew., also gerade bei der Stärke, welche die Säure in den Bleikammern weder unter- noch überschreiten sollte. Dies zeigt, daß es schon aus diesem Grunde unrationell ist, die Säure in der ersten Kammer zu stark zu halten (vgl. 7. Kapitel).

Wie wir oben S. 356 und 358 sahen, wird Wismut meist als ein besonders schädlicher Bestandteil des Bleies in bezug auf die Wirkung der Schwefelsäure angesehen. Aber H. O. Hofmann[1]) behauptet, daß Wismut bei 2 Proz., jedenfalls aber in den in käuflichen Bleisorten vorkommenden Mengen, die Angreifbarkeit des Bleies in Schwefelsäurekammern nicht erhöhe; es sei viel wichtiger, die Oberfläche des Bleies rein und glatt zu erhalten, um das Anhaften von Säuretröpfchen zu verhüten. (Während der letzte Satz ohne Widerspruch bleiben wird, widerstreitet denn doch die das Wismut betreffende Behauptung sämtlichen sonstigen Erfahrungen!)

In einem mir vorgekommenen Falle verhielten sich zwei Glovertürme ganz verschieden, indem der eine 13 Jahre lang ohne Bleireparatur ging, während der andere schon vor Verlauf von zwei Jahren in Reparatur kam. Das Blei hatte in beiden Fällen fast identische Zusammensetzung, enthielt aber im ersten Falle 0,004 Proz., im zweiten 0,012 Proz. Wismut.

Nach Junge[2]) ziehen manche Schwefelsäurefabrikanten das nach Pattinson entsilberte Blei dem nach Parkes entsilberten vor, weil das letztere angeblich mehr Zink enthalte. Hofmann (a. a. O.) zeigt, daß im Gegenteil das Parkes-Blei weniger Zink, aber mehr Wismut als Pattinson-Blei enthält. Man stimmt darin überein, daß für Verdampfpfannen Pattinson-Blei besser als Parkes-Blei ist. Dies würde dazu stimmen, daß Pattinson-Blei tatsächlich mehr Kupfer und weniger Wismut als Parkes-Blei enthält.

Flußsäure, wie sie durch flußspathaltige Blenden in die Schwefelsäure kommen kann, verursacht nach Prost[3]) schon in sehr geringer Menge große Schädigung in den Glovertürmen und Kammern. Meist enthalten die Blenden nur Spuren von Fluor, aber in einem Falle fand er 7 Proz. (Die angeführten Versuche zeigen bis 2 Proz. HF keine erhebliche Mehrwirkung der Schwefelsäure auf Blei. Gasförmiger Fluorwasserstoff scheint viel stärker zu wirken. Vgl. S. 119.)

Muir und Robb[4]) fanden, daß Zink in Berührung mit Schwefelsäure von der Formel H_2SO_4, $5\,H_2O$ noch ein etwas H_2S-haltiges, mit H_2SO_4, $6\,H_2O$ jedoch reines Wasserstoffgas gibt. Zinn wird von einer Säure von dem Wassergehalte $= H_2SO_4$, $3\,H_2O$ nicht angegriffen.

Hart[5]) fand die Bildung leicht schmelzbarer Legierungen von Blei mit Aluminium, Zinn oder Zink als häufigste Ursache des Leckens von Bleipfannen. Witmut zeigte eine ähnliche, aber langsamere Wirkung; auch Antimon ist schädlich, aber Kupfer, Arsen und Silber schaden sehr wenig und Kupfer kann unter gewissen Umständen sogar schützend wirken. Auch der physikalische Zustand des Bleies ist wichtig für seine Angreifbarkeit.

Verhalten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gegen die Oxyde des Stickstoffs.

Die Reaktionen zwischen den Oxyden und Säuren des Stickstoffs und Schwefels sind von außerordentlich großer Wichtigkeit für die Theorie und

[1]) Mineral Industry **5**, 398. — [2]) Sächs. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen f. 1895. — [3]) Chem.-Ztg. 1902, S. 12. — [4]) Chem. News **45**, 70. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 668.

Praxis des Schwefelsäureprozesses im allgemeinen und für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen im besonderen; wir werden sie an dieser Stelle abhandeln.

Die älteren Arbeiten von Clément-Desormes, Dalton, Davy, Berzelius, Gay-Lussac, W. Henry, Gaultier de Claubry, de la Provostaye, A. Rose, Koene, Weltzien, Rebling, Müller haben jetzt nicht viel mehr als historisches Interesse. Die neuere Literatur dieses Gegenstandes beginnt mit den Arbeiten von R. Weber in den Jahren 1862 bis 1867; sie sind teils im Journ. f. prakt. Chem. (**85**, 423; **100**, 37), teils in Pogg. Ann. (**123**, 341; **127**, 543; **130**, 277), teils in Dingl. polyt. Journ. (**167**, 453) veröffentlicht und in den Wagnerschen Jahresberichten für 1862, S. 208; 1864, S. 157; 1866, S. 114; 1867, S. 166 zusammengefaßt worden. Eine andere höchst wichtige Arbeit darüber verdanken wir Clemens Winkler[1]). Dann kamen die Arbeiten von Rammelsberg[2]) und von Michaelis und Schumann[3]).

Meine eigenen Untersuchungen in diesem Gebiete umfassen die folgenden Veröffentlichungen. 1877: Berl. Ber. **10**, 1073 und 1432; 1878: ebend. **11**, 434 und 1229; Dingl. polyt. Journ. **228**, 70, 548 und 553; 1879: ebend. **233**, 63; Berl. Ber. **12**, 357 und 1058; 1881: ebend. **14**, 2188 und 2196; 1882: ebend. **15**, 488 und 495; 1884: Chem. Ind. 1884, S. 5; 1885: ebend. 1885, S. 2; Berl. Ber. **18**, 1376, 1384, 1391; 1888: ebend. **21**, 67, 3223; 1889: Zeitschr. f. angew. Chem. S. 265, 385; 1890: ebend. S. 195; 1899: ebend. S. 393.

Von den verschiedenen Stickstoffoxyden braucht uns das Stickoxydul, N_2O, an dieser Stelle nicht aufzuhalten. Es ist in Schwefelsäure sehr wenig löslich, weit weniger als in reinem Wasser; da es, wenn es einmal entstanden ist, nicht wieder zu NO oder höheren Stickoxyden oxydiert wird, so ist es für die Fabrikation der Schwefelsäure ganz und gar verloren; auch geht es mit Schwefelsäure keine chemische Verbindung ein.

Das Stickoxyd, NO, sollte nach Henry und Plisson bei längerer Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure von dieser unter Bildung von Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid (s. unten) absorbiert werden; aber schon Berzelius, Gay-Lussac und viele andere haben diese Angabe widerlegt, namentlich aber auch Winkler[4]). Daraus folgt, daß auch derjenige Teil der Oxyde des Stickstoffs von der Schwefelsäure des Absorptionsapparates nicht zurückgehalten wird und unabsorbiert entweicht, welcher bis zu Stickoxyd reduziert ist, und dies beweist wieder die Notwendigkeit eines Sauerstoffüberschusses in den austretenden Kammergasen, weil nur dadurch das Vorhandensein von erheblicheren Mengen von Stickoxyd in denselben unmöglich gemacht wird. Kleine Mengen von Stickoxyd können übrigens selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff der Oxydation entgehen und finden sich daher in den Kammeraustrittsgasen vor.

Die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure ist zwar nicht gleich Null, ist aber doch sehr gering. Nach Kolb[5]) absorbiert Säure vom Vol.-Gew. 1,841

[1]) Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussacschen Kondensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867; kurzer Auszug daraus in Wagners Jahresber. 1867, S. 174. — [2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1872, S. 310; Wagners Jahresber. 1872, S. 250. — [3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1874, S. 1075; Wagners Jahresber. 1875, S. 335. — [4]) A. a. O., S. 58. — [5]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1872, S. 225.

nicht einmal Spuren von NO; Säure von 1,749 bis 1,641 nur 2 bis 6 mg NO auf 100 g; Säure von 1,426: 0,017 g, solche von 1,327: 0,020 g NO auf 100 g. Nach meinen Versuchen[1]) löst 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure 0,000593 g = 0,035 ccm NO; verdünnte Säure noch weniger.

Nach Lubarsch[2]) absorbieren je 100 Vol. Schwefelsäure von verschiedener Stärke:

Reines H_2SO_4	= 100 Proz.	H_2SO_4	3,5 Vol. NO
$H_2SO_4 + 2{,}5\,H_2O$	= 68,5 „	„	1,7 „ „
$H_2SO_4 + 6{,}5\,H_2O$	= 45,5 „	„	2 „ „
$H_2SO_4 + 9\,H_2O$	= 37,7 „	„	2,7 „ „
$H_2SO_4 + 17\,H_2O$	= 24,3 „	„	4,5 „ „
Reines Wasser	= 0 „	„	7,2 „ „

Bei Gegenwart von Sauerstoff wird das Stickoxyd von Schwefelsäure absorbiert (Bussy, Winkler u. a.); aber alsdann handelt es sich gar nicht mehr um Stickoxyd, sondern um salpetrige Säure, und Winkler hat zuerst nachgewiesen, daß die Gegenwart der Schwefelsäure es gerade bedingt, daß nicht mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als zur Bildung von salpetriger Säure notwendig ist, welche sich dann mit der Schwefelsäure unter Wasserabspaltung zu Nitrosylschwefelsäure verbindet:

$$2\,SO_2(OH)_2 + N_2O_3 = 2\,SO_2(OH)\,(ONO) + H_2O.$$

In verschiedenen der oben aufgeführten Aufsätze habe ich bestimmte Beweise für diese Tatsache geliefert, nämlich, daß beim Durchleiten von Stickoxyd zugleich mit einem sehr großen Überschuß von freiem Sauerstoff durch konzentrierte Schwefelsäure nichts als Nitrosylschwefelsäure gebildet wird, d. h. daß 2 NO nur 1 O aufnehmen; aber außerhalb der Flüssigkeit, schon unmittelbar über derselben, tritt die Reaktion $2\,NO + O_2 = N_2O_4$ ein, und sowie diese Verbindung mit Schwefelsäure zusammentrifft, gibt sie gleiche Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (s. unten).

Salpetrige Säure. Die wirkliche salpetrige Säure, HNO_2, ist im reinen Zustande nicht bekannt, nur in verdünnten Lösungen. Wenn man ihr Anhydrid, N_2O_3, in Wasser löst, so bildet sich etwas salpetrige Säure und bleibt im überschüssigen Wasser gelöst, aber ein großer Teil spaltet sich nach der Gleichung: $3\,NO_2H = 2\,NO + HNO_3 + H_2O$. Das Anhydrid, auch Stickstofftrioxyd genannt, N_2O_3, bildet in der Kälte eine dunkelblaue, unter 0° siedende Flüssigkeit. Wittorf[3]) hat N_2O_3 im kristallisierten Zustande erhalten. Beim Verdampfen zerfallen die Dämpfe größtenteils in NO und NO_2, mit mehr oder weniger N_2O_4, je nach der Temperatur; aber eine kleine Menge N_2O_3 besteht augenscheinlich auch im Dampfzustande. Es muß hier von näherem Eingehen auf die viel diskutierte Frage über die Existenz des N_2O_3 im Gaszustande abgesehen werden; nur die Literatur darüber sei angegeben: Luck[4]), Witt[5]), Ramsay und Cundall[6]), Lunge[7]), Dixon und Peterkin[8]). Brereton Baker und Muriel Baker[9]) haben gezeigt, daß man bei vollständigem Austrocknen ganz sicher gasförmiges N_2O_3 erhalten könne.

---

[1]) Berl. Ber. 1885, S. 1391 und 1886, S. 111. — [2]) Zitiert von Hempel, Gasanal. Methoden, 4. Aufl., S. 181. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **41**, 85. — [4]) Berl. Ber. 1878, S. 1232 und 1643. — [5]) Ebend., S. 2188. — [6]) Journ. Chem. Soc. **47**, 187, 672. — [7]) Ebend. **47**, 457; Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 207. — [8]) Proc. Chem. Soc., Mai 1899, S. 115. — [9]) Trans. Amer. Chem. Soc. **91**, 1862 (1907).

Obwohl zweifellos der größte Teil der früher als Dampf von N_2O_3 angesehenen „salpetrigen Dämpfe“ hauptsächlich ein Gemisch von Stickoxyd (NO) und Stickstoffperoxyd ist (wir bezeichnen dies der Einfachheit wegen als NO_2), mit sehr wenig wirklichem N_2O_3, so müssen wir die ebenso zweifellose Tatsache im Auge behalten, daß ein Gemisch gleicher Molekel von NO und NO_2 sich bei allen Reaktionen mit anderen chemischen Verbindungen genau so verhält, als ob es N_2O_3 wäre. Beim Einleiten in eine Alkalilösung entsteht quantitativ ein Nitrit: $2\,NaOH + NO + NO_2 = 2\,NaNO_2 + H_2O$. Bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure wird jenes Gemisch quantitativ in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt: $2\,H_2SO_4 + NO + NO_2 = 2\,SO_5NH + H_2O$. Wir haben daher das Recht, anzunehmen, daß ein Gemisch gleicher Molekel von NO und NO_2 in chemischer Beziehung auf dasselbe wie gasförmiges N_2O_3 herauskommt, und ich werde in diesem Buche meine Erklärungen häufig dadurch vereinfachen, daß ich von jenem Gemisch als N_2O_3 spreche, obwohl es physikalisch nur ein Gemenge von NO und NO_2 ist. Dazu besteht um so mehr Berechtigung, als zweifellos eine gewisse Menge N_2O_3 auch im Gaszustande vorhanden ist und als nach dem Massenwirkungsgesetze sich dieses N_2O_3 immer wieder neu bilden muß, wenn es durch chemische Reaktionen entfernt worden ist.

Jene Ausdrucksweise ist ferner um so mehr berechtigt, als jeder Chemiker von der Destillation der Schwefelsäure oder der Sublimation des Salmiaks spricht, obwohl wir wissen, daß bei der Destillation die Schwefelsäure sich fast ganz in SO_3 und H_2O spaltet, welche sich bei der Kondensation wieder vereinigen (S. 320), und daß das Chlorammonium beim Verdampfen größtenteils in NH_3 und HCl zerfällt.

Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd, N_2O_3, löst sich in Schwefelsäure, um so leichter, je konzentrierter die letztere ist, aber auch, wie wir sehen werden, wenn sie eine gewisse Menge Wasser enthält. Die hier eintretende Reaktion ist: $2\,H_2SO_4 + N_2O_3 = 2\,SO_5NH + H_2O$.

Rammelsberg (a. a. O.) behauptet, daß bei Anwendung eines Überschusses von Salpetrigsäureanhydrid beim Zusammentreffen mit Schwefelsäure auch Salpetersäure und Stickoxyd entständen: $H_2SO_4 + 2\,N_2O_3 = SO_5NH + HNO_3 + 2\,NO$; aber diese Reaktion tritt nur bei Gegenwart von Wasser ein, und die Bildung der Salpetersäure und des Stickoxyds muß als eine sekundäre Reaktion aufgefaßt werden, verursacht durch das wohlbekannte Verhalten der salpetrigen Säure bei Überschuß von Wasser. Wo genug Schwefelsäure und kein Überschuß von Wasser vorhanden ist, kommt Rammelsbergs Reaktion nicht ins Spiel.

Die durch die Wirkung der Salpetrigsäure auf Schwefelsäure gebildete Verbindung von der empirischen Formel SO_5NH ist schon längst im festen Zustande als „Kammerkristalle“ und in schwefelsaurer Lösung als „Nitrose“ bekannt gewesen; aber ihre wahre Zusammensetzung und Struktur sind erst später ermittelt worden.

Am leichtesten werden die Kammerkristalle rein dargestellt, wenn man Schwefeldioxyd in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure leitet, bis die Masse breiartig erstarrt ist, nicht aber bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure, und wenn man die Kristallmasse dann auf einer Tonplatte unter einer Glocke neben konzentrierter Schwefelsäure trocknet. Sie bildet, auf diese Weise erhalten, oder auch, wie man sie in den Verbindungsröhren

von Bleikammern und an anderen Stellen, wo es an Dampf fehlt, findet, vierseitige Säulen oder orthorhombische Kristalle, erscheint aber bei Darstellung im kleinen meist als blätterige, federartige oder körnig-kristallinische Masse, welche farblos und durchscheinend ist. Ihr Schmelzpunkt wird von Weltzien auf 73°, von Gaultier de Claubry auf 120 bis 130° angegeben; jedenfalls zersetzt sie sich schon vor dem Schmelzen teilweise unter Ausgabe roter Dämpfe.

In bezug auf die Zusammensetzung der Bleikammerkristalle hat früher Unsicherheit darüber geherrscht, ob sie, um nach den älteren Formeln zu reden, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Untersalpetersäure oder mit salpetriger Säure seien. Noch R. Müller[1]) sprach sie für das erste an; R. Weber dagegen bewies 1862 und noch schärfer im folgenden Jahre, daß ihnen die Formel nach der zweiten Annahme zukommen müsse, indem er alle einzelnen Bestandteile nach unzweideutigen Methoden bestimmte. Seine Resultate waren:

	Molekulargewicht	Berechnet	Gefunden	
$2SO_3$	160	62,39	63,90	64,00
N_2O_3	76	29,92	27,14	27,96
H_2O	18	7,69	9,50	10,50
$2SO_3, N_2O_3, H_2O$	254	100,00	100,54	102,46

Diese Formel ist auch von Michaelis und Schumann (a. a. O.) bestätigt worden, welche Forscher zugleich aus den Zersetzungsprodukten der Kammerkristalle mit Phosphorpentachlorid herleiteten, daß die Verbindung, nach Halbierung obiger Formel, als Nitrosulfonsäure, $SO_2{<}^{OH}_{NO_2}$, angesehen werden müsse, also als Schwefelsäure, in der ein Hydroxyl durch die Nitrogruppe, oder als Salpetersäure, in der das Hydroxyl durch die Sulfongruppe ersetzt ist.

Diese Anschauungsweise läßt sich jedoch nicht ganz unverändert festhalten. Sowohl aus der Bildungsart wie aus der Zersetzung der Verbindung muß man unbedingt schließen, daß sie nicht die Nitrogruppe, NO_2, sondern die Nitrosogruppe, NO, enthält. Ihre Formel ist daher zu schreiben: $SO_2{<}^{OH}_{ONO}$, oder $SO_2(OH)(ONO)$, und man muß sie als „Nitrosylsulfat“ oder noch genauer als „Nitrosylschwefelsäure“ bezeichnen, nämlich als Schwefelsäure, in der eines der Wasserstoffatome durch die Nitrosogruppe, d. h. das Radikal der Salpetrigsäure, NO(OH), ersetzt ist, also ein gemischtes Halb-Anhydrid der Schwefelsäure und der salpetrigen Säure.

Jurisch gibt den Kammerkristallen, die er als „Webers“ Säure bezeichnet, die Formel: $H_2O.O_3S.SO_3.O_3N_2$.

Es gibt auch eine schon oben erwähnte, wasserstofffreie Verbindung ähnlicher Art, das Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid von der Formel N_2O_4, $2SO_2$, rationell geschrieben:

$$\begin{matrix} NO \\ SO_2 \\ SO_2 \\ NO \end{matrix} \!\!> O,$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 1.

jedoch entsteht diese nur z. B. aus flüssigem Schwefelsäureanhydrid und Untersalpetersäure in der Kälte unter Druck (Provostaye), oder aus Schwefelsäureanhydrid mit getrocknetem Stickoxyd (H. Rose), oder aus Schwefelsäureanhydrid und Untersalpetersäure beim Erhitzen (Weber), kann also in der Schwefelsäurefabrikation gar nicht in Frage kommen.

Ebensowenig ist dies der Fall mit der von R. Weber[1]) durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in konzentrierteste Salpetersäure dargestellten Verbindung, der er die empirische Formel N_2O_5, $4\,SO_3$, $3\,H_2O$ gibt.

Nitrosylschwefelsäure bildet sich nicht nur in der oben erwähnten Weise, sondern auch auf vielfache andere Arten. Wir haben schon erwähnt, daß sie sich aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure bildet:

$$SO_2 + NO_3H = SO_2(OH)(ONO).$$

Sie entsteht auch, wenn ein Gemenge von starker Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt wird, unter Freiwerden von Sauerstoff (A. Rose und später Lunge, vgl. weiter unten):

$$H_2SO_4 + HNO_3 = SO_2(OH)(ONO) + H_2O + O.$$

Andererseits kann Schwefeldioxyd diese Verbindung auch mit niedrigeren Stickstoffoxyden bilden, wenn Wasser und Sauerstoff zugegen sind; bei N_2O_4 ist letzterer nicht erforderlich. Im vollkommen trockenen Zustande wirkt Schwefeldioxyd nicht auf die trockenen Stickstoffoxyde, aber in Gegenwart der geringsten Menge von Wasser entstehen Kammerkristalle, wenn SO_2 mit N_2O_4 oder aber mit NO oder N_2O_3 und zugleich mit Sauerstoff zusammentrifft. Winkler hat gezeigt, daß in einer Atmosphäre von feuchter Kohlensäure Stickstofftrioxyd mit Schwefeldioxyd keine Kammerkristalle bildet, während Stickstofftetroxyd dies tut, und er unterscheidet N_2O_3 und N_2O_4 auf diesem Wege. Die Dämpfe von Stickstofftrioxyd geben mit überschüssigem SO_2 und H_2O bei Abwesenheit von Sauerstoff gar keine Kammerkristalle; sie entfärben sich unter Bildung von NO und Schwefelsäure. Sowie aber Sauerstoff oder Luft zugelassen wird, treten augenblicklich Kammerkristalle auf; ebenso, wenn N_2O_4 mit SO_2 in Gegenwart von Wasser zusammentrifft. Diese Beobachtungen Winklers sind oft bestätigt worden; aber natürlich ist das, was man damals als Dämpfe von N_2O_3 bezeichnete, ein Gemenge von $NO + NO_2$, welches sich chemisch wie N_2O_3 verhält.

Da von den früheren Beobachtern einige Punkte noch nicht vollkommen aufgeklärt worden waren, und ihre Ergebnisse teilweise im Widerspruch zueinander zu stehen scheinen, so stellte ich selbst eine neue Untersuchung der gegenseitigen Wirkung von Schwefeldioxyd und Stickoxyd mit oder ohne Gegenwart von Wasser und Sauerstoff an[2]), welche zu folgenden Ergebnissen führte:

1. Trockenes NO und SO_2 haben keinerlei Wirkung aufeinander, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50 oder 100°, wenn Luft und Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen sind.

2. NO, SO_2 und Wasser wirken in der Art aufeinander, daß so viel Stickoxydul gebildet wird, als dem ursprünglich vorhandenen SO_2 entspricht. Eine Reduktion bis zu elementarem Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Wenn NO und SO_2 in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (von 1,455 Vol.-Gew.) zusammentreffen, so tritt keine Reduktion von NO zu N_2O

[1]) Pogg. Ann. **142**, 602. — [2]) Berl. Ber. **14**, 2196 ff.

ein, selbst bei großem Überschuß von SO_2, gleichgültig, ob man viele Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60° digeriert. Selbst bei Anwendung von Schwefelsäure von 1,32 Vol.-Gew. konnte keine Reduktion von NO durch SO_2 beobachtet werden.

4. Wenn NO, SO_2 und O in Gegenwart von Wasser zusammentreffen, so tritt eine unbedeutende, aber doch deutlich bemerkbare Bildung von N_2O ein. Wenn aber statt Wasser verdünnte Schwefelsäure von 1,32 Vol.-Gew. angewendet wird, so kann man diese Reduktionswirkung nicht bemerken.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Theorie des Bleikammerprozesses wird später (Kapitel 7) besprochen werden.

Eine spätere Untersuchung des Verfassers[1]) hat die obigen Resultate bestätigt. Es zeigte sich, daß im trockenen Zustande Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich N_2O_4 gibt; wenn umgekehrt überschüssiges trockenes NO mit O zusammentrifft, so entsteht N_2O_3 neben N_2O_4. In Gegenwart von Wasser wird NO mit überschüssigem O vollständig in Salpetersäure umgewandelt. Wenn jedoch NO mit O in unmittelbarer Berührung mit starker Schwefelsäure zusammentrifft, so bildet sich weder N_2O_4 noch HNO_3, selbst beim größten Überschuß von Sauerstoff, und die Oxydation geht nur bis zum Stadium der salpetrigen Säure, die aber nicht frei, sondern als Nitrosylschwefelsäure entsteht, so daß die wirkliche Reaktion die folgende ist:

$$2\,H_2SO_4 + 2\,NO + O = 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

Sowie die Gase aus der unmittelbaren Berührung mit der Schwefelsäure entfernt sind, schon gleich über derselben, tritt dieselbe Reaktion wie bei trockenen Gasen ein:

$$2\,NO + O_2 = N_2O_4.$$

Eine sehr eingehende Untersuchung über die Wechselwirkung von salpetriger und schwefliger Säure ist von Raschig veröffentlicht worden[2]). Er fand dabei eine Anzahl von neuen Verbindungen auf, stellte einige der Behauptungen von Frémy und Claus über die früher von ihnen beschriebenen Verbindungen richtig und entdeckte eine sehr bequeme und billige Methode zur Darstellung von Hydroxylamin. Aber da fast alle Versuche Raschigs in alkalischen Lösungen, und die wenigen mit sauren Lösungen gemachten beim Gefrierpunkt angestellt waren, also unter Verhältnissen, wie sie niemals in einer Bleikammer vorkommen, so hat es keinen Zweck, seine Resultate näher zu beschreiben. Unter den von Raschig gewählten Bedingungen bilden sich N_2O, NO, Amidosulfonsäure, Hydroxylamin und Ammoniak, aber nur in sehr kleinen Mengen; oberhalb der von ihm eingehaltenen niedrigen Temperatur ist die Bildung jener Substanzen vollkommen unsicher und jedenfalls zu unbedeutend, um weiter von uns in Betracht gezogen werden zu können.

Wirkung des Wassers auf Kammerkristalle. Diese sind sehr zerfließlich, und ziehen lebhaft Wasser aus der äußeren Luft an. In Berührung mit wenig Wasser lösen sie sich schnell unter Entwickelung von viel Wärme und von Stickoxyd auf. Beim Eintragen in eine größere Masse Wasser lösen sie sich ohne sichtbare Gasentwickelung auf; aber in der Tat wird noch Stickoxyd, wie auch Salpetersäure neben Salpetrigsäure gebildet.

[1]) Berl. Ber. **18**, 1384. — [2]) Lieb. Ann. **241**, 161 ff.

Dies hat zu verschiedenen Erklärungsversuchen geführt. Rammelsberg und Philipp haben behauptet, daß genau $^1/_4$ des Stickstoffs in NO, $^5/_8$ in Salpetrigsäure und $^1/_8$ in Salpetersäure übergehe:

$$16\,SO_5NH + 9\,H_2O = 16\,H_2SO_4 + 4\,NO + 2\,HNO_3 + 5\,N_2O_3.$$

Aber es ist ganz unnötig, eine so komplizierte und unwahrscheinliche Reaktion anzunehmen. Jede in dieser Beziehung beobachtete Tatsache läßt sich ganz einfach durch folgende Reaktion erklären:

$$SO_2(OH)(ONO) + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH;$$

d. h.: Nitrosylschwefelsäure nimmt die Elemente des Wassers auf und bildet damit Schwefelsäure und salpetrige Säure; die letztere, wie man längst weiß, ist in Gegenwart eines großen Wasserüberschusses unbeständig, und spaltet sich dabei in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$3\,NO.OH = HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

Bei Gegenwart von weniger Wasser bildet sich aus Kammerkristallen auch Salpetrigsäureanhydrid, welches in braunen Dämpfen entweicht und dabei größtenteils in NO und NO_2 zerfällt:

$$2\,SO_5NH + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Für fast alle Zwecke kann man Nitrosylschwefelsäure, oder ihre Auflösung in Schwefelsäure (Nitrose) als eine Lösung von Salpetrigsäure in Schwefelsäure ansehen.

Von großem Interesse ist das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäuren verschiedener Konzentration. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle der Nitrosylschwefelsäure leicht und unzersetzt, und diese Lösung hat sogar solche Beständigkeit, daß sie destilliert werden kann, ohne salpetrige Säure zu verlieren, während doch die isolierten Kristalle schon bei gelinder Erwärmung zersetzt werden; zur Hälfte destilliert, bleibt ein an salpetriger Säure reicherer Rückstand. Ich habe gezeigt [1]), daß bei vierstündiger Destillation einer solchen Säure, wobei 40 Proz. der Schwefelsäure übergegangen waren, nur 5 Proz. der Salpetrigsäure sich im Destillat, die anderen 95 Proz. im Rückstande vorfanden, und gar nichts davon zerstört worden war.

Man kann Lösungen der beschriebenen Art von 1,9 Vol.-Gew. erhalten; sie entwickeln mit Wasser Stickoxyd, entzünden Phosphor bei 62°, oxydieren Schwefel beim Destillieren, auch viele Metalle unter Entwickelung von Stickoxyd; mit schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, entwickeln sie Stickgas. Die Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé wird auch bei anhaltendem Durchleiten von trockenem Schwefeldioxyd nur unvollständig zersetzt, und Zusatz von Wasser gibt alsdann noch durch Entwickelung von braunen Dämpfen die Anwesenheit von salpetriger Säure zu erkennen. Daher kommt auch die den Fabrikanten wohl bekannte Tatsache, daß eine mit salpetriger Säure verunreinigte konzentrierte Schwefelsäure durch schweflige Säure nur schwierig zu reinigen ist. In der Wärme zersetzt Schwefeldioxyd die Bleikammerkristalle unter Entwickelung von Stickoxydul (Frémy). Weitere Angaben über das Verhalten des Schwefeldioxyds zu der Lösung von Bleikammerkristallen in Schwefelsäure, der „Nitrose“,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 661 und 1890, S. 447.

werden bei Betrachtung der Vorgänge im Gloverturm gemacht werden. Es ist bemerkenswert, und für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation von größter Wichtigkeit, daß selbst verdünntere Schwefelsäuren vom Vol.-Gew. 1,7 bis 1,55 die Kristalle in der Kälte unzersetzt lösen; die Zersetzung hebt erst an, wenn die Dichte der verdünnten Säure auf 1,55 bis 1,50, also unter die Dichte der gewöhnlichen Kammersäure gesunken ist (Weber).

Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure). Ich verwende meist diesen Namen für die Verbindung, welche man früher und oft auch jetzt noch „Untersalpetersäure" nannte und auch zuweilen „Stickstoffdioxyd" oder „Stickstofftetroxyd" nennt. Bekanntlich besteht sie beim Gaszustande aus einer Mischung von Molekülen von NO_2 und N_2O_4 in je nach der Temperatur wechselnden Verhältnissen. Bei niedriger Temperatur, auch im flüssigen Zustande, ist sie gleich N_2O_4; oberhalb 160° gleich NO_2. Ich ziehe den Namen „Peroxyd" vor, weil man es in der Praxis bei der gasförmigen Substanz stets mit einem Gemenge von NO_2 und N_2O_4 zu tun hat. N_2O_4 muß als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpetersäure: $NO—O—NO_2$, angesehen werden; die Konstitution der Verbindung NO_2 ist unbekannt. Das Verhältnis der Molekel von NO_2 und N_2O_4 bei verschiedenen Temperaturen ist folgendes:

26,7° C	. . . . .	80	Proz.	N_2O_4 +	20	Proz. NO_2
39,8° „	. . . . .	71	„	„ +	29	„ „
60,2° „	. . . . .	47	„	„ +	53	„ „
80,6° „	. . . . .	22	„	„ +	77	„ „
135° „	. . . . .	1	„	„ +	99	„ „

Piloty und Schwerin[1]) halten an der Formel N_2O_4 fest, aber Divers[2]) spricht sich für die Formel NO_2 aus, die er schreibt: O=N—O, also dreiwertigen Stickstoff verbunden mit einem gewöhnlichen, zweiwertigen und mit einem einwertigen Atom Sauerstoff.

Dieser Körper, sei er im Zustande von Flüssigkeit oder Gas, wirkt sehr stark auf Schwefelsäure ein. Fügt man nach Weber, Untersalpetersäure, welche durch gelindes Erwärmen von rauchender Salpetersäure bereitet, also jedenfalls noch salpetersäurehaltig war, zu Schwefelsäuren von verschiedener Konzentration, so zeigt sich folgendes: Englische Schwefelsäure und Säure von 1,7 Vol.-Gew. nimmt solche auf, ohne sich zu färben. Säure von 1,55 wird gelb; die Untersalpetersäure ist also hier wahrscheinlich zum großen Teil als solche aufgelöst, wie von dem Salpetersäurehydrat, und es ist nicht eine Spaltung nach der Gleichung: $N_2O_4 + SO_4H_2 = NO_3H + SO_5NH$ eingetreten, während man dies bei den stärkeren Säuren annehmen muß. (Obigem widersprechen zum Teil meine Resultate, S. 366). Säure von 1,49 färbt sich grünlichgelb; solche von 1,41 intensiv grün; solche von 1,31 dagegen färbt sich blau und entbindet Stickoxydgas, das bei gelindem Erwärmen unter heftigem Schäumen entweicht. Schwächere Säuren werden nur vorübergehend gefärbt. Demnach würde anzunehmen sein, daß Schwefelsäuren von 1,8 bis 1,7 Vol.-Gew. die Untersalpetersäure unter Erzeugung von Nitrosylschwefelsäure aufnehmen, dagegen etwas schwächere Säuren sie einfach auflösen und die stärker verdünnten sie unter Bildung von Stickoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure zersetzen. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf diese Gemische ist je nach der Konzentration verschieden. Die Lösung

[1]) Berl. Ber. 1901, S. 1884 u. 2350. — [2]) Proc. Chem. Soc. **19**, 233.

der Kammerkristalle in englischer Schwefelsäure wird dadurch, wie oben erwähnt, selbst nach längerem Durchstreichen nur unvollkommen zersetzt; dagegen wird das gelbe Gemisch von 1,55 Vol.-Gew. und die gefärbten verdünnteren Säuren unter heftigem Schäumen mit Entbindung von Stickoxydgas zersetzt. Es wird sich später zeigen, wie alle diese Verhältnisse bei der Wiedergewinnung der Salpetergase in der Praxis mitspielen, wo es darauf ankommt, die Gase erst durch Schwefelsäure von 1,7 Vol.-Gew. zu absorbieren und dann aus dieser Lösung wieder zu entbinden.

Nach Winkler ist jedoch das Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure verschieden von dem, welches Weber beschreibt. Sie soll sich zwar mit Schwefelsäure bis zu 60° Bé (1,71 Vol.-Gew.) herab mischen lassen, aber eine Lösung geben, welche von der Lösung der Bleikammerkristalle in Schwefelsäure ganz verschieden ist; die mit Untersalpetersäure gemengte Schwefelsäure sei nämlich gelbrot und stoße fortwährend rote Dämpfe aus. Beim Erhitzen brause sie auf und entwickele stürmisch gasförmige Untersalpetersäure; wenn das Gemenge mit 60grädiger Schwefelsäure bereitet war, so verflüchtige sich die N_2O_4 dabei vollständig weit unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure, so daß der mit Wasser verdünnte Rückstand Permanganat nicht mehr entfärbt. Wenn man dagegen 66grädige Säure zur Auflösung genommen hat, so gibt die Flüssigkeit zwar auch beim Erhitzen den größten Teil ihrer Untersalpetersäure ab; das Zurückbleibende verhält sich aber wie eine Lösung von Bleikammerkristallen in Schwefelsäure und gibt beim Vermischen mit Wasser rote Dämpfe aus, welche sich dadurch als salpetrige Säure, und nicht als Untersalpetersäure, charakterisieren, daß sie mit feuchter schwefliger Säure keine Bleikammerkristalle bilden.

Zwischen den Angaben von Weber und denen von Winkler, namentlich über das Verhalten der Untersalpetersäure, bestehen einige wesentliche Verschiedenheiten, die ich selbst durch weitere Untersuchungen aufgeklärt habe (s. u.).

Vermischt man konzentrierte Schwefelsäure mit ein wenig konzentrierter Salpetersäure und leitet in das Gemisch Schwefeldioxyd, so wird die Salpetersäure in der Kälte nur zu salpetriger Säure reduziert, welche mit der Schwefelsäure verbunden bleibt; diese Verbindung widersteht dann der ferneren Einwirkung der schwefligen Säure, wie die aus konzentrierter Schwefelsäure und Bleikammerkristallen bereitete Lösung. Dagegen werden verdünntere Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure, unter 1,7 Vol.-Gew., nach Maßgabe ihrer Verdünnung mehr oder weniger leicht von schwefliger Säure zersetzt.

Folgendes sind die Resultate einer längeren Untersuchung, die ich selber i. J. 1879 in Dingl. Polyt. Journ. **232**, 63, 155, 235 veröffentlicht habe (im Auszuge Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1058).

1. Die Untersalpetersäure (Stickstoffperoxyd) kann als solche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung mit überschüssiger Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Teile der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle) gibt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst, nach folgender Gleichung:

$$N_2O_4 = SO_2(OH)_2 = SO_2(OH)(ONO) + NO_3H.$$

2. Die Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle) löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf; jedoch nur bis

zu einer bestimmten Grenze, die man als Sättigungskapazität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und die um so höher liegt, je konzentrierter die Schwefelsäure ist. Diese Grenze ist z. B. für Säure von 1,84 Vol.-Gew. bei einem Gehalte von 55,34 mg N_2O_3 = 185 mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ auf 1 ccm noch nicht erreicht.

3. Über diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche natürlich bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei einem höheren Gehalt an Nitrosylschwefelsäure eintritt; dies war z. B. der Fall bei Säure von 1,887 Vol.-Gew. (aus reiner Schwefelsäure von 1,84 bereitet), welche auf 1 ccm

$$147\text{ mg } N_2O_3 = 372\text{ mg } (SO_2)(OH)(NO_2)$$

enthielt, aber auch schon bei Säure von 1,706 Vol.-Gew., welche auf 1 ccm nur 56,7 mg N_2O_3 = 190 mg $(SO_2)(OH)(NO_2)$ enthielt. Da auch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Überschuß von Nitrosylschwefelsäure einigermaßen lose gebunden zu sein; die Temperatur des Wasserbades scheint ihn jedoch noch nicht zu affizieren.

4. Der von Winkler beobachtete Zustand, wo eine Mischung von 66grädiger Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte gelbrote Farbe zeigte, rote Dämpfe ausstieß und beim Erwärmen stürmische Entwickelung von Untersalpetersäure stattfand, wo man also noch unverändertes Stickstoffperoxyd annehmen muß, kann augenscheinlich erst stattfinden, wenn das Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält als das stärkste oben erwähnte, oder je in der Schwefelsäurefabrikation vorkommende. Viele Versuche mit längerem Erwärmen im Wasserbade beweisen die Abwesenheit von merklichen Mengen freien Stickstoffperoxyds in allen untersuchten Fällen. In verdünnteren Säuren ist dieses noch weniger anzunehmen, und es ist daher unstatthaft, es bei Analysen von Schwefelsäure aufzuführen.

5. Alle Nitrosen, d. i. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristallen) in Schwefelsäure, gleichgültig, ob diese daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siedepunkt eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Diesen Farbenwechsel kann man beliebig oft wiederholen; er deutet kaum auf eine Lockerung der Verbindung hin, da ja diese auch bei viel höherer Temperatur große Beständigkeit zeigt, sondern läßt sich wohl eher mit der Intensitätserhöhung der Farbe von Eisenchlorid beim Erwärmen vergleichen.

6. Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkt der Schwefelsäure sehr groß, wenn die Konzentration der letzteren nicht unter 1,70 Vol.-Gew. fällt. Es geht zwar beim Kochen stets Stickstoff verloren, und zwar um so mehr, je weniger konzentriert die Säure ist; aber wenn man in der Art kocht, daß die entweichenden Dämpfe sich nicht kondensieren und zurückfließen können, so findet man selbst bei Säure von 1,65 Vol.-Gew. noch Nitrosylschwefelsäure im Rückstande. Wenn aber die Dämpfe kondensiert werden und zurückfließen, so tritt bei Säuren von 1,80 an und in steigendem Maße bei zunehmender Verdünnung, wo das Kondensat höchst verdünnte Säure oder selbst reines Wasser ist, ein bedeutender Verlust durch Denitrierung ein.

7. Bis zu einer Konzentration von 1,65 Vol.-Gew. herab ist die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu salpetriger Säure, d. h. die Tendenz zur

Bildung von Nitrosylschwefelsäure, so groß, daß die daneben vorhandene Salpetersäure, sei sie als solche zugesetzt oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure entstanden, unter Sauerstoffabgabe reduziert und zur Bildung von nitroser Schwefelsäure verwendet wird. Bei Säure von 1,71 Vol.-Gew. und stärkeren findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1,65 Vol.-Gew. nur noch unvollständig.

8. Unter 1,65 Vol.-Gew. ist die Nitrosylschwefelsäure schon so wenig beständig, daß z. B. aus Säure von 1,6 Vol.-Gew. etwas davon (allerdings nur wenige Prozent) beim Erwärmen im Wasserbade, und das meiste, aber nicht alles, bei kurzem Kochen fortgeht. Bei Säure von 1,5 Vol.-Gew. tritt augenblicklich schon in der Kälte teilweise Zersetzung der zugesetzten salpetrigen Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein, aber bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade bleiben doch noch erhebliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure unzersetzt, während ein anderer Teil in Salpetersäure übergegangen ist. Beim Kochen geht erstere völlig verloren. Infolge der sehr geringen Sättigungskapazität einer Schwefelsäure von 1,5 Vol.-Gew. für Nitrosylschwefelsäure ist neben dieser in der Kälte jedenfalls schon freie salpetrige Säure anwesend. Bei noch schwächeren Säuren tritt dies natürlich in erhöhtem Maße ein; es ist jedoch wahrscheinlich, daß selbst sehr verdünnte Schwefelsäure in der Kälte ein wenig Nitrosylschwefelsäure enthalten kann, wenn reduzierende Einflüsse abwesend sind.

9. Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnten Säuren (von 1,5 Vol.-Gew. und darunter) selbst bei längerem Kochen noch großenteils in der Flüssigkeit zurück. Wenn also die Nitrosen aus dem Gay-Lussacschen Absorptionsturme der Schwefelsäurefabriken durch fehlerhaften Betrieb neben salpetriger Säure auch Salpetersäure enthalten, so ist an eine vollständige Denitrierung derselben durch heißes Wasser oder Dampf, wobei man wohl in der Praxis nie unter 48° Bé = 1,5 Vol.-Gew. geht, nicht zu denken; diese ist nur durch reduzierende Agenzien möglich, also im großen durch schweflige Säure im Gloverturm, im kleinen durch Quecksilber im Nitrometer. Man kann im letzteren recht deutlich sehen, wie viel schwieriger und langsamer auch hier die Denitrierung erfolgt, wenn Salpetersäure zugegen ist.

10. Die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so stark, daß selbst bei sehr großer gleichzeitiger Zufuhr von Luft, also von Sauerstoff, während des Einleitens von salpetriger Säure, ebenso wie desjenigen von Stickoxyd in Schwefelsäure sich keine Oxydation zu N_2O_4 oder NO_3H wahrnehmen läßt.

11. Salpetrige Säure läßt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbieren, weil dabei eine teilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet.

12. Die violette oder blaue Färbung, welche sich bei der Einwirkung reduzierender Agenzien auf nitrose Säure zeigt, rührt von einer Auflösung von Stickoxyd in solcher Säure her und ist möglicherweise einer sehr unbeständigen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche zwischen NO und N_2O_3 steht, zuzuschreiben.

Obwohl meine Versuche mit aller Deutlichkeit erwiesen hatten (vgl. bes. Schluß 1 und 4), daß das Stickstoffperoxyd sich nicht als solches in der Schwefelsäure unter Bildung einer losen Verbindung auflöst, aus der man es

durch Erwärmen wieder unverändert austreiben könnte, so ist doch diese (seither von Winkler selbst als irrtümlich erkannte) Annahme aus der chemischen Literatur nicht mehr verschwunden, und hat unter anderem zu einer entschieden unrichtigen Erklärung des Verfahrens von Lasne und Benker zur Behandlung der Gay-Lussactürme Veranlassung gegeben. Ich habe daher diese Sache nochmals untersucht[1]) und gezeigt, daß Mischungen von Stickstoffperoxyd mit selbst nicht ganz konzentrierter Schwefelsäure, bis herunter zum Vol.-Gew. 1,65, sich quantitativ als gemischte Lösungen gleicher Moleküle von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure verhalten; daß beim anhaltenden Erhitzen im Wasserbade solche Lösungen in Säure von 1,75 nichts, solche in Säure von 1,65 sehr wenig von ihren Stickstoffverbindungen verlieren. Bei anhaltendem Sieden entweicht ein Teil der letzteren; aber eine große Menge Nitrosylschwefelsäure bleibt zurück, mehr als ursprünglich vorhanden war, indem ein Teil der Salpetersäure unter Sauerstoffverlust in solche übergeht. Die Idee einer „losen" Verbindung zwischen N_2O_4 und Schwefelsäure muß daher ganz und gar aufgegeben werden, und daraus folgt auch die Unrichtigkeit der von manchen Praktikern gehegten Meinung, daß N_2O_4 weniger leicht als N_2O_3 von Schwefelsäure aufgenommen werde, weshalb viel von der ersteren im Gay-Lussacturm verloren gehe. Ich habe diese Meinung auch direkt widerlegt, indem ich zeigte, daß Dämpfe von N_2O_4 äußerst leicht, schnell und vollständig von Schwefelsäure von 1,71 Vol.-Gew. absorbiert werden, wie sie im Gay-Lussacturm angewendet wird, und daß diese (farblose) Lösung weder durch längeres Erwärmen auf 100°, noch durch längeres Durchleiten eines Luftstromes irgendwie verändert wird.

Eine weitere, abschließende Untersuchung über das Verhalten des Stickstoffperoxyds (der Untersalpetersäure) zu Schwefelsäure ist von mir zusammen mit Weintraub angestellt worden[2]). Hier folgt nur eine Zusammenstellung der dabei gewonnenen Schlüsse.

1. Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Stickstoffperoxyd ist umkehrbar, indem die sich bildende Salpetersäure eine gewisse Wirkung auf Nitrosylschwefelsäure hat, unter Bildung von Schwefelsäure und Stickstoffperoxyd:

$$H_2SO_4 + N_2O_4 \rightleftarrows SO_5NH + HNO_3.$$

In Gemischen von Schwefelsäure und Stickstoffperoxyd entsteht ein Gleichgewichtszustand, wobei alle vier Körper: Schwefelsäure, Stickstoffperoxyd, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure vorhanden sind.

2. In Berührung mit konzentrierter (95proz.) Schwefelsäure geht fast alles Stickstoffperoxyd in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure über. Die Umkehrung tritt in merklichem Grade nur dann ein, wenn sehr wenig Schwefelsäure im Verhältnis zur Salpetersäure vorhanden ist.

3. Die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Stickstoffperoxyd nimmt mit der Zunahme ihres Wassergehaltes stark ab, so daß bei Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,65 die Wirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure die Oberhand bekommt; daher bleibt dann ein großer Teil des zugesetzten Stickstoffperoxyds als solches bestehen, obwohl die Menge der durch die Reaktion selbst gebildeten Salpetersäure nur klein ist.

---

[1]) Berl. Ber. **15**, 488. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 393.

4. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Menge der Schwefelsäure im konzentrierten Zustande so stark diejenige der Salpetersäure, daß man das Stickstoffperoxyd als so gut wie vollständig in SO_5NH und HNO_3 übergegangen betrachten kann. Dies gilt natürlich auch für den Fall, daß man für analytische Zwecke salpetrige Dämpfe in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Daher bleiben die früher gezogenen Schlüsse Nr. 1 und Nr. 4 (S. 369 und 370), obwohl nicht mathematisch genau, doch als praktisch richtig bestehen.

Die Spannung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Schwefelsäuren verschiedener Stärke bei verschiedener Temperatur ist zuerst von Sorel untersucht worden [1]). Seine Beobachtungen waren jedoch nicht zahlreich und noch dazu meist an Säuren und bei Temperaturen angestellt, welche in den Bleikammern nicht leicht vorkommen. Sie sind wohl vollständig überholt worden durch die auf meine Veranlassung angestellten und von mir in derselben Zeitschrift 1891, S. 37 veröffentlichten Beobachtungen von Zaloziecki und Marchlewski, aus denen folgende Tabellen berechnet worden sind, welche für vier verschiedene Säurekonzentrationen mit einem von 1 g pro Liter aufwärts variierenden Gehalte an N_2O_3 die bei verschiedenen Temperaturen durch einen Luftstrom in einer Stunde weggeführte Menge von N_2O_3 ebenfalls in Gramm pro Liter angeben.

Das Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu reduzierenden Stoffen ist von größter Bedeutung, sowohl für den Kammerprozeß im allgemeinen, als auch für die Wiedergewinnung der Stickstoffverbindungen. Der wichtigste der in Betracht kommenden Stoffe ist die schweflige Säure, deren Wirkung durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:

$$2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO;$$

d. h. sie bildet mit der Nitrosylschwefelsäure Schwefelsäure und Stickoxyd. Dies ist die Hauptwirkung des Gloverturmes, wie wir später sehen werden, und sie muß auch in den Kammern selbst, vor allem in deren erstem Teile, vor sich gehen.

Sorel [2]) hat gezeigt, daß bei Einwirkung eines Gemisches von SO_2 und O auf nitrose Schwefelsäure und NO entweder eine Reduktion der Salpetrigsäure zu NO, oder eine Oxydation von NO zu N_2O_3 (in Form von SO_5NH) eintreten kann, je nach Abänderungen in den folgenden Bedingungen: Temperatur, Verdünnung der Säure, Verhältnis zwischen SO_2 und O, Prozentgehalt an NO. Die äußersten Fälle sind schon längst gut bekannt; eine Reduktion tritt ein bei hohen Temperaturen, Mangel an Sauerstoff und Überschuß von Wasser; eine Oxydation bei Überschuß an Sauerstoff, konzentrierter Säure und niedrigen Temperaturen. Für die dazwischen liegenden Fälle hat Sorel einige besondere Versuche angestellt, aus denen sich ergab, daß bei identischen Mischungen eine Steigerung der Temperatur von 70 auf 80° genügte, um die Oxydation in Reduktion zu verwandeln. Bei gleichen Temperaturen trat eine Reduktion ein, wenn das Gasgemenge 31 Proz. SO_2, 10 Proz. O, 59 Proz. N enthielt, aber eine Oxydation mit 21 Proz. SO_2, 12,1 Proz. O, 66,9 Proz. N usw. Die Reaktion von SO_2 auf nitrose Schwefelsäure ist durchaus nicht so einfach, als man früher annahm. Wenn die Säure

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272. — [2]) Wie von mir mitgeteilt in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 273.

1. Nitrose vom Vol.-Gew. 1,720 (ungefähr 78 Proz. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm nach einstündiger Behandlung bei:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	—	—	—	—	0,006
2	—	—	—	—	0,018
3	—	—	—	—	0,025
4	—	—	—	—	0,031
5	—	—	—	—	0,037
6	—	—	—	—	0,043
7	—	—	—	0,006	0,056
8	—	—	—	0,010	0,068
9	—	—	—	0,012	0,081
10	—	—	—	0,018	0,093
11	—	—	—	0,025	0,112
12	—	—	—	0,030	0,125
13	—	—	—	0,031	0,143
14	—	—	—	0,043	0,168
15	—	—	0,006	0,056	0,193
16	—	—	0,006	0,068	0,218
17	—	—	0,006	0,087	0,250
18	—	—	0,012	0,106	0,281
19	—	—	0,025	0,125	0,318
20	—	—	0,031	0,150	0,356
21	—	—	0,043	0,175	0,400
22	—	—	0,062	0,200	0,450
23	—	0,006	0,081	0,237	0,500
24	0,006	0,018	0,100	0,275	0,550
25	0,012	0,031	0,125	0,312	0,600
26	0,018	0,043	0,150	0,356	0,662
27	0,031	0,062	0,181	0,400	0,725
28	0,043	0,081	0,212	0,450	0,800
29	0,062	0,100	0,256	0,500	0,850
30	0,081	0,125	0,293	0,550	0,956
31	0,093	0,162	0,337	0,612	1,043
32	0,112	0,200	0,387	0,641	1,125
33	0,125	0,237	0,391	0,743	1,206
34	0,143	0,275	0,475	0,806	1,287
35	0,156	0,312	0,525	0,868	1,375
36	0,175	0,350	0,575	0,931	1,456
37	0,193	0,381	0,618	1,000	1,543
38	0,206	0,418	0,662	1,062	1,625
39	0,237	0,456	0,718	1,125	1,712
40	0,268	0,500	0,775	1,193	1,800
41	0,293	0,543	0,831	1,256	1,890
42	0,325	0,587	0,887	1,331	1,975
43	0,350	0,631	0,937	1,400	2,062
44	0,376	0,675	0,993	1,468	2,150
45	0,406	0,712	1,050	1,537	2,237

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
46	0,437	0,756	1,106	1,606	2,325
47	0,462	0,800	1,162	1,675	2,392
48	0,493	0,837	1,218	1,743	2,500
49	0,518	0,881	1,268	1,806	2,587
50	0,550	0,931	1,325	1,875	2,675

2. Nitrose vom Vol.-Gew. 1,686 (ungefähr 76 Proz. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
8	—	—	—	—	0,025
9	—	—	—	—	0,036
10	—	—	—	0,012	0,050
11	—	—	—	0,018	0,062
12	—	—	—	0,025	0,086
13	—	—	0,010	0,050	0,125
14	—	—	0,012	0,075	0,162
15	—	—	0,025	0,100	0,225
16	—	—	0,050	0,150	0,286
17	—	0,010	0,062	0,200	0,350
18	—	0,012	0,100	0,262	0,436
19	—	0,025	0,150	0,350	0,525
20	—	0,050	0,186	0,425	0,625
21	—	0,075	0,250	0,525	0,750
22	—	0,112	0,300	0,650	0,975
23	—	0,136	0,350	0,775	1,200
24	—	0,175	0,400	0,900	1,436
25	0,010	0,200	0,462	1,025	1,662
26	0,012	0,236	0,512	1,175	1,900
27	0,025	0,262	0,562	1,300	2,125
28	0,036	0,300	0,612	1,436	2,350
29	0,050	0,336	0,675	1,575	2,600
30	0,062	0,362	0,750	1,700	2,812
31	0,100	0,412	0,850	1,812	3,086
32	0,136	0,462	0,950	1,975	3,350
33	0,186	0,512	1,050	2,100	3,625
34	0,225	0,575	1,150	2,236	3,900
35	0,275	0,625	1,250	2,362	4,175
36	0,312	0,675	1,336	2,500	4,450
37	0,350	0,725	1,436	2,625	4,736
38	0,400	0,775	1,536	2,762	5,000
39	0,436	0,836	1,636	2,900	5,275
40	0,486	0,886	1,736	3,025	5,550

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
41	0,550	0,950	1,850	3,150	5,850
42	0,612	1,050	1,986	3,275	6,125
43	0,686	1,125	2,112	3,412	6,400
44	0,750	1,212	2,250	3,525	6,700
45	0,825	1,300	2,325	3,736	6,975
46	0,886	1,386	2,500	3,825	7,250
47	0,962	1,475	2,636	3,962	7,536
48	1,025	1,512	2,762	4,100	7,825
49	1,100	1,650	2,886	4,236	8,100

3. Nitrose vom Vol.-Gew. 1,633 (ungefähr $71\frac{1}{2}$ Proz. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,012	0,025	0,036	0,100	0,150
2	0,050	0,075	0,086	0,225	0,300
3	0,100	0,150	0,186	0,350	0,436
4	0,162	0,212	0,300	0,536	0,612
5	0,212	0,300	0,436	0,736	0,825
6	0,300	0,425	0,636	1,000	1,112
7	0,400	0,562	0,836	1,275	1,425
8	0,500	0,712	1,036	1,550	1,750
9	0,600	0,835	1,236	1,812	2,062
10	0,700	0,936	1,436	2,086	2,375
11	0,800	1,125	1,636	2,350	2,712
12	0,871	1,262	1,825	2,636	3,075
13	0,986	1,400	2,036	2,900	3,436
14	1,086	1,536	2,225	3,175	3,800
15	1,186	1,675	2,412	3,450	4,162
16	1,275	1,800	2,612	3,725	4,512
17	1,375	1,936	2,786	4,000	4,886
18	1,475	2,036	2,975	4,262	5,236
19	1,562	2,250	3,186	4,550	5,600
20	1,662	2,412	3,400	4,850	5,986
21	1,812	2,612	3,650	5,162	6,400
22	1,975	2,812	3,912	5,512	6,862
23	2,186	3,062	4,250	5,912	7,425
24	2,436	3,336	4,612	6,350	8,036
25	2,700	3,636	5,000	6,800	8,662
26	3,000	3,950	5,412	7,300	9,362
27	3,312	4,300	5,850	7,812	10,150
28	3,662	4,636	6,325	8,400	11,000
29	4,025	5,012	6,812	9,025	11,986
30	4,412	5,412	7,350	9,675	13,125
31	4,800	5,836	7,950	10,386	14,500
32	5,236	6,325	8,575	11,175	16,362

4. Nitrose vom Vol.-Gew. 1,60 (ungefähr 69 Proz. H_2SO_4). Verlust an N_2O_3 in Gramm im Liter in einer Stunde bei Temperaturen von:

Ursprünglicher Gehalt an N_2O_3 in Gramm in 1 Liter	50°	60°	70°	80°	90°
1	0,050	0,086	0,175	0,336	0,412
2	0,100	0,236	0,436	0,725	0,912
3	0,325	0,525	0,775	1,150	1,500
4	0,562	0,836	1,250	1,910	2,100
5	0,812	1,150	1,500	2,120	2,700
6	1,050	1,450	1,900	2,500	3,350
7	1,286	1,800	2,350	3,100	4,112
8	1,512	2,150	2,800	3,725	4,900
9	1,750	2,425	3,250	4,336	5,686
10	1,975	2,812	3,712	4,900	6,475
11	2,250	3,162	4,436	5,625	7,300
12	2,512	3,536	4,675	6,325	8,125
13	2,786	3,936	5,150	7,012	8,962
14	3,065	4,250	5,650	7,700	9,750
15	3,360	4,612	6,125	8,400	10,625
16	3,600	4,975	6,612	9,125	11,462
17	3,862	5,350	7,100	9,525	12,250
18	4,150	5,712	7,600	10,462	13,136
19	4,425	6,075	8,086	11,350	13,975
20	4,700	6,425	8,562	11,850	14,800

die Konzentration 1,630 übersteigt, so reduziert das SO_2 das N_2O_3 nicht zu NO, sondern bildet mit N_2O_3 und Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, solange Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist und die Atmosphäre mehr N_2O_3 enthält, als der Tension der betreffenden Säure bei der speziellen Temperatur entspricht (vgl. oben). Anderenfalls tritt eine Reduktion zu NO ein. Säuren unter 1,600 Vol.-Gew. können unter gleichen Bedingungen noch N_2O_3 fixieren, aber nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen; bei höheren Temperaturen tritt selbst bei Überschuß an O und N_2O_3 eine Reduktion ein.

„Blaue Säure." Diese durch Einwirkung reduzierender Substanzen auf Nitrosylschwefelsäure entstehende, stark blau gefärbte Säure, die sich zuweilen auch in Bleikammern vorfindet, ist schon früher (z. B. S. 371, bei Gelegenheit der von mir im Jahre 1879 ausgeführten Untersuchungen) erwähnt worden. Wie wir später im siebenten Kapitel sehen werden, hat Raschig im Jahre 1905 diese sehr unbeständige Substanz als „Nitrosisulfonsäure", von der Formel $O{=}N\begin{matrix}-OH\\-SO_2.OH\end{matrix}$, angesprochen, die mit Kupfer und Eisen Verbindungen eingehe, und die bei seiner Erklärung des Bleikammerprozesses eine wesentliche Rolle spielt. Es wird dann auch auf die von mir und Berl im Jahre 1906 darüber gemachten Äußerungen eingegangen werden, wie auch auf die Arbeiten von Wentzki (1910) und anderer auf diesem Felde, und die mit Raschig darüber entstandenen Kontroversen.

Buraczewski und Zbijewski[1]) bezeichnen diesen Körper als „nitrosylige Schwefelsäure"; er könne durch SO_2 noch weiter reduziert werden, was Wentzki schon früher behauptet, dann aber widerrufen hat[2]). Dieses letzte Produkt würde dann als „unternitrosylige Schwefelsäure" angesehen werden müssen.

Über diesen Gegenstand hat Manchot eine Reihe von Untersuchungen angestellt[3]). Im Gegensatz zu Raschig, der beim Einleiten von Stickoxyd in Schwefelsäure eine rötliche Färbung und eine viel größere als die von Lunge[4]) beobachtete Löslichkeit des NO in der Schwefelsäure beobachtet haben wollte, konnte Manchot (selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft) weder diese Färbung, noch eine größere als die von mir beobachtete Löslichkeit des NO finden. Unzweifelhaft müsse die in Raschigs Versuchen benutzte Schwefelsäure Spuren von Eisen enthalten haben, was die Rotfärbung erklärt, wobei nach Manchot und Huttner[5]) eine kristallisierbare Verbindung von einem Molekel $FeSO_4$ mit einem Molekel NO entsteht, während eine Lösung von Ferrisulfat-Stickoxyd in Schwefelsäure 2 Mol. NO auf 1 Atom Fe chemisch gebunden enthält. Manchot opponiert auch der Theorie von Sabatier[6]), wonach die aus Stickoxyd und Kupfer- oder Eisensulfat entstehenden gefärbten Lösungen Salze der blauen Säure seien, der Sabatier die Formel einer Nitrosodisulfosäure, $ON(SO_3H)_2$, gibt. Die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupfer- und Eisensalzen haben nach Manchot mit der „blauen Säure" gar nichts zu tun.

Verschiedene gegen obiges von Raschig[7]) gemachte Einwendungen werden von Manchot[8]) in allen Stücken als grundlos erwiesen. Derselbe[9]) macht weitere Mitteilungen über die „blaue Säure". Taucht man die tief indigoblaue Lösung in eine Mischung von fester Kohlensäure und Aceton, so wird sie rasch intensiv carminrot, beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder blau, und dies läßt sich beliebig oft wiederholen. Der erste Stich ins Rötliche tritt bei -40^0 ein; bei -80^0 ist die Farbe intensiv carminrot und ändert sich auch bei weiterer Abkühlung nicht mehr wesentlich. Durch dieses Farbenspiel läßt sich die blaue Säure weit empfindlicher nachweisen, als bisher möglich war. Es entsteht nun die Frage, ob die blaue Säure überhaupt eine schwefelhaltige Substanz ist. Es war aber auf keinem Wege möglich, die blaue Lösung in Abwesenheit von Schwefelsäure zu erhalten. Weitere Versuche zeigten, daß schweflige Säure für die Entstehung der blauen Säure nicht erforderlich ist; diese entsteht aus der Schwefelsäure auch durch jedes andere Reduktionsmittel und kann also nicht ein Derivat der schwefligen Säure sein, enthalte aber wahrscheinlich in ihrem Molekel Schwefelsäure, vermutlich auch Wasser, da für ihre Bildung keine zu hohe Konzentration der Schwefelsäure erforderlich ist. Sie entsteht auch, wie schon früher gezeigt, nicht durch Zusammenbringen von Stickoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Reduktionsmittel greift nicht den an Schwefelsäure, sondern den an Stickstoff gebundenen Sauerstoff an. Jedenfalls ist die blaue Säure eine Verbindung von H_2SO_4 mit einem Oxyd des Stickstoffs, und zwar (wie im Näheren

[1]) Österr. Chem.-Ztg. **14**, 235; Chem. Zentralbl. 1911, **2**, 1558. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 392. — [3]) Ebend. 1910, S. 2112; 1911, S. 13; 1912, S. 1055. — [4]) Berl. Ber. 1885, S. 1393. — [5]) Liebigs Ann. **372**, 152. — [6]) Compt. rend. **122**, 1417, 1479, 1537; **123**, 255. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 2248. — [8]) Ebend. 1911, S. 13. — [9]) Ebend. 1912, S. 1055.

ausgeführt wird) vermutlich mit einem solchen, in welchem das Verhältnis zwischen N und O zwischen 1 : $1^1/_2$ (d. h. dem der salpetrigen Säure) und 1 : 1 (wie beim Stickoxyd) liegt. [Genau dasselbe hatte ich, natürlich ebenfalls nur vermutungsweise, schon in meiner S. 369 zitierten Abhandlung vom Jahre 1879 hingestellt.] Auf jeden Fall handelt es sich also um eine komplizierte Verbindung, in der auf ein NO_2 mehr als ein NO kommt, in der somit das Verhältnis zwischen NO und NO_2 viel komplizierter ist als in N_2O_3, worauf auch schon der bei starker Abkühlung eintretende Farbenwechsel hindeutet, der ein Begleiter von Dissoziations- und Polymerisationserscheinungen ist. — Manchot widerlegt weiterhin die in Raschigs letzter Erwiderung[1]) gemachten Behauptungen über die Stickoxydverbindung des Kupfersulfats, worauf wir nur hinweisen, da diese Kontroverse für den Bleikammerprozeß kein direktes Interesse hat.

Ein anderes reduzierendes Agens, dessen Wirkung früher übersehen worden ist, ist der Kohlenstoff, in Form des zur Füllung des Gay-Lussacturmes verwendeten Koks. Ich habe gezeigt[2]), daß Koks eine sehr stark reduzierende Wirkung auf in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure ausübt, was zum großen Teile die Tatsache erklärt, daß die „Nitrose" von den Gay-Lussactürmen nie, außer unter ganz exzeptionellen Umständen, Salpetersäure enthält, selbst wenn in den Austrittsgasen aus der letzten Kammer N_2O_4 in erheblichen Mengen vorgekommen war. Aber die Reduktion geht noch weiter; sogar die N_2O_3 (als Nitrosylschwefelsäure) kann durch den Koks zu niedrigeren Stickstoffoxyden reduziert werden und auf diesem Wege verloren gehen. Dies ist in meinem Laboratorium bestimmt nachgewiesen worden[3]), und da diese Sache von Wichtigkeit ist, so mögen hier die Ergebnisse tabellarisch angeführt werden (s. Tab. a. f. S.):

Wir können hieraus folgende Schlüsse ziehen. Koks wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur reduzierend, d. h. zerstörend, auf Nitrose ein, wobei Kohlensäure und Stickoxyd, möglicherweise auch andere Gase entstehen. Diese Wirkung steigert sich sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Vergrößerung der Berührungsfläche und ist, wie zu erwarten, bei dem weicheren Gaskoks stärker als bei dem harten Schmelzkoks. Bei 40°, also einer im Gay-Lussacturm wenigstens im Sommer leicht vorkommenden Temperatur, kann sich der Gehalt der Nitrose an N_2O_3 bei zweistündiger Berührung mit Koks schon um 2,4 bis 4,5 Proz. reduzieren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28 Proz. Reduktion) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, wie sie im Gay-Lussacturm wohl nie, aber doch im oberen Teile des Gloverturmes vorkommen können. Die Einwirkung ist stärker bei Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in ganz konzentrierter, als bei solchen in mäßig konzentrierter Schwefelsäure.

Man sollte demnach im Gloverturm jedenfalls, besser auch im Gay-Lussacturm, keine Koksfüllung anwenden (vgl. 6. Kapitel).

Analyse der Schwefelsäure.

Qualitativ wird die Schwefelsäure immer am sichersten dadurch erkannt, daß sie, sowohl im freien Zustande als in den Lösungen ihrer Salze,

[1]) A. a. O. 1911, S. 160. — [2]) Chem. Ind. 1885, S. 2. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195.

Material	Temperatur Grad	Zeit (Stunden)	Ursprünglicher Gehalt in Gramm N_2O_3 im Liter	Abnahme in Gramm N_2O_3 im Liter	Abnahme in Proz. des N_2O_3-Gehaltes
1. Nitrose vom Vol.-Gew. 1,8375.					
Gaskoks, Stücke	15	24	18,93	0,330	1,71
„ „	40	2	18,92	0,539	2,86
„ „	70	2	19,30	0,742	3,84
Schmelzkoks, Stücke . . .	15	24	19,30	0,285	1,48
„ „ . . .	40	2	18,92	0,362	1,91
„ „ . . .	70	2	19,30	0,452	2,34
Gaskoks, Pulver	15	24	19,30	0,790	4,09
„ „	40	2	18,92	0,858	4,54
„ „	70	2	16,22	0,903	5,57
„ „	100	2	16,22	4,611	28,43
Schmelzkoks, Pulver . . .	15	24	19,30	0,379	1,96
„ „ . . .	40	2	18,92	0,451	2,38
„ „ . . .	70	2	16,22	0,527	3,25
„ „ . . .	100	2	16,22	2,770	17,08
2. Nitrose vom Vol.-Gew. 1,725.					
Gaskoks, Pulver	15	24	19,50	0,386	1,98
„ „	40	2	19,50	0,574	2,94
„ „	70	2	19,50	0,891	4,57
„ „	100	2	19,50	3,410	17,49

selbst bei sehr großer Verdünnung mit Chlorbaryum einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat gibt, der sich bei irgend größeren Quantitäten bald als schweres Pulver zu Boden setzt, aber bei außerordentlich großer Verdünnung der Flüssigkeit manchmal erst nach einiger Zeit als Trübung derselben auftritt. Das Baryumsulfat ist so gut wie unlöslich in Wasser, Salzlösungen und freien verdünnten Säuren; in konzentrierten Säuren ist es einigermaßen löslich, namentlich beim Erhitzen, auch in konzentrierter Schwefelsäure selbst und in Lösungen von Eisenchlorid. Andererseits kann bei großer Konzentration einer schwefelsäurefreien Flüssigkeit, wenn sie viel Salzsäure und namentlich Salpetersäure enthält, durch Zusatz von Chlorbaryum ein Niederschlag von Chlorbaryum selbst oder von Baryumnitrat entstehen, welcher sich jedoch von Baryumsulfat schon durch sein kristallinisches Aussehen und noch mehr dadurch unterscheidet, daß er beim Verdünnen der Flüssigkeit sofort verschwindet; vom Baryumseleniat ist der Niederschlag von Baryumsulfat durch die Löslichkeit des ersteren in konzentrierter Salzsäure beim Kochen und sein Verhalten vor dem Lötrohre zu unterscheiden. Diese Reaktion weist die Schwefelsäure sowohl im freien Zustande als in ihren löslichen Salzen nach. Um Schwefelsäure im freien Zustande neben sauer reagierenden Sulfaten zu erkennen, kann man entweder den Umstand benutzen, daß die freie Säure in Weingeist löslich, die Sulfate jedoch darin sämtlich unlöslich sind, und somit in dem weingeistigen Auszuge der Substanz die Reaktion mit Chlorbaryum vornehmen, oder man benutzt die verkohlenden Eigenschaften der konzentrierten Schwefelsäure, indem man

die Lösung mit sehr wenig Rohrzucker in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eindampft und beobachtet, ob eine Schwärzung des Zuckers stattfindet. Jedoch tritt diese Reaktion auch bei solchen Salzen der Schwefelsäure ein, welche sehr schwache Basen (Aluminium, Eisen als Ferricum usw.) enthalten; auch von Salzsäure oder Salpetersäure kann man dadurch Schwefelsäure nicht mit Sicherheit unterscheiden, wohl aber von Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure usw., in denen man auf diese Weise den geringsten Schwefelsäuregehalt nachweisen kann. Am besten reagiert man auf freie Schwefelsäure (wie überhaupt auf freie starke Säuren) mit gewissen Azofarbstoffen, z. B. Methylorange usw.; diese werden durch Metallsalze nicht verändert, wohl aber sofort durch die geringste Menge freier starker Säuren.

In unlöslichen Sulfaten erkennt man die Schwefelsäure nach ihrer Aufschließung durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien, oder durch Kochen mit konzentrierten Lösungen derselben, und darauf folgendes Filtrieren der gebildeten Alkalisulfatlösung von den unlöslichen Carbonaten. Oder mit dem Lötrohre auf Kohle durch Bildung von Schwefelnatrium, nach bekannten Methoden.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure findet für technische Zwecke wohl ausnahmslos durch maßanalytische Methoden oder durch das Aräometer statt. In beiden Fällen werden natürlich Verunreinigungen mit anderen Substanzen störend wirken, können aber für technische Zwecke fast immer vernachlässigt werden. Die aräometrische Bestimmung der Schwefelsäure ist oben (S. 325 ff.) ausführlich besprochen worden, und soll hier nur noch einmal darauf aufmerksam gemacht werden, daß man bei Anwendung des Aräometers die Temperatur durchaus nicht vernachlässigen darf.

Die volumetrische Bestimmung der freien Schwefelsäure geschieht gewöhnlich durch eine Normallösung von Kali, Natron oder Ammoniak. Je nach der gewünschten Schärfe der Bestimmung nimmt man eine eigentliche Normallösung (d. h. eine solche, welche im Liter ein Äquivalent in Gramm ausgedrückt enthält), oder eine halbe oder Fünftel-Normallösung usw.

Als Indikator kann man bei künstlicher Beleuchtung Lackmustinktur nicht gut verwenden; das Rot erscheint dann fast wasserhell, das Blau dunkelviolett, aber der Übergang aus dem Weinroten in das Purpurne usw. ist nicht mit Sicherheit zu sehen. Man kann sich durch monochromatisches Licht helfen; wenn man die Beleuchtungsflamme mit Kochsalz gelb färbt, so erscheint das Rot wasserhell, das Blau tiefschwarz, und der Übergang ist noch schärfer als bei Tageslicht wahrzunehmen. Lackmus hat den großen Nachteil, daß es auch gegenüber allen schwachen Säuren empfindlich ist und durch Schwefelwasserstoff zerstört wird. Wenn man daher kohlensaure Salze titrieren will, so muß man dies bei der Siedehitze tun und das Sieden längere Zeit fortsetzen. Bei Gegenwart von Sulfiden muß man einen Überschuß von Säure zusetzen, allen Schwefelwasserstoff durch längeres Sieden austreiben, erst dann die Lackmuslösung zusetzen und den Versuch durch Rücktitrieren beendigen. Dies macht die Anwendung des Lackmus in der Alkalimetrie sehr unbequem; ja es wird durch die Notwendigkeit des anhaltenden Siedens ein wirklicher Irrtum eingeführt, wenn man dies in Glasgefäßen tut, welche dabei stets etwas Alkali abgeben. In der Azidimetrie ist dieser Übelstand weniger fühlbar; aber nur dann, wenn das Normalalkali vollkommen frei von

Kohlensäure gehalten wird, was in der täglichen Praxis einer Sodafabrik nicht leicht ist.

Phenolphtalein wird häufig dem Lackmus vorgezogen. Es ist einer der empfindlichsten Indikatoren und der Übergang der farblosen sauren Lösung in deutliches Rot durch die kleinste Spur von freiem Alkali wird selbst bei künstlicher Beleuchtung leicht wahrgenommen. Aber dieser schöne Indikator hat zwei Schattenseiten. Erstens ist er nur zu empfindlich selbst gegenüber den schwächsten Säuren, z. B. der Kohlensäure, und zweitens ist er bei Gegenwart von Ammoniak nicht zu gebrauchen. Der erste Umstand bedingt genau dieselben Schwierigkeiten wie bei Lackmus; man muß beim Titrieren mit gewöhnlicher, also etwas carbonathaltiger Alkalilauge eine halbe Stunde oder noch länger kochen, bis die Operation beendigt ist. Während also Phenolphtalein für Titration der schwachen Säuren der beste aller Indikatoren ist, so steht es weit hinter dem Methylorange zurück, sowohl für die Titrierung starker Säuren, wie auch für diejenige der Alkalien, wenn diese ganz oder teilweise als Carbonate vorhanden sind.

Der eben genannte Indikator, das Methylorange[1]), wird heutzutage in Schwefelsäure- und Sodafabriken fast allgemein verwendet. Es ist die Dimethylanilinazobenzolsulfosäure, oder deren Natronsalz,

$$(SO_3Na)C_6H_4—N_2—C_6H_4N(CH_3)_2,$$

und wird in verdünnter Lösung (1 : 200 oder noch verdünnter) angewendet. Am besten bewahrt man die Lösung in einer Flasche auf, durch deren Kork ein unten fein ausgezogenes Glasrohr geht, welches als Pipette zur Abgabe von einem oder mehr Tropfen dient. Die Farbe des Methylorange ist orange in neutralen oder alkalischen Lösungen, aber nur schwach gelb bei großer Verdünnung, und man soll nicht mehr davon der zu titrierenden Lösung zusetzen, als hinreicht, um sie eben merklich gelblich zu färben. In diesem Falle verursacht der kleinste Überschuß einer starken Säure einen scharfen Übergang nach Rot. Aber wenn man zu viel von der Indikatorlösung zugesetzt hat, so daß die Farbe der Lösung orange ist, so ist der Übergang nach Rot (in diesem Falle Purpurrot) nur ein allmählicher, und daher unbrauchbar. Man muß daher bei Methylorange die bestimmte Regel beobachten, immer so wenig als möglich davon anzuwenden; auch soll man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten. Dies wird ermöglicht durch den Umstand, daß Methylorange von den schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure usw. nicht verändert wird; und zwar ist dies eine seiner wertvollsten Eigenschaften, da die Mühe und der Zeitverlust des längeren Kochens der Flüssigkeiten, sowie auch der hierbei durch die Verwendung von Glasgefäßen (durch Abgabe von Alkali daraus) verursachte Irrtum fortfallen. Sowohl Na_2CO_3 als $NaHCO_3$ kann man damit direkt in der Kälte austitrieren, genau wie NaOH, wobei sämtliches Natron angezeigt wird. Schweflige Säure verhält sich in der schon S. 306 erwähnten Weise, d. h. die Verbindung Na_2SO_3 ist gegen Methylorange alkalisch, $NaHSO_3$ aber

[1]) Dieser von mir für diesen Indikator, den ich zuerst für die Volumetrie vorgeschlagen habe, eingeführte Name hat die früheren Namen: Poirriers Orange III oder Helianthin wohl so gut wie vollständig verdrängt. Jedenfalls ist es ganz unbegründet, etwa die freie Säure als „Helianthin“ und deren Natriumsalz als „Methylorange“ zu bezeichnen; beide Worte bedeuten sowohl die freie Farbsäure, wie deren Natronsalz.

neutral. Oxalsäure und die anderen starken organischen Säuren stellen sich zwischen Schwefligsäure und die starken Mineralsäuren; man kann damit keine scharfen Resultate erhalten, und daher kann man Oxalsäure bei Anwendung von Methylorange nicht als Normalsäure verwenden. Andererseits verhält sich Ammoniak, welches man bekanntlich nicht mit Phenolphtalein titrieren kann, gegenüber Methylorange ebenso normal wie Kali und Natron. Die normalen Sulfate und Eisenoxyde, Tonerde usw., die mit Lackmus sauer reagieren, sind gegen Methylorange neutral, so daß man mit letzterem Indikator die zugleich vorhandene freie Säure titrieren kann.

Methylorange wird durch salpetrige Säure zerstört; bei größerem Gehalt daran kann man also Schwefelsäure nicht direkt damit titrieren. Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, auch Kammersäure, enthält kaum jemals so viel salpetrige Säure, daß diese störend einwirken könnte. Aber selbst bei Gegenwart von ganz bedeutenden Mengen von salpetriger Säure, wie z. B. in der „Nitrose“ oder in rauchender Salpetersäure, kann man (wie ich zuerst aus einer Mitteilung von Herrn Dr. Lang in Griesheim erfahren und durch eigene Versuche bestätigt habe) vollkommen gut mit Methylorange arbeiten, wenn man den Indikator erst kurz vor vollständiger Sättigung zusetzt und dann schnell austitriert; oder wenn man zuerst mit dem Alkali übersättigt, dann Methylorange zusetzt und zurücktitriert.

Die salpetrige Säure wirkt auf Methylorange wie eine starke Mineralsäure ein, und wird also vollständig gesättigt, ehe der Farbenumschlag aus Rot in Hellgelb eintritt, wenn man nicht Zeit zur Zerstörung des Farbstoffes läßt.

Die früher als Indikatoren verwendeten Tropaeoline sind nicht entfernt so empfindlich wie Methylorange und werden am besten gar nicht als Indikatoren verwendet, insbesondere da unter diesem Namen mehrere ganz voneinander verschiedene Verbindungen zusammengefaßt werden und die Verkäufer nicht immer die gerade gewünschte liefern.

Bei der Titrierung von Schwefelsäure, die aus dem „Säureteer“ von der Schwefelsäurebehandlung des Petroleums usw. wiedergewonnen worden ist, liefern sämtliche Indikatoren unrichtige, nämlich zu hohe Resultate, da sie auch auf die vorhandenen Sulfosäuren reagieren; man muß daher den Schwefelsäuregehalt dieser „schwarzen“ Säuren durch Gewichtsanalyse bestimmen [1]).

Freie Schwefelsäure (einschließlich der neben Sulfaten vorkommenden) wird bestimmt, indem man einen Tropfen Methylorangelösung zusetzt, welche eine nelkenrote Farbe hervorruft, und dann Normalnatron zusetzt, bis die Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist. Am besten kontrolliert man dies, indem man durch Zusatz eines Tropfens Normalsäure auf Rot zurückgeht.

Der Titer der Normalalkalilösung selbst wird am besten mit einer Normalsäure gestellt (Schwefelsäure oder Salzsäure), und diese selbst ihrerseits wird wiederum am bequemsten durch schwach geglühtes, chemisch reines Natriumcarbonat geprüft, das man sich unschwer verschaffen oder selbst bereiten kann, z. B. durch Auswaschen und Glühen von Natriumbicarbonat, das übrigens häufig schon chemisch rein in den Apotheken usw. zu haben ist. Starkes Glühen ist allerdings zu vermeiden, da sich dann ein wenig Natrium-

[1]) Hausman, Petroleum 1911, S. 2301; Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 446.

oxyd bilden kann; doch ist der dadurch allenfalls entstehende Fehler meist sehr klein, wenn nicht übertrieben stark und lange geglüht worden ist. Ganz sicher geht man, wenn man das Natriumcarbonat im Luftbade eine Stunde lang auf etwa 300° erhitzt. Wenn eine als chemisch rein gekaufte Soda sich ohne allen Rückstand löst, und durch die gewöhnlichen Reagenzien kein Chlor und keine Schwefelsäure, oder nur unwägbare Spuren davon erkennen läßt, so kann man sie nach mäßigem Glühen sofort zur Titerstellung der Normalsäure benutzen. Bei Anwendung von Methylorange als Indikator kann man allenfalls diesen Umweg ersparen und die reine Soda selbst als Normallösung, nämlich 53,05 g im Liter, für genauere Bestimmungen in größerer Verdünnung, anwenden. Letzteres empfiehlt sich namentlich auch deshalb, weil bei eigentlicher Normal-Natriumcarbonatlösung gern Ausblühungen an den Bürettenspitzen und dergleichen vorkommen, was schon bei $^1/_2$-Normallösung kaum, bei $^1/_5$-Normallösung gar nicht (außer nach langem Stehen) eintritt.

Obwohl dies für die Alkalimetrie wichtiger als für die Azidimetrie ist, wollen wir doch hier auch die Normalsäure abhandeln. Als solche brauchen sehr viele Fabrikschemiker Schwefelsäure. Wir aber ziehen Salzsäure vor, sowohl weil man diese auch zur Titrierung von alkalischen Erden benutzen kann, als auch vor allem, weil man dabei den Titer auf zwei ganz verschiedenen Wegen bestimmen kann, volumetrisch mit reinem Natriumcarbonat und gewichtsanalytisch mit Silbernitrat, eine weitaus genauere Methode als die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Die von Mohr so warm empfohlene und daher von vielen Chemikern angewendete Oxalsäure hat große Nachteile. Es ist äußerst schwierig, sie in vollkommen reinem und trockenem Zustande herzustellen, ohne etwas von dem Kristallwasser zu verlieren; sie ist in schwächeren Lösungen nicht haltbar, und sie gestattet nicht die Anwendung von Methylorange.

Da man in einem Laboratorium doch sehr häufig die Kontrolle von Normalsäuren vorzunehmen hat, so empfiehlt man zuweilen, auch wenn man nicht eine solche Lösung ohnehin als Normalalkali zur Titrierung mit Methylorange gebraucht, gleich 26,525 g geglühten reinen Natriumcarbonats abzuwägen, zu einem Liter Flüssigkeit aufzulösen, diese Lösung in einer Flasche mit Glasstopfen aufzubewahren und von der Flüssigkeit für jede Titrierung, je nach Bedarf, 10, 20 oder 50 ccm mit einer Pipette zu entnehmen, nachdem man die Flasche vorher geschüttelt hat, um etwa nach den oberen Wänden abgedunstetes Wasser wieder aufzunehmen. Ich kann dies nicht empfehlen. Für wirklich genaue Bestimmungen muß man unbedingt jede Portion Natriumcarbonat gleich nach dem Glühen und Erkalten aus dem Platintiegel oder Wägeröhrchen in das Becherglas abwägen, da man nie so genau messen als wägen kann, schon darum, weil die Meßapparate höchst selten ganz genau miteinander stimmen. Daß man übrigens auch in den Fabriklaboratorien sich nicht mit billigen Büretten, Pipetten und Meßkolben ohne weiteres begnügen soll, sondern diese durch Auswägen oder sonstwie kalibrieren muß, wenn man nicht die Kosten für amtlich geeichte Instrumente aufwenden will, ist ganz selbstverständlich.

Die Normalsäure wird nach Äquivalenten gestellt, nicht nach Molekeln; d. h. wenn es Schwefelsäure oder kristallisierte Oxalsäure ist, so wird sie $^1/_2$mal das Molekulargewicht derselben in Gramm enthalten, also 49 bzw.

63 g, weil diese Säuren zweiwertig sind, dagegen von Salzsäure oder Salpetersäure, welche einwertig sind, das ganze Molekulargewicht, also 36,46 g HCl oder 63,02 g NO_3H. Man probiert erst nach vorläufiger, nicht ganz ausreichender Verdünnung der Säure, wieviel Kubikzentimeter davon zur Neutralisierung einer bestimmten Menge Natriumcarbonat nötig sind, berechnet danach, wieviel Wasser man zusetzen muß, um genaue richtige Normalsäure zu erhalten, und überzeugt sich nach geschehener Mischung durch nochmaliges, wiederholtes Titrieren mit Natriumcarbonat von ihrer Richtigkeit. Man nehme dabei nicht weniger als 2 oder 3 g Natriumcarbonat. Will man durchaus mit Lackmus operieren, so setzt man zu der alkalischen Lösung einige Tropfen neutrale Lackmustinktur bis zur deutlichen Bläuung, dann so viel Säure, bis ein starkes Brausen eintritt, und erhitzt dann zum Kochen; darauf setzt man zu der heißen Flüssigkeit allmählich mehr Säure, so lange, bis die blaue Farbe durch das Violett und Rotviolett der Kohlensäurefärbung in das Hellrot der Schwefelsäurefärbung übergegangen ist. Die durch den Säurezusatz abgekühlte Flüssigkeit muß immer wieder erhitzt werden; man findet oft, daß nach minutenlangem Kochen die schon anscheinend rote Flüssigkeit wieder violett und dann blau wird. Wenn man mit ganz kochenden Flüssigkeiten arbeitet, so kann man über den Punkt, wo das reine Rot eintritt, auch nicht um einen Tropfen im Zweifel sein. Man muß aber durchaus in einer Porzellanschale, nicht in einem Becherglase arbeiten, da dieses an die kochende Flüssigkeit Alkali abgeben könnte. Genau ebenso muß man bei Anwendung von Phenolphtalein verfahren. Alle diese Umständlichkeiten erspart man bei Anwendung von Methylorange als Indikator und kalter Titrierung.

Wenn man nun einmal eine ganz richtige Normalsäure hat, so stellt man sich aus ihr mit aller Leichtigkeit das Normalalkali dar, also Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge, oder auch Natriumcarbonat (s. oben S. 383 f.), und braucht dann diese zur azidimetrischen Prüfung der Schwefelsäure. Konzentrierte Schwefelsäure muß natürlich vorher in gewöhnlicher Weise verdünnt werden, um die zu heftige Reaktion zu vermeiden. Für irgend genauere Bestimmungen sollte man die zu analysierende Säure nie abmessen, sondern immer abwägen, am besten mittels der Hahnpipette, Fig. 56 oder 57, S. 388 und 389.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten ist schon S. 89 ff. beschrieben worden, wo es sich um die Analyse der Pyrite handelte.

Analyse von rauchender Schwefelsäure (Oleum, Anhydrid)[1]).

Verunreinigungen. Diese können ganz dieselben wie bei der gewöhnlichen Schwefelsäure sein, werden aber, seitdem die rauchende Schwefelsäure ausschließlich durch das Kontaktverfahren dargestellt wird, nur in unbedeutendem Maße auftreten.

Über die Prüfung auf diese Verunreinigungen vgl. das bei der Prüfung der gewöhnlichen Schwefelsäure Angeführte (S. 398 ff.).

---

[1]) Im wesentlichen nach Lunge und Berl, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., **1**, 472 ff. (1910), mit vielfachen Zusätzen aus den letzten Jahren.

Quantitative Analyse der rauchenden Schwefelsäure [1]).

Schon die Probenahme hat hier ihre Schwierigkeiten. Bei dem flüssigen Oleum oder den teilweise oder ganz kristallisierten Produkten bis 45 Proz. SO_3 sind diese nicht sehr groß, da die letzteren sich ohne Gefahr in einem verschlossenen Gefäße auf dem Sandbade bei 30° verflüssigen lassen. Zugelötete Blechflaschen werden in den Fabriken meist in einem erwärmten Raum aufgestellt, so daß ihr Inhalt ohnehin flüssig ist. Am besten öffnet man vor dem Erwärmen den Verschluß und bedeckt sofort wieder mit einem Uhrglase, wobei kein merklicher Verlust stattfindet; dies verhütet das Entstehen von Druck, welcher beim Öffnen einen Unfall verursachen könnte.

Die an SO_3 reicheren Produkte lassen sich durch Erwärmen nicht völlig verflüssigen; es bleibt immer ein gallertartiger Rückstand, aber da dieser fast dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige Teil hat, so kann man das Muster unbesorgt dem letzteren entnehmen, namentlich wenn man die Vorsicht braucht, die Verflüssigung so weit wie möglich zu treiben.

Das so gezogene größere Muster dient zur Entnahme der für die Analyse dienenden Proben mittels der nachher zu beschreibenden Pipetten.

Festes Oleum (Pyroschwefelsäure) muß in der Probeflasche vor dem Ansaugen der Probe durch mäßiges Erwärmen verflüssigt werden und bleibt dann so lange genug flüssig, um es auch nach dem Wägen noch aus der Pipette auslaufen lassen zu können. Eigentliches Anhydrid oder dem nahe kommende Produkte können jedoch nicht in dieser Art behandelt werden, weil sie dabei zu massenhafte Dämpfe ausstoßen würden. Hier verfährt man nach Stroof wie folgt: Einige Stücke des Anhydrids werden in einer Flasche mit Glasstopfen abgewogen und hier mit so viel genau analysiertem Monohydrat gemischt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70 Proz. SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30 bis 40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Die Analyse des Gemisches wird wie sonst bewerkstelligt.

Das Prinzip der Analyse von Oleum ist folgendes. Da dessen Wert wesentlich auf seinem Gehalt an freiem Anhydrid, SO_3, beruht, so bestimmt man durch Titrieren die Gesamtazidität, die man als SO_3 berechnet. Das zu 100 Proz. fehlende, als H_2O angenommen, würde für je 18,016 Tle. H_2O immer 80,07 Tle. SO_3 beanspruchen, um H_2SO_4 zu bilden. Dies wird ausgerechnet und das übrig bleibende SO_3 als freies Anhydrid angenommen. Man muß aber bedenken, daß außer dem Wasser noch andere Bestandteile vorhanden sein können, von denen namentlich SO_2 einen erheblichen Einfluß ausübt (s. S. 395); zuweilen kommen auch fixe Bestandteile in mehr als Spuren vor. Diese muß man also bestimmen und von dem Wasser abziehen, weil sonst der Gehalt an freiem SO_3 zu niedrig erscheinen würde.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure oder Anhydrid wird folgendermaßen ausgeführt.

---

[1]) Fürstenau, Chem.-Ztg. **4**, 18 (1880); Möller, ebend. S. 569; Becker, S. 600; Cl. Winkler, Chem. Ind. **3**, 194 (1880); Clar und Gaier, ebend. **4**, 251 (1881); Rosenlecher, Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 209 (1898); Setlik, Chem.-Ztg. **13**, 1670 (1889); Rabe, ebend. **15**, 345 (1901); Lunge und Berl, Taschenb. f. d. anorgan. Großindustrie, 5. Aufl., 1914, S. 160.

Das Oleum wird häufig abgewogen in gewogenen, dünnwandigen Kugelröhren von etwa 20 mm Durchmesser, die nach beiden Seiten in lange, kapillare Spitzen auslaufen. Man saugt 3 bis 5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine solche Kugelröhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hilfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, und durch den ein dicht schließender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein teilweises Vakuum her, schließt den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eines der kapillaren Enden der Wiegekugel und läßt nun durch Öffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten.

Nach dem Reinigen schmilzt man eines der kapillaren Enden zu (Verdampfen von SO_3 oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere Kapillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem Maße statt) und wägt, am besten auf einem Platintiegelchen, das zwei Einschnitte hat, in welchen die Enden der Kugelröhre lagern; bei zufälligem Zerbrechen der Kugel ergießt sich dann die Säure in den Tiegel statt auf die Wage.

Fig. 54.

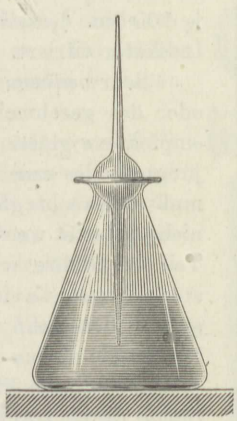


Fig. 55.



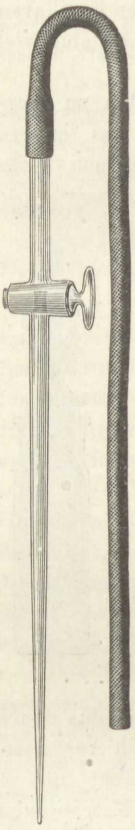
Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyerkolben (Fig. 54) gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird, und in dem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief eintaucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_3 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre durch Austropfen von Wasser in das obere Kapillarrohr nach und spült schließlich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und je 50 ccm zur Titrierung verwendet. Diese erfolgt mit $^1/_5$ n-Natronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Methylorange als Indikator (nicht mit Lackmus; vgl. S. 381). Von der gefundenen Azidität wird die von SO_2 herrührende und durch Titrieren einer anderen Probe mit Jodlösung ermittelte abgezogen.

Clar und Gaier wägen das Anhydrid (Oleum) in 58 mm hohen und 17 mm weiten Glasfläschchen (Fig. 55) ab, welche einen hohen, eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten Stöpsel tragen, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschließende Öffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man bringt in dieses Fläschchen 2 bis 3 g des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt schnell den Stopfen auf, wägt befestigt den Kopf des Stopfens durch Umlegen eines starken Platindrahtes um dessen Einschnürung und läßt nun das Fläschchen in umgekehrter

Stellung, also mit nach unten gerichteter Mündung, in einen geneigt gehaltenen Kolben von ungefähr 2 Liter Inhalt gleiten, welcher etwa 500 ccm Wasser von 50 bis 60° enthält, worauf man den wieder aufrecht gestellten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Um einem möglichen Herausfallen des Stopfens vorzubeugen, kann man ihn vorher mit dünnem Platindraht an den Flaschenhals festbinden.

Bei passender Beschwerung nimmt das Fläschchen mit nach unten gerichtetem Kopfe eine schräge Lage im Wasser an, was für den Verlauf der nachfolgenden Reaktion am günstigsten ist. Anfänglich entweicht ein Teil der durch die Wärme des Wassers ausgedehnten Luft aus dem Fläschchen, später dringt Wasser in dasselbe ein und bewirkt ohne besonders heftige Reaktion die Verdünnung seines Inhaltes. Durch Abkühlen des Kolbens von außen läßt sich die Prozedur beschleunigen; Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung ist zu vermeiden. Zuletzt wird das Fläschchen außen und innen mit Wasser abgespült, die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 Liter verdünnt und je 100 ccm derselben mit $^1/_5$ n-Natron und Methylorange als Indikator titriert.

Fig. 56.

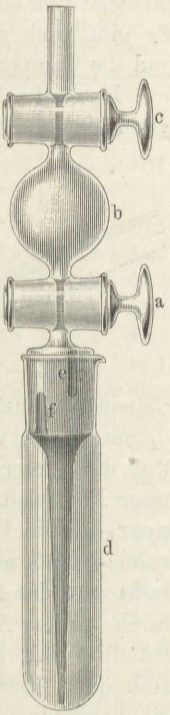


Sehr bequem zum Abwägen der rauchenden Schwefelsäure oder des geschmolzenen Anhydrids ist die von Cl. Winkler empfohlene gläserne Hahnröhre (Fig. 56). Die konische Verjüngung des zur Kapillare ausgezogenen längeren Rohrendes muß eine recht gleichmäßige, der Schluß des Hahnes, welcher nicht gefettet werden darf, ein ganz dichter sein. Der längere Teil der Röhre wird durch Ansaugen bis zur Hälfte, höchstens bis zu zwei Dritteln mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, der Hahn hierauf geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so daß ihr Inhalt nach dem Hahnschlüssel hinfließt. Hierauf nimmt man die Säuberung der Spitze durch sorgfältiges Abwischen mit Papier vor und wägt die Röhre in horizontaler Lage. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten. Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in ein Becherglas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet, und bewirkt den Ausfluß der Säure höchst allmählich, am besten unter Regulierung durch einen aufgesetzten Schraubenquetschhahn. Gilt es, sehr hochgradige Säure oder reines Anhydrid (welches sich lange flüssig hält) zu verdünnen, so läßt man den Röhreninhalt in eine Schicht grob gestoßenen, kristallisierten und völlig neutralen Glaubersalzes ausfließen, wobei dessen Kristallwassergehalt die Verdünnung ruhig und gefahrlos bewirkt (vgl. jedoch weiter unten). Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einen Tropfen Wasser, läßt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Das Glaubersalz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette herausgehobener Teil titriert.

Am bequemsten, nicht nur für diesen Zweck, sondern überhaupt in allen Fällen, wo Flüssigkeiten abgewogen werden sollen, welche mit der Luft nicht in Berührung kommen dürfen (rauchende Säuren aller Art, Ammo-

niak usw.), ist die Kugelhahnpipette von Lunge und Rey[1]) (Fig. 57). Die Hähne *a* und *c* müssen auch ohne Einfetten dicht schließen. Man schließt *c*, öffnet *a*, saugt bei *d* (am besten mit Hilfe eines Gummischlauches) und schließt während des Saugens *a*, so daß in *b* eine Luftverdünnung entsteht. Nun taucht man *e* in die Säure ein und öffnet *c*, aber nicht *a*, worauf die Säure in der Pipette aufsteigt; sie darf jedoch nicht bis *c* steigen. Die Dämpfe werden in *b* zurückgehalten. Man schließt *c*, reinigt *e* auswendig, steckt die Pipette in das Schutzrohr *f* und wägt. (Bei stark rauchender Salpetersäure und dergleichen kann während des Wägens ein Tröpfchen aus der Spitze von *e* austreten. In solchen Fällen ist es besser, von vornherein etwas Wasser in *f* mitzuwägen, wobei aber die leere Pipette noch nicht in *f* eingeführt sein darf, damit ihre Spitze nicht benetzt wird.) Dann nimmt man sie aus *f* heraus, steckt *e* in Wasser, läßt durch Öffnen von *c* den Inhalt langsam auslaufen, spritzt durch *d* und *a* etwas Wasser in *b* ein, läßt etwas stehen und spült vollständig nach. Wenn man nur 0,5 bis 1 g Säure abgewogen hat, titriert man lieber direkt; die Resultate fallen so genauer als beim Verdünnen auf größeres Volumen und Herauspipettieren aus. Bei größeren Mengen verdünnt man auch ein bestimmtes Volumen und pipettiert einen Teil zur Analyse heraus.

Fig. 57.



Sehr empfehlenswert ist der Vorschlag von Brewster[2]), die in der Kugelhahnpipette abgewogene Säure durch ein enges Glasrohr, das im unteren Teile seitlich abgebogen ist, in etwa 20 ccm Wasser einfließen zu lassen. Die Kugelhahnpipette wird mit den anhaftenden Säureresten zurückgewogen und ist, da sie mit Wasser nicht ausgespült zu werden braucht, sofort für einen nächsten Versuch bereit. Das seitlich abgebogene Glasrohr wird innen zur Entfernung der Dämpfe und außen mit Wasser abgespült und die Titrierung der verdünnten Säure wie üblich vorgenommen. Es gelingt mit dieser Arbeitsweise, jeden Verlust durch Rauchen des Oleums zu vermeiden.

Eine andere, leichtere Form von Säurepipetten beschreibt Berl in Chem.-Ztg. **34**, 428 (1910).

Hoel (ebend. S. 785) wägt die rauchende Säure in einem engen Wägeglas ab; das Gläschen wird umgekehrt in eine mit Wasser beschickte Porzellanschale gehalten und der vollständig in Wasser untergetauchte Glasstopfen mit einer gläsernen Pinzette geöffnet. Diese stellt man sich aus zwei auf einer Seite zugeschmolzenen Glasrohren her, die durch ein Stück Stahldraht verbunden werden, das man in die nicht zugeschmolzenen, aber mit Siegellack gefüllten Glasenden einführt.

Stärkstes (über 70proz.) Oleum kann man nicht direkt in Wasser einlaufen lassen, ohne Verlust zu erleiden. Man wägt solches Oleum in Glaskügelchen wie oben ab, schmilzt beide Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschließt diese mit einem

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 165. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1376 (1907).

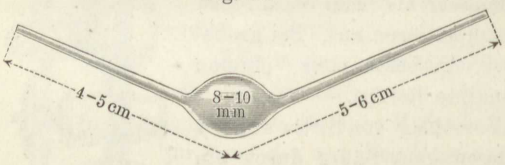
dicht schließenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, läßt etwas stehen und titriert. [Das (S. 388) vorgeschriebene Auslaufenlassen in gepulvertes Glaubersalz gibt nicht ganz genaue Resultate, weil der Umschlag der Farbe des Indikators dabei nicht scharf ist.]

Gaunt, Thomas und Bloxam[1]) beschreiben die von Meisel angewendete Methode zur Probenahme und Titrierung von rauchender Schwefelsäure.

Ausführung der Analyse. Gavelle[2]) wägt die Säure in einem Kugelröhrchen, dessen kurzes, oberes Ende hakenförmig umgebogen ist, und dessen unteres, langes Röhrchen fadenförmig ausgezogen ist, und nach dem Ziehen der Probe zugeschmolzen wird. Für genaue Analysen übersättigt er mit Natriumcarbonat und titriert unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurück. Er gibt auch neue Tabellen für die Bestimmung der SO_3 durch die Dichte und die Temperaturkorrektionen für die Grade über und unter 20°.

Rosenlecher[3]) beschreibt ganz eingehend die in Freiberg für die Betriebskontrolle angewendete Methode. Man stellt sich Wägeröhrchen von der in Fig. 58 gezeigten Gestalt aus einer 5 bis 6 mm weiten Glasröhre dar, gleich eine größere Anzahl auf einmal, wobei die auf der Figur angegebenen Dimensionen einzuhalten sind. Die Enden der Kapillaren werden vor einer kleinen Spiritusflamme auf $^1/_2$ mm, bei ganz starkem Oleum und Anhydrid auf $^1/_4$ mm Öffnung verengert. Die Füllung erfolgt durch Ansaugen vermittelst eines über die kürzere Kapillare gezogenen kapillaren Gummischlauches, eventuell unter Einschiebung eines mit Kristallsoda gefüllten Reagierzylinders. Man saugt, bis die Flüssigkeit in die Kugel zu steigen beginnt, die schweren Anhydriddämpfe aber noch nicht bis in den kurzen Schenkel gelangt sind. Nun dreht man das Kugelröhrchen so, daß die Schenkel nach oben stehen, bringt durch sanftes Aufklopfen die Flüssigkeit größtenteils in die Kugel, wischt gründlich mit Filtrierpapier ab und legt die gefüllten Röhrchen der Reihe nach quer über eine mit numerierten Ausschnitten versehene Pappschachtel. Die Abwägung erfolgt auf einem Platintiegel (S. 387) oder auf einem dazu angefertigten Gestell aus Messingdraht. Bei der angegebenen Weite der Kapillaren ist eine Wasseranziehung oder Verdunstung während der Zeit der Vorbereitung und des Wägens selbst bei reinem Anhydrid nicht zu befürchten; doch darf man natürlich die Röhrchen weder vor noch nach dem Wägen direkt mit den Fingern angreifen, um sie nicht zu erwärmen. Die Überführung in wässerige Lösung erfolgt durch Einführung in mit 20 bis 30 ccm Wasser von Zimmertemperatur und dem Indikator beschickte Flaschen in der Art, daß das Oleum nicht ausfließen kann, Aufsetzen des Glasstöpsels, der vom Wasser benetzt sein muß, und in horizontaler Lage der Flasche, wobei der Indikator seine Farbe noch behalten soll, festes Eindrücken des Stöpsels und Schütteln der Flasche bis zu völliger Zertrümmerung des Röhr-

Fig. 58.



[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 1175. — [2]) Mon. Soc. 1913, S. 301; Chem.-Ztg., Repert. 1913, S. 474. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 37, 209 (1898).

chens und Verschwinden der weißen Dämpfe, worauf man durch den Flaschenhals selbst titriert. Selbst bei schnellem Arbeiten betragen die Differenzen selten mehr als 0,15 Proz. (was sich augenscheinlich auf den Gesamtsäuregehalt, nicht auf das freie SO_3 bezieht).

Dobriner und Schranz[1]) lösen 6 bis 8 g in einer Röhre eingeschmolzenes Oleum durch Zertrümmern der Röhre in etwa 150 ccm Wasser in einer verschlossenen Literflasche und fügen eine solche Menge abgewogenes, chemisch reines und trockenes Natriumcarbonat hinzu, daß nur noch 3 bis 4 ccm Normallauge zum Rücktitrieren erforderlich sind. Hierdurch werden die Fehler der Titerstellung, der Bürette usw. auf einen verschwindend kleinen Betrag gebracht.

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamtem SO_3 (Knietzsch).

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81,63	0,0	84,7	16,7	87,8	33,6	90,9	50,5	94,0	67,3	97,0	83,7
81,7	0,4	84,8	17,2	87,9	34,1	91,0	51,0	94,1	67,9	97,1	84,2
81,8	0,9	84,9	17,8	88,0	34,7	91,1	51,6	94,2	68,4	97,2	84,8
81,9	1,5	85,0	18,3	88,1	35,2	91,2	52,1	94,3	69,0	97,3	85,3
82,0	2,0	85,1	18,9	88,2	35,8	91,3	52,6	94,4	69,5	97,4	85,8
82,1	2,6	85,2	19,4	88,3	36,3	91,4	53,2	94,5	70,1	97,5	86,4
82,2	3,1	85,3	20,0	88,4	36,8	91,5	53,7	94,6	70,6	97,6	86,9
82,3	3,6	85,4	20,5	88,5	37,4	91,6	54,3	94,7	71,2	97,7	87,5
82,4	4,2	85,5	21,0	88,6	37,9	91,7	54,8	94,8	71,7	97,8	88,0
82,5	4,7	85,6	21,6	88,7	38,5	91,8	55,4	94,9	72,2	97,9	88,6
82,6	5,3	85,7	22,2	88,8	39,0	91,9	55,9	95,0	72,8	98,0	89,1
82,7	5,8	85,8	22,7	88,9	39,6	92,0	56,4	95,1	73,3	98,1	89,7
82,8	6,4	85,9	23,2	89,0	40,1	92,1	57,0	95,2	73,9	98,2	90,2
82,9	6,9	86,0	23,8	89,1	40,6	92,2	57,5	95,3	74,4	98,3	90,7
83,0	7,5	86,1	24,3	89,2	41,2	92,3	58,1	95,4	75,0	98,4	91,3
83,1	8,0	86,2	24,9	89,3	41,7	92,4	58,6	95,5	75,5	98,5	91,8
83,2	8,5	86,3	25,4	89,4	42,3	92,5	59,2	95,6	76,1	98,6	92,4
83,3	9,1	86,4	26,0	89,5	42,8	92,6	59,7	95,7	76,6	98,7	92,9
83,4	9,6	86,5	26,5	89,6	43,4	92,7	60,3	95,8	77,1	98,8	93,5
83,5	10,2	86,6	27,0	89,7	43,9	92,8	60,8	95,9	77,7	98,9	94,0
83,6	10,7	86,7	27,6	89,8	44,5	92,9	61,3	96,0	78,3	99,0	94,6
83,7	11,3	86,8	28,1	89,9	45,0	93,0	61,9	96,1	78,8	99,1	95,1
83,8	11,8	86,9	28,7	90,0	45,6	93,1	62,4	96,2	79,3	99,2	95,6
83,9	12,3	87,0	29,2	90,1	46,1	93,2	63,0	96,3	79,9	99,3	96,2
84,0	12,9	87,1	29,8	90,2	46,6	93,3	63,5	96,4	80,4	99,4	96,7
84,1	13,4	87,2	30,3	90,3	47,2	93,4	64,1	96,5	81,0	99,5	97,3
84,2	14,0	87,3	30,9	90,4	47,7	93,5	64,6	96,6	81,5	99,6	97,8
84,3	14,5	87,4	31,4	90,5	48,3	93,6	65,2	96,7	82,0	99,7	98,4
84,4	15,1	87,5	31,9	90,6	48,8	93,7	65,7	96,8	82,6	99,8	98,9
84,5	15,6	87,6	32,5	90,7	49,4	93,8	66,2	96,9	83,1	99,9	99,5
84,6	16,2	87,7	33,0	90,8	49,9	93,9	66,8				

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 453 (1896).

Titrierung wie S. 381 ff. Die Resultate der Titrierung werden zuerst auf Prozente von Gesamt, SO_3 (mit oder ohne Wasser) berechnet, wobei jedes Kubikzentimeter Normalnatronlauge 0,040 035 g SO_3 anzeigt; das Verhältnis zwischen freier Säure SO_3 und dem vorhandenen H_2SO_4 kann dann aus der S. 391 gegebenen, von Knietzsch[1]) berechneten Tabelle entnommen werden. Man kann sich auch der allgemeinen Formel

$$SO_3 = S - 4{,}4445\ (100 - S)$$

bedienen, in welcher SO_3 das freie Schwefeltrioxyd und S das durch Titrierung gefundene Gesamt-SO_3 bedeutet.

Grünhut[2]) gibt folgende Tabelle, durch die man sofort Hundertstel Prozente ablesen kann. Die linke Hälfte zeigt die Mengen von Trioxyd, die

Tabelle zur Ermittelung des Schwefeltrioxydgehaltes im Oleum aus der als H_2SO_4 berechneten Gesamtacidität (Grünhut).

Ganze			*	Hundertstel									
10	11	12		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	44,428	88,857	0	0	0,044	0,089	0,133	0,178	0,222	0,267	0,311	0,355	0,400
4,443	48,871	93,300	1	0,444	0,489	0,533	0,578	0,622	0,666	0,711	0,755	0,800	0,844
8,886	53,314	97,743	2	0,889	0,933	0,977	1,022	1,066	1,111	1,155	1,200	1,244	1,288
13,329	57,757	—	3	1,333	1,377	1,422	1,466	1,511	1,555	1,599	1,644	1,688	1,733
17,771	62,200	—	4	1,777	1,822	1,866	1,910	1,955	1,999	2,044	2,088	2,133	2,177
22,214	66,643	—	5	2,221	2,266	2,310	2,355	2,399	2,444	2,488	2,532	2,577	2,621
26,657	71,085	—	6	2,666	2,710	2,755	2,799	2,843	2,888	2,932	2,977	3,021	3,066
31,100	75,528	—	7	3,110	3,154	3,199	3,243	3,288	3,332	3,377	3,421	3,465	3,510
35,543	79,971	—	8	3,554	3,599	3,643	3,688	3,732	3,776	3,821	3,865	3,909	3,954
39,986	84,414	—	9	3,999	4,043	4,087	4,132	4,176	4,221	4,265	4,310	4,354	4,398

den gefundenen ganzen Prozenten H_2SO_4 entsprechen. Für 106 Proz. H_2SO_4 sucht man z. B. die Stelle, welche im Kreuzungspunkte der Vertikalspalte 10 und der Horizontalspalte 6 entspricht = 26,657 Proz. Der rechten Hälfte entnimmt man die Werte für die Dezimalstellen. Man sucht in der Vertikalspalte * die erste Dezimale und geht horizontal nach rechts, bis man an die Spalte gelangt, die oben mit der zweiten Dezimale überschrieben ist. So findet man z. B. für 0,78 Proz. H_2SO_4 den Wert 3,465. Man addiert nun die Prozente für die Ganzen und die Dezimalen. Hatte man also bei der Titration 106,78 Proz. H_2SO_4 gefunden, so bekommt man dafür 26,657 + 3,465 = 30,12 Proz. als Prozentgehalt des Oleums an Trioxyd. Selbstverständlich berücksichtigt man dabei das SO_2 und den festen Abdampfrückstand.

Setlik[3]) beschreibt eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung des SO_3 in der rauchenden Schwefelsäure. Sie stützt sich auf die bekannte Eigenschaft des Oleums, an der Luft zu rauchen, bis alles SO_3 in Schwefelsäuremonohydrat verwandelt ist. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man wägt wenigstens 50 g (oder, um die Rechnung abzukürzen, am besten 100 g) von dem betreffenden Muster auf einer gewöhnlichen Wage (Empfindlichkeit 0,1 g) in

[1]) Ber. **34**, 4114 (1901). — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **38**, 167 (1899). — [3]) Chem.-Ztg. **13**, 1670 (1889).

einen langhalsigen, 130 bis 200 ccm fassenden Kolben und läßt destilliertes Wasser aus einer gut ausgezogenen, in $^1/_{10}$ ccm geteilten Hahnbürette langsam tropfenweise zufließen. Da die Reaktion immerhin sehr heftig ist, so muß man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der ins Oleum gefallene Tropfen sehr stark und bildet dicke Nebel; nach und nach wird die Reaktion ruhiger und die Nebel geringer. Gegen Ende der Reaktion muß man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbiert ist. Wenn sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet.

Die Berechnung der Analyse ist sehr einfach: 9 ccm H_2O sättigten 40 SO_3, also 100 ccm H_2O entsprechen 444 SO_3. Hat man beispielsweise 100 g Oleum genommen und 6 ccm Wasser verbraucht, so enthält das Muster 26,64 Proz. freies SO_3. Man kann sich leicht eine Tafel herstellen, die gleich den Gehalt an SO_3 angibt:

Verbrauchte Kubikzentimeter Wasser für 100 g Muster	freies SO_3	Verbrauchte Kubikzentimeter Wasser für 100 g Muster	freies SO_3
0,1	0,444	1,1	4,882
0,2	0,888	1,2	5,332
0,3	1,333	1,3	5,777
0,4	1,776	1,4	6,221
0,5	2,222	1,5	6,666
0,6	2,664	1,6	7,104
0,7	3,110	1,7	7,544
0,8	3,551	1,8	7,996
0,9	3,996	1,9	8,440
1,0	4,444	2,0	8,888

Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35 Proz. SO_3 enthaltendes Oleum der heftigen Reaktion wegen nicht gut direkt titriert werden kann. Zweckmäßiger verdünnt man dann das Muster durch Zusatz von Schwefelsäuremonohydrat zuerst auf 30 bis 35 Proz. Natürlich muß das Monohydrat sorgfältig bereitet sein und in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden. Setlik empfiehlt diese Methode zur Fabrikationskontrolle. Bei ein wenig Übung sei sie schnell auszuführen und bleibe hinsichtlich Genauigkeit (?) nicht hinter der Titration mit Normallauge zurück, besonders dann, wenn das Oleum durch schweflige oder arsenige Säure, Eisensulfat oder andere Körper verunreinigt ist.

Rabe[1]) bestimmt ebenfalls den Gehalt von rauchender (oder gewöhnlicher) Schwefelsäure unter Benutzung der Tatsache, daß Oleum die Eigenschaft des Rauchens bei Berührung mit Luft in dem Augenblick verliert, wenn alles SO_3 in H_2SO_4 durch das in gewöhnlicher Schwefelsäure enthaltene Wasser umgewandelt ist:

$$a\,H_2SO_4 + c\,H_2O + b\,H_2SO_4 + c\,SO_3 = a\,H_2SO_4 + b\,H_2SO_4 + c\,H_2SO_4.$$

[1]) Chem.-Ztg. 1901, S. 345.

Wir müssen zu diesem Zweck zunächst den Gehalt eines bestimmten Musters von starker, chemisch reiner Schwefelsäure *A* ermitteln, z. B. 95 Proz. H_2SO_4 + 5 Proz. H_2O, was in gewöhnlicher Weise durch Titrieren geschieht. Diese Säure läßt man aus einer Glashahnbürette in ein Becherglas laufen, in dem sich 25 ccm Oleum befindet, wobei man öfters schüttelt und auf die Säure bläst (Abkühlung ist meist nicht nötig), so lange, bis die Säure im Becherglas beim Schütteln keine Nebel mehr abgibt. Wir gebrauchen dazu z. B. 24,8 ccm der Säure *A*. Wenn wir nun die Stärke einer anderen Probe *B* von konzentrierter Säure wissen wollen, so lassen wir diese ebenfalls aus einer Bürette in 25 ccm des Oleums laufen. Gesetzt wir brauchen nun 30,5 ccm der Säure B, dann muß diese Säure $\frac{24{,}8 \times 5}{30{,}5} = 4{,}07$ Proz. Wasser enthalten, also wenn keine Verunreinigungen vorhanden sind, 95,93 Proz. H_2SO_4.

Andererseits kann man den Gehalt an SO_3 in Oleum wie folgt bestimmen. Man fängt an mit reinem Oleum, sage von 30 Proz. $SO_3 = C$. In dieses lassen wir eine konzentrierte Schwefelsäure *D* laufen, und finden z. B., daß man 59,4 ccm der Säure *D* braucht, um das Rauchen von 25 ccm der Säure *C* zum Verschwinden zu bringen. Man kann nun ein unbekanntes Oleum *E* in derselben Weise probieren und finden, daß dieses 49,8 ccm der Säure *D* verbraucht. Dann zeigt das Verhältnis $30 : 59{,}4 = x : 49{,}8$ den Gehalt an freiem SO_3 in dem Oleum *E*; $x = \frac{30 \times 49{,}8}{59{,}4} = 21{,}15$ Proz. SO_3. 1 ccm der Säure *D* hatte $\frac{30}{59{,}4} = 0{,}505$ Proz. freies SO_3 angezeigt; daher brauchen wir nur die Kubikzentimeter der Säure *D*, die zur Verhinderung des Rauchens von 25 ccm irgend eines Oleums verbraucht werden, mit demselben Koeffizienten 0,505 zu multiplizieren.

Rabes Methode gibt sehr schnelle Resultate und ist vermutlich geeignet für ungefähre Bestimmungen im Betriebe. Man braucht nicht zu wägen, nur zu messen, und die Farbe oder Trübheit der Säure stört die Bestimmung nicht. Aber da der Unterschied in den Volumgewichten hierbei vernachlässigt wird, so liegt schon hierin ein Grund von Unsicherheit, und diese wird noch stärker durch die augenscheinliche Schwierigkeit, einen Vorrat von genau analysierter und chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure und ebensolchem Oleum unverändert aufzubewahren und in Büretten zu verwenden. Da die Handelssäuren stets Verunreinigungen enthalten, so wirken auch diese auf die Resultate ein. Die einzigen Vorteile gegenüber der Methode von Setlik sind, daß während der Arbeit keine Kühlung nötig ist und daß man die große Menge von konzentrierter Säure in der Bürette genauer als die kleine Menge von Wasser ablesen kann; aber in allen anderen Stücken ist Setliks Methode der von Rabe vorzuziehen.

H. Howard[1]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Prozentgehaltes an rauchender Schwefelsäure durch die Temperatursteigerung beim Vermischen mit Wasser.

Bezeichnung des Prozentgehaltes von Oleum. Rauchende Schwefelsäure wird stets nach ihrem Gehalte an unverbundenem (freiem) SO_3 verkauft, wobei man keine Rücksicht auf Pyroschwefelsäure nimmt, die man als

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, S. 3.

$SO_3 + H_2SO_4$ ansieht. Mithin bedeutet „30prozentiges Oleum“ ein Gemisch von 30 Gewichtsteilen SO_3 mit 70 Gewichtsteilen H_2SO_4. Der Preis der SO_3 ist in schwächerem Oleum verhältnismäßig höher als in stärkerem, da bei seiner Darstellung die fünf oder mehr Prozent Wasser, welche in der Handelssäure von 66° Bé (84° D.) enthalten sind, mit SO_3 gesättigt werden müssen, wobei jeder Gewichtsteil Wasser zur Bildung von H_2SO_4 je 4,444 Gewichtsteile SO_3 beansprucht. Es ist daher entschieden vorteilhaft, starkes Oleum mit der stärksten konzentrierten Schwefelsäure, oder noch weit besser mit Schwefelsäuremonohydrat zu verdünnen.

Einfluß der schwefligen Säure auf die Titrierung des Oleums. Rauchendes Vitriolöl enthält meist ein wenig schweflige Säure, die man bestimmen und von der Gesamtazidität abziehen muß, um die vorhandene Schwefelsäure zu finden. In Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 221 hat Lunge darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Berechnung der schwefligen Säure in diesem Falle zuweilen ein schlimmer Fehler gemacht wird. Man bestimmt nämlich allgemein die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesamtazidität in Abzug. Aber hier muß man berücksichtigen, daß beim Titrieren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indikators unter ganz verschiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphtalein tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 NaOH kommen, also Na_2SO_3 entstanden ist; bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol. NaOH verbraucht ist, also $NaHSO_3$ entstanden ist. Lackmus kann man für schweflige Säure gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden. Bei Anwendung von Methylorange wird man also bedenken müssen, daß 1 ccm Normalnatron (0,040 g NaOH), welches $^1/_2$ Mol. SO_3 (0,040 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,064 g SO_2) neutralisiert. Man darf also für jedes verbrauchte Kubikzentimeter der $^1/_{10}$-Jodlösung nicht, dem Äquivalentverhältnisse nach, je 0,1 ccm Normalnatron, sondern nur 0,05 ccm Normalnatron oder 0,1 ccm $^1/_2$-Normalnatron usw. von dem Gesamttiter in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr großen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebensoviel zu viel Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444 mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen, und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

Dies sei durch ein konkretes, aus der Praxis genommenes Beispiel klarer gemacht. Zur Analyse wurde verwendet 3,5562 g Oleum, das auf 500 ccm gebracht wurde; für jede Probe wurde 100 ccm = 0,71124 g Oleum verbraucht. Bei der Titrierung verbrauchte man 5,40 ccm Jodlösung, entsprechend

$$5{,}40 \times 0{,}0032 = 0{,}01728 \text{ g } SO_3,$$

d. i. 2,43 Proz. SO_3 im Oleum. Ferner brauchte man beim Titrieren mit Methylorange 34,40 ccm $^1/_2$-Normalnatronlauge. Hätte man nun dem einfachen Äquivalentverhältnisse nach 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljod = 0,2 $^1/_2$-Normalnatron gesetzt (wie es in der betreffenden Fabrik in der Tat geschehen war!), so hätte man von den 34,40 ccm $^1/_2$-Normalnatron für die SO_2 0,2 × 5,40

= 1,08 ccm in Abzug bringen müssen; die übrigen 33,32 ccm entsprechen dann 0,6664 g SO_2 oder 93,70 Proz. SO_3. Das Oleum enthielte dann in 100 Tln.:

93,70 Proz. . . . . SO_3
2,43 „ . . . . . SO_2
3,87 „ . . . . . H_2O.

3,87 Proz. Wasser entsprechen 17,20 Proz. SO_3; das Oleum wäre also klassifiziert worden als 93,70 — 17,20 = 76,50 Proz. freie SO_3 haltend.

In Wirklichkeit durfte man aber für die 5,40 ccm $^1/_{10}$-Normaljod nur 0,54 ccm $^1/_2$-Normalnatron abziehen, behielt also 33,86 ccm = 0,6772 g SO_3 = 95,21 Proz. Das Oleum enthielt also in Wirklichkeit:

95,21 Proz. . . . . SO_3
2,43 „ . . . . . SO_2
2,36 „ . . . . . H_2O.

Den 2,36 Proz. H_2O entsprechen 10,49 Proz. SO_3; somit bleiben noch 95,21 — 10,49 = 84,72 Proz. freies SO_3. Man hatte also durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure einen Irrtum von $8^1/_4$ Proz. freiem SO_3 zum Nachteil der Fabrik begangen!

Genau dasselbe tritt ein, wenn man die Verrechnung nach der Tabelle von Knietzsch, oben S. 391, ausführt.

Im obigen ist, wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums, alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der 4,444-fache Betrag derselben an freier SO_3 zu wenig gefunden wird.

Prats[1]) analysiert das Oleum wie folgt. Er wägt in einer kleinen Glaskugel **5 g** des Oleums ab, löst es in 1 Liter Wasser auf und bestimmt in 250 ccm den Titer gegenüber Normalnatronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator (*a*) und in anderen 250 ccm den Titer gegenüber einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung (*b*). Dann ist die Menge des Gesamt-SO_3 $r = \frac{4\,(20\,a - b)}{5\,s}$; die des $SO_2 = \frac{1{,}28\,b}{s} = t$; die des Gesamtwassers (*u*) $= 100 - \frac{16\,a + 0{,}48\,b}{s}$; die Menge des gebundenen $SO_3 = 4{,}44\,u$ und im ganzen:

$$\text{Prozent } SO_4H_2 = u + 4{,}44\,u = 5{,}44\,u + \frac{49}{q}\left(100 - \frac{16\,a + 0{,}48\,b}{s}\right)$$

$$\text{„ freies } SO_3 = r - \frac{40}{q}u = \frac{4}{q}\left(\frac{196\,a + 3\,b}{s} - 1000\right)$$

$$\text{„ } SO_2 = t$$

J. Knorr[2]) bestimmt das gesamte SO_3 in einem Teile Oleum gewichtsanalytisch und in einem anderen Teile Oleum das SO_2 jodometrisch. Die Abwägung nimmt er nach Lunges Vorschrift (S. 387) in einer zu einer Kapillare ausgezogenen Glaskugel vor, die er in siedende, mit HCl angesäuerte Chlorbaryumlösung wirft. Das $BaSO_4$ wird wie gewöhnlich bestimmt.

---

[1]) Verhandl. d. 8. Internat. Kongr. f. angew. Chem. — [2]) Chem.-Ztg. 1912, S. 1262.

Qualitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen.

In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate von Natrium (seltener Kalium), Ammonium, Calcium, Aluminium, Eisen und Blei, ausnahmsweise auch von Zink und Kupfer; Arsen, Selen, Thallium, Titan, ferner Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Salzsäure, schweflige Säure, Flußsäure.

Gasförmige Verunreinigungen. Nach Warington schüttelt man 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf a) schweflige Säure mit Jodstärkepapier, b) auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein großer Überschuß von schwefliger Säure könnte das durch das zweite Gas gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken können.

Schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird dadurch entfärbt; oder man führt die schweflige Säure durch Zink oder Aluminium in Schwefelwasserstoff über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium. (Sehr empfindliche Prüfung.)

Salzsäure. 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es soll bei Acid. sulfuric. puriss. keine Veränderung entstehen. Der Chlorgehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels stammt vom Salzgehalt des Natronsalpeters.

Flußsäure wird nachgewiesen durch Erwärmung in einer Platinschale, die man mit einer Glasplatte bedeckt, welche mit Wachs überzogen ist und darin eingeritzte Figuren enthält.

Ammoniak. 2 g Säure werden mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3 bis 4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10 bis 15 Tropfen Neßlers Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrote Färbung eintreten.

Krauch konstatierte bei dieser Prüfung noch deutliche gelbe Färbung und Trübung bei Zusatz von 1 mg NH_3 zu 100 g konzentrierter Schwefelsäure. Gintl fand einmal in einer Probe von Acid. sulfuric. puriss. 5 Proz. Ammoniumsulfat, was jedenfalls davon herrührte, daß bei der Entfernung der Stickstoffsäuren aus Versehen ein enormer Überschuß von jenem Reagens zugesetzt worden war.

Feste Verunreinigungen: Blei wird durch Trübung beim Vermischen mit dem fünffachen Volumen starken Alkohols angezeigt oder durch Zufügung von 1 bis 2 Tropfen zu Salzsäure, größere Mengen davon schon durch einfaches Verdünnen der Säure mit Wasser. Der Niederschlag ist vor dem Lötrohr usw. zu prüfen.

Eisen. Man kocht mit einem Tropfen reiner Salpetersäure, verdünnt ein wenig, läßt erkalten und setzt Rhodanlösung im Überschuß zu. Um sich zu vergewissern, daß eine auftretende rote Farbe nicht von der Salpetersäure herrührt, macht man eine Kontrollprobe mit dieser allein.

Venable[1]) verwendet ein Gemisch von Kobaltnitrat mit starker Salzsäure. Die blaue Flüssigkeit wird durch Spuren von Eisenoxydsalzen grün; Eisenoxydulsalze verändern sie nicht.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 699 (1889).

Eisenhaltige Schwefelsäure löst Codein mit blauer Farbe[1]).

Selen erkennt man durch Zusatz von Ferrosulfat, das (schneller beim Erwärmen) eine rote Farbe und später einen roten Niederschlag gibt. Dasselbe tut noch besser schweflige Säure, beide nach einigen Stunden schon bei Gegenwart von 0,01 Proz. Se. Beide Proben können indes täuschen, da das Eisensalz der Nitrosisulfonsäure (s. S. 377) ähnliche Färbungen liefern kann. Littmann[2]) verwendet zum qualitativen Nachweis von Selen folgendes Verfahren: Die selenigsäurehaltige Schwefelsäure wird in verdünntem Zustande mit einem Jodkaliumkörnchen versetzt und das ausgeschiedene Jod mit überschüssigem Natriumthiosulfat aufgenommen, wobei das rote Selen in feinsuspendiertem Zustande zurückbleibt, um nach kurzer Zeit infolge des Thiosulfatüberschusses in die zitronengelbe Schwefelverbindung überzugehen. Bei sehr geringen Mengen oder in sehr mißfarbenen Säuren scheidet man das Selen durch Elektrolyse kathodisch ab und prüft es weiter nach dem Auflösen in einem Tropfen Salpetersäure.

Ein spezielles Reagens auf Selen ist das Codein, das erst 0,5 Proz. Selen anzeigt[3]). Nach E. Schmidt[4]) ruft eine Lösung von einigen Milligrammen Codeinphosphat in 10 ccm Schwefelsäure, bei Gegenwart von nur 1 Tl. SeO_2 in 1 Million Thle. Schwefelsäure, eine deutlich grüne Färbung hervor, die nach viertelstündigem Stehen in Tiefblaugrün übergeht. Selensäure wird durch alle diese Reagenzien nicht erkannt, wohl aber, wie auch selenige Säure, durch Acetylen, das schon 0,001 Proz. Selen durch Rotfärbung anzeigt. Ein wenig Salzsäure beschleunigt die Abscheidung des Selens, das sich in der heißen Schwefelsäure mit grüner Färbung auflöst.

Die an manchen Orten in der Fabrikation auftretende rote Färbung der Schwefelsäure rührt meist von einem minimen Gehalte von Selen her; sie tritt nur auf, wenn bei der Denitrierung ein Überschuß von SO_2 angewendet worden ist.

Meyer und Jannek[5]) weisen kleine Mengen von seleniger Säure durch Natriumhydrosulfit nach, durch welches daraus kolloidales Selen reduziert wird, das die Lösung tief rot färbt. Zu 1 ccm der schwach sauren Lösung setzt man 0,1 g des Hydrosulfits; die Färbung tritt nach wenigen Sekunden auf. Man neutralisiert dann die Lösung mit festem Natriumcarbonat, um das Freiwerden von gelber hydroschwefliger Säure zu verhindern. Neutralsalze stören nicht; die Grenze der Empfindlichkeit ist 1 : 160000. Man kann diese Reaktion auch für quantitative kolorimetrische Bestimmungen verwenden. Wenn man Hydrosulfit zu konzentrierter Schwefelsäure setzt, so entsteht ein milchiger Niederschlag von freiem Schwefel; bei Gegenwart von 0,002 Proz. SeO_2 hat der Niederschlag eine gelbe Farbe.

Nach J. Meyer[6]) verlieren selenhaltige Lösungen bei der Verdampfung auf dem Wasserbade merkliche Mengen von Selendioxyd durch Verflüchtigung. Dieser Verlust ist sehr beträchtlich bei Anwesenheit von freier Salzsäure und kann bei wiederholtem Eindampfen der Lösung mit Salzsäure bis auf 80 Proz. vom Gewicht des Selens ansteigen. Auch ein Zusatz von Chlorkalium oder

---

[1]) Kander, Jahresber. 1887, S. 2185. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1089 (1906). — [3]) Jouve, Chem. Zentralbl. 1901, I, S. 1389; Orloff, ebend. S. 480. — [4]) Arch. f. Pharm. 1914, S. 161. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1913, S. 534. — [6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1914, S. 145.

Chlornatrium verhindert diesen Verlust nicht. Um in einer Salpetersäurelösung das Selen durch Reduktion zu Metall zu bestimmen, solle man die Lösung mit Ammoniak neutralisieren, dann ein wenig mit Salzsäure ansäuern und die kochende Lösung mit einer Lösung von Hydrazinhydroxyd behandeln. Der Kolben, in dem man die Reduktion ausführt, muß mit Sicherheitskugeln versehen sein, die mit Wasser gefüllt sind und die aus dem Kolben mit den entwickelten Gasen weggeführten feinen Selenteilchen zurückhalten.

J. Meyer und W. von Gaon[1]) führen den Nachweis und die Bestimmung des Selens auf kolorimetrischem Wege aus, indem sie die Intensität der Färbung einer Jod-Jodkaliumlösung messen. Das Jod wird aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung durch das Selendioxyd freigemacht und löst sich in dem überschüssigen Kaliumjodid mit einer Farbe auf, die in verdünnten Lösungen gelb, in konzentrierten gelbbraun bis schwarzbraun ist, nach der Gleichung: $H_2SeO_3 + 4\,HJ = 4\,J + 3\,H_2O + Se$. Um das freiwerdende Selen kolloidal in Lösung zu halten, werden einige Tropfen Gummi arabicum als Schutzkolloid zugesetzt; ohne dieses würde sich das Selen in roten Flocken ausscheiden, die die Untersuchung außerordentlich stören könnten. Die vergleichenden Messungen der Farbintensität werden in einem Krüssschen Kolorimeter mit Lummer-Brodhuhnschem Prisma bei Tageslicht vorgenommen. Die selenige Säure läßt sich auf diesem Wege noch bei Verdünnungen von 1 : 1 Million bestimmen.

Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind in technischer Schwefelsäure fast immer vorhanden. Am einfachsten und bei sorgfältiger Ausführung fast so genau wie durch irgend eine andere Probe werden sie erkannt, entweder durch Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigsolution bei Erwärmen, oder indem man auf die in einem Proberohr enthaltene Schwefelsäure eine Lösung von Eisenvitriol vorsichtig aufgießt, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Bei Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure oder der höheren Stickoxyde wird schon ein brauner Ring an der Berührungsstelle entstehen, bei größerem Gehalte daran färbt sich die Eisenvitriollösung dunkelschwarz, nach einiger Zeit aber entfärbt sie sich wieder, namentlich wenn sie durch die Reaktion warm geworden ist. Auch Selen gibt mit Eisenvitriol einen ähnlichen roten Ring wie Spuren von Säuren des Stickstoffs, aber statt daß die Färbung allmählich verschwindet, bleibt sie und verwandelt sich beim längeren Stehen in einen roten Niederschlag am Boden des Proberohres (vgl. S. 117). Die salpetrige und Untersalpetersäure werden auch an der Bläuung von jodkaliumhaltigem Stärkekleister erkannt. Wohl das schärfste aller Reagenzien auf Salpetersäure usw. ist das Diphenylamin. Man verwendet dieses[2]) am besten in einer Lösung von 0,5 g in 100 ccm konzentrierter, mit etwa 20 ccm Wasser versetzter Schwefelsäure. Man gießt einige Kubikzentimeter dieser Lösung in ein Probierrohr oder Kelchglas und gießt die zu prüfende Lösung sorgfältig oben darauf, so daß nur allmähliche Mischung stattfindet. Wenn Spuren von Stickstoffoxyden zugegen sind, so entsteht ein kornblumenblauer Ring an der Berührungsfläche. Da aber alle anderen oxydierenden Substanzen, auch selenige Säure, diese blaue Farbe hervorrufen, so kann namentlich durch die so häufige

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**, 29 (1914). — [2]) Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 345.

Anwesenheit von Selen in der Schwefelsäure eine Täuschung entstehen, indem dann auch bei Abwesenheit von Stickstoffsäuren Diphenylamin die blaue Reaktion gibt. Um sicher zu gehen, muß man also zuerst, wie oben beschrieben, mit Eisenvitriol probieren, und wenn man dabei Selen gefunden hat, so verwendet man eine Lösung von Brucinsulfat (S. 402), welche bei Anwesenheit der kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren eine schön rote Farbe gibt, während Selen es nicht verändert[1]).

Withers und Ray[2]) verfahren ganz ebenso und wollen auf diesem Wege noch $^1/_{25}$ Millionstel Nitrit- der $^1/_{35}$ Millionstel Nitratstickstoff, nach einstündigem Erwärmen sogar noch $^1/_{32}$ bzw. $^1/_{44}$ Millionstel nachweisen.

Zur Prüfung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Spuren von Stickstoffsäuren gibt man diese zuerst in das Reagenzglas und gießt die wie oben dargestellte Diphenylaminlösung oben auf.

Nach Iwanow[3]) gibt auch eine von Salpetersäure völlig freie rauchende Schwefelsäure mit Diphenylamin eine blaue Färbung, falls sie über 20 Proz. SO_3 enthält und die Temperatur über 70° steigt, wie es bei Ausführung der Reaktion in der oben angegebenen Form geschieht. Bei rauchender Schwefelsäure von 30 Proz. freiem SO_3-Gehalt steigt die Temperatur bis auf 110°. Bei 70° erfolgt eine Rosafärbung, die bei höheren Temperaturen in Violett und dann in Blau übergeht. Um dies zu vermeiden, soll man 10 ccm der zu untersuchenden rauchenden Schwefelsäure, falls sie etwa 30 Proz. freies SO_3 enthält, mit 20 ccm chemisch reiner Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,84 mischen, wodurch ein Gemisch von nahezu der Zusammensetzung des Monohydrats entsteht; dieses wird bis zur Anfangstemperatur abgekühlt, 1 ccm Diphenylaminlösung zugegeben, durchgeschüttelt und eine Minute stehen gelassen. Erscheint keine blaue Färbung, so ist keine Salpetersäure vorhanden.

Weitere Mitteilungen über die Diphenylaminreaktion machten Tillmans u. Sutthoff[4]) und de Jong[5]).

Die salpetrige Säure wird durch viele sehr empfindliche Reaktionen nachgewiesen, welche nicht zugleich die Salpetersäure anzeigen. Eine derselben ist die Bläuung der Jodkaliumstärkelösung oder noch besser der Jodzinkstärkelösung. Namentlich wird sie auch sehr leicht durch die Bildung von Azofarbstoffen angezeigt, worauf Grieß zuerst aufmerksam machte. Er empfahl dafür die mit Metadiamidobenzol entstehende Gelbfärbung und als noch viel empfindlicher die Rosafärbung mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin. Ein Nachteil hierbei ist der Umstand, daß die Lösung des α-Naphtylamins selbst bei Anwendung eines ganz weißen Salzes nach kurzer Zeit sich dunkel färbt, und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüßt. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaktion nur so langsam ein, daß man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15 bis 20 Minuten dauern.

Ilosvay[6]) fand, daß die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaktion außerordentlich abkürzt und zugleich

[1]) Lunge, Berl. Ber. 1887, S. 2031. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, S. 708. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1912, S. 1314; Chem.-Ztg. 1912, S. 1170. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **50**, 433; Chem. Zentralbl. 1911, II, S. 788. — [5]) Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1824. — [6]) Bull. Soc. Chim. [3] **2**, 317 (1889).

die Farbe viel intensiver macht. Auch beseitigt er den Nachteil der Dunkelfärbung des Naphtylamins dadurch, daß er etwas festes Naphtylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiß abgegossene wässerige Lösung benutzt, und gründet darauf folgende Vorschrift: Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure; 2. koche man 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 ccm Wasser, gieße die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung (etwa 20 ccm) einige Kubikzentimeter der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70 bis 80° und setze dann die Naphtylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen an salpetriger Säure tritt die Rotfärbung (Bildung des Azofarbstoffes) schon nach einer Minute ein; bei verhältnismäßig großen Mengen von salpetriger Säure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine konzentriertere Naphtylaminlösung anwendet.

Lunge[1]) gießt die nach Ilosvays Angabe bereiteten Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammen und hält sie als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorrätig. Ausschluß des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnötig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch salpetrige Säure natürlich wesentlich. Durch diese Vereinigung beider Reagenzien zu einer einzigen Flüssigkeit wird eine Verunreinigung derselben mit salpetriger Säure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Rötung angezeigt. Eine solche gerötete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtriert.

Daß auch bei Anwendung dieses gemischten Reagens die Reaktion durch Erwärmung auf 70 bis 80° beschleunigt wird, wie es Paepe hervorhebt[2]), ist nach der Beobachtung von Ilosvay selbstverständlich und war auch von Lunge so durchgeführt worden (vgl. unten bei der quantitativen Anwendung dieser Methode).

Die von Riegler[3]) empfohlene Naphtionsäure bzw. Natriumnaphtionat + β-Naphtol hat vor dem Grießschen Reagens keinen Vorzug und ist nach eigener Angabe des Erfinders nicht einmal so empfindlich (1 : $^1/_{100}$ Millionstel). Er will sein Reagens auch kolorimetrisch anwenden.

H. Erdmann[4]) verwendet salzsaure Sulfanilsäurelösung oder besser p-Amidobenzoesäureester und das saure Alkalisalz der 1-Amido-8-Naphtol-4, 6-Disulfosäure (auch Amidonaphtol-*K*-säure genannt und als „Wasserprüfungsreagenz-Bagdad" im Handel), wodurch eine leuchtend bordeauxrote Färbung entsteht. Mennicke[5]) verteidigt diese Methode gegenüber gewissen Einwürfen; nach ihm zeigt sie 1 Tl. $NaNO_2$ in 2000 Mill. Tl. Wasser an.

Brucin in schwefelsaurer Lösung zeigt bei großem Überschuß von Schwefelsäure nur Salpetersäure, nicht salpetrige Säure an; letztere reagiert auf Brucin nur in Lösungen, welche auf 1 Schwefelsäure 2 Wasser oder darüber enthalten. Um nur auf Salpetersäure zu reagieren, muß die Lösung wenigstens zu $^2/_3$ ihres Volums aus konzentrierter Schwefelsäure bestehen, z. B. 1 ccm einer Lösung von 0,2 g in 100 ccm starker Schwefelsäure auf 50 ccm der zu prüfenden Lösung. Bei 0,01 mg Nitrat-Stickstoff wird die

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 666 (1889). — [2]) Ebend. **11**, 789 (1898). — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **35**, 677 (1896); **36**, 306, 377, 665 (1897). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 33 (1900). — [5]) Ebend. **13**, 235 (711).

Farbe rot, dann orange und zuletzt goldgelb [1]). Lunge und Lwoff [2]) haben gezeigt, daß diese Reaktion auch zu einer kolorimetrischen Bestimmung kleinerer Mengen von Salpetersäure verwendet werden kann (s. weiter unten).

Salpetersäure neben salpetriger Säure kann man auch nachweisen, indem man die salpetrige Säure durch Harnstoff zerstört, wobei die Salpetersäure unverändert bleibt, und auf die letztere dann nach einer der obigen Methoden, z. B. durch Diphenylamin, oder Ferrosulfat, oder Indigo reagiert.

Arsen. Nachweisung und annähernde Bestimmung [3]). Die Prüfung hierauf ist stets wichtig und ist unerläßlich, wenn die Säure entweder als reine verkauft wird, oder wenn sie für Herstellung von Substanzen benutzt wird, die direkt oder indirekt in den menschlichen Körper gelangen, z. B. Glukose, Weinsäure, Mineralwasser, Preßhefe usw. Aus Pyrit dargestellte Schwefelsäure enthält, wenn nicht besonders gereinigt, gewöhnlich 0,1 bis 0,2 Proz. As_2O_3, ausnahmsweise 1 Proz. und darüber.

Nach Hehner [4]) enthält gewöhnliche Pyritsäure durchschnittlich 0,2 Proz. Arsenik (As_2O_3); nach der Reinigung kann sie als genügend für den Verbrauch auf für die oben erwähnten Zwecke betrachtet werden, wenn sie nicht über 0,05 mg As_2O_3 in 10 g, d. h. 1 Tl. As_2O_3 auf 200000 Säure enthält. Häufig enthält sie nach der Reinigung viel weniger, aber absolut frei von Arsen ist wohl keine aus Pyrit, vielleicht nicht einmal die aus sizilianischem Schwefel gemachte Säure, während man dies eher von der durch Katalyse erhaltenen Säure erwarten kann. Beträge von 0,001 mg Arsenik lassen sich schon bestimmt und ohne wesentliche Schwierigkeit nachweisen.

Ganz besondere Aufmerksamkeit ist diesem Gegenstande in England geschenkt worden, nachdem im Jahre 1900 infolge des Genusses von Bier, das mit Zusatz von arsenhaltiger Glukose gebraut war, die ihren Arsengehalt der bei ihrer Fabrikation verwendeten Schwefelsäure verdankte, viele Personen erkrankt und mehrere gestorben waren. Eine Menge von Arbeiten sind infolge davon gemacht worden, deren wesentlichen Inhalt wir bei der großen Wichtigkeit der Sache hier wiedergeben wollen [5]).

Von den verschiedenen Proben auf Arsen ist weitaus am meisten verbreitet diejenige von Marsh, in England neuerdings richtiger bezeichnet als Probe von Marsh-Berzelius, nächstdem diejenige von Reinsch und die von Gutzeit.

A. Die Probe von Marsh-Berzelius. Die eigentliche Probe von Marsh (1827) besteht nur in der Bildung eines schwarzen Fleckes, wenn man eine Wasserstoffflamme, die Arsenwasserstoff enthält, auf ein kaltes Porzellanstück richtet. Für genauere Zwecke kombiniert man sie meist nach dem Vorschlage von Berzelius damit, daß man das arsenhaltige Wasserstoffgas in einer Glasröhre erhitzt, wobei metallisches Arsen als Spiegel ausgeschieden wird. Eine ausführliche Beschreibung der Einzelheiten für die Ausführung dieses Verfahrens findet sich z. B. in Treadwell, Qual. Anal., 2. Aufl., S. 174 ff. Hier ist vorgeschrieben, dem eigentlichen Marsh-Apparate noch einen gewöhnlichen Wasserstoffapparat vorzulegen, um die Luft vorher aus-

---

[1]) Vgl. L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 170 (1901); Lunge, ebend. **14**, 241 (1901). — [2]) Ebend. S. 347 (1894); S. 1, 170, 241 (1902). — [3]) Die genaue quantitative Bestimmung des Arsens in Schwefelsäure wird weiter unten, bei der Behandlung der quantitativen Methoden, beschrieben werden. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 188 (1901). — [5]) Ebend. **23**, 159 (1904); ferner Lunges Bericht der Internationalen Analysenkommission 1906, S. 280 ff.

zutreiben; gewöhnlich geschieht die Wasserstoffentwickelung wohl auch heute (wie früher immer) nur in dem Marshschen Kolben selbst, wie dies auch in der nun folgenden ausführlichen Vorschrift angenommen ist, welche das Ergebnis der durch das Unglück von 1900 verursachten höchst sorgfältigen Untersuchungen der englischen Chemiker enthält.

Die Arsenik-Kommission des Londoner Bezirksvereins der Society of Chemical Industry[1]) gibt eine genaue Anweisung zur Nachweisung und annähernden Bestimmung von Arsen in Bier, Brauer-Ingredienzien, Nahrungsmitteln und Brennmaterial, die mutatis mutandis auch für Schwefelsäure gilt und daher in allen wesentlichen Stücken hier wiedergegeben werden soll. Als beste Methode wird die von Marsh-Berzelius empfohlen. Man verwendet dazu folgende Materialien.

1. „Reine" Salzsäure des Handels wird auf 1,10 Vol.-Gew. verdünnt, 5 ccm Bromwasser pro Liter, darauf ein Überschuß von SO_2 als Gas oder Lösung zugesetzt, und die Mischung mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Man kocht dann bis $^1/_5$ verflüchtigt ist, wobei sicher alles Arsen fortgeht. Der Rückstand kann direkt oder nach Destillation verwendet werden.

2. Zu $^1/_2$ Liter „reiner Schwefelsäure" setzt man einige Gramm Kochsalz und destilliert aus einer nicht tubulierten Retorte etwa 50 ccm ab, die alles Arsen enthalten. Der Rückstand wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt und bei der Reaktion verwendet.

3. Salpetersäure (zur Zerstörung der organischen Substanz) kann man im Handel leicht arsenfrei haben; sie muß aber darauf geprüft werden.

Die Säuren sollen nie lange aufbewahrt, sondern frisch bereitet werden. Für Aufbewahrung sollte man Jenaer Glas anwenden, da gewöhnliches Glas Spuren von Arsen enthalten kann.

4. Arsenfreies Zink kann man im Handel haben. Man muß es umschmelzen und durch Eingießen aus einiger Höhe in kaltes Wasser granulieren. Nach Allen soll es jedenfalls eine Spur Eisen enthalten behufs regelmäßiger Entwickelung von Wasserstoff und Bildung brauner, gleichmäßiger Arsenspiegel.

5. Kalk kann arsenfrei erhalten werden; leichter noch kann man Magnesia arsenfrei bekommen, welche dieselben Dienste leistet. (Diese Materialien kommen nur bei Einäscherung organischer Substanzen in Frage.)

6. Chlorcalcium enthält oft Arsen. Man muß es daher mit starker Salzsäure befeuchten, schmelzen und wieder granulieren.

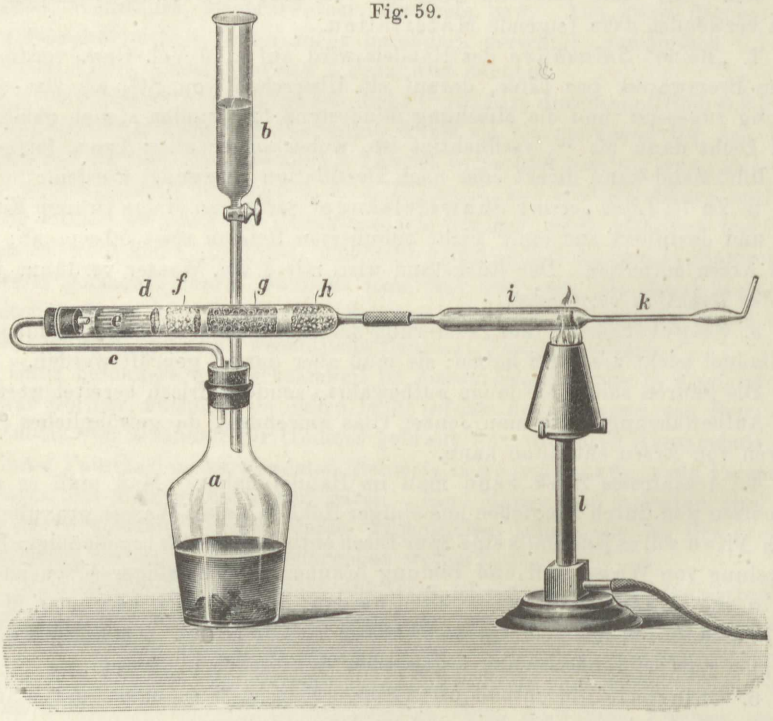
Der Apparat, der in Fig. 59 (a. f. S.) gezeigt wird, ist im folgenden beschrieben: Eine Flasche oder Kolben von etwa 200 ccm Inhalt *a* ist mit einem Kork, Kautschukstopfen oder eingeschliffenen Glasstopfen versehen (Tyrer zieht letzteren vor, weil man ihn besser reinigen kann), durchbohrt von der Hahnröhre *b* mit 50 ccm fassendem Trichter und dem Ausgangsrohre *c*, das mit dem weiteren Rohre *d* verbunden ist. Letzteres enthält bei *e* eine Rolle von mit Bleiacetat getränktem und dann getrocknetem Fließpapier oder eine ebenso behandelte Schicht Watte, *f* ist ein Wattepfropfen, *g* eine Schicht gekörnten Chlorcalciums, *h* ein dicker Wattepfropf. Hieran schließt sich ein Rohr aus hartem Glase *i*, ausgezogen in ein dünnes Rohr *k* von solchem äußeren Durchmesser, daß es da, wo der Arsenspiegel sich befindet, durch Nr. 13 der Birminghamer Drahtlehre (0,092 Zoll Dicke = 2,34 mm) gerade hindurchgehen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 94 (1902).

kann. Der Bunsenbrenner *l* soll das weitere Rohr *i* auf eine Strecke von 25 mm gerade vor der Verengerung zur Rotglut bringen, was durch eine Rolle von mäßig feinem Kupferdrahtnetz um dieses Stück gleichmäßiger gelingt.

Verfahren: Man bringt etwa 20 g Zink in *a*, spült es mit Wasser ab, stellt alle Verbindungen her und läßt aus *b* Säure einfließen, bis lebhafte Gasentwickelung eintritt. Wenn die Wasserstoffflamme[1]), welche während der Erhitzung von *i* so gleichförmig wie möglich etwa 6 mm hoch brennen sollte, eine runde, nicht spitze Oberfläche zeigt, so ist alle Luft ausgetrieben. Man stellt dann den Bunsenbrenner unter *i*, wie gezeigt, und läßt noch 10 bis 20 ccm Säure (nach Bedarf) nachlaufen. Bei guten Materialien entsteht

Fig. 59.



in einer halben Stunde kein Spiegel. Man muß sich vorsehen, daß nicht beim Einlassen der Säure eine Luftblase mitgerissen wird, was den Spiegel schwarz und ungleich machen würde, während er braune Farbe zeigen soll. Sollte der blinde Versuch schlecht ausfallen, so muß man durch methodische Veränderungen ausmitteln, wo der Fehler liegt.

Ist alles in Ordnung, so stellt man eine Serie von Vergleichsspiegeln in folgender Art her. Man bereitet eine salzsaure Lösung von Arsenigsäureanhydrid, die pro Kubikzentimeter 0,001 mg As_2O_3 enthält, durch Verdünnung einer stärkeren Lösung mit Wasser. Nachdem man ein neues Rohr *ik* vorgelegt hat, werden 2 ccm = 0,002 mg As_2O_3 eingeführt. Wenn das Zink „aktiv“ ist, so bekommt man nach 20 Minuten einen deutlichen braunen Spiegel (manche „inaktive“ Sorten Zink geben aus unbekannten Gründen mit sehr

[1]) Ein Zurückschlagen der Flamme ist nicht zu befürchten, da die Watte in *d* dies hindert.

kleinen Mengen Arsen keinen Spiegel). Man schmilzt den den Spiegel enthaltenden Teil von *ik* ab, während er noch mit Wasserstoff gefüllt ist; in Berührung mit Luft verblassen die Spiegel. Ebenso macht man Spiegel mit 0,004, 0,006, 0,008 und 0,01 mg As_2O_3, die man bezeichnet und auf weißer Unterlage fixiert. Jedem einzelnen Versuche muß immer ein blinder Versuch von mindestens 20 Minuten vorangehen.

Salzsäure gibt dichtere Spiegel mit sehr kleinen Mengen Arsen. Je nachdem man diese oder Schwefelsäure verwendet, muß man auch die Vergleichsspiegel mit derselben Säure herstellen. Salzsäure kann man auch ohne Zerstörung der organischen Substanz anwenden, was bei Schwefelsäure nicht angeht.

Für den eigentlichen Versuch führt man, wenn die organische Substanz nicht zerstört werden soll, zunächst den blinden Versuch 20 Minuten lang durch. Wenn keine Spur von Ausscheidung zu bemerken ist, so bringt man 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit (Bier und dergleichen) in den Trichter *b*, dann 10 ccm Salzsäure und läßt das Gemisch langsam (um Schäumen zu vermeiden) und ohne Mitreißen von Luft nach *a* einfließen. Wenn nach 10 Minuten kein Spiegel entsteht, so läßt man nochmals 10 ccm Flüssigkeit und 10 ccm Salzsäure nachfließen und läßt den Versuch noch 15 bis 20 Minuten weitergehen, unter Zusatz von mehr Säure, falls erforderlich.

(Im Original folgen dann besondere Maßregeln für Behandlung von Malz, Hopfen, Zucker usw., sowie die Vorschriften für den Fall, daß die organische Substanz zerstört werden muß, was in manchen Fällen unvermeidlich ist. Kohle z. B. äschert man mit Kalk oder Magnesia ein und macht dann einen salzsauren Auszug.)

Wenn Sulfite vorhanden sind, so oxydiert man diese vorher mit Brom und vertreibt dessen Überschuß durch Erhitzen.

Die Kommission hat gefunden, daß durch das beschriebene Verfahren sowohl arsenige Säure wie Arsensäure nachgewiesen wird. Die quantitativen Resultate sind natürlich immer nur annähernde und unter 0,003 mg As_2O_3 ganz unsicher. Zur Sicherheit sollte man stets ein zweites Rohr anfügen, den Versuch nochmals 15 bis 25 Minuten gehen lassen und beide Resultate addieren. Auch sollte man stets einen Doppelversuch zur Kontrolle machen.

Man weist das Arsen als solches in dem Spiegel wie folgt nach: Der verengerte Teil des Rohres, der nicht mehr als die 0,01 mg As_2O_3 entsprechende Arsenmenge enthalten sollte, wird abgeschnitten, der Wasserstoff durch Luft verdrängt und die Enden zugeschmolzen. Man zieht dann das Röhrchen mittels einer Pinzette mehrmals durch eine Bunsenflamme, bis der Spiegel verschwunden ist. Nach Abkühlung zeigen sich Kriställchen von Arsenigsäureanhydrid, deren Glanz man schon mit bloßem Auge sehen kann, wenn man das Röhrchen vor eine leuchtende Flamme hält, und die man unter dem Mikroskop leicht identifizieren kann.

Bei dieser Art der Manipulation kann man in 20 ccm (oder 20 g) Mengen von 0,000015 Proz., das ist 1 Tl. As_2O_2 in 7 Millionen auffinden.

(Die vorstehende Beschreibung bezieht sich auf den forensischen Nachweis außerordentlich geringer Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln und dergleichen; die Kohle kommt für das Darren des Malzes in Betracht. Für die Untersuchung der Schwefelsäure wird man die geeigneten Vereinfachungen leicht anbringen können. Für Betriebsproben behufs Ermittelung, ob das Arsen durch Schwefelwasserstoff schon ausgefällt ist, kann man mit viel ein-

facherer Apparatur auskommen, und begnügt sich oft mit einer Flasche, durch deren Kork ein rechtwinklig gebogenes, vorn in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr geht, und der Untersuchung, ob die Wasserstoffflamme auf kaltem Porzellan einen Fleck macht. Falls dies nicht eintrifft, so nimmt man an, daß nur noch ganz unschädliche Spuren von Arsen in der Säure sein können.)

Parsons und Stewart[1]) zeigen, daß in Gegenwart von Eisen stets etwas Arsen im Marshschen Entwickelungskolben zurückgehalten wird, was demnach für quantitative Bestimmungen zu vermeiden ist.

Nach Dawdow[2]), Rosenheim[3]), Berry[4]) und Schindelmeiser[5]) wirkt Selen störend auf die Bildung des Arsenspiegels im Marshschen Apparat. Nach dem letzteren tritt kein Selenspiegel auf, sondern das Selen scheidet sich auf dem Zink oder Aluminium ab; erst wenn alles Selen ausgefällt ist, findet Entwickelung von AsH_3 statt.

Bei Gegenwart von Selen wird der Nachweis des Arsens als Trijodid nach Seybel und Wikander dadurch gestört, daß sowohl selenige wie Selensäure dem AsJ_3 ganz ähnliche Niederschläge geben.

Für Lockemanns Form der Ausführung der Marshschen Arsenmethode verweise ich auf dessen Originalmitteilung in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 416 und auf Lunge und Berls Untersuchungsmethoden 1910, I, S. 450. Man soll damit 1 Zehnmillionstel Gramm Arsen deutlich nachweisen können.

Die Auffindung des Arsens wird äußerst gründlich in einem Berichte behandelt, den ein von den englischen Commissioners of Inland Revenue eingesetzter Ausschuß abstattete, dessen Vorsitzender T. E. Thorpe war. In diesem Berichte wird in erster Linie Bloxams elektrolytische Methode der Reduktion des Arsens zu Arsenwasserstoff empfohlen, die in dem Regierungslaboratorium ausgearbeitet worden war. Der dafür dienende Apparat wird in dem Berichte abgebildet und genau beschrieben. Er ist ziemlich kostspielig und natürlich nur da anwendbar, wo ein hinreichend intensiver elektrischer Strom zur Verfügung steht. Schon darum wird in vielen Fällen die Zinkmethode trotz ihrer Schattenseiten vorgezogen werden. Auch diese Methode wird in dem Berichte genau beschrieben; in den meisten Beziehungen in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Berichte des Arsenausschusses der Society of Chemical Industry, wie er in den „Chem. techn. Unterrichtsmethoden“ wiedergegeben ist. Immerhin bestehen doch einige nicht unwesentliche Verschiedenheiten gegenüber der letzteren Beschreibung; der neue Apparat ist viel kleiner, ebenso die Menge des Zinks und der Säure; die Gasentwickelung geht langsamer vor sich und das Arsen wird auf einer kleineren Glasfläche abgesetzt[6]).

B. Die Probe von Reinsch. Diese sehr bequeme und daher viel angewendete Probe[7]) gründet sich darauf, daß blankes Kupfer in einer salzsauren Lösung von arseniger Säure sich mit einem grauen Überzuge von As_2Cu_5 belegt, bei konzentrierten Lösungen schon in der Kälte, bei verdünnten erst beim Erwärmen. Arsensäure zeigt diese Reaktion erst in der Hitze. Da auch Antimon einen ähnlichen Überzug gibt, so muß man das Arsen darin noch speziell nachweisen (s. unten).

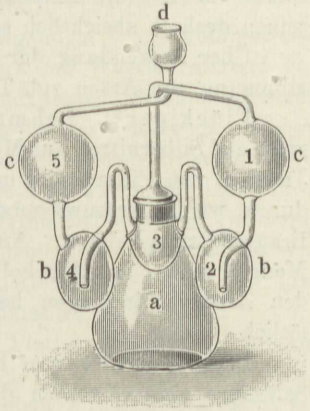
---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1005 (1902). — [2]) Chem. Zentralbl. 1895, **1**, 811 — [3]) Ebend. 1901, **2**, 234. — [4]) Ebend. 1901, **1**, 1343. — [5]) Ebend. 1902, **2**, 960. — [6]) Journ. Chem. Soc. **83**, 974; Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 965; Lunge-Berl, Unterr.-Meth. I, S. 452 ff. — [7]) Zuerst beschrieben im Journ. f. prakt. Chem. **24**, 244 (1841).

Die Probe von Reinsch wird von manchen englischen Chemikern verworfen, weil man sie nicht quantitativ anwenden kann, und weil sie bei Gegenwart von Arsen im Zustande von Arsensäure oder bei Gegenwart von Sulfiten nicht zuverlässig sei. Die große Mehrzahl hält sie aber bei richtiger Ausführung für sehr gut. Allen[1]) zieht sie für Nachweisung von As in Bier usw. allen übrigen vor. Er reinigt die Salzsäure wie oben S. 403, setzt zu 100 ccm Bier ein wenig Salzsäure und Bromwasser, kocht ein paar Minuten zur Oxydation des im Bier oft enthaltenen Sulfits, setzt ein wenig Kupferchlorür zu, um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, fügt 1 qcm Kupferblech zu und kocht eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Wenn das Kupfer sich geschwärzt hat, trocknet man es im Wasserbade, schneidet es in Streifen und weist das Arsen nach, indem man einen solchen Streifen in einem engen Probierrohr erhitzt, wo dann das Sublimat die charakteristischen Oktaeder oder Tetraeder des As_2O_3 zeigt. Wenn man den oberen Teil des Sublimationsrohres vorher erwärmt, so werden die Kriställchen größer; auch werden sie deutlicher, wenn man das Rohr mit Wasser füllt. Eine ähnliche Anweisung mit minutiöser Angabe aller Einzelheiten gibt die Kommission des Manchester Brauervereins[2]), die aber den Zusatz von Oxydationsmitteln zur Zerstörung von Sulfit und von Reduktionsmitteln zur Umwandlung von Arseniat in Arsenit für die Untersuchung von Bier verwirft.

C. Die Probe von Gutzeit[3]). Diese benutzt das Verhalten von Arsenwasserstoff zu festem Silbernitrat, angewendet in Form eines auf Fließpapier eingetrockneten Fleckes von Silbernitratlösung (nach Eidenbenz lieber in der eines kleinen auf das Papier gelegten Kristalles). Dabei färbt sich das Silbernitrat erst gelb, durch Bildung von $AsAg_3 . 3\,AgNO_3$, dann schwarz, durch Ausscheidung von metallischem Silber[4]). Man führt die Probe meist einfach so aus, daß man in ein kleines Reagenzglas ein Körnchen arsenfreies Zink gibt, darauf die zu prüfende Substanz und dann (falls es nicht selbst Säure ist) etwas verdünnte Schwefelsäure. In den oberen Teil des Glases kommt ein Bausch Watte und darüber eine Kappe von Filtrierpapier mit dem Silbernitratfleck oder Kristall in der Mitte. Die Probe wird gestört durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Antimonwasserstoff, ist aber doch zur Prüfung von Handelssäuren vielfach im Gebrauch (s. hierzu Gotthelf[5]), Dunstan und Robinson[6]) und Goode und Perkin[7]).

Fig. 60.



Die Probe von Gutzeit wird in England häufig in der von Kirkby angegebenen Modifikation[8]) ausgeführt. Man kann durch eine 5 proz. Lösung von Bleiacetat mit Sicherheit allen Schwefelwasserstoff aus dem Gase entfernen, ohne eine Spur Arsen zu verlieren. Der Apparat ist in Fig. 60 gezeigt. Das Wasserstoffgas wird in dem Kolben *a* erzeugt und in fünf Kugeln

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281 (1901). — [2]) Ebend. **20**, 646 (1901). — [3]) Pharm. Ztg. 1879, S. 263. — [4]) Ber. **19**, 2435 (1883). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 191 (1903). — [6]) Ebend. **23**, 999 (1904). — [7]) Ebend. **25**, 507 (1906). — [8]) Ebend. **20**, 281 (1901).

gereinigt, wovon die unteren *bb* zur Hälfte 5 proz. Bleiacetatlösung, die oberen *cc* Wasser enthalten. Es trifft dann den kleinen Trichter *d*, der mit einer Filtrierpapierkappe bedeckt ist, welche einen eingetrockneten Tropfen einer 5 proz. Silbernitratlösung enthält.

Tyrer[1]) wäscht das Wasserstoffgas ebenfalls durch 10 proz. Lösung von Bleiacetat in einem etwas anders aussehenden Zweikugelapparate. Einen einfacheren Apparat, aber kaum so sicher, beschreibt Dowzard[2]).

F. W. Richardson[3]) spricht sich für die Probe von Gutzeit aus, die viel einfacher als die von Marsh und ohne alle Beaufsichtigung auszuführen sei.

Hehner[4]) wendet gegen diese Probe ein, daß man vor Gericht nicht leicht darauf schwören könne, der erhaltene Fleck könne nur von Arsen herrühren, da ja auch Phosphorwasserstoff usw. solche Flecken gebe. Sonst sei sie sehr gut und empfindlich. Dieser Einwand würde wegfallen durch das Verfahren von F. C. F. Bird[5]), wobei man den Fleck mit kochender Salzsäure behandelt; dabei wird er, wenn er von PH_3 herrührend, zitronengelb, bei H_2S verschwindet er, bei SbH_3 wird er blaßgrau, bei AsH_3 aber ziegelrot, was man selbst bei Gemischen aller dieser Gase erkennen kann. Der Arsenfleck verschwindet beim Zusatz von Brom-Salzsäure, und in der Flüssigkeit kann man dann das Arsen durch die braunrote Färbung mit Zinnchlorür nachweisen.

Allen und Palmer[6]) finden, daß die Gegenwart von Ferrosulfat zugleich mit einer Spur von Zinnchlorür, wie sie bei der Reduktion des Ferrisalzes eintritt, die Empfindlichkeit dieser Probe geradezu erhöht, und sie setzen deshalb absichtlich etwas Ferrosulfat zu.

Über Anwendung der Gutzeitschen Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Arsen vgl. Treadwell[7]) und Sanger und Black[8]).

Flückiger[9]), Lehmann[10]) und Kirkby[11]) lassen Arsenwasserstoff statt auf Silbernitrat auf Mercurichloridpapier (hergestellt durch mehrmaliges Tränken von Filterpapier mit alkoholischer Sublimatlösung) einwirken, wobei durch wenig Arsenwasserstoff eine Gelbfärbung, durch viel davon eine Braunfärbung auftritt. Antimonwasserstoff erzeugt nur in etwas größerer Menge einen in Alkohol löslichen braunen Fleck, während die von den Arsenverbindungen herrührenden Färbungen in 80 proz. Alkohol unlöslich sind.

D. Die Probe von Bettendorf. Man fügt zu 1 ccm konzentrierter Salzsäure einige Tropfen der zu prüfenden Lösung und dann $^1/_2$ ccm einer Lösung von Zinnchlorür im gleichen Gewichte von konzentrierter Salzsäure. Die Flüssigkeit wird bald braun, und allmählich scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus; Erhitzen beschleunigt die Reaktion. Wässerige Lösungen von arseniger Säure geben die Reaktion nicht, nur das in konzentrierter Salzsäure entstehende $AsCl_3$. Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff werden nicht durch Zinnchlorür reduziert, stören also nicht[12]).

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281 (1901). — [2]) Ebend. **19**, 1145 (1900). — [3]) Ebend. **21**, 902 (1902). — [4]) Ebend. **20**, 194 (1901). — [5]) Ebend., S. 390. — [6]) Verhandl. d. 8. Internat. Kongr. f. Chemie I, S. 9. — [7]) Quant. Analyse, 4. Aufl., S. 155. — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 1115 (1907). — [9]) Arch. d. Pharm. 1889, S. 27. — [10]) Pharm. Ztg. 1892, S. 36. — [11]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281 (1901). — [12]) S. auch de Jong, Zeitschr. f. analyt. Chem. **41**, 598 (1902).

Nach Messel kann man auf diesem Wege schon 0,01 mg Arsenik in 1 ccm Schwefelsäure nachweisen [1]).

Nach Winkler [2]) liegt die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode bei etwa 0,001 g As_2O_3 im Liter.

Auf dasselbe kommt die „Stanniolmethode" heraus (Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu Schwefelsäure, dann etwas Stanniol und Erwärmen).

Bressanin [3]) bestimmt das Arsen in Schwefelsäure in Form von Jodür, wie schon früher Seybel und Wikander [4]).

Eine Reihe von anderen Methoden ist erwähnt in Lunge und Berls Untersuchungsmethoden I, S. 455 ff. und 461.

Die quantitative Bestimmung der in der Schwefelsäure enthaltenen Verunreinigungen wird am besten mit verschiedenen Teilen des Musters angestellt. Gewöhnlich werden folgende Körper in Beachtung gezogen.

Blei bestimmt man durch Verdünnung der Säure, wenn sie konzentriert ist, mit ihrem eigenen Volum Wasser und dem doppelten Volum absoluten Alkohols, und Wägung des dadurch vollständig niedergeschlagenen $PbSO_4$. 1 g $PbSO_4$ = 0,6831 g Pb.

Eisen bestimmt man durch Reduktion mit reinem Zink und Titrieren mit Kaliumpermanganat, wobei jedoch natürlich beachtet werden muß, daß dieses auch auf SO_2, N_2O_3 usw. einwirkt. Eine sehr bequeme kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Eisen in sehr kleinen Mengen hat Lunge in Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 3, beschrieben; vgl. auch Lunge und Berls Chem.-techn. Untersuchungsmethoden **1**, 466 ff. (1910).

Arsen kann man in Schwefelsäure auf folgendem Wege volumetrisch bestimmen. Man verdünnt etwa 20 g der Säure mit Wasser, filtriert von ausgeschiedenem Bleisulfat ab und behandelt mit einem Strome Schwefeldioxyd, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, wozu längere Zeit und ein erheblicher Überschuß von SO_2 erforderlich ist, vertreibt das überschüssige SO_2 durch Erhitzen unter Einleitung von CO_2, neutralisiert genau mit Natriumcarbonat und ein wenig Natriumbicarbonat und titriert mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung und Stärke bis zur blauen Färbung. 1 ccm der Jodlösung zeigt 0,00495 g As_2O_3 an. (Bei irgend erheblichem Gehalt an Eisen ist dieses zuerst zu entfernen.)

Die Gegenwart von Blei, Antimon, Kupfer, Platin usw. macht diese Bestimmung ziemlich kompliziert [5]).

Nach Böckmann fällt man aus der wie oben mit SO_2 und dann mit CO_2 behandelten Säure unter mäßigem Erwärmen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Man wäscht auf dem Filter mit heißem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) aus, bis beim Verdunsten das Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 192 (1901). — [2]) Chem.-Ztg. 1913, S. 161. — [3]) Boll. chim. farm. 1911, S. 691; Chem. Zentralbl. 1911, II, S. 1964. — [4]) Chem.-Ztg. 1902, S. 50. — [5]) A. McCay, Amer. Chem. Journ. **7**, 6 (1885).

Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heißem Wasser ausgewaschen und, wie oben, getrocknet. Die Differenz beider Wägungen gibt den Gehalt an Schwefelarsen bzw. Arsen (genügend genau für technische Bestimmungen) an.

Nach Neher[1]) fällt man das Arsen durch H_2S aus saurer Flüssigkeit. Hattensaur[2]) verdünnt 500 ccm Schwefelsäure mit 500 ccm Wasser, setzt unter Abkühlung 500 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 2) zu, leitet unter Abkühlung $^3/_4$ bis 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und filtriert sofort den Niederschlag ab, der aus reinem, bleifreiem As_2S_5 besteht. Das Filtrieren und Auswaschen kann in einem „Goochtiegel" aus Platin oder Porzellan geschehen; zuletzt entfernt man darin eine Spur Schwefel durch heißen Alkohol, trocknet und wägt im Tiegel. Mangels eines Goochtiegels löst man auf dem Filter in 20 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 2), dampft im Porzellantiegel ein, oxydiert zu Arsensäure und bestimmt als arsensaure Ammonmagnesia. Bei Anwendung der ersteren Methode (Bestimmung als Arsenpentasulfid) kann man eine Bestimmung in 3 bis 4 Stunden machen.

Blattner und Brasseur[3]) haben die Methode von Seybel und Wikander (S. 409) zu einer quantitativen Arsenbestimmungsmethode in Schwefel- und Salzsäure ausgearbeitet. Die zu untersuchende Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser oder Zufügung von reiner konzentrierter Schwefelsäure auf eine Stärke von 45° Bé gebracht. Zu 25 ccm dieser Säure gibt man 25 ccm reine Salzsäure von 20 bis 22° Bé und nach und nach 5 ccm einer 30 proz. Jodkaliumlösung zu. Man filtriert nach einer Minute durch Verbandwatte oder Glaswolle, wäscht mit konzentrierter Salzsäure, der 10 Proz. der 30 proz. Jodkaliumlösung zugesetzt wurden, löst den Niederschlag durch Wasser in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben, übersättigt leicht mit Natriumbicarbonat und titriert mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

Nach Hermann (Privatmitteilung) bringt man die Säure durch Zusatz von Wasser oder konzentrierter reiner Säure auf 45° Bé. Zu 25 ccm dieser Lösung gibt man 25 ccm reine Salzsäure von 20 bis 22° Bé und setzt allmählich 5 ccm einer 30 proz. Jodkaliumlösung zu. Nach einer Minute filtriert man durch Verbandwatte, wäscht einmal mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure, der man 10 ccm der Jodkaliumlösung zugefügt hat, löst mit Wasser in einem Erlenmeyerkolben, nimmt das vorhandene freie Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit einer sehr verdünnten Thiosulfatlösung genau fort, übersättigt leicht mit Bicarbonat und titriert mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung. 1 ccm derselben zeigt 0,003 75 g As oder 0,004 98 g As_2O_3 an.

Koelsch[4]) bestimmt das Arsen in Schwefelsäure wie folgt. Man kocht 25 ccm der Säure mit 200 ccm Wasser und 5 ccm einer Lösung von 5 g Jodkalium im Liter, bis die Lösung nur gelb oder schwach braun ist, setzt 5 ccm einer Lösung von 25 g kristallisiertem Natriumsulfit pro Liter zu, kocht noch 5 Minuten, verdünnt auf etwa 700 ccm, neutralisiert nahezu mit Ätzalkali (Indikator: Methylorange), setzt Natriumbicarbonat zu und titriert mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Kleinere Mengen von Salpetersäure schaden dabei nicht, aber größere Mengen davon oder Substanzen, die mit Jod in alkalischer Lösung reagieren, machen die Methode unverwendbar. Zur gewichtsanaly-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 45 (1893). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 130 (1896). — [3]) Chem.-Ztg. **28**, 211 (1904). — [4]) Ebend., 1914, S. 5.

tischen Bestimmung behandelt man die verdünnte Säure wie oben mit Jodid und Sulfit, schlägt das reduzierte Arsen aus der heißen Flüssigkeit durch Schwefelnatriumlösung (10 g im Liter) nieder, löst den abgeschiedenen Niederschlag in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd und fällt das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia.

Moreau und Vinet[1]) beschreiben eine Methode zur Bestimmung des Arsens in Mengen von Tausendstel von Milligrammen, beruhend auf Niederschlagung von Silber auf der Wandung einer Röhre und Vergleich mit Silberringen, die mit Hilfe von Typlösungen von Natriumarseniat erhalten sind.

Tarbell[2]) bestimmt das Arsen in Schwefelsäure (und Salzsäure) nach Freimachung desselben durch Zink als Arsin, in Form von Trijodid, mittels eines bekannten Volums einer Lösung von Jod in Gasolin, der dann ein bekannter Überschuß von Natriumarsenit zugesetzt wird, und Rücktitrierung mit Jodlösung und Stärke.

Sehr kleine Mengen von Arsen bestimmt man annähernd durch Vergleichung der Arsenspiegel bei dem Verfahren von Marsh-Berzelius, vgl. S. 403 ff.

Atterberg[3]) bestimmt Arsen kolorimetrisch durch Kochen mit starker Salzsäure, Auffangen des Destillates in Wasser, Eindampfen mit Salpetersäure und Reduktion durch Zinnchlorür oder Natriumhypophosphit.

Schweflige Säure kann durch Jodlösung in bekannter Weise bestimmt werden.

Selen. Nach Littmann[4]) wird die zu untersuchende Schwefelsäure wiederholt mit starker Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt, nach erfolgter Oxydation des Se zu SeO_2 die niedrigeren Stickoxyde durch einen gereinigten kräftigen Luftstrom entfernt und die verdünnte, mäßig warme Lösung mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung versetzt, wodurch das SeO_2 glatt in SeO_3 übergeführt wird. Nach kurzer Zeit wird mit $^1/_{10}$ n-Oxalsäure zurücktitriert. Diese Methode ist vollständig genau und schnell auszuführen, aber bei Anwesenheit von Tellur wird dieses zusammen mit dem Selen gefunden.

Zur Bestimmung von Fluorwasserstoffsäure neben Schwefelsäure fällt Ehrenfeld[5]) beide Säuren als Baryumsalze und setzt mit einer gemessenen überschüssigen Menge von Calciumdichromat das Baryumfluorid in salzsaurer Lösung in Baryumbichromat um, wobei Baryumsulfat sich nicht ändert. Im Filtrat wird der Überschuß des Bichromats zurücktitriert.

Salzsäure. Man kocht 10 ccm der Schwefelsäure in einem Kölbchen, leitet die Dämpfe an die Oberfläche von etwas in einem Kölbchen befindlichen Wasser, welches die HCl absorbiert, und bestimmt letzteres acidimetrisch oder durch Titrieren mit $^1/_{10}$ n-Silbernitrat.

Die Säuren des Stickstoffs (salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Salpetersäure) können nicht leicht in bestimmbarer Menge gleichzeitig mit schwefliger Säure vorhanden sein; ihre Menge ist dagegen sehr erheblich (bei Abwesenheit von schwefliger Säure) in Zwischenprodukten der Fabrikation („Nitrose") und die Bestimmungsmethoden dafür sind daher von großer Wichtigkeit.

[1]) Compt. rend. **158**, 869 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 1699. — [2]) Journ. Indust. and Engin. Chem. 1914, S. 480; Chem. Zentralbl. 1914, **2**, 163. — [3]) Chem.-Ztg. **25**, 264 (1901). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1089 (1906). — [5]) Chem.-Ztg. **29**, 440 (1905).

Auch in der Kammersäure und konzentrierteren Produkten findet sich viel öfter Salpetersäure und Salpetrigsäure, wenn auch in kleiner Menge, als schweflige Säure, und in diesem Falle ist die Bestimmung selbst kleiner Mengen von Wichtigkeit, weil diese beim Eindampfen der Säure in Platingefäßen sehr schädliche Wirkung äußern.

Stickoxyd, wie S. 361 gezeigt, löst sich in Schwefelsäure nur in äußerst geringer Menge, die man bei den Analysen meist vernachlässigen kann. In der Praxis wird man also namentlich bei den stärkeren Säuren auf das Stickoxyd gar keine Rücksicht zu nehmen brauchen, da es doch nicht in bestimmbarer Menge vorhanden sein kann, und kann sich auf die Bestimmung der eigentlichen Säuren des Stickstoffs beschränken. Von dieser wird man aber wieder nur auf salpetrige Säure und Salpetersäure Rücksicht zu nehmen brauchen; Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) spaltet sich ja bei Auflösung in Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Salpetrigsäure (vgl. S. 368). Salpetrigsäure als solche kommt nur in ziemlich verdünnter Schwefelsäure vor; in einigermaßen konzentrierter Säure existiert sie als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(ONO)$ (vgl. oben S. 363 ff.). Die Lösung dieser Verbindung in Schwefelsäure verhält sich aber gegenüber oxydierenden Agenzien und in den meisten anderen Beziehungen genau wie eine Lösung von salpetriger Säure, welche in der Tat bei Verdünnung mit Wasser daraus entsteht. Gewöhnlich wird dabei ein Teil der Salpetrigsäure in Stickoxyd und Salpetersäure zerlegt (S. 366), doch kann man, wie wir sehen werden, diesen störenden Vorgang bei der Analyse durch passende Vorsichtsmaßregeln vermeiden.

Zunächst wollen wir die Methoden besprechen, welche salpetrige und Salpetersäure gemeinschaftlich bestimmen, wobei man das Resultat als N_2O_3, N_2O_5 oder NO_3H usw. nach Belieben berechnen kann; häufig wird es bei technischen Bestimmungen sogar auf NO_3Na umgerechnet, weil der Natronsalpeter das direkt angewendete Rohmaterial ist, auf dessen Verbrauch es wesentlich ankommt.

Von den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden führe ich nur diejenigen an, welche für technische Zwecke Anwendung finden können.

Die Methode von Pelouze, modifiziert von Fresenius und anderen, eignet sich zwar nur zur Bestimmung der Salpetersäure, wird aber auch bisweilen für ein Gemenge derselben mit salpetriger Säure benutzt, nachdem man die letztere in Salpetersäure umgewandelt hat, z. B. durch Chlor, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat usw. Sie beruht darauf, daß freie Salpetersäure das Eisenchlorür oder Ferrosulfat nach folgender Gleichung oxydiert:

$$6\,FeCl_2 + 2\,NO_3H + 6\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Es wird eine genau bekannte Menge Eisenchlorür genommen, und der durch obige Reaktion nicht in Anspruch genommene Überschuß desselben durch Kaliumpermanganat (oder nach Fresenius durch Kaliumbichromat) bestimmt. Diese Methode ist in der 2. Aufl., **1**, 159 bis 162, genau beschrieben, was jetzt fortfällt, da sie durch die weit bequemere Nitrometermethode verdrängt worden ist.

Eine andere Klasse von Methoden, welche auf der Wirkung der Ferrosalze auf Stickstoffsäuren beruhen, ist die zuerst von Schloesing vorgeschlagene und von vielen anderen abgeänderte. Bei diesen Methoden wird der Versuch

in der Art durchgeführt, daß alle vorhandene Salpetrigsäure und Salpetersäure in Stickoxyd übergeführt wird, welches dann in verschiedener Art bestimmt wird; meist durch Messung seines Volumens als Gas. Dieses Verfahren wird sehr viel von Agrikulturchemikern angewendet, besonders in der zuerst von Grandeau vorgeschlagenen Abänderung. Baumann[1]) hat eine Tabelle zur Reduktion der Volume von NO auf Gewichte von N_2O_5 für verschiedene Temperaturen und Drucke berechnet. Für nitrose Schwefelsäure wird diese Methode kaum verwendet, da sie weit umständlicher als die unten zu beschreibende Nitrometermethode ist.

Eine größere Zahl von Methoden beruht auf der Reduktion der Stickstoffsäuren zu Ammoniak durch Zink, Eisen oder beide zusammen. Alle früheren Formen dieser Methode sind durch die von Ulsch eingeführte verdrängt worden[2]), die für Analyse des Natriumnitrats viel gebraucht wird, jedoch kaum für die Bestimmung der Säuren des Stickstoffs in der Schwefelsäure.

Das nitrometrische Verfahren zur Bestimmung der gesamten Stickstoffsäuren in der Schwefelsäure (wie auch zur Analyse des Natronsalpeters, S. 152 ff., des Nitroglycerins und für viele andere Zwecke) ist begründet auf die von Walter Crum[3]) im Jahre 1847 entdeckte Reaktion. Es besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz in Gegenwart einer größeren Menge von starker Schwefelsäure mit Quecksilber schüttelt, wodurch alle Stickstoffsäuren in Stickoxyd, NO, übergehen, dessen Volum man nach gasometrischen Methoden mißt. Crums Verfahren war schon hier und da zur Bestimmung von Nitraten angewendet worden, z. B. von Frankland und Armstrong, und war für Nitrose speziell von G. E. Davis empfohlen worden[4]). Es war aber namentlich von den technischen Chemikern sehr wenig beachtet worden, da es in der damaligen Gestalt, wo immer mit einer Quecksilberwanne gearbeitet wurde, schwerfällig und kostspielig und dabei infolge der schwierigen Handhabung keineswegs zuverlässig war. Ich selbst habe[5]) dieses Verfahren aufgenommen und dasselbe allgemeiner brauchbar gemacht, indem ich einmal durch Fundamentalversuche seine Genauigkeit für die hier vorliegenden Fälle nachwies, und indem ich zweitens einen besonderen Apparat dafür konstruierte, dessen Handhabung äußerst leicht und einfach ist. Dieses Instrument, welches seitdem eine große Anzahl verschiedener Anwendungen in der gasometrischen und gasvolumetrischen Analyse gefunden hat, ist von mir „Nitrometer" genannt worden.

Meine Veröffentlichungen darüber sind:

Ber. **11**, 434 (1878) und **18**, 1878, 2030 (1885); neue Anwendungen: **21**, 376 (1888); Dingl. polyt. Journ. **231**, 522 (1879); Tafeln: **245**, 171 (1882); Analyse der Dynamite: Chem. Ind. **4**, 346 (1881) und **8**, 161 (1885); neue Anwendungen: **9**, 273 (1886); Sprengstoffanalyse: Handb. d. Sodaindustrie, 1903, 3. Aufl., S. 219; s. auch die nicht immer zutreffenden Ausführungen von Newfield und Marx, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 877 (1906); Chem. News **94**, 306 (1906); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 131 (1907).

Die der nitrometrischen Bestimmung der Stickstoffsäure zugrunde liegenden Reaktionen sind schon früher (S. 153) angeführt worden.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 662. — [2]) Ebend. 1891, S. 241; Lunge und Berls chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, S. 379 ff. — [3]) Phil. Mag. **30**, 426. — [4]) Chem. News **37**, 45. — [5]) Berl. Ber. **11**, 436.

Bei diesem Verfahren tritt das Quecksilber, das als Sperrflüssigkeit dient, selbst in die Reaktion ein. Es hat sich aber gezeigt, daß das Nitrometer auch für eine Menge von anderen Zwecken sehr gut dienlich ist, bei denen das betreffende Gas ohne Mitwirkung des Quecksilbers entwickelt und nur über diesem gemessen wird; für verschiedene Zwecke habe ich auch die ursprüngliche Crumsche Reaktion in ein anderes Gefäß verlegt und das dabei entwickelte Stickoxydgas über trockenem Quecksilber zur Messung gebracht. Hieraus und aus sonstigen Umständen hat sich im Laufe der Zeit eine Anzahl von Abänderungen ergeben, über die in dem Literaturverzeichnis (a. v. S.) die Quellen angegeben sind. Später habe ich dann behufs Vermeidung der Umrechnung der Gasvolumina auf Normaldruck und -Temperatur aus dem Nitrometer das „Gasvolumeter" herausgebildet, das in Lunge und Berls Taschenbuch f. d. anorg.-chem. Großindustrie, 4. Aufl., S. 160 ff., und in den Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden derselben Verfasser, 6. Aufl., I, S. 166 ff., eingehend beschrieben ist, worauf wir hier verweisen müssen.

Das Nitrometer verdankt die Vielseitigkeit seiner Anwendung besonders zwei Umständen: erstens dem, daß es die Messung der meisten, auch der im Wasser erheblich löslichen Gase über Quecksilber, ohne Anwendung der früher dazu stets gebräuchlichen Quecksilberwanne [1]), mittels eines sehr einfachen, leicht zu manipulierenden, das Schütteln gestattenden Apparates und mit einem sehr geringen Vorrat von Quecksilber gestattet; zweitens dem, daß es sich ebensogut für die Operationen eignet, bei denen ein Gas im reinen Zustande entwickelt und in demselben Zustande gemessen wird, wie für diejenigen, bei denen das Gas in einem Nebengefäß entwickelt und die dabei verdrängte Luft gemessen wird. Es läßt sich ferner zu jeder Art der eigentlichen Gasanalyse verwenden, wie auch zu solchen Verfahren, bei denen ein aus festen oder flüssigen Körpern ausgetriebenes Gas von anderen zu trennen ist (Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski usw.).

Böckmann (3. Aufl., I, S. 63 bis 64) sagt darüber:

„Ein außerordentlich wertvoller und deshalb in der Technik ganz allgemein verbreiteter Apparat ist Lunges Nitrometer in seinen verschiedenen Modifikationen. Es dürfte kaum einen zweiten technisch-analytischen Apparat geben, der bei gleich angenehmer Handhabung so vielfacher praktischer Anwendungen fähig ist. Zahlreich sind seine in der Literatur bekannt gewordenen Anwendungen; noch zahlreicher jedenfalls die nicht veröffentlichten, welche fast jedes einzelne technische Laboratorium von demselben zu machen weiß."

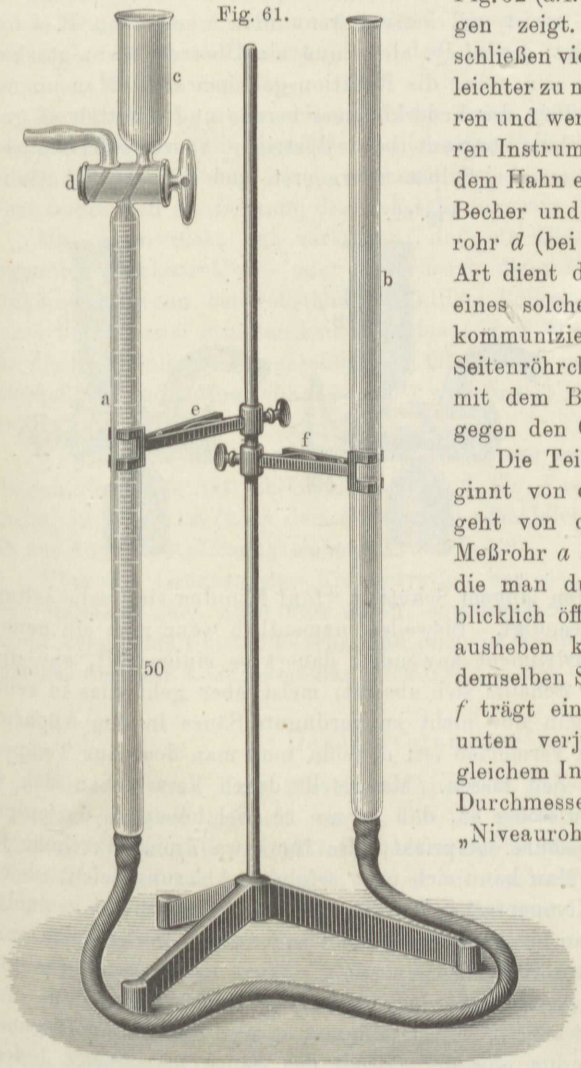
Das Nitrometer wird für verschiedene Zwecke von verschiedener Gestalt gemacht; die für Bestimmung des Nitratstickstoffs im Salpeter bestimmte Form ist oben S. 153 gezeigt. Das für Analyse von Nitrose bestimmte Nitrometer hat die in Fig. 61 gezeichnete Gestalt [2]).

Sein Hauptteil ist ein in $^1/_{10}$ ccm geteiltes, etwas über 50 ccm fassendes Rohr *a*. Unten ist es spitz ausgezogen; oben endigt es in einen Trichter *c*, der mit dem Inneren des Rohres durch einen Dreiweghahn *d* in Verbindung

[1]) Beschreibung einer solchen s. Stock, Ber. **41**, 3834 (1908). — [2]) Seit der Veröffentlichung meines oben erwähnten Aufsatzes haben Campbell, Davis, Dupont und andere dem meinigen sehr ähnliche Apparate beschrieben, wofür sie meinen Namen „Nitrometer" angenommen haben, von denen aber keiner die sämtlichen Vorzüge meines Instrumentes vereinigt.

steht; sein Schlüssel hat nämlich eine Bohrung, durch welche der Trichter mit dem Meßrohre kommuniziert, und eine andere Bohrung, durch welche man den Inhalt des Nitrometers nach außen austreten lassen kann. Der Dreiweghahn kann entweder eine senkrechte und eine axiale Bohrung haben, wie bei den Gasbüretten von Winkler und Bunte, oder aber es ist ein Patenthahn von Greiner und Friedrichs mit zwei schiefen Bohrungen, wie ihn Fig. 62 (a. f. S.) in seinen drei Stellungen zeigt. Die letzteren Hähne schließen viel dichter, sind bedeutend leichter zu manipulieren als die ersteren und werden diesen bei den neueren Instrumenten vorgezogen. Über dem Hahn erhebt sich dann noch ein Becher und ein seitliches Ausgangsrohr *d* (bei den Hähnen der ersten Art dient die axiale Bohrung statt eines solchen). In der Stellung *A* kommuniziert der Gasraum mit dem Seitenröhrchen *d*, in der Stellung *B* mit dem Becher, in *C* sind beide gegen den Gasraum hin abgesperrt.

Fig. 61.

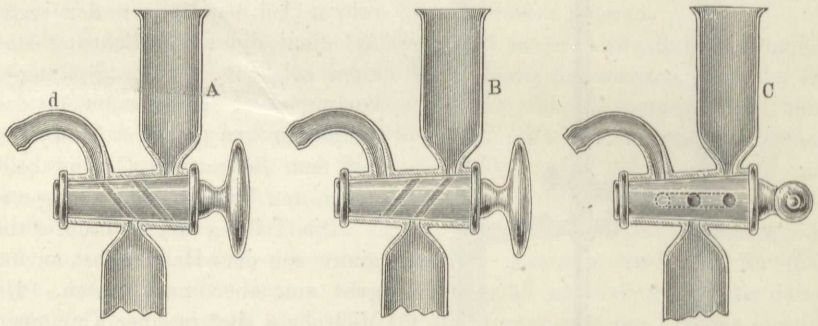


Die Teilung des Meßrohres beginnt von dem Hahn selbst an und geht von oben nach unten. Das Meßrohr *a* sitzt in einer Klammer *e*, die man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr ausheben kann. Eine andere, an demselben Stativ gleitende Klammer *f* trägt ein einfaches, zylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr *b* von gleichem Inhalt und nahezu gleichem Durchmesser wie das Meßrohr, das „Niveaurohr“; die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben.

Um nun den Apparat zu gebrauchen, stellt man das Niveaurohr *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn *d* steht, und gießt bei offenem Hahn Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter *c* eindringen will; da es von unten in *a* einfließt, so wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man schließt dann den Hahn *d*, wobei kein Quecksilber in dem Trichter zurückbleiben darf, stellt *b* tiefer und läßt nun die zu prüfende Säure in den Trichter *c* laufen, wobei man eine genaue

Pipette (am besten eine in Hundertstel geteilte 1 ccm-Pipette) anwenden muß; natürlich muß man vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, daß das Rohr *a* dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Säure danach einrichten müssen. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *d* kann man die Säure in *a* einlaufen lassen, ohne Luft mitzureißen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit konzentrierter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht rätlich, mehr als 8 bis 10 ccm Säure in dem Apparat zu haben; es ist viel besser, wenn man weniger, z. B. 4 bis 5 ccm im ganzen anwendet; jedenfalls aber muß ein Überschuß von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaktion gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Öffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt bei salpetriger Säure sofort unter violetter Färbung der Säure, bei Salpetersäure erst nach einigem Schütteln.

Fig. 62.



Nach ein bis zwei Minuten langem Schütteln (fünf Minuten sind sehr selten nötig) ist die Reaktion beendigt. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es einige Zeit, ehe die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich, wenn nur nicht zu verdünnte Säure in den Apparat kommt, was durchaus zu vermeiden ist; ohnehin muß man doch zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man stellt durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, daß es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe. Man kann sich nach erfolgter Ablesung leicht überzeugen, ob die richtige Kompensation für die Höhe der Säureschicht gemacht worden ist oder nicht. Man bringt hierzu einen Tropfen Säure in den Trichter *c* und öffnet den Hahn *d* sehr vorsichtig ein wenig. Wird die Säure eingesaugt, so ist zu wenig Druck gegeben worden, und umgekehrt. Das Volum des Stickoxyds läßt sich leicht bis auf $^1/_{20}$ ccm ablesen; es wird auf 0° und 760 mm Druck reduziert und daraus nun der Gehalt der Säure berechnet. Jedes Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm gemessenen Stickoxyds entspricht 1,3402 mg NO, oder 1,6975 mg N_2O_3, oder 2,8144 mg HNO_3, oder 4,5176 mg NO_3K, oder 3,7986 mg NO_3Na[1]). Es ist natürlich auf diesem Wege nicht möglich, die salpetrige Säure neben der Salpetersäure zu bestimmen, sondern beide werden immer zusammen in NO umgewandelt.

[1]) Die Logarithmen und Multipla obiger Zahlen von 2 bis 9 finden sich in Lunge und Berls Taschenbuch, S. 18.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn *d* so, daß das Innere des Meßrohres *a* mit dem seitlichen Röhrchen kommuniziert, und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist, heraus. Wenn das Quecksilber ebenfalls auszutreten anfängt, schließt man den Hahn und ist nun sofort für eine neue Analyse gerüstet.

Bei Gegenwart von irgend erheblicheren (durch den Geruch wahrnehmbaren) Mengen von schwefliger Säure ist es besser, der Säure etwas gepulvertes Kaliumpermanganat zuzusetzen, von dem jedoch irgend größerer Überschuß vermieden werden muß.

Man muß stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schließt, was ohne gelindes Einfetten (mit Vaselin) oft nicht der Fall sein wird. Es darf kein Vaselin in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt.

Man kann nicht gut verlangen, daß ein Glashahn auf längere Zeit gegenüber starkem Über- oder Unterdruck dicht schließe; es genügt aber vollkommen, wenn bei vollständig gefülltem Rohre *a* und niedrig gestelltem Rohre *b* nach zwei Stunden keine Luftblase oben in *a* sichtbar wird. Besser als die gewöhnlichen eingeschliffenen Glashähne schließen die Hähne mit Quecksilberringdichtung von Göckel[1]), angefertigt z. B. von Alt, Eberhard und Jäger, Ilmenau.

Noch besser als Vaselin für sich dient zum gasdichten Einfetten von Glasschliffen aller Art ein Gemisch von 12 Tln. Vaselin mit 1 Tl. Paraffinwachs, in das man (nach dem Schmelzen) allmählich 9 Tle. Kautschukspäne bis zur völligen Auflösung eingerührt hat[2]).

Über die Grenzen der Konzentration der im Nitrometer befindlichen Schwefelsäure nach oben und unten, sowie verschiedene andere hier in Betracht kommende Umstände sehe man oben im zweiten Kapitel, S. 153; ebendaselbst über die Löslichkeit des Stickoxyds in der Schwefelsäure.

Das Gasvolumeter[3]).

Diesen Namen habe ich einem Apparate gegeben, durch den es zum erstenmal möglich gemacht wurde, die bei gasvolumetrischen Arbeiten unvermeidliche Reduktion eines Gasvolumens auf beliebige Normalien, gewöhnlich also auf 0° und 760 mm Druck, sei es im trockenen oder im feuchten Zustande, ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer und ohne alle Rechenoperationen oder Tabellen durch eine in weniger als einer Minute auszuführende mechanische Manipulation zu bewirken, und zwar nicht nur, wie dies schon früher geschehen war, für relative Messungen, d. h. zur Vergleichung verschiedener Gasvolumina bei der Gasanalyse mit einem anfänglichen Volumen, sondern für absolute Messungen, wie sie bei den gasvolumetrischen Bestimmungen für Analyse fester und flüssiger Substanzen erforderlich sind.

Die dabei zugrunde liegende Idee ist folgende: Wenn man in einem „Reduktionsrohre“ mittels eines „Niveaurohres“ ein bekanntes Luftvolumen

[1]) Zeitschr. f. angw. Chem. **13**, 961, 1238 (1900). — [2]) Dennis, Gasanalysis, S. 115. — [3]) Lunge, Ber. **23**, 440 (1890) und **25**, 3157 (1892); Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 139 (1890), **4**, 197, 410 (1891) und 5, 677 (1892).

unter solchen Druck versetzt, daß es dasselbe Volumen einnimmt, welches es bei 0° und 760 mm Barometerstand einnehmen würde, und wenn man genau denselben Druck auf ein anderes, unbekanntes Gasvolumen ausübt, so wird auch das letztere den Raum einnehmen, welcher einer Temperatur von 0° und dem Druck 760 mm entspricht. Dies wird erreicht, wenn erstens das Niveaurohr so hoch steht, daß das bekannte Volumen im „Reduktionsrohr" auf die Normalien reduziert wird, wenn zweitens durch Anwendung eines T-Rohres der-

Fig. 63.

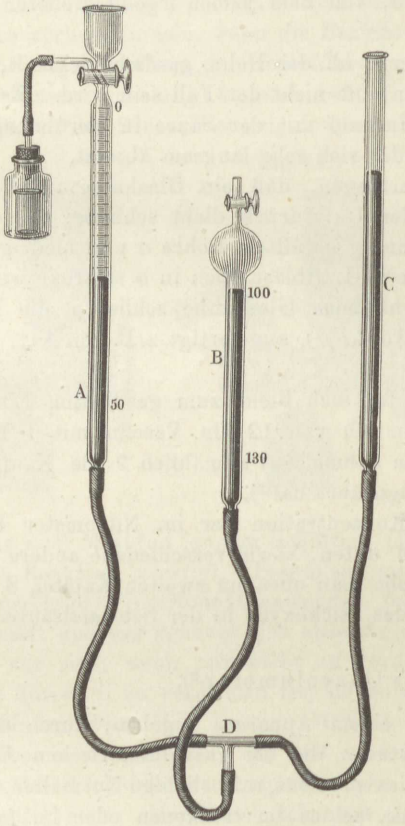
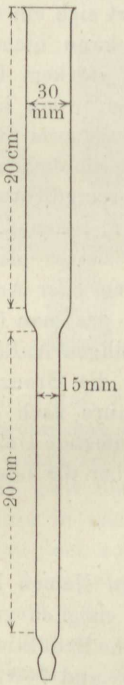


Fig. 64.



selbe Druck auch auf das Gasmeßrohr wirkt, und drittens das Niveau des Quecksilbers in diesem genau ebenso hoch wie im „Reduktionsrohre" steht.

Der Apparat setzt sich folgendermaßen zusammen: Mittels eines Dreischenkelrohres (Fig. 63) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren miteinander verbunden, welche in Klammern eines Stativs senkrecht auf und nieder zu schieben sind. Das eine Rohr, *A*, ist das Gasmeßrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Buntesche Bürette oder ein sonstiger Gasmeßapparat sein. Das zweite Rohr, *B*, das sogenannte Reduktionsrohr, ist ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Teilstrich unterhalb der Erweiterung 100 ccm faßt und darunter im zylindrischen Teile noch 30 bis 40 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet,

welches 100 ccm trockener Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen Teilstrich einstellt und den oberen Hahn schließt. Wenn dieser Hahn luftdicht schließt, so hat man ein für allemal die Reduktion auf 0^0 und 760 mm besorgt. Ganz besonders empfiehlt sich hier die Anwendung von Hähnen mit Quecksilberringdichtung, welche von Lunge der von ihm früher beschriebenen Konstruktion seines „Becherhahnes" vorgezogen werden. Man kann auch statt dessen das Rohr oben mit einer Kapillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

Ebenso sicher geht man mit Hähnen, die, wie der von Göckel konstruierte, mit Quecksilberringdichtung versehen sind, von denen oben S. 417 die Rede war. Ich ziehe sie dem von mir selbst konstruierten „Becherhahnverschluß" [1]) vor.

Dem Niveaurohr, *C*, wird neuerdings die aus Fig. 58 ersichtliche Form gegeben, bei der viel Quecksilber gespart wird.

Sollen in dem Gasmeßrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Reduktionsrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muß man umgekehrt ein Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure in das Reduktionsrohr bringen, nie aber so viel, daß die Flüssigkeit über die Quecksilberkuppe hinausreicht. Die Gase müssen stets entweder ganz feucht oder ganz trocken gemessen werden. Selbstverständlich wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes $= f$ von dem Barometerstand B abgezogen.

Um das Reduktionsrohr einzustellen, beobachtet man die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer wie auch den Barometerstand und berechnet nach der Formel:

$$V_1 = \frac{V_0 (273 + t) \,.\, 760}{273 \,.\, B} \text{ (für trockene Gase)},$$

$$V_1 = \frac{V_0 (273 + t) \,.\, 760}{273 \,(B - f)} \text{ (für feuchte Gase)}$$

(oder aus den Tabellen in Lunge und Berl: „Taschenbuch" und „Untersuchungsmethoden"), welchen Raum 100 ccm von 0^0 und 760 mm Druck bei der heutigen Temperatur t und dem heutigen Druck B einnehmen werden, und zwar je nach Wunsch, ob trocken oder feucht (f bedeutet die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t). Nun stellt man, während der Hahn des Reduktionsrohres offen steht, das Niveaurohr auf die wie oben berechnete Größe ein, die natürlich stets über 100 betragen wird. Jetzt schließt man den Hahn, und das Instrument ist fertig zum Gebrauch.

Je nachdem man öfter trockene Gase (z. B. bei der Analyse von Nitrose, von Nitraten, von Sprengstoffen) oder feuchte Gase zu messen hat, wird man das Reduktionsrohr auf trocken oder auf feucht einstellen. Man kann es jedoch leicht auch für den Fall anwenden, wo feuchte Gase mit einem auf trocken eingestellten Reduktionsrohr gemessen werden sollen und umgekehrt.

Will man z. B. trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohr messen, so beobachtet man die Temperatur, entnimmt die dieser entsprechende Wasser-

[1]) Ber. 1892, S. 3157.

dampftension f in Millimetern den bekannten Tabellen (z. B. in Lunge und Berls „Taschenbuch“ und in deren „Untersuchungsmethoden“) und stellt nun das Quecksilber im Gasmeßrohr um f mm höher als in dem gleichzeitig auf 100 ccm eingestellten Reduktionsrohr. Dies ist besonders einfach, wenn die Gasmeßröhren so angefertigt werden, daß jedes Kubikzentimeter fast genau 10 mm Höhe im Rohre einnimmt, weil man dann gar keinen Maßstab anzulegen braucht. Will man umgekehrt ein trockenes Reduktionsrohr für feuchte Gase benutzen, so muß man das Quecksilber im Meßrohr um f mm tiefer als im Reduktionsrohr einstellen, wo es immer auf 100 ccm gestellt wird. Oder aber man kann wie folgt verfahren.

Um trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohr zu vergleichen, wird das Gas im Gasmessungsrohr durch Einsaugen eines Tröpfchens Wasser angefeuchtet. Dies geschieht natürlich am besten durch Einsaugen des Wassers, ehe das Gas hineingelassen wird, kann aber bei einigermaßen geschickter Manipulation auch später geschehen. Für den umgekehrten Fall bedient man sich eines Tröpfchens konzentrierter Schwefelsäure. In beiden Fällen soll nicht so viel Flüssigkeit in das Rohr kommen, daß sie über den Quecksilbermeniskus hervorragt.

Die Vorschläge von Lunge[1]) und Rey[2]) zur Herstellung von fertig gefüllten und versendbaren Reduktionsröhren können hier übergangen werden, da es sich gezeigt hat, daß die Zusammenstellung des Instrumentes damit größeren Schwierigkeiten begegnet.

Alle drei Röhren A, B, C (Fig. 63), sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äußere, 4,5 mm lichte Weite) mit dem Dreischenkelrohr D verbunden. Solch dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er läßt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Klammern gehalten, so daß sie sich mit Reibung auf und ab schieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Wenn man will, kann man A und B (dessen oberes Gefäß dann zylindrisch sein muß) mit Wassermänteln versehen und muß dann entsprechend größere Klammern nehmen; doch ist dies für technische Analysen durchaus nicht nötig, da beide dicht nebeneinander stehenden Röhren nur bei groben Verstößen ungleiche Temperaturen haben werden und die ziemlich große Quecksilbermasse sehr zum schnellen Ausgleich aller Temperaturunterschiede beiträgt.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische Operation in A ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolumens nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung der Niveaus von A und C. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, wie bei der Bromnatronmethode, den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen und dergleichen, muß man zunächst die Niveaus in A und C gleichstellen, um das Gas in A auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von A schließt, ohne das Gasvolumen erst abzulesen. Wird das Gas in A selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in A geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, daß die Niveaus

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 228. — [2]) Ebend., S. 229.

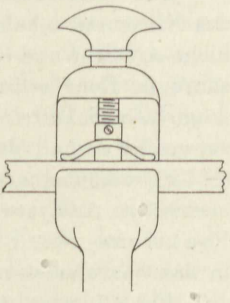
des Quecksilbers in A und B auf gleicher Höhe stehen, und das von B zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren A und B unter solchem Druck, daß die Ablesung des Volums anzeigt, wieviel Raum sie im trockenen Zustande bei 0^0 und 760 mm einnehmen würden. Für B ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in A besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch C verursachte) Druck gleich dem in B sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äußerst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr A wird in seiner Klammer festgestellt, B und C aber gehoben, und zwar C um so viel mehr, daß in B das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man B und C gleichzeitig in ihren Klammern in der Art herunter, daß ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in B, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von A steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmäßig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von B sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Sekunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Daß man die Gleichstellung der Niveaus von A und B genau in derselben Art wie in allen ähnlichen Fällen durch Visieren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visierlineal mit Libelle [1]) oder sonstwie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

Fig. 65.



Fig. 66.



Die hier beschriebene gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende Federklammern anwendet. Zudem versagen diese mit der Zeit (manchmal ziemlich früh). Dieser Übelstand wird aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 65 und 66 gezeigt ist.

An einer gußeisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefütterte Klammern, eine kleinere a für das (unterhalb des 100-Punktes einzuspannende) Reduktionsrohr und eine größere b für das Niveaurohr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder noch verstärkten Muff c (in Fig. 66 in größerem Maßstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten [2]). Durch diese Gabelklammer wird nun das Reduktionsrohr mit dem Niveaurohr zu einem gemeinsam beweglichen System vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmeßrohr, stellt das Niveaurohr in seiner Klammer b so, daß das Quecksilber im Reduktionsrohr genau auf 100 kommt, und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff c, bis die Niveaus im Reduktionsrohr und im Gasmeßrohr aufeinander einstehen. Alles das braucht nur wenige Sekunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren System getrennt beweglicher Federklammern.

---

[1]) Ein solches habe ich in Ber. **24**, 3948 (1891) beschrieben. — [2]) Solche Doppelklammern liefert unter anderen A. C. Desaga in Heidelberg.

In solchen Fällen, wo in das Gasmeßrohr außer dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muß auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reduktionsrohr unterhalb des Teilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Gasmeßrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren Vol.-Gew. = 1,36, also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers, genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, daß das Quecksilber im Reduktionsrohr auf 100, im Gasmeßrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht kompensiert.

Es ist nun ohne weiteres klar, daß bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen sowie alle Reduktionsrechnungen und besondere Tabellen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reduzierten Zustande abgelesen. Nur muß man, wie S. 419 bemerkt, je nach der Art der analytischen Operation das Reduktionsrohr auf trockenes oder feuchtes Gas einrichten.

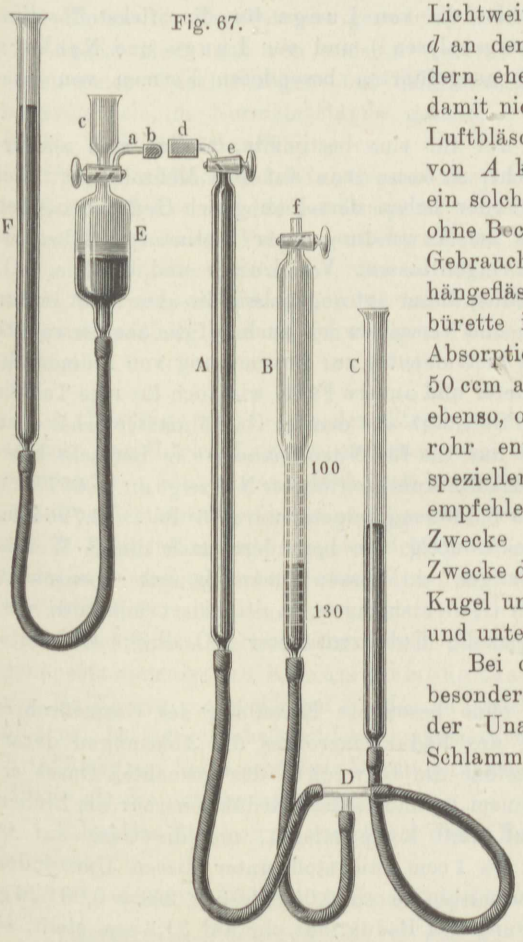
Das Gasmeßrohr kann jede beliebige der oben beschriebenen Formen des Nitrometers haben. Es ist aber aus leicht begreiflichen Gründen hier nicht so leicht und einfach, die durch Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure im Rohr selbst auszuführenden Methoden durchzuführen; namentlich kann beim Schütteln doch einmal Gas in das Reduktionsrohr dringen. Man verwendet deshalb das Gasvolumeter erstens für alle mit „Anhängefläschchen" (S. 420) vorzunehmenden Operationen und zweitens für die eigentlichen nitrometrischen Analysen unter Hinzunahme eines besonderen, nicht graduierten Reaktions- oder Schüttelgefäßes, in dem das Gas entbunden und dann in das Gasvolumeterrohr zum Messen übergeführt wird (vgl. oben S. 154).

Fig. 67 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 63, S. 418. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrocellulose usw. etwa 200 ccm fassende Reaktionsgefäß, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer (S. 416) gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäß *E* ruht am besten in einem Ringe; zweckmäßig ist eine Form des Schüttelgefäßes, welche in der Mitte eine wulstartige Verstärkung trägt, wodurch ein Durchgleiten des schweren Gefäßes durch den Ring bzw. Klammern vermieden wird. *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempelsche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, daß das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt, und verschließt dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaktion durch Schütteln und läßt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur zeigt; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, daß es bis zum Ende eines auf das Ansatzröhrchen aufgestülpten Kautschukröhrchens *d* gekommen ist. In dieses Röhrchen führt man nach Abnahme des Käppchens *b* das Röhrchen *a* so weit ein, daß Glas mit Glas zusammenstößt. Nun hebt man *F*, senkt *C* (wie in der Figur) und öffnet erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus *E*

nach A über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen e erfüllt hat, schließt man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in A und B gleich hoch und B zugleich auf den Teilstrich 100. Dieses Verfahren gewährt nicht nur den Vorteil, daß man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reaktionsgefäß E, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, daß die Lichtweiten der Ansatzröhrchen a und d an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luftbläschen zurückbleiben. Der Hahn von A kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauch des Instrumentes mit Anhängefläschchen oder von dem als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann A 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr enthalten usw., je nach dem speziellen Gebrauch des Apparates. Am empfehlenswertesten für allgemeine Zwecke ist eine Form des für alle Zwecke dienlichen Rohres mit mittlerer Kugel und genauer Einteilung oberhalb und unterhalb derselben.

Fig. 67.



Bei der Anwendung eines solchen besonderen Reaktionsgefäßes ist man der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Kompensation für Säureschicht u. dgl. überhoben, das Gasmeßrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reaktionsgefäße“ besitzt, deren Inhalt man nach dem Schütteln zur späteren Messung im Gasvolumeter erkalten läßt, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reaktionsgefäße vornimmt. Für die Analyse von Sprengstoffen wird der Trichter des Reaktionsgefäßes mit dem beschriebenen Schwefelsäureabschluß (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen.

Eine Abänderung des Lungeschen Gasvolumeters, bei dem alle Verbindungen aus Glas gefertigt sind, beschreibt Gruskiewicz[1]).

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **43**, 85 (1904).

Außerordentlich bequem für die Handhabung des Gasvolumeters ist das von Lunge in Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 678 (1892) beschriebene mechanische Stativ, welches in Lunge und Berls Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, S. 177 ff. in seinem Gebrauche als „Universalgasvolumeter" gezeigt ist, wie es besonders für die Kohlensäure- und Kohlenstoffbestimmung nach Lunge und Marchlewski, aber auch für jede andere Anwendung des Nitrometers gebraucht werden kann.

Beiläufig erwähnt seien hier die von Lunge für die Stickstoffbestimmung in organischen Elementaranalysen[1]) und von Lunge und Neuberg für Dampfdichtebestimmung[2]) ausgeführten besonderen Formen von Gasvolumetern.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte, täglich sich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Meßrohr statt der Einteilung in Kubikzentimeter oder neben derselben gleich Gewichtsmengen in Milligramm, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltenen Prozente anbringen lassen. Von Lunge und Berl, a. a. O., S. 174, wird eine Anzahl von Fällen dieser Art angegeben, die aber nicht in den Rahmen dieses Werkes passen, und verweisen wir auch auf die eben erwähnte Quelle für die Anwendung des Instrumentes zur Bestimmung von Ammoniakstickstoff, Harnstoff, als Calcimeter und andere Fälle, wie auch für eine Tabelle zur Berechnung der gesuchten Substanz aus den im Gasvolumeter erhaltenen Gasmengen. Wir führen hier nur die für Nitrosenanalyse in Betracht kommenden Zahlen an. Jedes entwickelte Kubikzentimeter NO zeigt an: 1,6975 mg N_2O_3 oder 2,8144 mg HNO_3 = 5,3333 mg Salpetersäure 36° Bé = 3,7964 mg $NaNO_3$. Es ist übrigens ganz unnötig, ein besonders nach diesen Werten eingeteiltes Instrument anfertigen zu lassen; man kommt ebensoweit, wenn man die entsprechenden Gewichtsmengen, multipliziert mit 100, verwendet, wo dann jedes entwickelte Kubikzentimeter NO direkt Gewichtsprozente anzeigt.

Japp[3]) zeigt, daß man ohne besondere Einteilung des Gasmeßrohres durch entsprechende Stellung des Reduktionsrohres die Ablesungen derart machen kann, daß sie unmittelbar die Gewichte des gesuchten Gases ergeben. Man nehme z. B. in einem (zylindrischen) Reduktionsrohr als Einheit den Punkt 25, muß also auf 25,0 komprimieren, um die Gase auf 0° und 760 mm zu reduzieren. Da 1 ccm Stickstoff unter diesen Umständen 0,001 250 5 g wiegt, so bedeuten mithin 25 ccm 0,001 250 5 × 25 = 0,031 26 g. Wenn man nun vor der Ablesung das Reduktionsrohr auf 31,3 ccm stellt, so wird jedes Kubikzentimeter im Gaßmeßrohr unmittelbar 1 mg Stickstoff anzeigen.

Lunge hat gezeigt[4]), daß bei diesem Vorschlage infolge der Anwendung von nur 25 ccm zur Einstellung die Genauigkeit zu gering wird. Man kann aber Japps Vorschlag genauer ausführen, wenn man ein gewöhnliches, für diesen Fall besser von 90 bis 150 ccm eingeteiltes Reduktionsrohr benutzt, das auf 100 eingestellt ist. Will man dann im Gasmeßrohr statt Kubikzenti-

---

[1]) Ber. **23**, 446 (1890) — [2]) Ebend. **24**, 729 (1891). — [3]) Journ. Chem. Soc. **59**, 894 (1891); vgl. Lunge, Ber. **14**, 1656 und 3491 (1891). — [4]) Berl. Ber. **25**, 3162 (1892).

meter gleich Milligramm ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reduktionsrohr auf das Litergewicht des betreffenden Gases × 100 ccm, also z. B. bei Stickoxyd auf 134,02.

Indessen gibt der Vorschlag von Japp, auch in der ihm hier gegebenen Erweiterung, nur selten einen Vorteil gegenüber dem oben erläuterten, wonach man von vornherein ein solches Gewicht der Substanz zur Analyse verwendet, daß man bei Einstellung des Reduktionsrohres auf 100 am Gasmeßrohr unmittelbar Prozente der gesuchten Substanz ablesen kann.

Später sind auch von anderen Autoren Apparate konstruiert worden, durch welche Gasablesungen ohne Zuhilfenahme von Thermometer und Barometer gleich im Normalzustande geschehen können; so von Hempel[1]), Bleier[2]), Bodländer[3]).

Es sei auch auf das Barothermoskop von F. Salomon[4]) hingewiesen, an dessen Skala man das der Temperatur und dem Drucke des umgebenden Gases entsprechende Volumen direkt ablesen kann. Dieses ungemein sinnreich konstruierte Instrument, das auf dem von Salomon vorgeschlagenen neuen Thermometersystem beruht, hat sich infolge seiner ziemlich umständlichen Einstellung und des schwierigen Transportes nicht in die Praxis eingeführt.

Salpetrige Säure. In der Nitrose ist zwar keine freie salpetrige Säure, sondern nur Nitrosulfonsäure enthalten, aber in Kammersäure oder sonstigen verdünnteren Säuren kann auch freie salpetrige Säure vorhanden sein.

Für Bestimmung der salpetrigen Säure für sich (d. h. natürlich auch der in Nitrosulfonsäure umgewandelten) können verschiedene Wege eingeschlagen werden, worunter die wichtigsten im vorliegenden Falle die Oxydationsmethoden sind.

Unter diesen Methoden ist sowohl die bequemste als auch zugleich die genaueste diejenige mit Kaliumpermanganat (Chamäleon), welche zuerst von Feldhaus vorgeschlagen worden ist; auch für wissenschaftliche Zwecke gibt es, bei Abwesenheit anderer oxydierbarer Körper und bei richtiger Ausführung, keine schärfere Bestimmungsmethode für salpetrige Säure und Nitrite als die mit Permanganat.

Schon das Stickoxyd wird durch dieses Reagens nach folgender Gleichung oxydiert:

$$10\,NO + 6\,MnO_4K + 9\,SO_4H_2 = 10\,NO_3H + 3\,SO_4K_2 + 6\,SO_4Mn + 4\,H_2O.$$

Demnach wird die halbnormale Lösung von Permanganat, welche pro Kubikzentimeter 0,004 g O entspricht, für jedes Kubikzentimeter 0,005 NO zeigen.

Man kann also auf der einen Seite durch dieses Reagens das Stickoxyd quantitativ bestimmen, andererseits aber würde das Stickoxyd die Bestimmung der salpetrigen Säure ungenau machen, wenn es gleichzeitig in bestimmbarer Menge vorhanden wäre, was glücklicherweise in der Schwefelsäure nicht der Fall ist (S. 361).

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 22 (1894). — [2]) Ber. **30**, 2733 (1897) und **31**, 236 (1898). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 49 (1895). — [4]) Ebend. **6**, 376 (1893) und **7**, 686 (1894).

Die salpetrige Säure selbst oxydiert sich durch Kaliumpermanganat nach folgender Gleichung:

$$5\,N_2O_3 + 4\,MnO_4K + 6\,SO_4H_2 = 10\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 4\,SO_4Mn + H_2O.$$

Hier entspricht jedes Kubikzentimeter von halbnormalem Chamäleon: 0,009 502 g N_2O_3.

Früher ließ man allgemein die Permanganatlösung in die Nitrose einlaufen, was jedoch, wie ich in Berl. Ber. 1877, S. 1075 gezeigt habe, ganz ungenau ist, weil dabei viel salpetrige Säure in NO und HNO_3 übergeht. Wesentlich ist vielmehr, daß immer die nitrose Säure in das Permanganat einfließen muß, nie umgekehrt. Man verfährt also wie folgt: Man bringt die nitrose Schwefelsäure in eine Glashahnbürette und läßt sie unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge warmen (30 bis 40°) Wassers verdünnte Menge $^1/_2$n-Permanganat einfließen, bis die Farbe eben verschwunden ist. (Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion zu langsam vor sich; bei zu hoher Temperatur oder in zu konzentrierten Lösungen scheidet sich braunes MnO_2 aus, was lästig ist, aber immer noch die Arbeit zu Ende zu führen gestattet, da es sich später wieder auflöst.) Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Permanganat, indem man immer berücksichtigt, daß jedes Kubikzentimeter desselben 0,009 502 5 g N_2O_3 anzeigt. Bei Kammersäuren u. dgl. nimmt man daher höchstens 5 ccm, bei guten Nitrosen bis 50 ccm Permanganat. Die Menge des Permanganats heiße x, die der dafür verbrauchten Nitrose y. Man erfährt die Menge von N_2O_3 in Gramm pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{9{,}5025\,x}{y}$. Statt 9,5025 setzt man für HNO_3: 15,75; für Salpetersäure von 36° Bé (bei 15° C): 29,83; für Salpetersäure von 40° Bé: 25,44; für $NaNO_3$: 21,253.

Folgende Tabelle (S. 427) erspart die Rechnung für alle Fälle, in denen man 50 ccm $^1/_2$n-Permanganat anwendet. Es finden sich darin in der Spalte y die verbrauchten Kubikzentimeter der Nitrose, in der Spalte a der Gehalt in Gramm pro Liter, in b der Gehalt in Gewichtsprozenten bei Annahme von 60 grädiger Nitrose. (Bei anderem Volumgewicht erfährt man die Gewichtsprozente, indem man die Zahlen der Spalte a durch 10 × Vol.-Gew. der Säure dividiert.)

Zur Analyse von Nitriten kann man das gleiche Verfahren einschlagen. Man löst z. B. 15 g Natriumnitrit zu 1 Liter und läßt von dieser Lösung aus einer Bürette in eine auf 250 ccm verdünnte Lösung von 30 ccm $^1/_2$n-$KMnO_4$, welche mit 20 ccm 20proz. Schwefelsäure angesäuert und auf 40° erwärmt ist, unter stetem Umschütteln bis zur Entfärbung einlaufen. Bei Berücksichtigung dieser Konzentrations- und Temperaturverhältnisse wird eine Ausscheidung von Mangandioxyd vermieden.

Raschig[1]) empfiehlt zur Titrierung von Nitrosen und Nitriten das Verfahren von Volhard, wobei man Permanganat im Überschuß (etwa 20 Proz.) zufügt, bei Nitriten schwach ansäuert, nach zwei Minuten Jodkaliumlösung zufügt und nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Der Nachteil dieser sonst richtige Resultate ergebenden Methode

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1286 (1905); Ber. **38**, 3911 (1905).

Tabelle für Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitrosen

bei Anwendung von 50 ccm $^1/_2$ n-Permanganatlösung, ausgedrückt in HNO_3, $NaNO_3$, Salpetersäure von 36° und von 40° Bé bei 15° C. Die Gewichtsprozente beziehen sich auf Schwefelsäure von 60° Bé als Einheit.

Verbrauchte Säure y ccm	HNO_3		$NaNO_3$		Salpetersäure 36° Bé		Salpetersäure 40° Bé	
	a Gramm pro Liter	b Gew.-Proz.	a Gramm pro Liter	b Gew.-Proz.	a Gramm pro Liter	b Gew.-Proz.	a Gramm pro Liter	b Gew.-Proz.
10	78,75	4,61	106,29	6,22	149,14	8,72	127,18	7,44
11	71,59	4,19	96,63	5,65	135,60	7,93	115,62	6,76
12	65,63	3,84	88,58	5,18	124,30	7,27	105,99	6,20
13	60,58	3,54	81,76	4,78	114,73	6,71	97,84	5,72
14	56,25	3,29	75,92	4,44	106,53	6,23	90,84	5,31
15	52,50	3,07	70,86	4,14	99,43	5,81	84,79	4,96
16	49,22	2,88	66,43	3,88	93,22	5,45	79,49	4,65
17	46,32	2,71	62,52	3,65	87,37	5,13	74,81	4,37
18	43,75	2,56	59,05	3,45	82,86	4,85	70,66	4,13
19	41,45	2,42	55,95	3,27	78,50	4,59	66,94	3,91
20	39,38	2,30	53,15	3,11	74,78	4,36	63,60	3,72
21	37,50	2,19	50,61	2,96	71,02	4,15	60,56	3,54
22	35,80	2,09	48,32	2,83	67,80	3,96	57,82	3,38
23	34,24	2,00	46,21	2,70	64,85	3,79	55,30	3,23
24	32,81	1,92	44,28	2,59	62,14	3,63	52,99	3,10
25	31,50	1,84	42,52	2,49	59,66	3,49	50,87	2,97
26	30,29	1,77	40,88	2,39	57,37	3,35	48,92	2,86
27	29,17	1,71	39,37	2,30	55,25	3,24	47,11	2,75
28	28,13	1,65	37,97	2,22	53,28	3,12	45,43	2,66
29	27,16	1,59	36,66	2,14	51,44	3,01	43,86	2,56
30	26,25	1,54	35,43	2,07	49,71	2,91	42,39	2,48
31	25,40	1,49	34,28	2,00	48,11	2,81	41,02	2,40
32	24,61	1,44	33,22	1,94	46,61	2,73	39,74	2,32
33	23,86	1,40	32,20	1,88	45,19	2,64	38,53	2,25
34	23,16	1,35	31,26	1,83	43,86	2,56	37,40	2,19
35	22,50	1,32	30,37	1,78	42,61	2,49	36,34	2,13
36	21,88	1,28	29,53	1,73	41,44	2,42	35,34	2,07
37	21,28	1,24	28,72	1,68	40,30	2,36	34,37	2,01
38	20,72	1,21	27,97	1,64	39,29	2,30	33,46	1,96
39	20,19	1,18	27,25	1,59	38,24	2,24	32,61	1,91
40	19,69	1,15	26,53	1,55	37,29	2,18	31,80	1,86
41	19,21	1,12	25,83	1,51	36,38	2,13	31,02	1,81
42	18,75	1,10	25,31	1,48	35,51	2,08	30,28	1,77
43	18,27	1,07	24,66	1,44	34,60	2,02	29,51	1,73
44	17,90	1,05	24,16	1,41	33,90	1,98	28,91	1,69
45	17,76	1,02	23,57	1,38	33,07	1,94	28,20	1,65
46	17,12	1,00	23,11	1,35	32,42	1,90	27,65	1,62
47	16,72	0,978	22,57	1,32	31,67	1,86	27,00	1,58
48	16,41	0,960	22,15	1,30	31,08	1,82	26,50	1,55
49	16,04	0,938	21,65	1,27	30,38	1,78	25,90	1,51
50	15,75	0,921	21,26	1,24	29,83	1,74	25,44	1,49
55	14,32	0,837	19,33	1,13	27,12	1,59	23,13	1,35
60	13,13	0,768	17,72	1,04	24,87	1,45	21,20	1,24
65	12,12	0,709	16,36	0,957	22,95	1,34	19,57	1,14
70	11,25	0,658	15,18	0,888	21,31	1,25	18,17	1,06
75	10,50	0,614	14,17	0,829	19,89	1,16	16,96	0,991
80	9,85	0,576	13,29	0,777	18,65	1,09	15,91	0,930
85	9,26	0,542	12,50	0,731	17,54	1,03	14,95	0,874
90	8,73	0,511	11,78	0,689	16,53	0,967	14,10	0,825
95	8,29	0,485	11,19	0,654	15,70	0,918	13,39	0,783
100	7,88	0,461	10,64	0,622	14,92	0,873	12,73	0,744

liegt in der Verwendung mehrerer Normallösungen und des teuren Jodkaliums[1]). Rupp[2]) empfiehlt, mit alkalischer Permanganatlösung im Überschuß unter Erwärmen zu oxydieren, nach dem Erkalten mit Wasser zu verdünnen, mit Schwefelsäure anzusäuern und den Überschuß des Permanganats nach Volhard zu ermitteln. Die Ausführung darf mit höchstens 1proz. Nitritlösung geschehen.

Riegler[3]) will die salpetrige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd gasvolumetrisch bestimmen:

$$HNO_2 + H_2O_2 = H_2O + HNO_3.$$

Grützner[4]) bestimmt Nitrite durch Reduktion von Chlorsäure zu Chlorid, welches dann nach Volhards Methode titriert wird:

$$3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl.$$

Bei Gegenwart von anderen oxydierbaren Körpern, wie schweflige Säure, Eisenoxydulsalzen, organischen Substanzen u. a. m., sind alle Oxydationsmethoden, also auch die Kaliumpermanganatmethode, natürlich ungenau. Für gewöhnlich schaden diese Verunreinigungen jedoch sehr wenig, weil sie in zu geringer Menge vorhanden sind; namentlich da, wo größere Mengen von salpetriger Säure zu bestimmen sind, wie in der Gay-Lussac-Turmsäure, ist für die Zwecke der Fabrikationskontrolle die Permanganatmethode vollkommen hinreichend. Nur arsenige Säure kommt unter den oxydablen Körpern in solchen Mengen vor, daß sie quantitativ ins Gewicht fällt, aber auch diese nur sehr wenig in der „Nitrose", wo sie zum großen Teile in Arsensäure übergegangen ist.

Die Bestimmung von salpetriger Säure kann auch durch Anilin oder Sulfanilsäure geschehen, welches dadurch in ein Diazobenzolsalz verwandelt wird, wobei der Endpunkt der Reaktion durch Jodkaliumstärke angezeigt wird. Diese schon lange vorher den Farbenfabriken bekannte Methode ist von Green und Rideal[5]) als neu veröffentlicht worden. Nach zahlreichen, in meinem Laboratorium angestellten Versuchen ist diese in Farbenfabriken früher häufig angewendete Methode, welche übrigens viel umständlicher als die Permanganatmethode ist, für den allgemeinen Gebrauch nicht zu empfehlen[6]). In Schwefelsäurefabriken kommt sie wohl nie in Anwendung.

Quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen von salpetriger Säure auf kolorimetrischem Wege[7]). Hierzu eignet sich in erster Linie das Reagens von Grieß in der von mir angegebenen Modifikation.

Die von Lunge und Lwoff[7]) besonders für diesen Fall angestellte Untersuchung ergab, daß man von dem (unten näher zu beschreibenden) Reagens nicht zu wenig anwenden müsse. Auch wenn die verwendeten Mengen jedenfalls schon das Vielfache des der salpetrigen Säure entsprechenden Azofarbstoffes erzeugen konnten, so fielen doch anfangs die kolorimetrischen Messungen durchaus nicht mit den wirklich vorhandenen Mengen von salpetriger Säure zusammen, vielmehr nahm die Intensität der Farbe in viel geringerem Grade als der Gehalt an salpetriger Säure zu. Sobald man aber einen noch größeren Überschuß des Reagens (mindestens das Hundertfache

---

[1]) Siehe hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 809 (1906). — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 687 (1906). — [3]) Ebend. **36**, 665 (1897). — [4]) Arch. Pharm. **35**, 241. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, S. 633. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 629 und 1902, S. 169. — [7]) Ebend. 1894, S. 348.

der theoretisch notwendigen Menge) verwendete, stellte sich ein vollkommener Parallelismus der Intensität der Färbung mit dem Gehalte an salpetriger Säure heraus. Bei Beobachtung der unten zu gebenden Vorschrift für die Bereitung des neuen Reagens genügt ein Zusatz von 1 ccm desselben in allen Fällen, bei denen die kolorimetrische Messung überhaupt noch möglich ist, was bei höherer Konzentration natürlich aufhört.

Bekanntlich tritt die Rotfärbung durch dieses Reagens bei äußerst geringen Mengen von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit ein und wächst viele Stunden lang an Intensität. Dies scheint ein Hindernis für die Anwendung zu kolorimetrischen Zwecken zu sein, ist es aber in Wirklichkeit nicht, denn es besteht ein Parallelismus der Färbungsintensität mit dem Gehalt an Salpetrigsäure, falls die übrigen Bedingungen, vor allem die Zeitdauer des Wartens, gleich sind. Das heißt: wenn man im Kolorimeter eine Normallösung von bestimmtem Gehalte mit der unbekannten Lösung vergleichen will, so braucht man nur beide unmittelbar hintereinander mit dem Reagens zu versetzen; dann kann man die Vergleichung beliebig nach fünf Minuten, oder einer halben Stunde, oder 24 Stunden vornehmen und wird immer das gleiche Ergebnis finden; die absolute Färbungsintensität wird zunehmen, die relative aber wird immer gleich bleiben.

Wässerige Lösungen kann man nach Zusatz des Reagens meist unmittelbar oder doch nach einer Viertelstunde vergleichen. Dagegen machen schon kleine Mengen von freien Mineralsäuren die Reaktion viel langsamer und weniger intensiv, und größere Mengen davon heben sie ganz auf. Dies ist auch ganz leicht erklärlich, da, wie jeder Farbstoffchemiker weiß, die „Kuppelung" der beiden Komponenten von Azofarbstoffen durch irgend größere Mengen von Mineralsäuren sehr erschwert, wenn nicht ganz verhindert wird. Mithin würde das obige Verfahren auf unseren Spezialfall kaum angewendet werden können, wenn dieser Nachteil nicht zum Glück durch ein einfaches Mittel vollkommen behoben werden könnte, nämlich durch Zusatz von so viel Natriumacetat, daß die freie Mineralsäure abgestumpft wird. (Natürlich muß das Natriumacetat nicht für sich mit dem Reagens eine Färbung geben, was zuweilen bei „Handelsware" vorkommt.) Dieser Kunstgriff gestattet zugleich, auch hier eine „Normallösung" anzuwenden. Hierzu wäre bekanntermaßen eine verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitrit oder salpetriger Säure durchaus unbrauchbar, da sie sich sehr schnell verändert. Man bringt daher die salpetrige Säure in den vollkommen stabilen Zustand von Nitrosylschwefelsäure. Man löst z. B. 0,0493 g reines Natriumnitrit = 10 mg N in 100 ccm reinem Wasser, setzt hiervon 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure und hat nun wieder eine Normallösung, von der jedes Kubikzentimeter = $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff enthält.

Zum praktischen Gebrauche verdünnt man 1 ccm des „Reagens" in jedem der beiden Kolorimeterzylinder mit je etwa 40 ccm Wasser, setzt etwa 5 g Natriumacetat (festes) und 1 ccm der „Normallösung" in dem einen Zylinder, in dem anderen das Natriumacetat und 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch, damit die salpetrige Säure im Augenblick des Freiwerdens auf das Reagens wirken kann, und vergleicht die Farben nach beliebig langem Warten; meist kann dies schon nach fünf Minuten geschehen. Erwärmen ist hier nicht nur nicht nötig, sondern es ist entschieden davon abzuraten. Zum Mischen empfehlen sich, wie bei der Neßlerschen

Ammoniakprobe, enge Glasröhren von etwas größerer Länge als diejenige des Zylinders, die unten zu einer, dem inneren Durchmesser des Zylinders nahezu gleich großen Kugel aufgeblasen sind; durch drei- oder viermalige Auf- und Abbewegung dieser Rührer wird die Flüssigkeit gleichförmig gemischt.

Das „Reagens" bereitet man wie folgt: 0,100 g reines (weißes) a-Naphtylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure gesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine ganz schwach rosenrote Färbung derselben, die leicht eintritt, ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der Probe verschwindet; eine stärkere Färbung kann durch Zinkstaub beseitigt werden. 1 ccm davon zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser nach 10 Minuten noch ganz deutlich an.

Salpetersäure. Zur quantitativen kolorimetrischen Prüfung auf Salpetersäure allein kann man nach Lunge und Lwoff[1]) die Brucinreaktion verwenden, aber nicht die anfängliche rote, sondern die später eintretende schwefelgelbe Färbung, wenn man in folgender Weise verfährt. Man bereitet sich eine Brucinlösung (0,2 g Brucin in 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure) und eine Normalsalpeterlösung, welche $^1/_{100}$ mg Salpetersäurestickstoff pro Kubikzentimeter enthält. Zu diesem Zwecke löst man 0,0722 g reinen Kalisalpeter in 100 ccm destillierten Wassers und vermischt von dieser Stammlösung 10 ccm mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zum Volumen 100 ccm. Beide Lösungen werden zweckmäßig in gut verschlossenen Glashahnbüretten vorrätig gehalten, von denen die für die „Normallösung" bestimmte eine Ablesung auf $^1/_{100}$ ccm gestatten sollte (also z. B. bei Einteilung der Bürette in $^1/_{20}$ ccm).

Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit kann, wenn es Schwefelsäure von nicht unter 1,7 Vol.-Gew. ist, direkt benutzt werden; wässerige Flüssigkeiten oder schwächere Säuren müssen, natürlich in genau abgemessenem Verhältnisse, mit konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt werden, um ungefähr auf obige Stärke zu kommen, also z. B. Wasser selbst mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Säure.

Zur Vergleichung benutzt man enge Zylinder aus vollkommen weißem Glase, in 50 ccm eingeteilt; solche haben bis zu 50 ccm eine Höhe von etwa 24 cm und müssen, des Umrührens wegen, noch etwa 10 cm über die Teilung hinausragen. Sehr bequem, doch nicht unerläßlich ist es, wenn diese Zylinder etwa 5 cm über dem Boden seitliche Glashähne tragen („Hehnersche Zylinder"). Am genauesten kann man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern, z. B. dem sehr guten Instrumente mit Lummer-Brodhuhnschem Prisma (von A. Krüss in Hamburg), arbeiten, doch muß man dessen mit Messingfuß versehenen Zylinder durch solche ersetzen, die einen Fuß von weißem Glase haben.

Man gibt in den einen Zylinder 1 ccm der Normallösung und 1 ccm Brucinlösung, füllt mit reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 50 ccm auf, gießt das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70 bis 80°, kühlt, wenn die Farbe schwefelgelb geworden ist, ab und gießt die Lösung in den einen der

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 345 (1894); s. a. Soltsien, Pharm. Ztg. 51, 765 (1906).

Zylinder. Genau ebenso verfährt man mit der zu probierenden Flüssigkeit, mit der man zunächst meist eine Vorprobe anstellen wird, nach deren Ausfall man sie, wie sie ist, oder vermischt mit mehr konzentrierter Schwefelsäure, in den Kolorimeterzylinder bringen wird. Man wird dann in dem einen oder anderen der Zylinder durch Abgießen eines Teiles seines Inhaltes (oder Ablassen mittels des erwähnten Hahnes) den Farbenton dem des anderen Zylinders völlig gleichmachen und in bekannter Weise von dem Gehalt der Normallösung auf den der unbekannten Lösung schließen.

Selenige Säure hat, wie schon früher von Lunge hervorgehoben worden ist [1]), keinen Einfluß auf Brucin.

Durch die Anwesenheit erheblicherer Mengen von Eisensalzen, wie sie z. B. bei konzentrierter Schwefelsäure vorkommen können, wird die Brucinprobe etwas weniger empfindlich, weil die Farbnuancen verschiedener Säuren dann, auch bei gleichem Gehalt an HNO_3, nicht mehr ganz gleichförmig ausfallen.

E. Holl Miller [2]) verwendet zur Entdeckung und Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure eine Lösung von 8 g Dimethylanilin und 4 g Salzsäure in 100 Wasser; hiervon setzt man zu 50 ccm der zu prüfenden Lösung 3 Tropfen nebst 1 Tropfen Salzsäure, worauf in 15 bis 30 Minuten die gelbe Farbe des β-Nitrosodimethylanilins auftritt, die man in einem Kolorimeter mit der durch eine 1 Tl. HNO_2 auf 100000 entsprechenden Lösung von Natriumnitrit hervorgebrachten Farbe vergleicht.

Verhältnis der drei Stickstoffsäuren zueinander. Um aus den Ergebnissen der Permanganattitrierung und der Bestimmung des Gesamtstickstoffs als NO im Nitrometer das gegenseitige Verhältnis von N_2O_3, N_2O_4 und HNO_3 in einem durch Schwefelsäure absorbierten Gemisch aller drei Stickstoffsäuren zu bestimmen, kann man folgende Formeln anwenden:

a = ccm NO, im Nitrometer gefunden.
b = ccm O, berechnet aus der Permanganattitrierung (1 ccm O = 1,429 mg, also 1 ccm halbnormales Permanganat = 0,004 g = 2,798 ccm Sauerstoff).
x = vol. NO entsprechend dem vorhandenen N_2O_3.
y = vol. NO „ „ „ N_2O_4.
z = vol. NO „ „ „ HNO_3.

Wenn $4b > a$, so setzt man:

$$x = 4b - a;\ y = 2(a - 2b) \text{ oder } = a - x.$$

Wenn $4b < a$, so setzt man:

$$y = 4b;\ z = a - 4b.$$

Das heißt: Wenn der Sauerstoff mehr als ausreicht, um alle Stickstoffsäuren als aus N_2O_4 bestehend zu denken, so berechnet man sie als solches; bei mehr Sauerstoff rechnet man den Überschuß auf HNO_3, bei weniger Sauerstoff das Defizit auf N_2O_3 um. In Wirklichkeit enthalten die gewöhnlichen Nitrosen keine Untersalpetersäure, so daß man besser den ganzen Sauerstoffbedarf (durch Permanganattitrierung ermittelt) als N_2O_3 oder Nitrosylschwefelsäure, und den Rest des Stickstoffs als HNO_3 rechnet.

---

[1]) Ber. **20**, 2031 (1887). — [2]) Analyst **37**, 345 (1912).

NO	Stickstoff N		Stickoxyd NO		Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3	
ccm	a mg	b Proz.	a mg	b Proz.	a mg	b Proz.
1	0,6257	0,0366	1,3402	0,0784	1,6975	0,0993
2	1,2514	0,0732	2,6804	0,1567	3,3950	0,1985
3	1,8771	0,1098	4,0206	0,2351	5,0925	0,2978
4	2,5028	0,1464	5,3608	0,3135	6,7900	0,3971
5	3,1285	0,1830	6,7010	0,3919	8,4895	0,4964
6	3,7542	0,2196	8,0412	0,4702	10,1850	0,5956
7	4,3799	0,2562	9,3814	0,5486	11,8825	0,6949
8	5,0056	0,2928	10,7216	0,6270	13,5800	0,7942
9	5,6313	0,3294	12,0618	0,7053	15,2775	0,8934

NO	Salpetersäure HNO_3		Salpetersäure 36° Bé		Salpetersäure 40° Bé	
ccm	a mg	b Proz.	a mg	b Proz.	a mg	b Proz.
1	2,8143	0,1646	5,3331	0,3119	4,5472	0,2659
2	5,6286	0,3292	10,6662	0,6238	9,0944	0,5318
3	8,4429	0,4937	15,9993	0,9356	13,6416	0,7977
4	11,2572	0,6583	21,3324	1,2475	18,1888	1,0636
5	14,0715	0,8229	26,6655	1,5594	22,7360	1,3296
6	16,8858	0,9875	31,9986	1,8713	27,2832	1,5955
7	19,7001	1,1521	37,3317	2,1832	31,8304	1,8614
8	22,5144	1,3166	42,6648	2,4950	36,3776	2,1273
9	25,3287	1,4812	47,9979	2,8069	40,9248	2,3932

100 Tle. Salpetersäure 36° Bé entsprechen 71,19 Tle. reinem $NaNO_3$ der 74,15 Tle. 96 proz. Chilisalpeter.

Analyse von Mischsäuren (Gemengen von Schwefelsäure und Salpetersäure) nach Lunge und Berl[1]). Man bestimmt darin 1. die Gesamtazidität durch Titrieren von 1 g (abgewogen in einer Kugelhahnpipette, S. 389) mit Normalnatron. Das als Indikator dienende Methylorange setzt man erst gegen den Schluß zu, oder erneuert den zerstörten Indikator, oder aber man übersättigt mit gemessener Natronlauge, setzt dann erst das Methylorange zu und titriert mit Normalsäure zurück.

2. Die salpetrige Säure (bzw. Untersalpetersäure) bestimmt man nach S. 426 durch Einlaufen der Säure in abgemessene $^1/_2$n-Permanganatlösung, von der jedes Kubikzentimeter 0,023005 g N_2O_4 anzeigt. 3. Die Stickstoffsäuren insgesamt werden durch das Nitrometer bestimmt, wie S. 413 ff. beschrieben. Von dem gefundenen NO zieht man das der in Nr. 2 gefundenen N_2O_4 entsprechende ab; der Rest entspricht der HNO_3. 4. Die Schwefelsäure findet man durch Abzug der nach 3. gefundenen Stickstoffsäuren von der nach 1. gefundenen Gesamtazidität.

Die maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salpetrigsäure in Mischsäuren für Nitrierungszwecke und Abfallsäuren von dieser Operation bespricht Finck in Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengstoffwesen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1681.

1912, S. 113 ff.; Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 1862. Er versetzt das Säuregemisch mit überschüssigem, gefälltem Baryumcarbonat, kocht fünf Minuten lang, wäscht den gemischten Niederschlag von Baryumsulfat und Baryumcarbonat, kocht das Filtrat mit titrierter Natriumcarbonatlösung, wäscht den Niederschlag bis zur neutralen Reaktion und titriert das überschüssige Natriumcarbonat zurück, wodurch die Salpetersäure gefunden wird, von der man den durch Titration mit Permanganat gefundenen Wert für salpetrige Säure in Abzug bringen muß. Der für den Gesamtstickstoff durch das Nitrometer erhaltene Wert ist etwas höher als der wie oben gefundene, vermutlich infolge der Gegenwart von Glyzerinsalpetersäureestern. Nach S. 388 ebend. verdünnt man 10 g des Säuregemisches auf 1 Liter, titriert 50 ccm davon mit $^1/_{10}$ n-Barytlösung (Indikator: Phenolphthalein), kocht, filtriert und titriert das Filtrat mit vollkommen neutraler Kaliumchromatlösung. Die gelbe Farbe von überschüssigem K_2CrO_4 dient als Indikator für Beendigung der Reaktion. Das verbrauchte $Ba(OH)_2$ zeigt die Gesamtazidität, das K_2CrO_4 das $HNO_3 + HNO_2$; das HNO_2 wird durch Titrieren mit $KMnO_4$ gefunden. Anwesenheit von Nitroglycerin wirkt nicht störend.

Corvazier[1]) will nitrose Säure durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit analysieren. Man neutralisiert sie genau mit Ätzbarytlösung, wobei Baryumsulfat ausfällt und die salpetrige Säure in Baryumnitrit übergeht. Man setzt nun $^1/_{10}$ n-Natronlauge zu und beobachtet die elektrische Leitfähigkeit. In dem Augenblick, wo alles BaO des Baryumnitrits gefällt ist, also sich freies Natriumcarbonat in Lösung befindet, steigt die elektrische Leitfähigkeit. Die Genauigkeit dieser Bestimmung soll 0,2 Proz. betragen.

Untersuchung der Schwefelsäure auf ihre Brauchbarkeit zum Raffinieren des Petroleums. Nach Ferd. Schulz[2]) dient hierzu am besten eine Raffinationsprobe. 100 g gut raffiniertes Petroleum werden in eine 150 ccm-Flasche eingewogen, 1 ccm der zu untersuchenden Schwefelsäure zugesetzt, die Flasche wird mit einem neuen Korkstopfen verschlossen und 15 Minuten lang geschüttelt. Nach einstündigem Stehen gießt man das Petroleum vorsichtig in eine andere Flasche ab, mischt mit etwa 2 g trockenem Kalihydrat und filtriert. Das raffinierte und unraffinierte Petroleum wird darauf in einem Krüsschen Kolorimeter verglichen. Will man den Farbenunterschied ziffermäßig ausdrücken, so vergleicht man das Petroleum am besten mit Kaliumchromatlösung, wie Brand es für Bierwürze vorgeschlagen hat. Wenn dabei das Petroleum keine Verfärbung zeigt, so kann die Schwefelsäure verläßlich zur Raffination verwendet werden. Von ihren Verunreinigungen wirken schädlich die Stickoxyde, welche teilweise nitrierend, und selenige Säure, die oxydierend wirkt. Schon unter 0,01 Proz. Stickoxyde können eine Mißfarbe hervorrufen (technische Schwefelsäure enthält 0,02 bis 0,04 Proz. N_2O_3). Der Gehalt der Schwefelsäure an seleniger Säure und salpetriger Säure ist stets nach den bekannten Methoden festzustellen.

[1]) Monit. scient. 1912, S. 322; Chem. Zentralbl. 1912, II, S. 453. — [2]) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. **20**, 82; Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 2179.

Viertes Kapitel.

Die Darstellung der schwefligen Säure.

A. Aus Rohschwefel.

Schon im historischen Teile (S. 6) ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß ein wichtiger Fortschritt in der Schwefelsäurefabrikation eintrat, als man die periodische Verbrennung von Schwefel innerhalb der Schwefelsäurekammern durch eine kontinuierliche Arbeit in besonderen, an die Bleikammer angebauten Apparaten ersetzte. Dies führte dann dazu, den Verbrennungsofen für den Schwefel vollständig von der Kammer abzulösen und die in ihm erzeugten Gase durch einen Kanal oder Schornstein in die Kammern einströmen zu lassen.

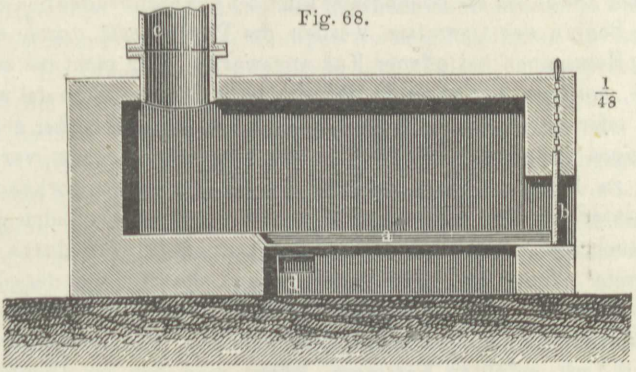
Während bei dem alten periodischen Betriebe nur das in der Kammer jedesmal vorhandene Luft- (bzw. Sauerstoff-) Volumen zur Geltung kam, und daher nach jeder Verbrennung die Kammer durch Öffnung der Tür und eines besonderen Ventiles mit frischer Luft versehen werden mußte, natürlich mit sehr viel Gasverlust und Unannehmlichkeit, läßt man bei dem kontinuierlichen Betriebe die nötige Luft fortwährend durch passende Öffnungen in den Verbrennungsofen in dem Maße einströmen, wie die Verbrennungsprodukte durch den in dem ganzen System vorhandenen Zug vermittelst des Verbindungskanales in die Kammer abgesogen werden. Die Kontinuität der Arbeit muß außerdem noch dadurch bewirkt werden, daß gleichzeitig mehrere abwechselnd beschickte Verbrennungsapparate angewendet werden, damit immer brennender Schwefel vorhanden sei. Es gibt auch Öfen, in denen der Schwefel kontinuierlich zugeführt wird, um die selbst bei Kombination mehrerer einzelner gewöhnlicher Öfen auftretenden Übelstände der unregelmäßigen Gasentwickelung, Luftzufuhr usw. zu vermeiden.

Die einfachsten Schwefelöfen, wie sie in England in den meisten Fällen ausgeführt wurden und wohl auch heute noch hier und da benutzt werden, haben folgende Konstruktion (Fig. 68 bis 70).

Der Ofen besteht aus einem überwölbten Raume von Mauerwerk, Fig. 68, dessen Boden durch eine in Fig. 70 besonders abgebildete gußeiserne Platte *a* gebildet ist. Diese Platte hat an den beiden Längsseiten und der hinteren Schmalseite einen etwas schräg ansteigenden Rand von etwa $7^1/_2$ cm Höhe, vorn jedoch nur von $2^1/_2$ cm Höhe, damit man die Asche leichter herausschaffen kann. Sie geht nicht ganz durch den Ofen hindurch, sondern läßt das hintere Drittel desselben frei, um dem sich immer bildenden Schwefeldampf noch Gelegenheit zu geben, sich mit der überschüssigen Luft zu

mischen und zu verbrennen, was übrigens selten vollständig genug erreicht wird, um die Sublimation von Schwefel gänzlich zu verhindern. Die letztere ist nicht nur dadurch schädlich, daß der Schwefel verloren geht, sondern

Fig. 68.



führt auch leicht dahin, daß die Kammersäure trüb wird und sich mit einer feinen Haut überzieht, welche die für den Kammerprozeß höchst nötige Berührung zwischen der Bodensäure und den Gasen verhindert. Der Ofen ist ferner mit einer durch Kette und Gegengewicht beliebig zu stellenden, in einem Rahmen gehenden eisernen Tür *b* und mit einem Abzugsrohr für die Gase *c* versehen. Ein bei *d* sichtbarer Luftkanal unter der Bodenplatte steht mit einem kleinen Schornstein in Verbindung, oder ist auch nur einfach durchgehend gemacht, um die Eisenplatte etwas abzukühlen und die Sublimation von Schwefel möglichst zu verhindern. Es sind immer mehrere Öfen dieser Art kombiniert; jeder einzelne davon kann, bei einer Größe der Platten von 2,4 m Länge auf 1,2 m Breite, in 24 Stunden 250 kg Schwefel, also etwa 87 kg pro Quadratmeter, verbrennen, welche in sechs Portionen eingetragen werden, also alle vier Stunden je 41,6 kg Schwefel; wenn vier

Fig. 69.

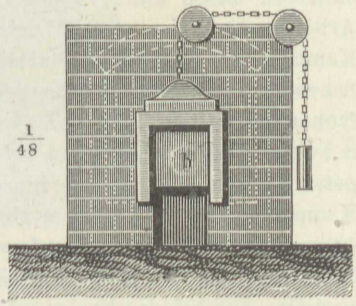
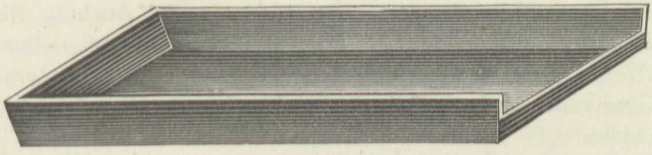


Fig. 70.



Öfen vorhanden sind, so wird alle Stunden ein neuer beschickt. Häufig macht man jedoch erheblich öftere und stärkere Beschickungen [s. unten][1]).

[1]) Davis (Chem. Engineering II, S. 123) gibt an, daß man per Quadratfuß und Stunde bis 2 Pfd. Schwefel brennen könne, was pro Quadratmeter 2 kg pro Stunde oder für einen Ofen obiger Größe über 600 kg ausmachen würde. Dies ist fast das Doppelte der höchsten mir bekannt gewordenen Leistung und ist kaum als zuverlässig anzusehen.

Es sei hier gleich bemerkt, daß man in diesen Öfen zuweilen (früher regelmäßig) gleichzeitig die Salpetersäure frei macht, indem man dreibeinige gußeiserne Töpfe mit einem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure vermittelst einer Zange auf die Bodenplatte inmitten des brennenden Schwefels stellt.

Beim Beginn der Operation werden die Platten erst durch ein kleines Feuer von Holzspänen bei offener Tür angewärmt, aber nicht bis zum Glühen des Eisens, sondern nur so weit, daß die erste Portion Schwefel sich darauf von selbst oder durch ein glühendes Eisen leicht entzündet; bei den späteren Beschickungen findet man den Ofen immer hinreichend warm vor, um dies entbehren zu können. Ganz unnötig ist eine zuweilen vorhandene Rostfeuerung unter der Platte, die man ja nur beim ersten Anzünden gebrauchen soll, und auch dafür entbehren kann. Der Luftzutritt wird durch mehr oder weniger weites Öffnen der Tür *b* reguliert und die Stellung derselben durch einen Keil unter der Tür, oder durch Einhaken der Gewichtskette an einen außen im Mauerwerk steckenden Nagel festgehalten. Bei Anfang der Operation, also bei mit Luft gefüllten Kammern, öffnet man den im Abzugsrohr nach den Kammern befindlichen Schieber nur allmählich, um die Luft besser zu vertreiben.

Diese Art der Arbeit ist meist eine ziemlich rohe, und es ist erklärlich, daß überhaupt in großen Fabriken, wo man mehr Beaufsichtigung der Arbeit eintreten lassen kann, solche Öfen gar nicht mehr vorkommen. Ehe der Arbeiter die Arbeitstür aufzieht, überzeugt er sich von dem Zustande der Kammer, um danach zu beurteilen, wie viel Salpeter er gleichzeitig mit dem Schwefel, aber natürlich für sich in den Töpfen, eintragen soll. Häufig wurde früher der Salpeter gar nur nach dem Augenmaß genommen. Erst wird der Schwefel eingeworfen, dann sofort die Tür herabgelassen, dann auf den Salpeter in den Töpfen eine hinreichende Menge Schwefelsäure in Form von Kammersäure von gerade vorhandener Stärke, immer nur nach Augenmaß, gegossen, die Tür wieder aufgezogen, und die Töpfe werden vermittelst einer dazu konstruierten Gabel auf den jetzt schon in Brand geratenen Schwefel gestellt. Die bei der immer weiter fortschreitenden Verbrennung entstehende Hitze treibt die Salpetersäure aus und diese tritt zugleich mit dem Schwefeldioxyd in die Kammern.

Wenn die Zeit um ist, wird die Tür wieder gehoben und die Asche mit einer Krücke herausgescharrt, nachdem vorher die Salpetertöpfe herausgehoben worden sind und ihr flüssiger Inhalt sofort, vor dem Erstarren, entleert worden ist. Dann wird von neuem beschickt u. s. f. Auch in allen später zu beschreibenden Schwefelöfen, mit Ausnahme der kontinuierlichen, wird in ähnlicher Weise gearbeitet; nur daß die Einführung des Salpeters öfters in etwas weniger roher Weise, oder als flüssige Salpetersäure in den Kammern selbst geschieht.

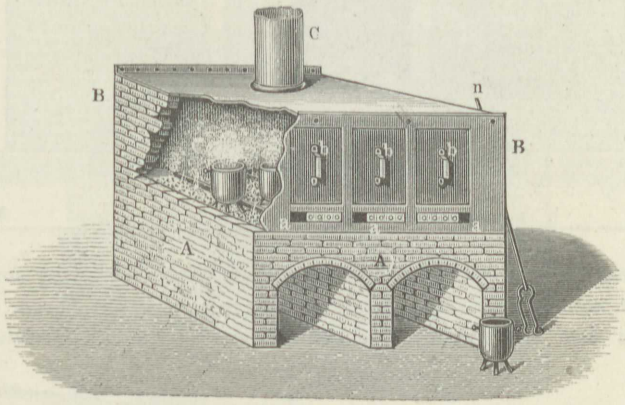
Ein Zeichen, daß der Ofen gut geht, ist es, wenn der Schwefel mit rein blauer Farbe brennt; sowie die Flamme eine braune Färbung annimmt, so ist dies ein Zeichen davon, daß viel Schwefel sublimiert, und man muß dann für Kühlung der Platte durch die darunter befindlichen Züge sorgen.

Ein etwas vollkommenerer Apparat ist nach Knapps chemischer Technologie, 3. Aufl., **1** [2], 300 in Fig. 71 dargestellt

AA ist der Unterbau, *B* der Raum zum Verbrennen des Schwefels, *C* das Abführrohr für die Gase. Der von zwei Gewölben durchbrochene Unterbau

trägt eine gußeiserne Platte, welche die ganze Ofensohle bedeckt, und etwas nach vorn geneigt ist. Die Begrenzung des Brennraumes wird an den beiden Langseiten durch Mauerwerk, vorn, hinten und oben aber durch Gußeisenplatten gebildet; vorn sind zugleich die Beschickungstüren *bb* und darunter kleine mit Schiebern versehene Öffnungen *aa* zum Regulieren des Luftzutrittes angebracht. Die Ofensohle ist den Türen und Zuglöchern entsprechend durch 75 bis 100 mm hohe Eisenschienen in drei Abteilungen geteilt, welche abwechselnd bedient werden. Man sieht endlich im Inneren die Töpfe, in welche die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure eingegeben wird. Übrigens sind häufig die Einzelheiten der Konstruktion sehr verschieden von der Zeichnung; es finden sich Öfen mit mehr oder weniger Arbeitsräumen, mit anderer Luftregulierung, mit Schienen über den Bodenplatten zum Einschieben eines Kastens statt der Töpfe für Salpeter u. s. f. Man darf nur

Fig. 71.



sehr wenig Salpeter in die Töpfe hineingeben, sonst läuft man gar zu viel Gefahr, daß sie überschäumen, wobei das Natriumsulfat auf der Bodenplatte große Unannehmlichkeit verursacht. Da, wo man Salpetersäure in den Kammern einlaufen läßt, fallen natürlich die Salpetertöpfe ohnehin fort.

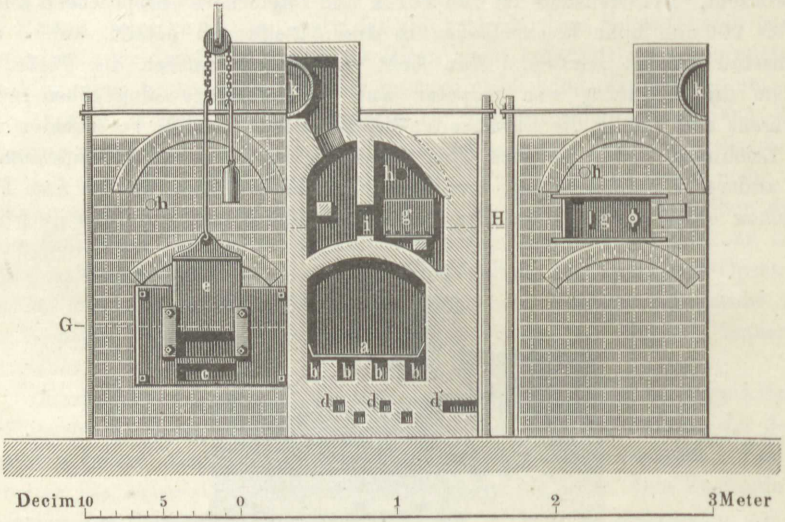
In manchen Fällen hat man die eisernen Wände der Schwefelöfen doppelt gemacht und dazwischen einen Luftkanal gelassen, so daß man die Temperatur des Ofens in der Tat ganz genau regulieren kann; wenn er zu heiß wird, so kann man Zug durch die Doppelwand veranlassen und den Ofen bald abkühlen; wird er aber zu kalt, so schließt man den Zug ab, und die Luftschicht dient dann gerade dazu, um Wärme zusammenzuhalten.

Ein von mir selbst in England verwendeter Schwefelofen, welcher mehrere der oben berührten Übelstände vermeidet, ist in den Fig. 72 bis 75 (s. f. S.) abgebildet, die zwei nebeneinander liegende Öfen darstellen.

Fig. 75 ist ein in zwei verschiedenen Höhen genommener Grundriß, Fig. 74 ein Längsschnitt, Fig. 72 zur Hälfte Vorderansicht, zur Hälfte Querschnitt, Fig. 63 Ansicht von hinten. *a* ist die Bodenplatte von Gußeisen zum Rösten des Schwefels; sie ist auf Pfeilern hohl gelagert, und die dadurch gebildeten Kanäle *bb* unter der Platte kommunizieren durch die Öffnung *c* mit der äußeren Luft, so daß die Platte von unten gekühlt werden kann. In Verbindung damit stehen die etwas tiefer liegenden, im Fundament aus-

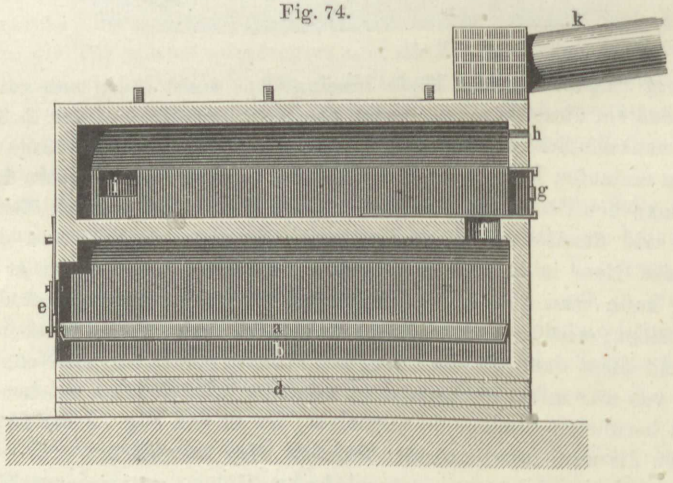
gesparten Kanäle *dd*, welche schließlich nach außen münden (bei d^1). Wegen der Niveau- und Temperaturdifferenz wird immer Zugluft durch d^1 einströmen und bei *c* ausströmen, deren Menge man natürlich durch teilweises Verschließen von *c* leicht regulieren kann. Die Tür *e* ist in gewöhnlicher

Fig. 72. Fig. 73.



Weise aufgehängt. Das Gas des Brenners streicht aber nicht sofort nach der Kammer, sondern zunächst durch die Öffnung *f* in den oberen, durch ein Gewölbe von dem eigentlichen Brenner getrennten Raum. Gerade darüber

Fig. 74.

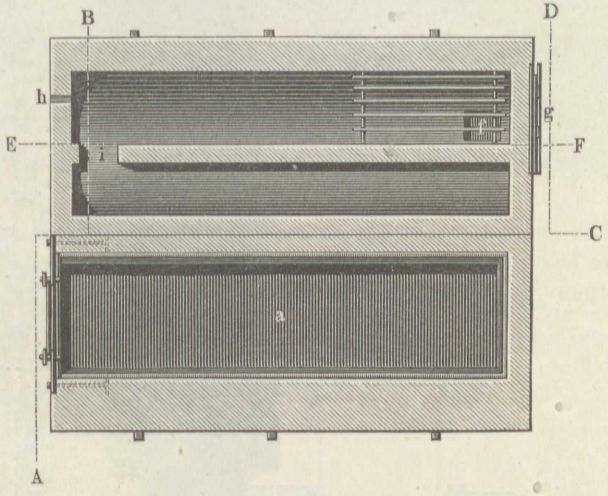


ist ein Rost angebracht, auf den vermittelst der Tür *g* die mit der Salpetermischung beschickten Töpfe geschoben werden. Hier befindet sich noch eine kleine, durch ein eisernes Rohr ausgefütterte Öffnung *h*, vermittelst welcher man mehr Luft zulassen kann, um etwa sublimierten Schwefel in dem oberen Stockwerk zu verbrennen. Das Gas geht darin erst nach der Vorderseite zurück, kehrt durch das Loch *i* und die zweite Hälfte des oberen Raumes

nach hinten zurück und entweicht dann endlich in das gußeiserne Rohr *k*, welches je zweien Öfen gemeinschaftlich ist; diese sind daher in dem oberen Stockwerke nicht identisch, sondern symmetrisch konstruiert.

Diesen Ofen habe ich aus längerer Praxis als recht zweckmäßig für kleinere Verhältnisse kennen gelernt, obwohl er den unten beschriebenen, z. B. denen von Stahl, Glover und Hemptinne, natürlich nachsteht; der etwa doch trotz der Regulierung unter dem Boden der Platte sublimierende Schwefel wird auf dem langen Wege in dem oberen Stockwerk sicher teils verbrannt, teils als solcher abgesetzt und kann nicht in die Kammern gelangen. Das Überschäumen der Töpfe läßt sich hier auch leichter durch einfache Einrichtungen unschädlich machen. Der Ofen hat einige Analogie, in einfacherer Form, mit dem unten zu beschreibenden kontinuierlichen Ofen von

Fig. 75.



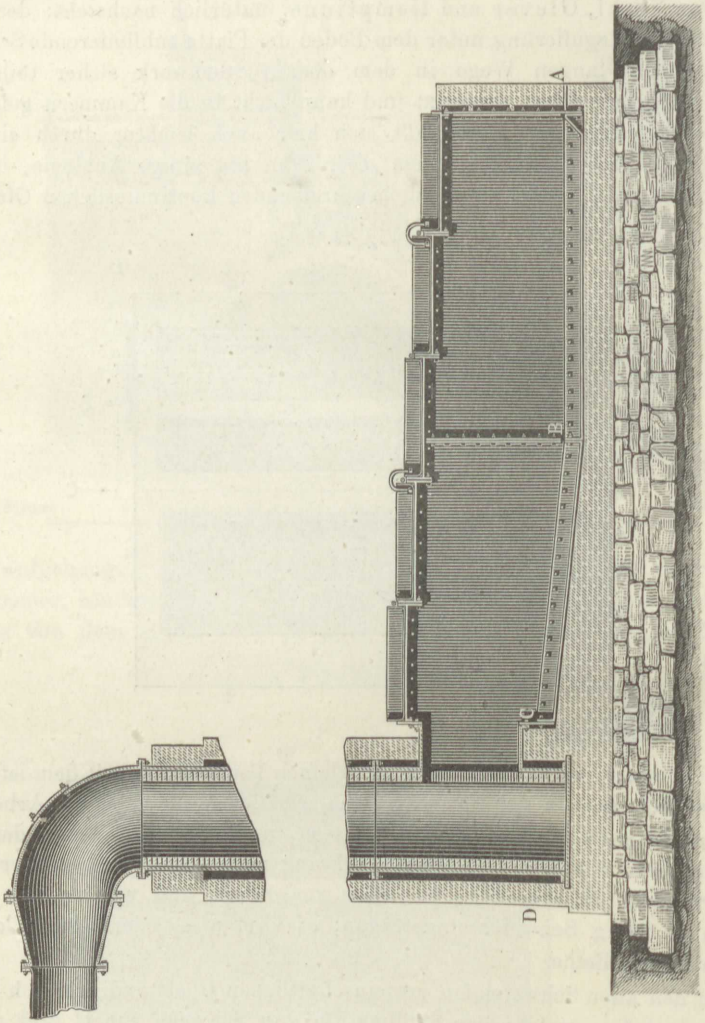
Harrison Blair, eignet sich aber für kleinen Betrieb, was mit dem letzteren nicht der Fall ist. In der Tat wird beim wirklichen Betriebe die Arbeitstür bis auf einen ganz kleinen Ritz geschlossen, und die Hauptmenge der Luft durch das Rohr *h* eingelassen, dessen Öffnung nach Bedürfnis verengert oder erweitert wird. Es arbeiteten vier Öfen zusammen, und wurden alle halbe Stunden je 25 kg Schwefel eingetragen; es kam also jeder Ofen alle zwei Stunden an die Reihe.

Um den allen Schwefelöfen gemeinschaftlichen Übelstand, nämlich die zu hohe Temperatur, welche zur Sublimation von Schwefel führt, und welche man manchmal auch durch Benetzen desselben mit Wasser zu beseitigen sucht, auf anderem Wege unschädlich zu machen und sogar nützlich zu verwenden, hat man die Decke des Schwefelofens zum Trocknen von feuchten Materialien benutzt, oder aber ihr die Form einer Pfanne gegeben, in der man z. B. Wasser für den Dampfkessel oder andere Zwecke vorwärmte, oder auch Säure konzentrierte. Letzteres ist das weitaus Rationellste, da man hier einen Teil der in der Fabrik nötigen Konzentration kostenlos ausführen kann.

Ein großer Schwefelofen, der mit Verdampfpfannen bedeckt ist, wird in Fig. 76 bis 78 gezeigt. Fig. 76 ist ein Längsschnitt nach der Linie *EFGH* von Fig. 77; diese selbst ist ein Grundriß nach *ABCD* von Fig. 76; Fig. 78

ein Aufriß. Diese, einen in Amerika wirklich im Betriebe befindlichen Ofen vorstellenden Zeichnungen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Karl F. Stahl aus Pittsburg. Der Ofen ist von 26 mm starken Eisenplatten umgeben, welche auch Boden und Decke desselben bilden. Sie sind mittels 15 cm breiter Flanschen aneinandergebolzt und mit Rostkitt verdichtet. Eine 22 cm starke

Fig. 76.

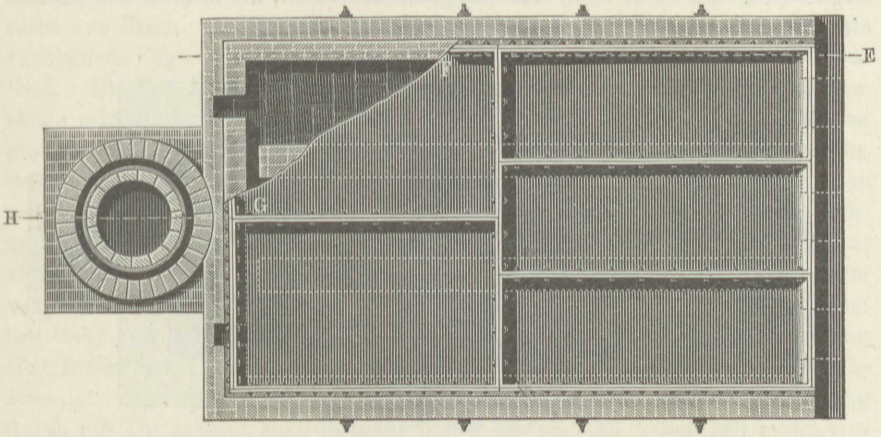


Ziegelmauer ist in einem Abstande von 5 cm rings herum aufgeführt; mittels einiger unten und oben lose eingesetzter Ziegel kann man nach Bedarf an heißen Sommertagen Luftkühlung schaffen. Auf den Deckplatten stehen Bleipfannen für Konzentration von Schwefelsäure, 1,1 × 3,3 m auf 17 cm Tiefe, mit einem Bleigewicht von 40 bis 60 kg pro Quadratmeter. Der Boden besteht aus fünf Platten (Fig. 77); auf den drei vorderen derselben (à 1,1 × 3,6 m) verbrennt man alle 24 Stunden 450 bis 585 kg Schwefel.

Die von Kuhlmann versuchte Einrichtung, einen Dampfkessel mit dem Schwefelofen zu kombinieren (1. Aufl. d. W., S. 124), ist längst als unpraktisch aufgegeben worden.

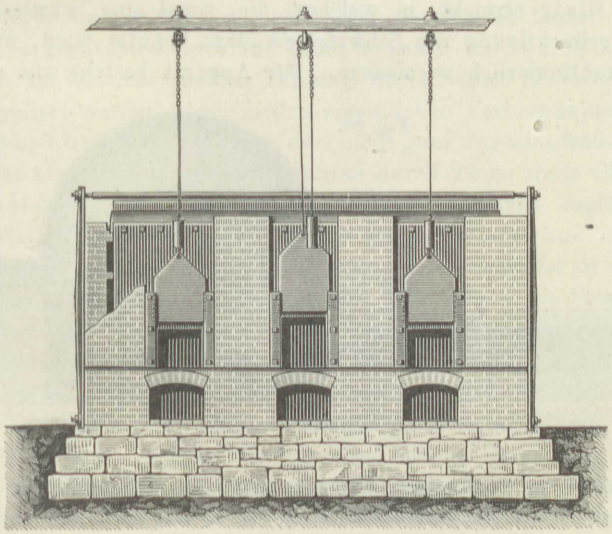
Kontinuierliche Schwefelöfen. Sämtliche bisher beschriebene Schwefelöfen sind auf periodische Beschickung eingerichtet und würden, wenn nicht immer eine Zahl davon zusammenarbeiteten, einen sehr ungleichmäßigen Gasstrom ergeben. Da man natürlich den Schwefel so viel wie möglich aus-

Fig. 77.



brennen lassen muß, so gibt der Ofen im späteren Stadium, und namentlich gerade vor seiner Neubeschickung, sehr wenig Schwefeldioxyd aus, während man doch den Luftzutritt nicht gerade so regulieren kann, daß auch genau

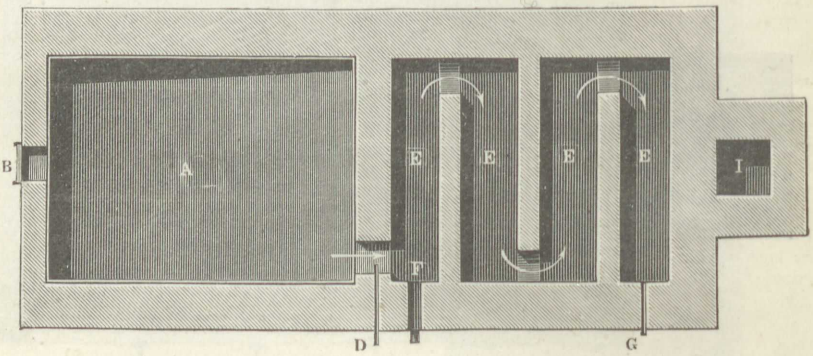
Fig. 78.



um so viel weniger Luft hineingeführt wird, als weniger Schwefel verbrennt. Wenn nun endlich die Tür aufgemacht wird, um frisch zu beschicken, so strömt eine ganz große Luftmenge in den Ofen und weiter in die Kammer, ohne irgend welches Schwefeldioxyd mit sich zu führen. Diese im Kammerbetriebe äußerst schädliche Unregelmäßigkeit wird freilich zum großen Teile dadurch ausgeglichen, daß immer mehrere Öfen (drei, vier, fünf und mehr)

in der Weise zusammenarbeiten, daß sie abwechselnd beschickt werden, z. B. bei vierstündiger Schicht und vier Öfen je einer derselben alle Stunde daran kommt, also gerade dann am wenigsten Gas ausgibt, wenn seine Nachbarn im vollen Brennen sind. Man hat indessen verschiedene wirklich kontinuierliche Öfen konstruiert, wodurch man viel Arbeit spart, und wobei auch die Regulierung des Gasstromes eine viel gründlichere ist, als dies bei den Einzelöfen der Fall sein kann.

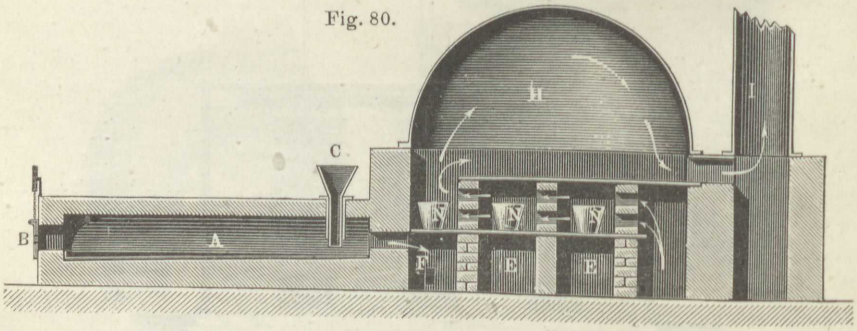
Fig. 79.



Zwei solche kontinuierlichen Schwefelöfen sind von Petrie konstruiert worden; Beschreibung und Abbildung derselben in der 1. Aufl. d. W., S. 125 u. 126.

Vollkommener wird der vorliegende Zweck durch den Ofen von Harrison Blair erreicht, in welchem die, sonst eine Schwierigkeit darstellende, Verflüchtigung von Schwefel geradezu benutzt wird, um die Verbrennung kontinuierlich zu machen. Der Apparat besteht aus drei Teilen,

Fig. 80.



wovon der erste zur teilweisen Verbrennung und vollkommenen Verflüchtigung des unverbrannten Schwefels dient; der zweite dient zur vollkommenen Verbrennung des letzteren, und der dritte zur Zersetzung der Salpetermischung. Obwohl beide erste Abteilungen während der Arbeit in voller Rotglut stehen, so ist doch eine Sublimation von Schwefel so gut wie unmöglich, und dabei ist der Prozeß fast vollständig kontinuierlich, indem man nur einmal alle 24 Stunden die Rückstände auszuziehen braucht. Fig. 79 zeigt nach der Patentschrift einen Grundriß, Fig. 80 einen Längsschnitt des Ofens. *A* ist der einer gewöhnlichen Schwefelofenplatte entsprechende Raum, der

etwas erhöhte Seiten hat und nach der Tür zu abfällt, aber 60 cm von derselben wieder etwas ansteigt, um die dorthin zusammengescharrten Rückstände noch vollständig ausbrennen zu lassen, ehe man sie, was alle 24 Stunden geschieht, durch die Tür *B* herauszieht, worauf man die von dem übrigen Teile des Ofens zusammengescharrten Rückstände an dieselbe Stelle bringt und ihrerseits noch 24 Stunden ausbrennen läßt. Der Herd des Ofens besteht nicht aus Eisen, sondern aus dicht zusammengefügten Ziegeln mit gut verstrichenen Fugen. Dieser Raum *A* ist 2,7 m lang, 1,8 m breit und 0,3 m hoch. Die Tür *B* ist eine eiserne Platte, lose in einem Rahmen gehend, aber etwas schräg, so daß sie fast luftdicht anliegt und sehr leicht zu entfernen ist. Sie ist mit einer Anzahl von Löchern versehen, welche zur Regulierung des Luftzutrittes durch einen Schieber teilweise oder ganz verschlossen werden können. Der Schwefel wird entweder für alle 24 Stunden auf einmal durch die Arbeitstür, oder durch einen Trichter *C* allmählich eingetragen; *C* setzt sich durch ein gußeisernes Rohr von 18 cm Durchmesser bis 15 cm vom Boden des Raumes fort; zum Schutz gegen zu schnelle Verbrennung ist das Rohr von einem weiteren umgeben. Der Trichter und seine Fortsetzung sind fortwährend mit Schwefel gefüllt, und dieser wird, sowie er unten abschmilzt, oben durch neuen ersetzt. Die einfachere Art der Beschickung durch die Tür scheint sich übrigens besser bewährt zu haben, also nur einmal alle 24 Stunden. Man reguliert nun den Luftzutritt durch *A* in der Art, daß nur so viel Schwefel verbrennt, als hinreicht, um den Ofen recht heiß zu machen, der größte Teil des Schwefels aber einfach verdampft; zugleich muß durch die Regulierung des Luftzutrittes die Verteilung des Prozesses über den ganzen Tag bewerkstelligt werden. Die Wände des Ofens sind aus einer $1^1/_2$ Ziegel starken Mauer gebaut, um die Wärme besser zusammenzuhalten. Die gemischten Gase und Dämpfe gehen nun durch einen Fuchs von $22^1/_2$ cm im Quadrat, dessen Öffnung durch einen Schieber aus Tonmasse *D* reguliert werden kann, in den eigentlichen Verbrennungsraum *EE*, 2,4 m lang und 1,8 m weit, der durch drei nicht ganz durchlaufende Zwischenwände in vier abwechselnd vorn und hinten durch 22 cm weite Öffnungen in Verbindung stehende Abteilungen getrennt ist. Hier tritt zugleich frische Luft durch die Öffnung *F* ein, welche mit einem Schieber von $7^1/_2 \times 20$ cm versehen ist. Man läßt jetzt genug Luft zu, um allen Schwefel zu verbrennen, was man daraus mit Sicherheit erkennt, daß beim Öffnen des Stopfens *G* die dadurch eindringende Luft keine neue Flamme erzeugen soll. Die Decke des Verbrennungsraumes *E* wird durch Tonplatten gebildet, auf welchen als zweites Stockwerk der Salpeterofen steht. Daselbst befinden sich nämlich in drei Reihen die Töpfe *N* mit Salpetermischung, getrennt durch netzförmig durchbrochene Wände, welche zugleich eine andere Decke von Tonplatten als Decke des 45 cm hohen Salpeterofens tragen. Es wird aus der Zeichnung klar werden, wie die heißen Gase um die Salpetertöpfe herumspülen müssen. Die Töpfe werden alle sechs Stunden erneuert, so daß alle zwei Stunden je eine Reihe daran kommt. Die heißen Gase, gemischt mit dem Salpetergas, passieren nun zunächst unter dem gußeisernen Dom *H* zur teilweisen Abkühlung, dann durch ein 7,2 m hohes eisernes Kaminrohr *I* in eine kleine Kühlkammer von 5,4 m Länge, 1,6 m Breite und 45 cm Höhe, deren Boden und Decke mit Wasser bedeckt sind, und dann in die Bleikammern.

Später ist auch Wasserdampf mit der Luft in den Verbrennungsofen eingelassen worden, was die Bildung von Schwefelsäure beschleunigen soll. Mit einem Ofen von den angegebenen Dimensionen soll man in einer Woche 26 t Schwefel (was 15 gewöhnlichen Schwefelöfen entspricht) in völlig genügender Weise verbrannt haben, soll aber durch verminderte Luftzufuhr auch imstande sein, in derselben Zeit nur 5 bis 6 t (= 3 bis $3^1/_2$ Öfen) zu verbrennen; man soll auch bei gleichem Kammerraume eine viel größere Menge von Schwefel, unbeschadet des Prozesses, als bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelöfen konsumieren können, infolge des stetigen Ganges und der Vermeidung von Luftüberschuß.

Der Blairsche Ofen (dessen praktische Ausführung von der oben gegebenen Zeichnung natürlich ziemlich weit abweicht) wird in der Tat sehr gelobt, und der Umstand, daß er sich nicht weit verbreitet hat, rührt vermutlich nur daher, daß bald nach seiner Erfindung fast sämtliche größeren Fabriken (und nur solche können ihn gut brauchen) vom Schwefel zum Schwefelkies übergegangen sind.

Heutzutage würde freilich niemand an die Art Abkühlung des Gases denken, wie sie durch den gußeisernen Dom *H* versinnlicht ist. Man würde heute die Hitze des Gases in einem Gloverturm, oder auch vorher noch zur Konzentration von Schwefelsäure ausnutzen, wie es z. B. bei den Öfen von Stahl (S. 440 f.) und H. Glover (s. unten) geschieht. Man würde auch die von Blair angewendete Art der Beschickung mit Salpeter durch die vollkommeneren, weiter unten in Verbindung mit den Kiesöfen gezeigten Einrichtungen ersetzen, oder würde sie ganz fortlassen und die Kammer durch den Gloverturm mit Salpetersäure speisen.

Eine besondere Form des Prinzips der Verbrennung des sublimierten Schwefels durch Einführung von Luft hinter dem Schwefelofen ist von Henry Glover angegeben worden (D. R.-P. Nr. 3774). Er bringt hinter dem Ofen eine lose mit Ziegeln ausgesetzte Kammer an, in der sich der verdampfte Schwefel absetzt, ehe er in die Bleikammern gelangen kann. Wenn diese Kammer teilweise mit Schwefel gefüllt ist, so verbrennt man diesen durch Zulassung von Luft. Die Hitze wird zur Konzentration von Schwefelsäure verwertet, und die Gase gehen zuletzt noch in einen Gloverturm, wo sie die Denitrierungsarbeit verrichten. Dieses System ist in einer Fabrik in Philadelphia ausgeführt worden, wo ich es nach fünfjähriger Arbeit in durchaus zufriedenstellender Art in Betrieb gesehen habe, ohne daß bis dahin irgend welche Reparaturen erforderlich gewesen wären.

Fig. 81 zeigt die erwähnte Einrichtung. *A* ist der eiserne Verbrennungsherd, *B* der Speiseapparat (nach demselben Prinzip wie bei Blair, S. 443); die Röstgase, mit verdampftem Schwefel, treten in die Kammer *C* ein, wo sie mit Luft zusammentreffen, welche durch die Röhren *F* zutritt und entweder kalt oder vorher erhitzt ist. Das Gemisch streicht dann durch die Kammer *D*, die mit einem Gitterwerk von Ziegeln, ähnlich einem Siemensschen Regenerator, gefüllt ist; die Mischung und Verbrennung werden hier vollendet und die jetzt von freiem Schwefel vollkommen befreiten Gase gehen durch *H* und den Kanal *IK* fort. Um ihre Hitze zu verwerten, ist eine Platinpfanne *E* zur Konzentration von Schwefelsäure auf der Kammer *D* angebracht und andere (bleierne) Pfannen *J* und *G* dienen zur Vorwärmung der Säure. Von hier aus geht das Gas in einen Gloverturm, wo seine Hitze

noch hinreicht, um sämtliche Gay-Lussacsäure (= $1^1/_2$ mal der Tagesproduktion) auf 62° Bé zu bringen und sie auf 127 bis 132° C zu erwärmen.

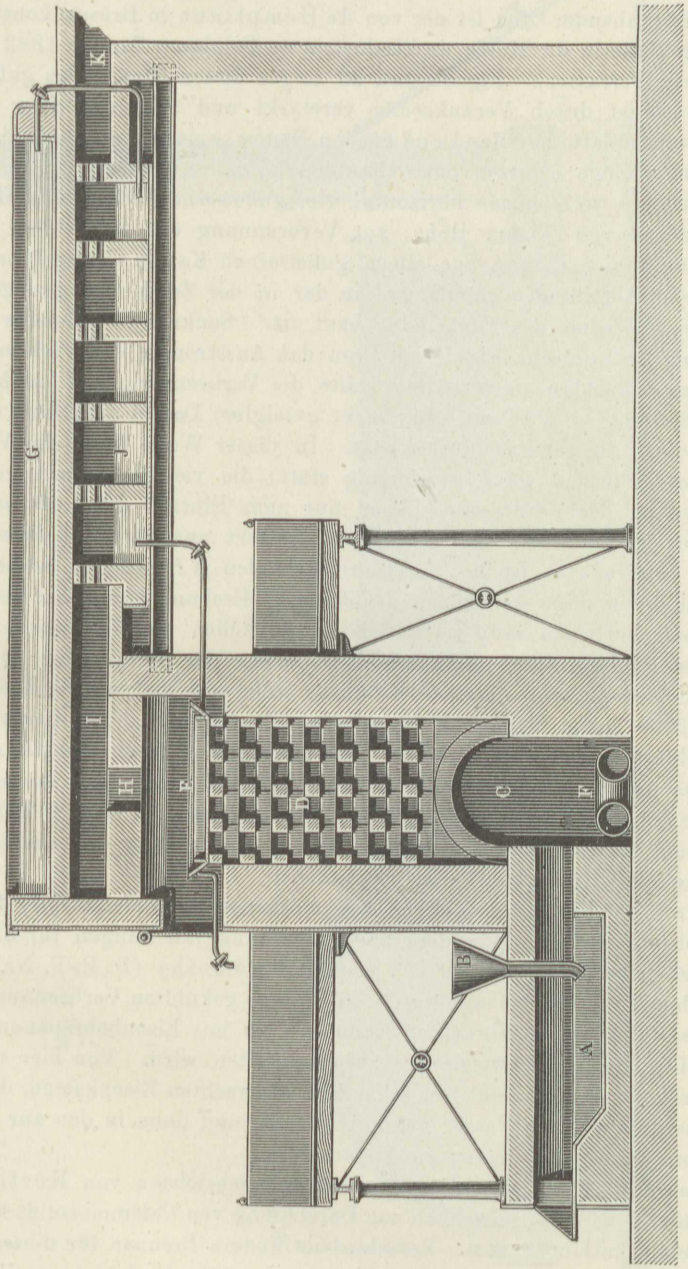


Fig. 81.

Die Bleipfannen *G I* und die Platinschale *F* liefern täglich über 4 t Säure von 91 bis 92 Proz. H_2SO_4, aus Kammersäure von etwa 55° Bé, d. h. etwa zwei Drittel der Produktion der täglich verbrannten 1800 kg Schwefel. Da man die Säure direkt aus den Kammern entnimmt (die Gloversäure wird

nur für den Gay-Lussacturm verwendet) und nicht über 92 Proz. konzentriert, so findet man nie Krusten von Eisensalzen in der Platinpfanne.

Ein anderer auf dem Prinzip der kontinuierlichen Zufuhr von flüssigem Schwefel beruhender Ofen ist der von de Hemptinne in Brüssel konstruierte (aus dem Bulletin du Musée de l'Industrie de Belgique, Januar 1882, übersandt vom Verfasser). Fig. 82 und 83 zeigen diesen Ofen. Das gußeiserne Gewölbe *A* ist durch Verankerung verstärkt und ruht auf einer großen Schmiedeeisenplatte mit Rand und flachen Nieten, welche man durch darunter angebrachte Züge erhitzen oder abkühlen kann. Auf dieser Platte stehen nebeneinander, vollkommen horizontal, vier gußeiserne Platten mit aufstehenden Rändern von 75 mm Höhe, zur Verbrennung des Schwefels, welcher ihnen durch vier Rinnen aus einem gußeisernen Kasten *C* zugeführt wird, der in vier Abteilungen geteilt und in der in der Zeichnung gezeigten Art in die Vorderwand des Ofens eingebaut ist. Senkrechte Scheidewände *D* dienen als hydraulische Abschlüsse, um das Ausströmen der Verbrennungsgase nach außen hin zu verhüten; sollte die Verbrennung sich nach außen hin verbreiten, so wird ein (hier nicht gezeigter) Deckel aufgelegt und dadurch sofort die Flamme ausgelöscht. In dieser Weise findet die Verbrennung des Schwefels ganz regelmäßig statt; die vier in Angeln gehenden Türen *aa* an der Vorderseite dienen nur zum Eintritt der Luft und zum Ausräumen der Asche. Das Gewölbe *A* besteht aus 10 durch Bolzen vereinigten Stücken; es ist mit leichten Blechladen *EE* bedeckt, welche nach derselben Krümmung gebogen und mit einer Mischung von Lehm und Stroh überzogen sind; man kann sie mittels Kette, Rollen und Gegengewicht auf- und niederlassen. Dies dient zur Regulierung der Temperatur; wenn die Hitze im Ofen zu sehr steigt, so hebt man eines oder mehrere der Bleche *EE* auf. Ein in einem Kupferrohr steckendes Thermometer *I* mit Läutevorrichtung erklärt seinen Zweck selbst. Die Gase gehen durch das Eisenrohr *F* fort, das auf einem dickwandigen Kasten *G* steht, aus dem der sich absetzende Schwefel durch *J* ausgezogen werden kann. Durch *H* kann man mehr Luft in das Rohr *F* zulassen. (Diese Vorrichtung für nachträgliche Verbrennung ist entschieden unvollständig.)

Zur Darstellung von kaltem und trockenem Schwefeldioxyd, frei von Schwefelsäure, wie es besonders zur Darstellung von Laugen für die Holzcellulosefabrikation erwünscht ist, empfiehlt Némethy (D. R.-P. Nr. 48285) die Verbindung eines auswendig durch Wasser gekühlten Verbrennungsofens mit einer darunter angebrachten Kammer, die mit Eisenbohrspänen gefüllt ist, und worin die Schwefelsäure zurückgehalten wird. Von hier streichen die Gase durch eine Anzahl von schmalen, senkrechten Eisenkästen, die durch daran herablaufendes Wasser gekühlt werden, und dann in den zur Absorption durch Kalkmilch dienenden Apparat.

Dieser Brenner (wie auch der unten beschriebene von Körting und viele andere) wird hauptsächlich zur Darstellung von Calciumbisulfit für Holzzellulosefabrikation benutzt. Verschiedene andere Brenner für diesen Zweck sind in der „Papierzeitung" 1894, S. 1478 u. 1830 abgebildet.

Bei dem Schwefelbrenner von C. H. Fish (D. R.-P. Nr. 62216) ist die einzige wesentliche Abweichung von den längst bekannten Formen die, daß die Bodenplatte nach einem Ende zu etwas geneigt ist, so daß die brennende Masse zu einer Bewegung gegen dieses Ende zu veranlaßt wird, wobei eine

Fig. 82.

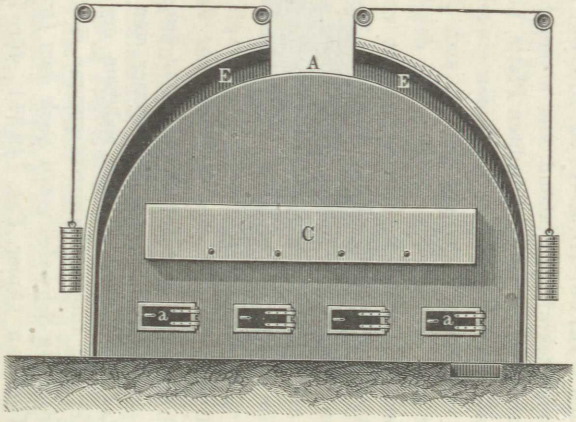
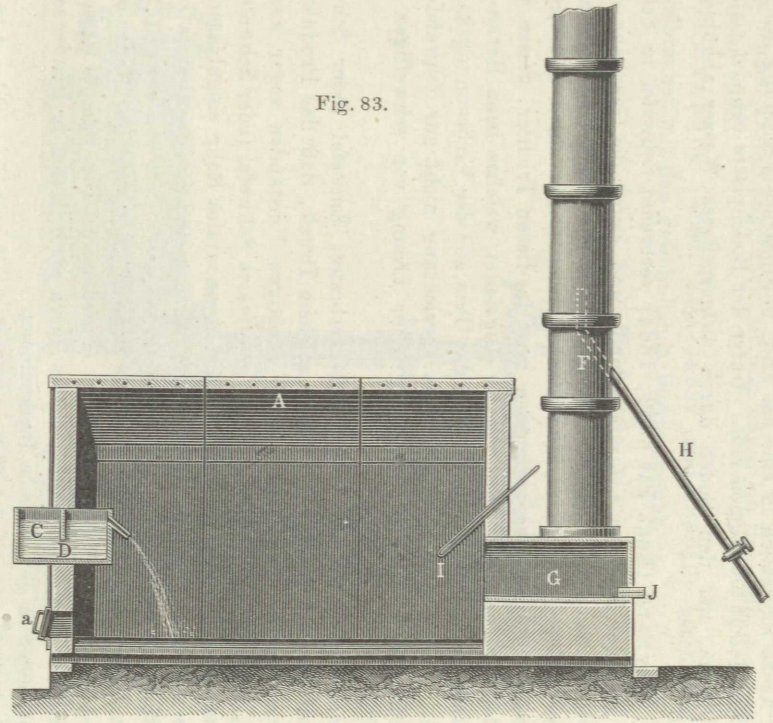


Fig. 83.



Trennung des brennenden Schwefels von der Asche stattfindet. Der frisch eingetragene Schwefel stößt den schon im Ofen befindlichen vor sich her, so daß die Asche schließlich in eine am Ende angebrachte Vertiefung fällt, aus der sie sich leicht ausräumen läßt. Unter der Bodenplatte befindet sich eine Wasserpfanne, um den Boden durch aufgespritztes Wasser abkühlen zu können.

W. Maynard (Engl. Pat 6982, 1884) verbrennt Schwefel in Schalen, welche in einer Kammer aufgestellt sind, und saugt die Gase aus dieser durch ein Schwanenhalsrohr ab, welches von der Kammerdecke in einen geschlossenen Kasten führt, der durch einen Trichter mit einem anderen darunter befindlichen Kasten verbunden ist. In diesen Trichter, dessen Seiten mit Rillen versehen sind, wird Wasser eingeleitet, welches beim Herum- und Hinablaufen einen Strudel bildet und die Gase aus der Verbrennungskammer absaugt. (Augenscheinlich soll diese Vorrichtung nicht zur Schwefelsäurefabrikation, sondern zur Darstellung einer Lösung von schwefliger Säure dienen.)

Brochon[1]) (Franz. Pat. 355252) verbrennt Schwefel (oder Schwefelkies) mit überschüssiger Luft unter solchem Druck, daß das Produkt teilweise aus Schwefelsäure und unter günstigen Umständen sogar aus SO_3 besteht, wenigstens anfänglich. Der gepulverte Schwefel (oder Schwefelkies) wird durch ein senkrechtes Rohr in ein horizontales Rohr eingeblasen; das letztere verengert sich auf eine kleine Öffnung und ist daselbst in beweglicher Weise in die Seite einer Kammer eingelassen. Luft von etwa 10 Atmosphären Druck wird in das horizontale Rohr in überschüssiger Menge sowohl von unten aus, wie auch am Ende eingeblasen. Die Dämpfe treten am anderen Ende des Verbrennungsrohres durch einen Kanal in Kondensationskammern oder in gewöhnliche Bleikammern.

Auch Fahrner (D. R.-P. Nr. 183703) beschreibt einen Schwefelbrenner für Hochdruckluft, bestehend aus einem horizontalen gußeisernen Kasten innen versehen mit einer gelochten Platte, auf die der geschmolzene Schwefel auftropft, während die Luft am Boden eingeblasen wird. Die gelochte Platte, welche rotglühend wird und auf der sich die Gase und Dämpfe ausbreiten, bewirkt eine vollständige Verbrennung des Schwefels.

Der auf S. 449 abgebildete Apparat von Gebrüder Körting (Fig. 84 und 85) dient zur Darstellung kleinerer Mengen von schwefliger Säure zum Bleichen, für Leimfabrikation, Zellstofffabrikation, für Saturation von Zuckersäften usw. *A* ist eine gußeiserne Retorte mit einer durchlöcherten Schale *a*, in welche der Schwefel kommt. *B* ist ein aus Hartblei gefertigter Körting'scher Injektor, welcher mittels eines Dampfstrahles Luft durch die Löcher *b b* nach *A* einsaugt und den Schwefel zur Verbrennung bringt. Die Dämpfe müssen nach unten in das innere Rohr des gußeisernen Kühlers *C* treten, in dessen ringförmigen Raum Kühlwasser von unten eintritt und oben wieder abläuft. Der Kasten *D*, auf welchem der Kühler steht, hält sublimierten Schwefel und andere Verunreinigungen zurück, und von hier führt ein Rohr das gereinigte Schwefeldioxyd nach dem Orte, wo es verbraucht werden soll.

Marsden (Amer. Pat. 749311, für Paul und Tromblee) verbrennt Schwefel in einer senkrechten rotierenden Retorte, die mit Längs- und Quer-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, S. 1171.

scheidewänden versehen ist, wodurch zur Aufnahme einer flüssigen Masse eine Kammer gebildet wird, die sich in eine Oxydationskammer öffnet, in der ein Schmelzkasten angebracht ist, der durch ein Rohr mit der Retorte in Verbindung steht.

Blumenberg (Amer. Pat. 734397 und 788512) beschreibt einen Schwefelbrenner mit den gewöhnlichen Vorrichtungen.

Fig. 84.

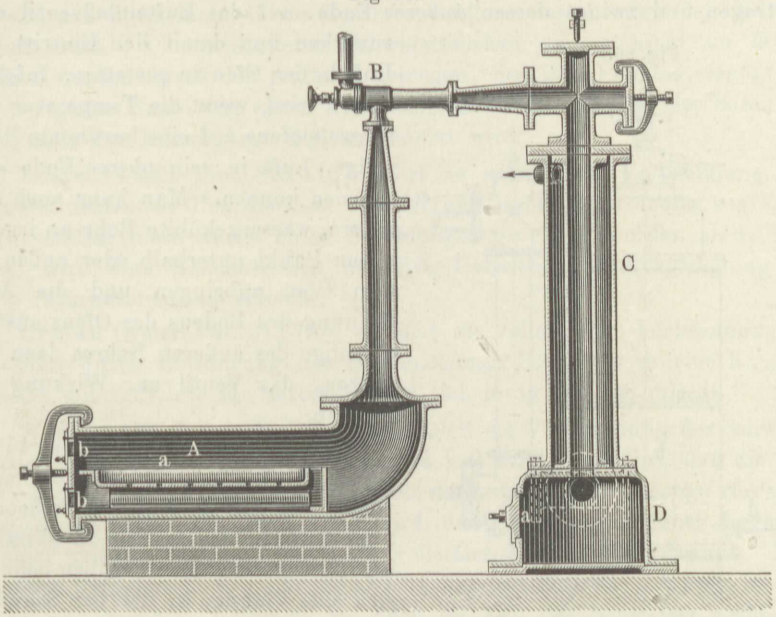
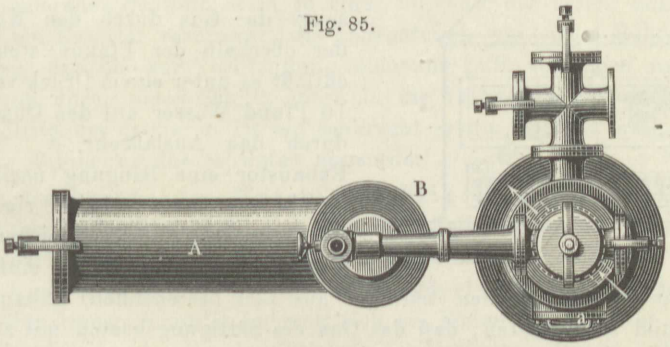


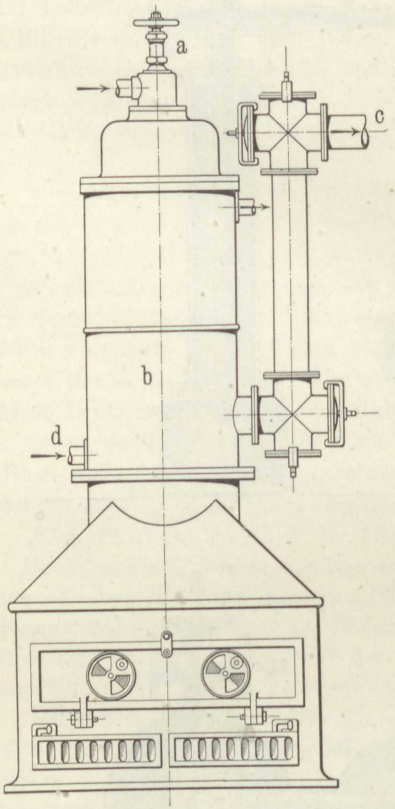
Fig. 85.



F. A. Clayton (D. R.-P. Nr. 194948) bringt auf dem Schwefelbrenner ein selbsttätig regulierendes Ventil zur Einlassung der Luft an. Ein Rohr ist ein wenig über der brennenden Beschickung angebracht. Das eine Ende dieses Rohres ist an einer der Seitenwände des Brenners befestigt; das andere Ende kann sich frei durch die entgegengesetzte Seitenwand hindurchbewegen und trägt einen mit Hebel versehenen Zapfen. Ein zweites Rohr ist in dem ersten angebracht und mit ihm durch einen Zapfen verbunden; der konzentrische Raum zwischen beiden Röhren ist mit Asbestpackung ausgefüllt. Das innere Rohr wird durch einen Wasserstrom abgekühlt. An dem Ende

desselben, welches nach außen aus dem äußeren Rohr heraustritt, ist das Auge eines Hebels befestigt, an dem das Ende des äußeren Rohres angreift. Das äußere Ende dieses Hebels steht auf irgend eine Weise mit dem Lufteinlaßventil in Verbindung. Wenn das äußere Rohr mit den Verbrennungsgasen des Schwefels in Berührung kommt, so dehnt es sich aus, während das innere Rohr annähernd seine ursprüngliche Länge behält. Die durch diese Ausdehnung des äußeren Rohres verursachte Bewegung wird auf den Hebel übertragen und zwingt dessen äußeres Ende, auf das Lufteinlaßventil einzuwirken und damit den Eintritt der Luft in den Ofen zu gestatten. Infolgedessen wird, wenn die Temperatur des Schwefelofens auf eine bestimmte Höhe steigt, Luft in sein oberes Ende einströmen können. Man kann auch das innere, wassergekühlte Rohr an irgend einem Punkt unterhalb oder außen an dem Ofen anbringen und die Ausdehnung des Bodens des Ofens anstatt diejenige des äußeren Rohres dazu benutzen, das Ventil zur Wirkung zu bringen.

Fig. 86.



Die Schutte and Koerting Company in Philadelphia liefert einen vollständig aus Gußeisen bestehenden Schwefelofen, der in Fig. 86 skizziert ist. Im unteren Teile desselben befindet sich eine Pfanne, in der der Schwefel brennt. Ein Dampfstrahlexhaustor *a* saugt das Gas durch den Kühler *b*, der oberhalb der Pfanne steht, und entläßt es unter einem Druck von etwa 10 Pfund Wasser auf den Quadratzoll durch das Auslaßrohr *c*. Da der Exhaustor eine Saugung nach innen ausübt, so können keine riechenden Gase aus dem Ofen entweichen. Das Gas wird durch das bei *d* eintretende Wasserrohr gekühlt, um den (teilweise aus Blei bestehenden) Exhaustor zu schützen und zu verhüten, daß das Gas die Sättigungskästen mit zu hoher Temperatur erreicht. Durch Abnahme des Deckels ist der Exhaustor und der ganze Apparat zur Reinigung und Reparaturen zugänglich. Dieser Ofen wird in drei Größen hergestellt, zur Verbrennung von 10, 20 oder 40 Pfund Schwefel pro Stunde, und ist besonders zur Darstellung von Sulfiten bestimmt.

O. N. Witt (D. R.-P. Nr. 186 332) erzielt eine vollständige Verbrennung des Schwefels ohne Mitreißen von Schwefeldämpfen, indem er dünnflüssig geschmolzenen Schwefel durch gespannten Wasserdampf oder Preßluft zerstäubt und die entstehende Wolke von fein verteiltem Schwefel bei genügendem Luftzutritt entzündet und verbrennt. Wird dagegen diese Wolke fein

zerstäubten flüssigen Schwefels in Kammern eingeblasen, in denen sie mit kalter Luft zusammentrifft, so werden Schwefelblumen erhalten.

Savage (Amer. Pat. 841576) beschreibt einen Schwefelbrenner, der auf einer festen Unterlage hin und her schaukelt.

Die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (D. R.-P. Nr. 191596) führt fein verteilten Schwefel in einen durch Kompression oder Vakuum erzeugten Strom von Luft oder Sauerstoff ununterbrochen in der Art ein, daß er im Moment des Zusammentreffens damit entzündet und verbrannt wird. Die entzündeten Schwefelteilchen sinken nicht zu Boden, sondern werden durch den Auftrieb getragen, den ihre Flamme erzeugt, so daß der ganze Raum von einem Flammenmeer erfüllt ist und der Sauerstoff quantitativ zur Bildung von SO_2 ausgenutzt wird.

Tufts (Amer. Pat. 891115) führt in einen zur Verbrennung von Schwefel dienenden Ofen die Gase von der pyritischen Schmelzung von Erzen ein, nachdem diese durch einen Staubfänger gereinigt worden sind; hierdurch wird eine Konzentration des SO_2-Gehaltes und Ausgleichung der Temperaturunterschiede erreicht.

Lyman (Amer. Pat. 911735) erreicht die vollständige Verbrennung des Schwefels durch Einführung des geschmolzenen Schwefels in eine Kammer, zugleich mit Luft, die ihn zerstäubt und sich innig mit ihm mischt.

W. Feld (Engl. Pat. 21996, 1911) führt die Verbrennung des Schwefels in zwei Stadien aus. Zuerst wird nur so viel Luft eingeführt, daß die Verbrennungswärme aufrecht erhalten bleibt; das entstehende Gemenge von sublimiertem Schwefel und wenig SO_2 wird dann in einer darüber liegenden Kammer mittels vorgewärmter Luft vollständig zu SO_2 verbrannt. Nach desselben Erfinders D. R.-P. Nr. 262326 sublimiert man den Schwefel in einer unteren, wagerechten Kammer, wo auch ein Teil des Schwefels verbrennt; der sublimierende Schwefel wird in einer oberhalb der ersten angeordneten senkrechten Kammer verbrannt, die konzentrisch von einem Rohr umgeben ist, durch das die zur Verbrennung dienende Luft von oben nach unten strömt und durch einen Schlitz unten in die Verbrennungskammer eintritt. In der Mitte der letzteren ist ein senkrecht in die Kammer hineinragendes Rohr zur Zuführung des Schwefels angeordet.

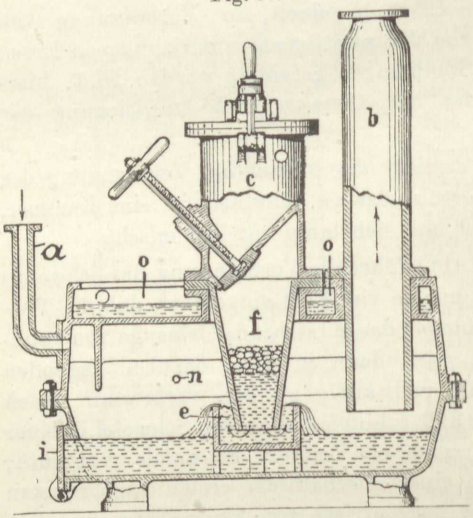
Die Sachsenberger Maschinenfabrik (D. R.-P. Nr. 196371) beschreibt den in Fig. 87 (a. f. S.) gezeigten Schwefelbrenner. Der Schwefel wird bei *i* eingeführt und durch die Öffnung *n* entzündet, während Luft durch das Rohr *a* zugeführt wird. Das Schwefeldioxyd entweicht durch das Rohr *b* und geschmolzener Schwefel sammelt sich am Boden des Ofens an. Frischer Schwefel wird durch *c* in den Trichter *f* eingeführt, dessen unteres Ende durch den geschmolzenen Schwefel in *e* abgesperrt ist. Der obere Teil des Trichters wird durch den Behälter *o* mit Wasserkühlung versehen. Durch das Rohr *b* kann man Druckluft einführen, um etwa dort sublimierten Schwefel zu verbrennen.

Clark (Amer. Pat. 952098, 952099, 952100) läßt in den Schwefelbrenner heiße Luft eintreten, um allen verdampften Schwefel zu verbrennen, und hält die Gase auf etwa 1100°, um etwa gebildetes Schwefeltrioxyd zu zersetzen. Sein Ofen besteht aus einer ersten Verbrennungskammer und einer zweiten Kammer, in der die aus der ersten einströmenden Produkte

vollständig verbrannt werden. Vorrichtungen sind vorhanden zum Eintritt von heißer und kalter Luft und zur Regulierung der Ofentemperatur.

Grimms Schwefelbrenner (Engl. Pat. 10774 von 1909; Amer. Pat. 957418) besteht aus einer Verbrennungskammer, die in dem oberen Teile eines von Kühlwasser durchflossenen metallischen Mantels aufgehängt ist. Der Schwefel befindet sich in einer etwas über dem Boden des Ofens frei aufgestellten Schüssel, und Luft wird unter Druck zugeführt. Das Gas strömt aus dem Ofen und dann zurück durch eine Anzahl von Kühlröhren, die im unteren Teile des Mantels angebracht sind; man kann damit eine beliebige Menge Luft mittels eines durch Ventil abschließbaren Zweigrohres aus dem Hauptluftrohre mischen. Auf diesem Wege steht die Zufuhr von Luft und Schwefel unter vollständiger Kontrolle; man kann jede gewünschte Temperatur einhalten und Gas von beliebiger Konzentration kontinuierlich erzeugen.

Fig. 87.



Westgates Brenner (Engl. Pat. 17348, 1909) ist dem soeben beschriebenen sehr ähnlich.

Contamin (Amer. Pat. 996215) verwendet zur Erzeugung von SO_2 für Räucherungszwecke usw. eine Verbrennungskammer, enthaltend übereinandergestellte Platten für den brennenden Schwefel und Prellplatten, die den Gasen einen Zickzackweg in der Kammer anweisen. Dann folgt eine Kammer, in der die Gase um Kühlröhren herumfließen, worauf sie durch ein mit einem netzförmig gestalteten Ende versehenes Rohr in eine Staubkammer eintreten, die mit Prellplatten versehen ist. Von hier werden sie durch eine Pumpe in eine mit Prellplatten und Kühlröhren versehene Kühlkammer geleitet.

Oddo (D. R.-P. Nr. 225351; Engl. Pat. 21255, 1908; Franz. Pat. 397450) beschreibt Schwefelbrenner, die den weiter unten zu beschreibenden Schwefelkiesbrennern von Malétra und Herreshoff ähnlich sind, sowohl zur Bedienung von Hand, als auch in zylindrischen, mechanischen Öfen mit vier Stockwerken und einer senkrechten, mit radialen, rotierenden Armen versehenen Achse. Er beschreibt sein Verfahren zur direkten Verwertung von rohen Schwefelerzen für die Schwefelsäurefabrikation in Chem.-Ztg. 1910, S. 503 bis 507 und 514—515.

Stebbins (Amer. Pat. 934700) speist den Brenner automatisch und kontinuierlich mit geschmolzenem Schwefel, ohne die Vordertür zu öffnen, was stets Unregelmäßigkeiten in der Luftzufuhr hervorruft. Die gerade richtige Menge von Luft wird beständig eingeführt und dadurch ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft von vollständig konstanter Zusammensetzung erzeugt.

Thalin (Norw. Pat. 20450) verbrennt Schwefeldampf mit der erforderlichen Menge Luft in einer rotierenden Trommel; der nicht oxydierte Schwefeldampf wird in einer besonderen Kammer verdichtet und verbrannt.

C. E. Miller (Amer. Pat. 1018255) bringt unterhalb des brennenden Schwefels ein Rührwerk an und bewirkt eine automatische Speisung des Ofens mit Schwefel.

D. L. Hunt (Engl. Pat. 18895, 1911; Amer. Pat. 1053915; D. R.-P. Nr. 266518) versieht die Schwefelöfen mit selbsttätigen Vorrichtungen zur Einführung von Luft. Von dem Haupt-Lufteinführungsrohre wird eine Abzweigung direkt in die Verbrennungskammer gemacht, in der sich ein Thermostat befindet, dessen Spiel zur Regulierung des Luftventils dient.

H. H. Niedenführ (D. R.-P. Nr. 249330) vermeidet die Sublimation von Schwefel und die Bildung von SO_3 durch besondere Maßregeln. Vgl. weiter unten bei der Behandlung der Röstgase.

Rossiter (Amer. Pat. 1038442 und 1039812) verwendet als Schwefelbrenner eine äußere rotierende Trommel, mit Gasauslaß an einem Ende, der mit einer Saugevorrichtung verbunden werden kann, und einer inneren Trommel, die als Verbrennungskammer dient; sie ist mit der äußeren Trommel zur Rotation verbunden, und der ringförmige Raum zwischen beiden empfängt die aus der inneren Trommel ausstrahlende Hitze. Die innere Trommel ist mit Lufteinlässen versehen, die von außen herkommen, und mit Gaskanälen, die in den Raum zwischen den Trommeln führen, der ebenfalls Lufteinlässe besitzt. Die Lufteinlässe und Verbindungsröhren befinden sich an den entgegengesetzten Enden der inneren Trommel, und die Lufteinlässe für den ringförmigen Zwischenraum an dem den Verbindungskanälen benachbarten Ende, der Auslaß für den Saugkanal an dem entgegengesetzten Ende. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird zur weiteren Erhitzung des Röstgases verwendet, wobei so viel Luft zugelassen wird, daß der noch vorhandene Schwefeldampf vollständig verbrannt wird.

Humphries (Engl. Pat. 11750, 1912) teilt den Schwefelbrenner durch eine hohle Platte in eine obere und untere Kammer, die durch eine schmale Öffnung in der Platte in Verbindung stehen. In den Höhlungen der Platte zirkuliert Kühlwasser. Der Schwefel brennt am Boden der unteren Kammer in einem kreisförmigen Troge, um den herum die Luft eingeführt wird, was zugleich den Trog kühlt. In der oberen Kammer, durch welche der Speisetrichter hindurchgeht, verbrennt der dabei sublimierende Schwefel durch weiter zugeführte Luft.

Fortier und Berwick (Amer. Pat. 1044369) beschreiben einen anderen, dem vorigen einigermaßen ähnlichen automatischen Schwefelbrenner.

Whalen (Amer. Pat. 1065750) führt die Gase aus den Schwefelbrennern durch eine mit auswechselbaren Zwischenwänden versehene Kammer, in der sie auf einem langen Wege mit Luft zusammenkommen, so daß der mitgerissene freie Schwefel verbrennt.

Verbrennungsrückstand der Schwefelöfen.

Folgende Analyse des Verbrennungsrückstandes aus den Schwefelöfen rührt von Richardson her (aus Richardson and Watt's Chemical Technology, vol. I, part V, p. 198):

Natriumsulfat [1]	13,77
Calciumsulfat [2]	28,49
Calciumsilikat [2]	15,91
Natriumsilikat	1,10
Eisenoxyd und Tonerde	2,80
Wasser und Schwefelsäure [1]	13,05
Unlöslich	24,29
	99,41

Bei der geringen Menge der Asche kann man schon äußerlich erkennen, ob die Verbrennung vollständig war oder nicht. Eventuell untersucht man sie auf einen Rückhalt von Schwefel durch Glühen in einem Porzellanschälchen oder durch Oxydation mit Königswasser.

Abkühlung der Gase.

Eine besondere Abkühlung der Gase ist in den einfachen, älteren Schwefelöfen in der Regel nicht nur unnötig, sondern sogar schädlich, so daß z. B. bei dem in Fig. 72 (S. 438) gezeichneten Ofen das vertikale Eisenrohr, welches die Gase in die Kammer leitete, durch Ummauerung vor Abkühlung geschützt werden mußte. Selbst wo man gar keine Abkühlung durch Vorwärmer, Dampfkessel usw. stattfinden läßt, kommen die Gase oft nur 100 bis 120° warm in das Abzugsrohr, was nur eben hinreicht, um die Salpetersäure sich nicht kondensieren zu lassen, ehe sie in die Kammer gelangt — eine durchaus zu vermeidende Erscheinung. Wo man Wasserbehälter, Säurepfannen usw. anwendet, wird die Temperatur des Gases zuweilen gar auf 40° herabkommen; in diesem Falle wird man unbedingt davon absehen müssen, den Salpeter in den Schwefelöfen zu zersetzen, und nur flüssige Salpetersäure für die Kammern verwenden können. Bei dem Blairschen oder Gloverschen kontinuierlichen Ofen jedoch steigt die Temperatur viel höher und muß, wie oben angeführt, für Abkühlung gesorgt werden, wenn man nicht, was weit besser ist, die Hitze der Gase in einem Gloverturm oder sonst wie nützlich verwendet. Ganz anders steht es, wenn man die Schwefelofengase zur Herstellung von Calciumbisulfitlaugen für die Fabrikation von Papierstoff aus Holz verwenden will. Dann müssen die Gase nicht nur gekühlt, sondern auch möglichst von Schwefeltrioxyd befreit werden. Vorrichtungen für diesen Zweck sind in den vorstehenden Beschreibungen moderner Öfen mehrfach erwähnt.

Statistisches.

In Deutschland machten im Jahre 1900 33 Papierfabriken Sulfitcellulose mittels Rohschwefel, wovon sie 15000 t verbrauchten, gegenüber 33 Fabriken, welche 70000 t Schwefelkies verbrauchten. Beide zusammen stellten 350000 t Sulfitstoff dar.

Auch in den Vereinigten Staaten ist diese Industrie in hohem Grade entwickelt.

---

[1]) Das Natriumsulfat und die freie Schwefelsäure (vielmehr die als primäres Natriumsulfat vorhandene) rühren augenscheinlich vom Überschäumen der Salpetersäure her. — [2]) Der Kalk stammt jedenfalls teilweise von den Ziegelwänden des Ofens.

B. Die Darstellung von schwefliger Säure aus Schwefelkiesen.

1. Zerkleinerung des Schwefelkieses.

Der Schwefelkies, wie er in den Handel kommt, ist immer schon so rein, daß eine Scheidung von Gangart nicht notwendig wird; eine solche ist nur erforderlich bei dem aus Kohlen ausgelesenen Kiese (S. 69), welcher aber nicht eigentlich hierher gehört, da es dabei sich nur um ein lokal gebrauchtes Nebenprodukt handelt.

Dagegen ist allerdings eine Zerkleinerung der größeren Stücke zur vollständigen Abröstung des Kieses unbedingt erforderlich, und geschieht immer in den Fabriken selbst, ausgenommen einige Fälle, wo die Fabriken schon aus der Grube direkt Grubenklein (Schliech) beziehen. Die Mehrzahl der Fabriken läßt den Kies durch Handarbeit zerkleinern, wobei verschiedene Sorten sich sehr verschieden verhalten. Am härtesten sind die norwegischen Kiese; man muß bei diesen die großen Stücke mit Zuschlaghämmern von 10 kg Gewicht zerschlagen, was eine sehr mühsame Arbeit ist. Nächstdem kommt der Siegener Kies, der schon viel leichter zu zerkleinern ist. Noch leichter geht dies bei dem spanischen und portugiesischen und einigen französischen Kiesen: es fällt aber dabei schon sehr viel Kleines (10 Proz. und oft weit mehr). Am weichsten sind einige Sorten des Pyrits von Chessy, welche aus lose aneinander hängenden Kristallindividuen bestehen und beim Schlage mit dem Hammer in Pulver zerfallen; auch in Spanien kommen ähnliche grobkristallinische Erze vor. Diese Erze sind sehr unangenehm für die Verwendung als Stückkies.

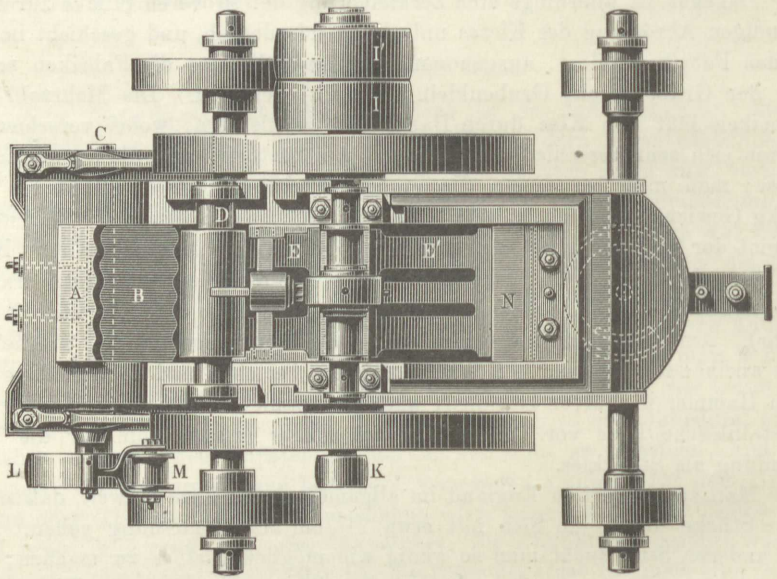
Man zerkleinert in England im allgemeinen die Erze so weit, daß sämtliche Stücke durch ein Sieb mit etwa $7^1/_2$ cm Maschenöffnung gehen. Auf der anderen Seite sucht man so wenig wie möglich Kleines zu machen; das zerschlagene Gemenge muß noch einmal gesiebt werden, um das Kleine auszuhalten, und zwar nehmen manche Fabriken die Maschenöffnung des Siebes gleich 12 mm, andere nur gleich 6 mm. Was auf dem Siebe bleibt, ist Stückkies (Stuferz); was durchfällt, ist Kleines, Schliech oder Staub; beide müssen besonders behandelt werden. Es ist sehr wichtig, daß das Erz weder in zu großen noch zu kleinen Stücken angewendet werde. Im ersteren Falle brennt es sich nicht ganz durch; es bleiben rohe Kerne im Inneren der Abbrände, wie man nach deren Zerschlagung leicht sieht; auch werden diese großen Stücke beim Rösten zu heiß und können, unter Bildung von FeS, schmelzen und schlacken, worüber später mehr gesagt werden wird. Wenn die Stücke aber wieder unter eine bestimmte Größe sinken, so verwehren sie den Zutritt der Luft in zu hohem Grade, und ähnliche Erscheinungen treten ein, wie im vorigen Falle.

Augenscheinlich kann man Kiesöfen nur dann in möglichst vorteilhafter Weise betreiben, wenn das Erz in möglichst gleichförmig großen Stücken gebrannt wird, und es wäre daher das Beste, obwohl es praktisch kaum durchführbar ist, das zerkleinerte Erz in eine Anzahl von verschiedenen Korngrößen zu sondern und diese in verschiedenen Öfen zu brennen. In Oker wurde früher das Erz auf Nußgröße gebrochen, um in den später zu

beschreibenden Röstofen gebrannt zu werden. Für die später dort allein angewendeten tiefen Schachtöfen bricht man das Erz in Stücken von 6 cm Seite. Das Feine wird durch ein Sieb mit 6 mm Maschenweite gesiebt und in den später zu beschreibenden Rhenaniaöfen abgeröstet.

Wegen der großen Mühe und Arbeit, welche das Zerkleinern von Schwefelkies verursacht, hat man schon seit vielen Jahren mechanische Steinbrechmaschinen für diese Arbeit eingeführt, ähnlich denen, wie sie schon früher zum Zerschlagen von Chausseesteinen für makadamisierte Straßen angewendet worden waren. Sehr verbreitet ist die Maschine von Blake, die von der Maschinenfabrik von Marsden in Leeds gebaut wird

Fig. 88.

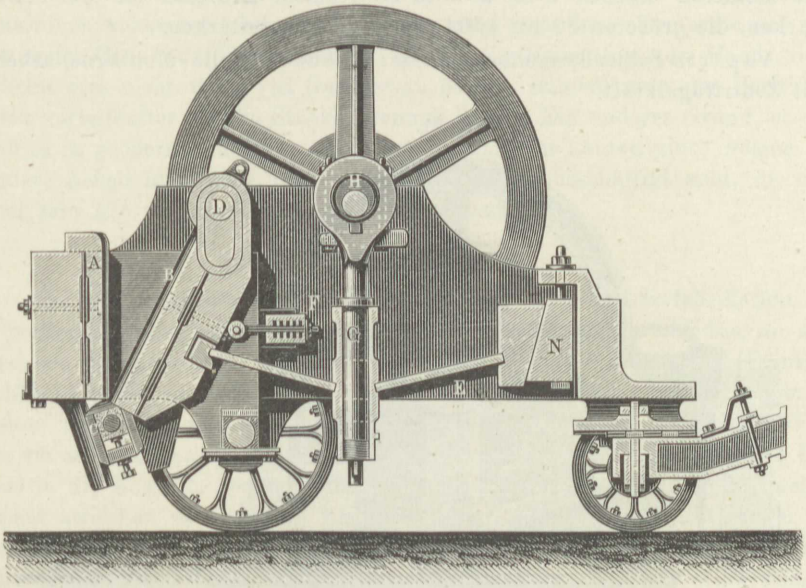


und durch die Fig. 88 und 89 veranschaulicht wird. — Sie wird in verschiedenen Größen angefertigt und variiert dementsprechend sowohl in ihrer Leistungsfähigkeit, als auch in der Größe der durch sie zu bewältigenden Steine. A und B sind die beiden arbeitenden Teile, die Backen (jaws) der Quetsche. A steht fest und vertikal, B ist beweglich und schließt mit A einen etwa 72° messenden Winkel ein, indem sie um die festliegende Achse D in kleinen Schwingungen oszilliert. Diese Bewegung wird der Backe B durch den Kniehebel EE' mittels des Kurbelgetriebes GH von der Schwungradwelle H aus mitgeteilt, und zwar so, daß der Kniehebel die Backe B gegen die aufgegebenen Steine drückt, während der Rückgang von B durch die Gummifeder F bewirkt wird. Der Kniehebel ist mittels der hinter dem Schenkel E' liegenden Keilvorrichtung N verstellbar. Die Walze C bewirkt das regelmäßige Auswerfen der zerkleinerten Steine und erhält ihre Bewegung durch Riemenbetrieb von der Hauptwelle H aus mittels der Scheiben K und L nebst der Spannrolle M. Die Umdrehung der Schwungrad- und Kurbelwelle H geschieht durch Riemenbetrieb, wofür die Fest- und Losscheiben I und I' angebracht sind. Unten endigt die Maschine in einen vierrädrigen Wagen. Sie macht starkes Geräusch und ist Reparaturen ziemlich viel aus-

gesetzt, doch sind die hauptsächlich leidenden Teile, die Backen, zum leichten Auswechseln eingerichtet.

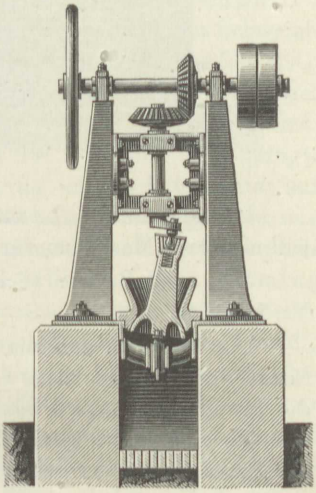
Die Blakesche Maschine ist von Broadbent & Son zu Staleybridge dadurch verbessert worden, daß zum Zurückziehen der Backen an Stelle der

Fig. 89.



in Kautschuk eingebetteten Spiralfeder eine einfache, leicht regulierbare Hebelverbindung mit dem Druckarm des Kniehebels angewendet wird; dadurch wird der mit der ursprünglichen Arbeitsart verbundene Kraftverlust vermieden. Leistung je nach Größe der Maschinen 40 bis 130 t in 10 Stunden; Preis 140 bis 375 Pfd. Sterl. (2800 bis 7500 ℳ[1]). Zu Oker (nach Bräuning) betreibt eine Dampfmaschine von 12 Pferdestärken zwei terrassenförmig übereinanderstehende Steinbrecher, von denen der obere die groben Stücke empfängt, der untere sie zu dem dortigen Kiesbrennerformat zerkleinert. Die Leistung ist dort bei harten Erzen, wenn man bis zu 6 cm Seitenlänge der Stücke heruntergeht, nur 60 t, dagegen 72 t pro Schicht von 10 Stunden bei milderen Erzen.

Fig. 90.



Eine neue Zerkleinerungsmühle ist von Motte in Dampreny bei Charleroy erfunden worden und wird von der Märkischen Maschinenbauanstalt in verbesserter Gestalt (Fig. 90) gebaut (D. R.-P. vom 16. Oktober 1877). Ihr Prinzip ist

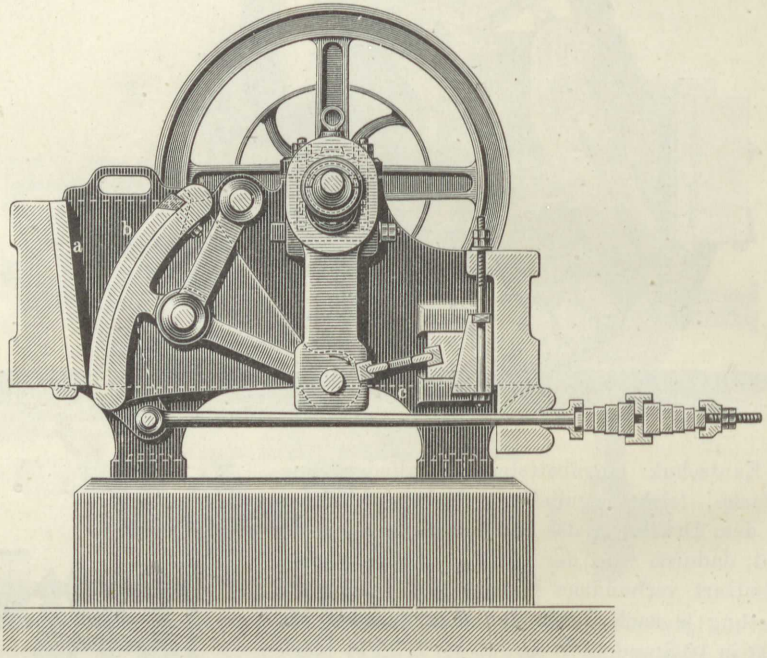
[1]) Dingl. Polyt. Journ. **224**, 249.

das einer eigentümlichen Reibschale mit hohlem Boden; eine Keule wirkt darin in zermalmender Weise [1]).

Weitere Steinbrechmaschinen sind u. a. folgende: Diejenige von Durand und Chaptal, bestehend aus einer Anzahl von Hämmern, die an einer horizontalen Welle angebracht sind. Sie soll weniger Staub als andere verursachen. Die kleineren brechen 8 bis 25 t in 10 Stunden mit zwei bis drei Pferdestärken, die größeren 80 bis 130 t mit sechs Pferdestärken.

Vaparts Schleudermühle (Adresse: Chênée, Vieille-Montagne) arbeitet mit Zentrifugalkraft.

Fig. 91.



Die Maschinenbauanstalt Humboldt zu Köln (D. R.-P. Nr. 1906) will mit ihren Maschinen für gleiche Kraft doppelt so viel als die früheren leisten.

Vgl. auch Brown (Scient. Amer. 1879, p. 124) und Welter (D. R.-P. Nr. 7494).

Fig. 91 zeigt den von Ernst Maetz in Berlin SW. gelieferten „Sektorator" von Breuer. Eine gerade Backe *a* ist mit dem Gestell fest verbunden: die bewegliche Backe *b* bewegt sich in zwei Stahlzapfen gegen *a*. Dadurch, daß die eine Backe gerade, die andere gekrümmt ist, wird ein Ausweichen des Erzes nach oben gehemmt. Die Öffnung am Boden ist durch einen Keil während der Arbeit regulierbar. Hinter dem Exzenter befindet sich eine Gußeisenplatte *c*, die absichtlich so schwach gehalten ist, daß im Falle zu großer Beanspruchung der Maschine dieser leicht ersetzbare Teil zuerst nachgeben muß.

[1]) Dingl. Polyt. Journ. **227**, 58.

Weniger günstig als die Backenbrecher für die Zerkleinerung des Stückkieses sind die Walzenbrechmaschinen, weil bei diesen neben den für die Abröstung in Stückkiesöfen tauglichen Stücken zu viel Kleines entsteht. Sie sind daher viel weniger in den Schwefelsäurefabriken verbreitet, und wir sehen von einer Wiedergabe ihrer, ja allgemein bekannten Konstruktion hier ab.

Selbst in einigen großen Fabriken zieht man es vor, von Steinbrechmaschinen abzusehen, hauptsächlich aus zwei Gründen. Der erste ist, daß sie mehr Grus und Staub machen als die Zerkleinerung von Hand; doch scheint dies nicht mehr viel Gewicht zu haben, seitdem man das Pyritklein noch vorteilhafter als die Stücke brennen kann. Ein anderer Grund ist der, daß es in größeren Fabriken stets eine Anzahl von Leuten gibt, welche für andere Arbeit invalidiert, oder welche zeitweise unbeschäftigt sind, die man aber sehr gut zum Steinbrechen anstellen kann.

2. Stückkiesöfen.

Bei den zum Rösten von Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation bestimmten Öfen hat man zunächst zwischen solchen zu unterscheiden, die zum Brennen von Stückkies, und solchen, die für pulverförmigen Kies (Feinkies, Schliech) bestimmt sind. Es ist durchaus nötig, beide Sorten auseinander zu halten und ganz verschiedene Apparate oder mindestens andere Verfahren für sie anzuwenden, denn wenn das zerkleinerte Erz ohne Absieben des Pulvers in die Röstöfen gestürzt würde, so würden sich die Luftkanäle, welche immer zwischen den Stücken bleiben müssen, bald teilweise mit Pulver zusetzen; dadurch würde die Luftzuführung ganz unregelmäßig; es bilden sich Schlackenkuchen (Sauen) und eine regelmäßige Arbeit ist dann völlig unmöglich. Außer dem bei der Zerkleinerung fallenden gröberen und feineren Pulver gibt es noch im Handel eine große Menge von solchem, welches durch nasse Aufbereitung gewonnen wird, also von vornherein als „Schliech“ auftritt.

Wenn kupferiger Kies ohne Rücksicht auf die Verwertung des Schwefels geröstet wird, nur zum Zwecke der Gewinnung des Kupfers, so werden meist gar keine Öfen dazu verwendet, sondern das Erz wird in „Haufen“ oder „Stadeln“ geröstet. Dies geschah früher in sehr großem Maßstabe in Südspanien; aber der dadurch der Gesundheit und der Pflanzenwelt zugefügte Schaden war so groß, daß ein Gesetz erlassen wurde, um die Fabrikanten zur Abstellung des Übelstandes zu zwingen. Verschiedene Vorschläge sind nun gemacht worden, um der Notwendigkeit zu entgehen, eine entsprechend große Menge von geschlossenen Öfen mit Zubehör zu erbauen. Nach Fleming (Engl. Pat. 10153, 1887) soll man über dem Rösthaufen und noch bis zum oberen Drittel der Seiten hinab, soweit Gase entwickelt werden, eine inwendig mit Teer angestrichene und oben mit einem schlecht leitenden Material bedeckte eiserne Haube anbringen, welche mittels Ketten an zwei Paaren von Kranpfählen aufgehängt und durch Eisenstreifen verstärkt ist. An einem Ende der Haube befindet sich ein Rohr, durch welches die Röstgase in Kondensationskanäle geführt werden, wo sich arsenige Säure niederschlägt, worauf dann die Gase in Bleikammern gehen. Wenn zu viel Luft dabei ist, läßt man die Gase noch durch Röstöfen gehen; im umgekehrten Falle läßt man Luft durch Schieber in den Kanälen zutreten. (Abgesehen von allen anderen Einwürfen gegen dieses Verfahren darf man auch sagen, daß die mit Teer angestrichene Eisenhaube nur eine sehr kurze Lebensdauer haben wird.)

Die Verbrennung des Stückkieses für die Schwefelsäurefabrikation findet stets in solcher Weise statt, daß die Verbrennungswärme zur Unterhaltung des Prozesses ohne Anwendung von besonderem Brennstoff ausgenutzt wird. Dies geschieht vermittelst Schachtöfen, welche auch in Deutschland häufig mit dem englischen (oder eigentlich keltischen) Worte

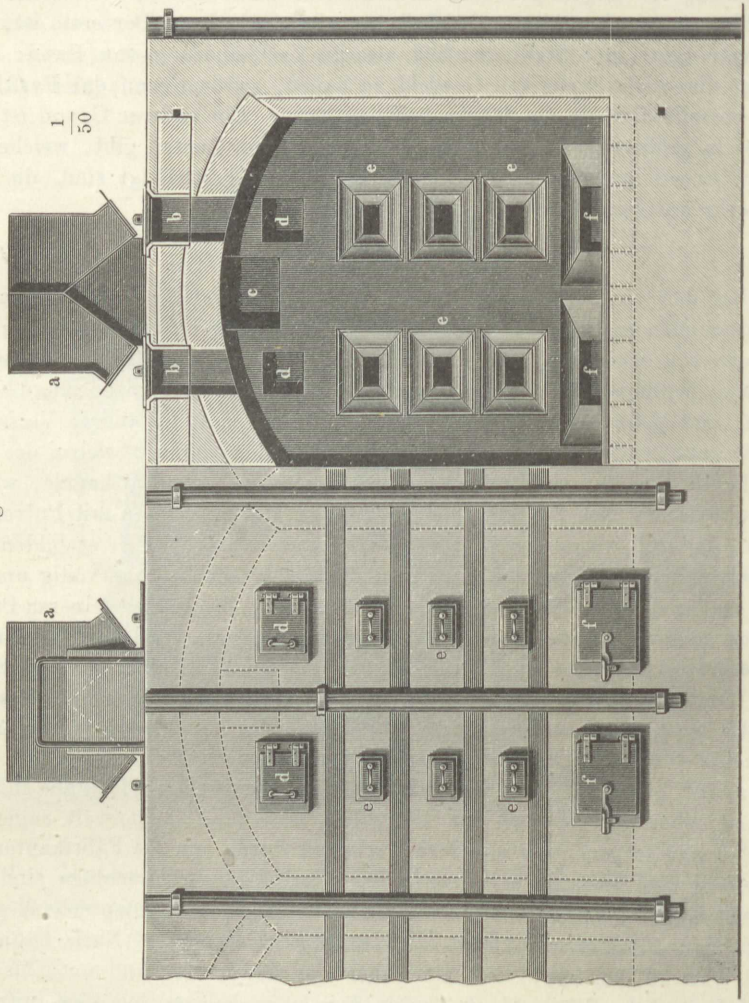


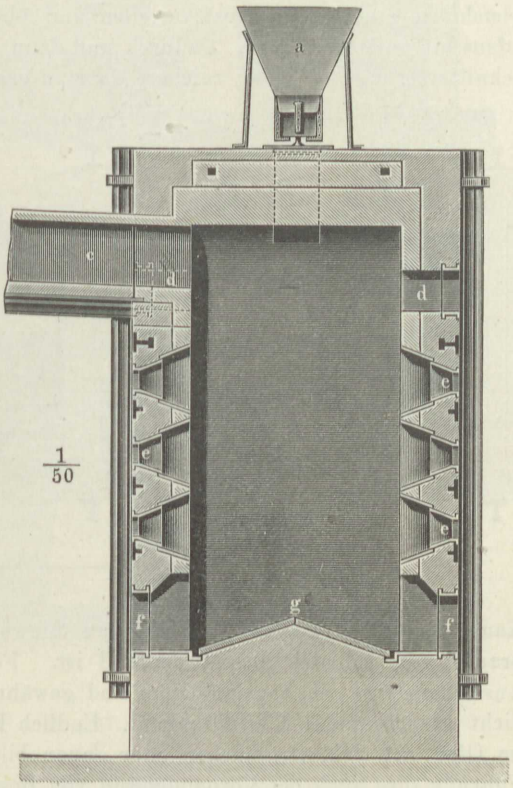
Fig. 92.

„kiln" bezeichnet werden. In der 1. Aufl. d. W. **1**, 133 bis 136 sind die älteren Formen von Pyritöfen abgebildet und beschrieben, wie derjenige von Farmer die erste Form der Schachtöfen ohne Rost, die Kilns zu Oker zum Rösten der Erze vom Rammelsberg. Diese Öfen (außer demjenigen von Farmer) besitzen keinen Rost und werden noch immer für arme Erze, Bleistein usw. angewendet. Auch findet sich in der 1. Auflage die Beschreibung der ganz veralteten belgischen Herdöfen und Marseilleröfen (S. 138 bis 140). Auch in der 2. Aufl. d. W. finden sich einige jetzt veraltete und daher hier nicht wiedergegebene Öfen, vor allem die älteren Freiberger Öfen (I, S. 196 bis 199). Statt dieser bin ich durch die Güte der betreffenden Amtsstellen

imstande, hier die heutzutage in den königlichen Hüttenwerken zu Freiberg und dem Kommunionhüttenwerke zu Oker gebrauchten Öfen zu beschreiben.

Für arme Erze und Hüttenprodukte, die man abrösten muß (S. 129 ff.), braucht man eine Art von Öfen, die sehr verschieden von für eigentlichen Schwefelkies in Stücken überall gebräuchlichen Rostbrennern ist. Die im Jahre 1902 auf der Muldenhütte bei Freiberg arbeitenden Öfen (Kilns) sind in Fig. 92, 93 und 94 (letztere a. S. 462) gezeigt. Sie dienen für arme, blendehaltige Schwefelkiese und Arsenkiese, wie auch für Bleistein und Kupferstein. Statt der Roste sind hier schräge Gußplatten *g* angebracht. Die Luft tritt nicht durch besondere Kanäle, sondern durch die Austrage- und Arbeitsöffnungen ein. *a* zeigt den Fülltrichter, *b* den Kanal, durch den das Erz in den Ofen gelangt, *c* die Gaseintrittsöffnung, *d* Öffnungen zum Ausbreiten der Beschickung, *e* Arbeitsöffnungen, *f* Austragsöffnungen. Jeder Ofen röstet etwa 1250 kg Kies in 24 Stunden ab, und zwar auf 4 bis 5 Proz. S in den Abbränden. Fünf Öfen sind zu einer Batterie verbunden.

Fig. 93.



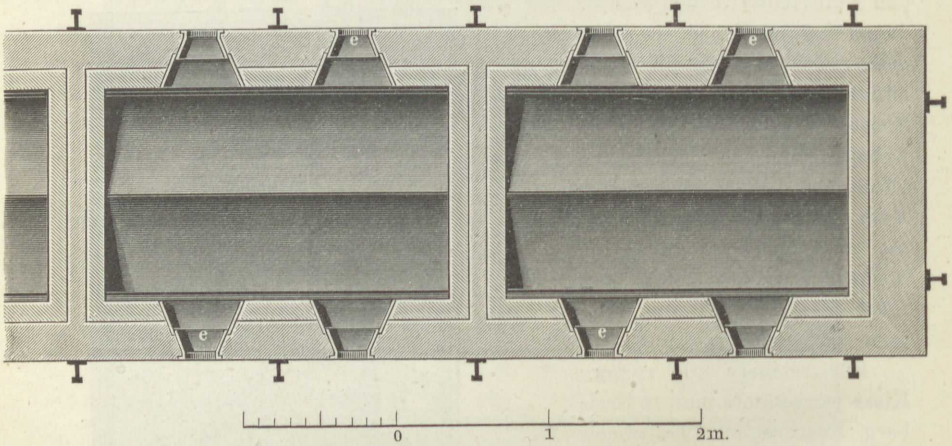
Für reichere und reinere Kiese verwendete man in Freiberg Rostbrenner, bestehend aus drei Öfen, jeder mit einer Rostfläche von 2,5 qm und 1,25 m Abstand von den beweglichen Rosten bis zum Gewölbescheitel. Jede Batterie röstet etwa 1800 kg Kies in 24 Stunden auf 2 bis 3 Proz. S herab.

In Oker verwendet man ganz ähnliche Öfen in zwei Größen. Die tieferen Öfen (2,8 m tiefe Erzschicht) dienen für ärmere Erze, die weniger tiefen (mit einer Erzschicht von 1,75 m Tiefe) für die reicheren Erze, nach der S. 132 f. gegebenen Klassifikation. Für die Erze haben sich die früher dort angewendeten Rostbrenner nicht bewährt und sind abgeworfen worden.

Schachtöfen (Kilns) der eben beschriebenen Art muß man für Abröstung von armen Erzen, Stein usw. verwenden, wo die Hitze nicht hoch genug steigt und die Schwefelsäure nur Nebenprodukt ist. Wenn man aber, wie in der eigentlichen Schwefelsäurefabrikation, Kiese mit über 40 Proz. Schwefel verwendet, so werden diese stets in Öfen mit Rost und Aschenfall abgeröstet. Die dadurch bewirkte Verbesserung im Gange der Öfen ist in der Tat sehr groß. Wo die Luft nur durch eine Schicht von abgeröstetem Kies (Abbränden)

hindurchtreten muß, ist an die Regulierung ihrer Menge auf diesem Wege gar nicht zu denken; eine solche kann dann nur durch Schieber am anderen Ende des Ofens geschehen. Wichtiger noch ist es, daß die Verteilung der Luft im Ofenraume dabei eine sehr unregelmäßige ist; je nach dem größeren oder geringeren Widerstande, den einzelne Stellen darbieten, wird die Luft durch die Kiesschicht sehr ungleichmäßig durchstreichen, und zwar gerade da am wenigsten, wo am meisten Kies liegt, wo man sie also am meisten gebraucht. Die Anbringung eines Rostes und verschließbaren Aschenfalles ändert die Sachlage dahin, daß schon durch die Aschenfalltür nur eine bestimmte Luftmenge zugelassen wird, und daß ferner diese Luft sich zunächst gleichförmig unter dem Rost verteilen und über den ganzen Querschnitt des Ofens hin aufsteigen muß. Dadurch sind dann, bei viel vollständigerer Durchschnittsröstung der Kiese, reichere Gase zu erzielen, was mit einem besseren

Fig. 94.



Kammerbetriebe, höherer Ausbeute an Schwefelsäure und geringerem Verbrauch von Salpeter gleichbedeutend ist. Ferner wird die Operation des Ausziehens eine viel regelmäßigere und gewährt größere Garantie dafür, daß nicht unverbrannter Kies mitkommt. Endlich kommt es nicht so oft vor, daß im Ofen sich Schlackenkuchen oder Sauen bilden, obwohl bei mangelhafter Führung dies auch bei Vorhandensein von Rosten sehr bald eintreten wird.

An die Einführung der Roste schlossen sich später andere Verbesserungen; zunächst eine Verringerung der Höhe der Kiesöfen, welche sie sehr viel handlicher für das Bearbeiten machte und namentlich bei leichter schmelzbaren Erzen äußerst günstig wirkte, obwohl man dabei an manchen Orten bis zu dem anderen Extrem gar zu dünner Kiesschichten gegangen ist.

Die englischen Rostbrenner, wie sie sich um das Jahr 1860 in diesem Lande entwickelt haben und heute überall für gewöhnlichen Stückkies in Verwendung stehen, seien nun genauer beschrieben. Die Fig. 95, 96 und 97 (a. f. S.) zeigen eine einfachere Konstruktion, wobei man mit Herdgußplatten auskommt, während die Frontplatten der Fig. 98 u. 99 (a. S. 464) schwierigere Gußstücke sind und dabei durch die Hobelbank, Drehbank usw. nachgearbeitet werden müssen; sie kosten deshalb doppelt so viel, sind freilich auch viel sauberer aussehend und namentlich darum reinlicher, weil kein

Fig. 95.

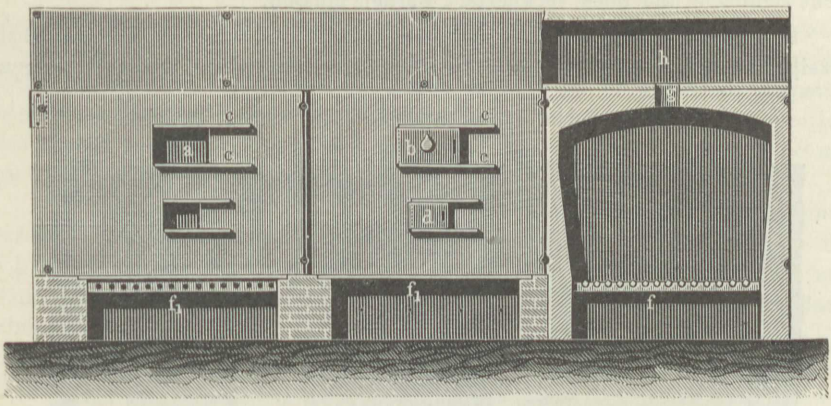


Fig. 96.

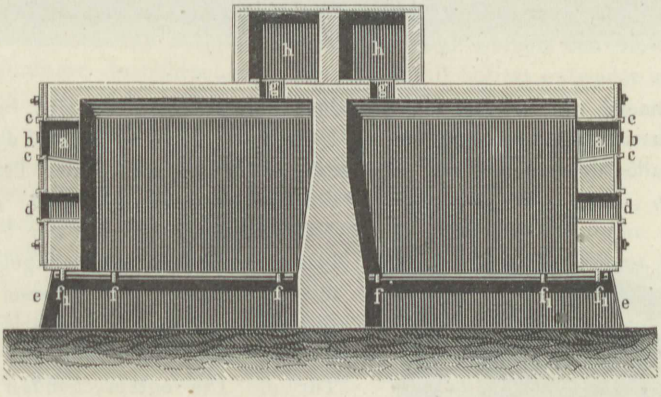
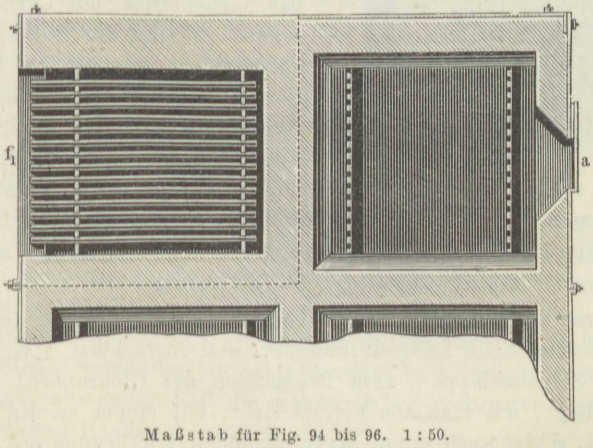


Fig. 97.

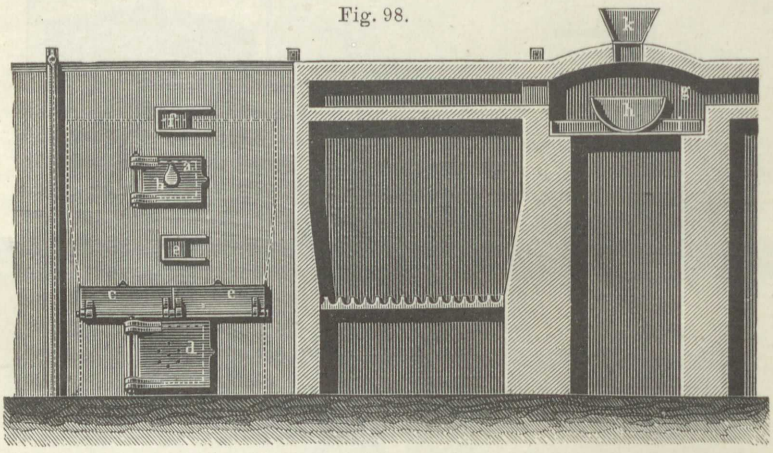


Maßstab für Fig. 94 bis 96. 1 : 50.

Kalkmörtel zum Dichten der Türen nötig ist. Übrigens kommt es auch bei diesen Frontplatten vor, daß sie sich werfen, wo dann die Türen nicht mehr dicht schließen und doch verkleistert werden müssen.

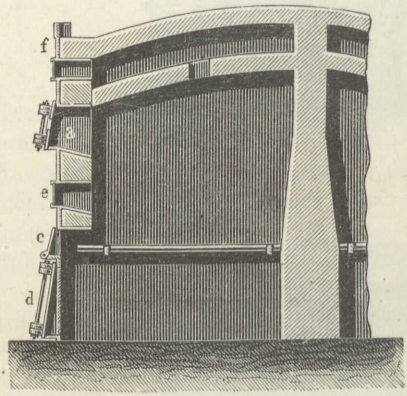
In Fig. 95 sind zwei Öfen in Vorderansicht und einer im Durchschnitt gezeigt; an dem ersten Ofen sind die Türen der Arbeits- und Aschenöffnungen

Fig. 98.



weggenommen. Fig. 96 ist ein Querdurchschnitt, welcher zeigt, wie zwei Ofenreihen aneinandergebaut sind. Fig. 97 ist ein Grundriß, wobei ein Ofen gerade über dem Rost, die anderen in der Mitte der Türöffnung durchschnitten gedacht sind. *a* ist die Arbeitsöffnung mit der Tür *b*, welche in den an die Frontplatte angegossenen, mit Nuten versehenen Schienen *cc* geht. In ganz ähnlicher Weise geht die kleine, nur in Ausnahmefällen zu öffnende Tür *d*. Die entsprechenden Maueröffnungen sind durch Eisenplatten geschützt. *e* ist der bewegliche Deckel des Aschenfalles, mit Luftlöchern versehen. *ff* sind die Rostträger, deren vorderster f_1 zugleich die Bodenplatte für die Vordermauer trägt und mit runden Löchern durchbohrt ist, während *ff* halbrund ausgeschnitten sind. Die Deckgewölbe sind parallel mit den Arbeitsöffnungen gespannt, sie sind durch die Füchse *gg* in Verbindung mit den Gaskanälen *hh* gesetzt. Letztere sind, sowie der Ofenbau selbst, ganz mit gußeisernen Platten armiert und mit Tonfliesen bedeckt.

Fig. 99.



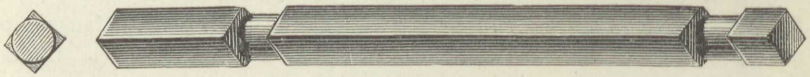
Eine etwas kostspieligere, aber vollkommenere Einrichtung zeigen Fig. 98 und 99 in Vorderansicht, Längsdurchschnitt und Querschnitt. *a* ist die Arbeitstür mit der Schiebeklappe *b* zum Beobachten des Ofeninnern; sie geht in Angeln und liegt, wie man aus Fig. 99 sieht, auf einem an die Frontplatte angegossenen, schief nach unten hervorragenden Vorsprunge auf, wobei die

Berührungsflächen glatt abgehobelt und geschliffen sind, um luftdichten Schluß zu gewähren. Ganz in derselben Weise sind die Türen *cc* für die Roste und *d* für den Aschenfall gebaut, während die kleine Arbeitstür *e* und die in den Zugkanal führende Tür *f*, welche selten geöffnet werden, auf dieselbe einfache Weise wie in Fig. 94 konstruiert sind. Die Öfen sind als die letzten der Reihe dargestellt, so daß sich der später genauer zu besprechende Salpeterofen *g* mit dem Halbzylinder *h*, der Bodenplatte *i* und dem Trichter *k* unmittelbar daran schließt. Die Zeichnungen sind alle im Maßstabe von 1 : 50 angefertigt und die Dimensionen aus denselben abzunehmen.

Die englischen Kiesöfen (Pyrites burners) oder „Kilns“ haben einen mäßigen Horizontalquerschnitt, etwa 1,20 bis 1,50 m Breite und 1,35 bis 1,8 m Länge (von vorn nach hinten) in der Ebene des Rostes (Öfen mit nur 1 qm Querschnitt, wie sie in einigen technischen Werken als in England üblich angegeben werden, habe ich nirgends gesehen). Die Innenwände des Ofens steigen zuweilen ganz senkrecht auf; öfters jedoch läßt man die beiden Seitenwände und die Hinterwand nach oben bis zur Höhe der Arbeitstür ein wenig schräg zurücktreten, jedoch kaum jemals mehr als $22^1/_2$ cm, häufig nur 15 cm der Breite nach und halb soviel von vorn nach hinten; darüber steigen die Wände wieder senkrecht bis zur Gewölbehöhe auf. Die viel dünnere (22 cm), außen fast immer mit einer Gußeisenplatte von 25 bis 37 cm Dicke bekleidete Vorderwand steigt senkrecht auf und ist von den verschiedenen Arbeitsöffnungen durchbrochen. Der Aschenfall besitzt entweder senkrechte Wände oder ist nach unten etwas zusammengezogen, um das Ausräumen der Abbrände zu erleichtern. Die Tiefe des Aschenfalles wechselt von 40 bis 60 cm; das Niveau der Arbeitstür, welches die Höhe der Kiesschicht bestimmt, findet sich zwischen 52 und 75 cm über dem Rost schwankend; jedoch ist 52 cm, nach Erfahrungen des Verfassers und übereinstimmenden Ansichten der englischen Techniker, zu wenig und 75 cm zu viel, wenigstens bei Erzen von Durchschnittsqualität; das richtige Mittel liegt zwischen 61 und 71 cm, aber näher der oberen Grenze. In Deutschland werden überwiegend geringere Schichthöhen, gewöhnlich 50 cm und selbst bis 40 cm hinunter, angewendet; als Grund dafür wird meist die Furcht vor Sauenbildung angegeben, was durch die englischen Erfahrungen mit den gleichen Erzen als unbegründet erwiesen wird. Die Höhe vom oberen Niveau der Kiesschicht bis zum Widerlager des Deckgewölbes beträgt gewöhnlich etwa ebensoviel wie diejenige der Arbeitstür (24 bis 30 cm) und bis zum Scheitel des Gewölbes weitere 20 bis 33 cm. Dieses Deckgewölbe selbst ist entweder (wie allgemein in den Newcastler Fabriken) seitlich gesprengt, also von einer gemeinschaftlichen Trennungswand zweier Öfen zur anderen, mit dem Vorteil einer großen Entlastung der Mauern und bequemeren Arbeitens durch die Arbeitstüren hindurch; oder (wie in Lancashire gebräuchlich) von vorn nach hinten, was jedoch mehr nur in dem Falle anzuraten ist, wo zwei Reihen von Öfen mit der Rückseite aneinandergebaut sind, und wo man dann das Gewölbe über beide Reihen zugleich, mit einer Stützwand in der Mitte, sprengt (s. Fig. 99 a. S. 464). Die Anordnung der Öfen in zwei mit dem Rücken aneinanderstoßenden Reihen empfiehlt sich übrigens, wo es die Lokalverhältnisse erlauben, auch bei seitlicher Sprengung der Gewölbe ganz entschieden; man spart dabei eine Rückwand vollständig, hält die Wärme besser zusammen und kann einen gemeinschaftlichen Gaskanal anwenden.

Der Gaskanal befindet sich bei den englischen Öfen immer oben auf denselben, indem bei jedem der Öfen im Gewölbe ein Loch von etwa 10 bis 13 cm im Quadrat ausgespart ist, welches in den Kanal führt. Diese Füchse sind nicht immer mit Registern versehen, sondern es wird oft nur durch allmähliche Vergrößerung der Öffnung bei größerem Abstande der Einzelöfen von dem Hauptkanal für gleichmäßigen Zug gesorgt. Der Kanal selbst kann aus Ziegeln mit Asbestmörtel gemauert und mit Tonfliesen bedeckt werden; solider ist es jedoch, und in fast allen neueren Fabriken gebräuchlich, die Vorderplatte des Ofens gleich hoch genug zu machen, um auch mit für den Gaskanal

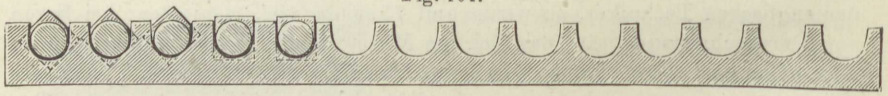
Fig. 100.



zu dienen; dieser ist dann durch ein zweites, in etwa 15 bis 30 cm Entfernung über dem ersten angebrachtes Gewölbe gebildet, welches sich über die ganze Breite des Brenners fortzieht.

Die hauptsächlichste Eigentümlichkeit der englischen Kiesöfen jedoch, und die, welche sich auch ohne ihre übrigen Konstruktionsdetails in fast allen kontinentalen Fabriken, abgesehen von metallurgischen Schachtöfen (S. 461) eingeführt hat, beruht auf der Anwendung von eckigen (meist quadratischen, seltener oblongen) Roststäben, welche in Lagern drehbar sind und je nach ihrer Stellung einen engeren oder weiteren Zwischenraum zwischen sich lassen. (Nach Hasenclever in Hofmanns amtl. Bericht 1875, **1**, 158 sind schon seit 1848 drehbare Roststäbe in Frankreich angewendet worden.) Fig. 100 stellt einen solchen Roststab für sich dar, wobei man die Stellen bemerkt,

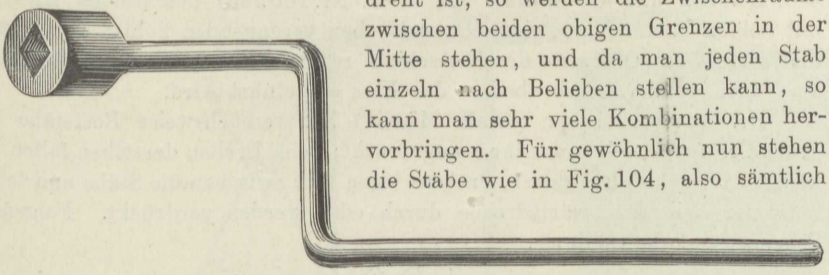
Fig. 101.



welche kreisrund geschmiedet bzw. gegossen sind, um in den betreffenden Aushöhlungen der Rostträger mit Leichtigkeit sich drehen zu können. Bei Anwendung von Stäben, welche nicht über 50 mm im Quadrat halten, macht man sie meist von Schmiedeeisen (Quadrateisen); die oblongen Roststäbe, welche 50 × 75 mm im Querschnitt haben und bei der Aufrechtstellung einen größeren Zwischenraum zwischeneinander lassen, eignen sich eben darum besser für gröber zerbrochene Kiese, und sind meist gegossen. Die Roste ruhen auf gußeisernen Trägern von der Gestalt, wie sie Fig. 101 zeigt; es sind davon bei den flacheren Öfen (1,35 bis 1,50 m von vorn nach hinten) zwei, bei den tieferen (1,60 bis 1,80 m) zuweilen drei angebracht, wonach sich natürlich auch die Zahl der behufs des Umdrehens abgerundeten Stellen an den Roststäben richtet. Um die Stäbe nicht zu schwächen, wird der Durchmesser der runden Stellen bei den quadratischen Stäben fast ganz gleich der Seite des Quadrates, bei oblongen natürlich nur gleich der Schmalseite gemacht. Jedenfalls bleibt das vordere Stück des Roststabes, wo es aus dem Rostträger hervorsteht, quadratisch bzw. oblong, damit es mit einem entsprechenden Schlüssel (Fig. 102) gefaßt und der Stab dadurch um seine Achse gedreht werden kann. Die Zwischenräume zwischen den Roststäben sind meist so

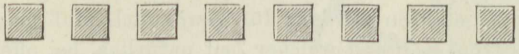
angeordnet, daß sie bei Stäben von 50 mm im Quadrat etwa ebenso viel betragen, wenn die Stäbe in der Lage wie in Fig. 103 stehen; dagegen, wenn die Stäbe um 90° gedreht sind, wie in Fig. 104, werden die Zwischenräume nur etwa 32 mm betragen. In einem anderen Beispiele aus der Praxis war der Durchmesser der Stäbe 32 mm, die lichte Entfernung in der geraden Stellung 36 mm, in der schiefen 25 mm. Wenn endlich die Lage wie in Fig. 104 ist, wo die Hälfte der Stäbe gedreht ist, so werden die Zwischenräume zwischen beiden obigen Grenzen in der Mitte stehen, und da man jeden Stab einzeln nach Belieben stellen kann, so kann man sehr viele Kombinationen hervorbringen. Für gewöhnlich nun stehen die Stäbe wie in Fig. 104, also sämtlich

Fig. 102.



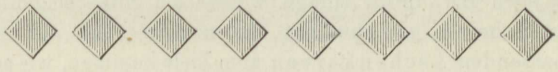
mit der Diagonale in der Horizontalebene, oder mit möglichst engen Zwischenräumen, so daß die Kiesstücke nicht durchfallen können; sobald man aber einen Teil des Kieses entleeren will, faßt der Arbeiter mit dem Schlüssel das vordere Ende eines Stabes und dreht ihn einige Male hin und her. Dabei

Fig. 103.



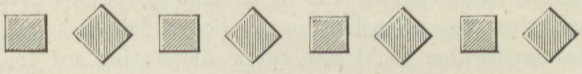
wird erstens eine zerbrechende Wirkung auf die zwischen die Oberfläche der Stäbe kommenden, ohnehin ziemlich morschen Abbrände ausgeübt, zweitens werden die Zwischenräume momentan erweitert, und drittens wird beim Herumbewegen der Stäbe das zwischen ihnen Steckende gewaltsam nach unten

Fig. 104.



herausgedrückt; man muß also ziemliche Kraft dabei anwenden. Zugleich wird durch die Wirkung des Schlüssels die Kiesschicht bis auf einige Höhe aufgerüttelt und gelockert. Der Arbeiter geht nun von einem Stabe zu dem anderen, wobei er übrigens meist je einen überspringt, und schüttelt sie nach

Fig. 105.



Augenmaß so, daß eine gleiche Menge von Abbränden über die ganze Oberfläche der Rostfläche entleert wird; was durchgeht, bleibt zunächst in dem Aschenfall liegen, bis die Zeit kommt (einmal alle 24 Stunden), die unterste Tür aufzumachen und den Abbrand fortzunehmen.

Eine andere Form von Roststäben, die sich aber nicht in der Praxis eingeführt zu haben scheinen, ist von W. Helbig angegeben worden[1]). Sie ist die

[1]) Dingl. polyt. Journ. **227**, 67.

eines schraubengangförmig eingedrehten Stabes von rechteckigem oder länglich elliptischem Querschnitt, oder die eines Rundstabes mit einem fest aufliegenden Schraubengewinde von geeignetem Querschnitt, am besten von Gußeisen. Die Steigung und der Querschnitt der Schraubengewinde richtet sich nach der Maximal- und Minimalkorngröße des Kieses, für welchen der Rost verlangt wird. (Genauere Beschreibung und Abbildung 2. Aufl., **1**, 202.)

Harlan und Grenshaw (D. R.-P. Nr. 100243) beschreiben Kiesöfen mit hohlen Roststäben, mit sich nach oben verengenden hohlen Fortsätzen, die fast bis zur Oberseite der Kiesschicht reichen, so daß die Luft nicht nur am Boden, sondern auch oben in den Kies eingeführt wird.

Dr. Burgemeister (briefl. Mitteil.) hat versuchsweise Roststäbe für Stückkiesöfen aus Kreuzeisen angebracht; beim Drehen derselben fallen die kleineren Stücke glatt durch, größere legen sich zwischen die Stäbe und fallen entweder beim Rückwärtsdrehen durch oder werden zerdrückt. Folgendes Schema zeigt die Stellung:

$$+ \times \times +$$

Ausladen der Abbrände. Sehr angenehm, aber selten zu finden, weil es eine komplizierte Anlage auf und unter der Hüttensohle bedingt, ist es, wenn der Aschenfall tief genug ist, um einen eisernen Wagen einführen zu können, dessen Oberfläche der ganzen Oberfläche des Rostes gleich ist; natürlich muß dann auch die Tür des Aschenfalles über dessen ganze Breite und Höhe laufen. Die Abbrände fallen direkt in diesen Wagen und können im Augenblick herausgefahren werden; für gewöhnlich muß man sie mit Handarbeit herauskratzen, während welcher Zeit natürlich, bei offenstehender Tür, viel falsche Luft in den Brenner tritt. Wo nicht zwei Reihen von Öfen Rücken an Rücken gebaut sind, kann man auf der einen Seite beschicken, auf der anderen entleeren. Dies nimmt viel Platz ein, aber man kann dabei den frischen Kies leichter vor Verunreinigung durch Abbrände und umgekehrt schützen.

Statt der eben erwähnten Anlage, welche ein entsprechendes Tieferlegen der Sohle, Drehscheiben usw. bedingt, kann man auch auf sehr einfachem Wege durch passenden Aschenkarren zum Ziele kommen, wie solche z. B. von der Königin-Marienhütte in Kainsdorf geliefert werden und in Fig. 106 u. 107 (a. f. S.) dargestellt sind. Diese Karre besteht aus zwei Teilen, erstens einem viereckigen eisernen Kasten (610 × 710 × 560 mm) mit zwei Zapfen an seiner Oberkante und zweitens einem starken, aber leichten, auf Rädern gehenden Rahmen, welcher mit Gabeln unter jene Zapfen faßt. In dem in der Zeichnung abgebildeten Zustande stellt das Ganze eine gewöhnliche eiserne Schiebekarre vor, mit der man auf jedem harten Boden fahren kann. Durch Aufheben der Handgriffe aber senkt sich zuerst der Kasten auf den Boden, dann lösen sich die Gabeln aus und der Rahmen kann zurückgefahren werden. Das Wiederaufnehmen des Kastens geschieht durch Unterfahren mit dem Räderrahmen und Niederdrücken der Handgriffe, so daß die Zapfen von den Gabeln erfaßt werden. Man kann nun dem Kasten eine solche Gestalt geben, daß er gerade in den Aschenfall des Kiesofens paßt, und die Abbrände bei geschlossener Aschenfalltür durch Schütteln der Roste direkt in ihn entleeren. Natürlich empfehlen sich ähnliche Karren auch in vielen Fällen zum Entleeren gewöhnlicher Aschenfälle und zu anderen Zwecken.

Um nicht während des Schüttelns der Roststäbe den ganzen Aschenfall öffnen zu müssen, ist bei allen besseren Öfen die Einrichtung getroffen, daß in der Vorderplatte des Ofens ein Schlitz angebracht ist, durch den die nicht ganz bis vorn reichenden Roststäbe zugänglich sind; für gewöhnlich ist der Schlitz mit einer (besser in zwei horizontal nebeneinander befindliche Hälften geteilten) Tür bedeckt, welche nur während des Schüttelns geöffnet wird.

Fig. 106.

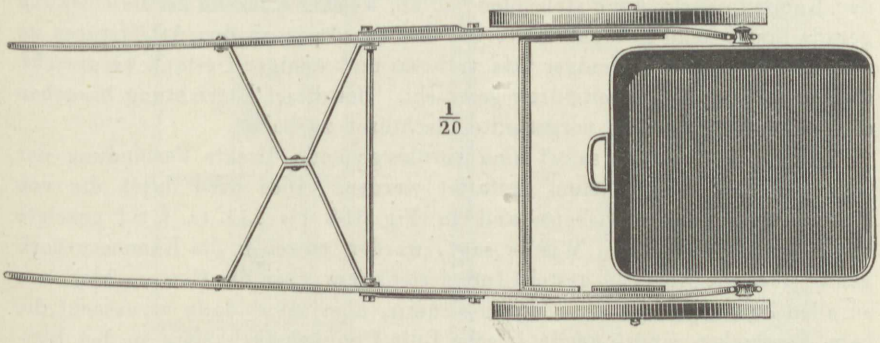
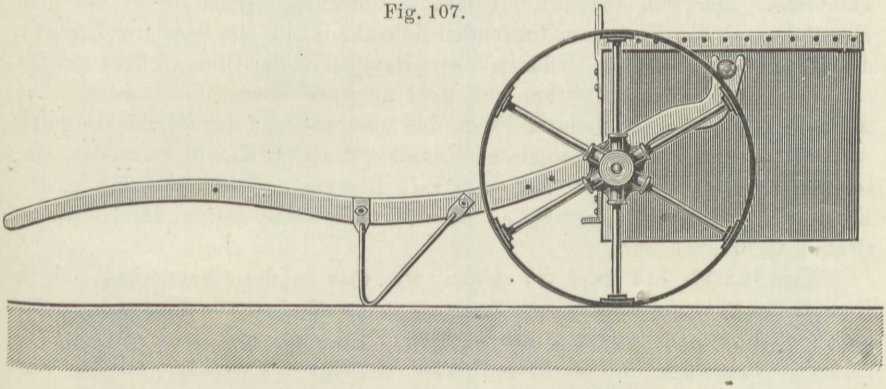


Fig. 107.



Zur Verhütung des Einströmens von falscher Luft und des Ausblasens von Gas beim Entleeren der Aschenfälle von Kiesöfen macht Norrington (Engl. Pat. 4131 von 1878) die Aschenfalltüren einer Ofenreihe in horizontalen Rahmen gleitend, verbindet sie sämtlich durch (leicht auslösbare) Querstangen und bringt am Ende der Reihe ein Schraubengewinde an, so daß in $^1/_4$ Minute alle Türen auf einmal horizontal hin und her bewegt und dadurch geöffnet oder geschlossen werden können. Letzteres geschieht jedesmal, wenn irgend eine der Arbeitstüren zum Beschicken usw. aufgemacht wird. Da mithin keine Luft, außer durch diese Tür selbst, eintreten kann, so findet durchaus kein Ausblasen von Gas statt. Die einzelnen Öfen brennen angeblich mit ganz gleichmäßiger Stärke Auch soll dadurch (nach einem Privatschreiben des Erfinders an den Verfasser) bedeutend an Salpeter gespart werden; man verbrauche für 50 t Pyrit von 49 Proz. Schwefelgehalt pro Woche nur $^1/_2$ t Natronsalpeter und lasse höchstens $2^1/_2$ Proz. Schwefel im Rückstande. Wenn man in demselben System 64 t Pyrit brenne, so werde $1^1/_4$ Pfd. Salpeter auf 112 Pfd. Pyrit verbraucht. Das Ausbringen an Vitriolöl (wohl

nur sogenannter 66grädiger Säure) sei 3 t auf die Tonne verbrannten Schwefel. Der amtliche Bericht des Regierungsinspektors Dr. Ballard (Report of the Local Government Board for 1879, p. 180) spricht sich sehr günstig über obige Vorrichtung aus.

Nach Mitteilung von Herrn K. Walter in Mailand kann man folgendes einfache Mittel zur Verhütung des Ausblasens von Gas an den Arbeitstüren bei der Beschickung anwenden. Man bringt unter den Kiesöfen einen mit dem Kamin in Verbindung stehenden Zug an, welcher während der Beschickung gerade hinreichend geöffnet wird, um das Ausblasen an den Arbeitstüren zu verhindern. So wird weniger Gas verloren und weniger Gestank verursacht, als sonst durch die Arbeitstüren geschieht. Bei dieser Einrichtung brauchen die Aschenfälle nur lose vorgestellte Blechtüren zu haben.

In England würde selbst eine vorübergehende direkte Verbindung der Öfen mit dem Kamin kaum gestattet werden. Dies wird durch die von Hasenclever[1]) beschriebene und in Fig. 108 bis 111 (a. f. S.) gezeigte Einrichtung vermieden. Wie er sagt, werden zuweilen die Kammern hoch genug über die Kiesöfen gestellt (mindestens 5 m über die Hüttensohle), um zu allen Zeiten genügenden Zug zu sichern, aber selbst dann verursacht die beim Beschicken eindringende falsche Luft Unannehmlichkeiten in den Bleikammern. Der von Jurisch[2]) gemachte Vorschlag, einen direkt von den Kiesöfen nach den Kammern führenden Nebenkanal für die Gase anzubringen, der mittels eines Schiebers jedesmal beim Beschicken der Öfen geöffnet werden sollte, ist ganz undurchführbar und wohl nirgends ausgeführt worden. Die Aufgabe läßt sich aber dadurch lösen, daß man während der Beschickung den Aschenfall mittels eines besonderen Kanals mit einem Kamin verbindet, der so wenig Zug hervorbringt, daß zwar kein Röstgas nach unten durch in den Kanal und den Kamin gesaugt, aber doch die Verbrennung des Kieses im Ofen unterbrochen wird.

Fig. 108 bis 111 (a. f. S.) zeigen, wie dies in der Chemischen Fabrik Rhenania bewerkstelligt wird. Zugleich sehen wir hier die Einrichtung der auf dem Kontinent vielfach gebrauchten Kiesöfen mit gemeinschaftlichem Gasraum und verhältnismäßig niedriger Erzschicht (50 cm), mit Wegschaffung der Abbrände durch in den Aschenfall eingefahrene Kippwagen (S. 468). Für gewöhnlich geht das Röstgas aus der Flugstaubkammer durch das Rohr *h* in den Gloverturm. Jedesmal, wenn man durch Schütteln der Roststäbe die Abbrände in den Aschenfall hat fallen lassen, wird der Schieber *bcde* (Fig. 109 und 110) geschlossen, so daß der Zug *f* gegen die Außenluft beinahe, aber nicht hermetisch abgeschlossen ist, und der Schieber *S* wird geöffnet, der durch *g* in einen Kamin führt, welcher mit keinem Ofen verbunden und nur 8 bis 9 m hoch ist, so daß er eben über das Dach des Gebäudes hinausragt. Die um den Schieber *bcde* herum eintretende kleine Luftmenge wird zum Teil in diesen Kamin gesaugt und der Kies brennt daher so langsam, daß aus den Türen *a*, a^1, a^2, a^3 kein Gas herausdringt. Die Arbeiter bringen nun durch diese Türen die neue Beschickung ein, schließen die Türen, lassen den Schieber *S* herab und ziehen den Schieber *bcde* herauf, worauf die Entwickelung des Schwefeldioxyds von neuem beginnt und um so regel-

[1]) Chem. Ind. 1858, S. 494. — [2]) „Über die Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken", S. 37.

Fig. 108.

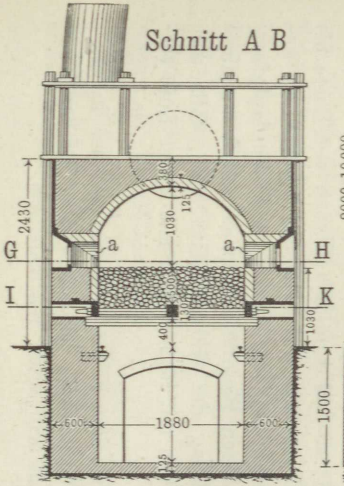
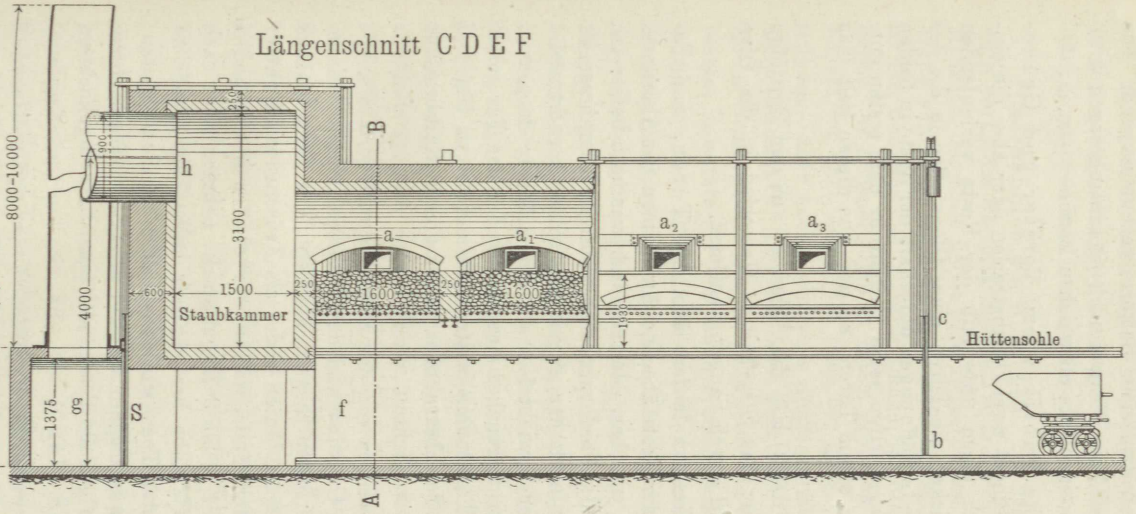
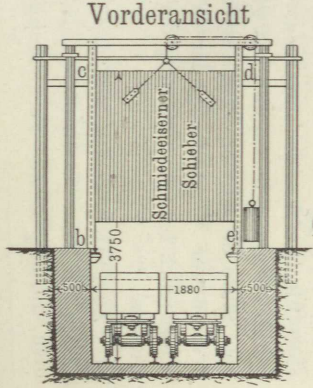


Fig. 109.





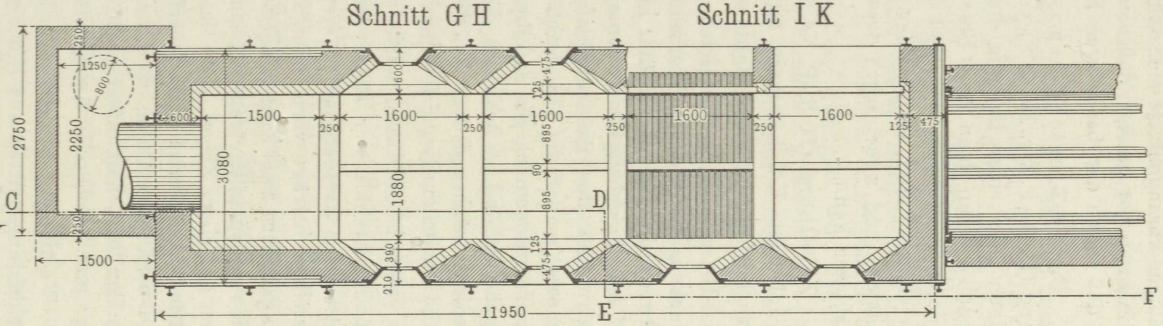


Fig. 110.

Fig. 111.

mäßiger vorangeht, je mehr Brenner zu einer Batterie verbunden sind. Die Erfahrung hat gezeigt, daß hierbei kein Röstgas nach *fg* hineingesogen wird, so daß durch den besonderen Kamin nichts entweichen kann.

Die Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg (D. R.-P. Nr. 100708) verbindet zwei Ofenbatterien oder aber die einzelnen Öfen einer Batterie durch einen unterhalb der Roste verlaufenden Kanal. Wenn dann beim Beschicken die Türen eines Ofens offen in die des anderen geschlossen sind, und die Luftöffnungen unterhalb der Roste in beiden verschlossen sind, so wird der zweite Ofen seine Luftzufuhr dem ersten entnehmen, und zwar durch dessen offene Türen, so daß aus diesen kein Gas ausblasen kann.

Zavelberg (D. R.-P. Nr. 170602) läßt die Abbrände aus den Pyritöfen in luftdichte Kühlkammern fallen; das SO_2-haltige Gas wird in die Öfen zurückgeführt und der Staub wird durch Saugung entfernt.

Bei richtig konstruierten Kiesöfen laufen sämtliche Türen, zum Beschicken, Umarbeiten, Schütteln der Roststäbe und Ausräumen der Abbrände, entweder in Nuten horizontal hin und her, oder sie sind, was noch besser ist, auf Angeln gehängt, und der an die Vorderplatte angegossene Türrahmen ist nach unten und manchmal auch nach der einen Seite schief hervortretend gemacht, so daß die Tür durch ihr Gewicht fest auf ihm aufliegt; da sowohl der Türrahmen, als die auf ihn zu liegen kommenden Ränder der Tür selbst abgehobelt sind, so schließen die Türen ohne weiteres beim Auflegen fest und gasdicht, während man bei den Schieberrahmen immer dicken Kalkbrei zur Hand haben muß, um die Fugen zu dichten.

Sämtliches Mauerwerk, soweit es von der Hitze berührt wird, also die Wände oberhalb der Roste, das Gewölbe und der Gaskanal, ist mit einem Futter von hartgebrannten, feuerfesten Ziegeln angelegt; die Gesamtstärke desselben beträgt vorn einen Ziegel, hinten (oder als Zwischenwand zweier Längsreihen) zwei Ziegel; die Seitenwände, welche je zwei Öfen in der langen Reihe voneinander trennen, sind $1^1/_2$ bis 2 Ziegel stark, nehmen aber nach oben auf einen Ziegel ab. Das Gewölbe braucht nur halbe Ziegelstärke zu haben. Als Mörtel dient feuerfester Ton, wie gewöhnlich bei Feuerbauten; in den kälteren Teilen, z. B. bei aus Ziegeln vertikal gebauten Gasschächten, Kanälen usw., hält dieser nicht so gut als Teermörtel (aus dick eingekochtem Teer und Sand) oder Asbestkitt (S. 174).

Falding[1]) baut die Vorderwand der Pyritöfen hinter den gußeisernen Verkleidungsplatten aus Hohlziegeln, so daß von dem Niveau der Roste bis oben hin Luftkanäle entstehen. Dies hält das Gebäude kühler und angenehmer zum Arbeiten und man gewinnt zugleich Wärme für die Verdampfung von Säure in auf den Ofen angebrachten Bleipfannen; oder man kann diese Wärme zur Verstärkung der Wirkung des Gloverturmes oder, falls dies erforderlich ist, zur Speisung der Öfen mit heißer statt mit kalter Luft verwenden.

Zanner[2]) dringt auf die Vermeidung von Wärmeverlusten in allen Teilen des Schwefelsäurefabrikationsapparates, besonders aber bei den Kiesöfen, durch passende Verkleidung mit schlechten Wärmeleitern.

---

[1]) Min. Ind. VII, S. 666. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 6 ff.)

Selbstverständlich sind die Öfen stark verankert, entweder durch besondere Säulen mit Zugstangen, oder durch an die Vorderplatten angegossene Verstärkungsrippen mit Löchern für die Zugstangen.

Dimensionen der Kiesöfen. Die Ansichten, wie tief man (von hinten nach vorn) die Kiesöfen machen solle, gehen ziemlich auseinander. In der Mehrzahl der Fälle findet man kleinere Öfen, mit etwa 1,35 bis 1,55 m lichter Weite von der Arbeitstür bis zur Rückwand; die dafür angegebene Ursache ist die, daß man bei größerer Länge der Roste sie nicht mehr so gut bedienen könne, und ferner, daß in einem größeren Ofen die neu aufgetragene Kiesschicht zu flach liege (die Tiefe der ganzen Kiesschicht, einschließlich der früheren, aber noch nicht ganz ausgebrannten Beschickungen, wird dadurch nicht beeinflußt). Ich selbst habe aber viele Jahre lang mit größeren Öfen (von 1,80 m lichter Weite von der Arbeitstür bis nach hinten) gearbeitet und dabei bessere Resultate der Abröstung erzielt als fast sämtliche der vielen Nachbarfabriken, welche mit den kleineren Öfen arbeiten. Allerdings konnte man hierbei die gewöhnliche 24stündige Beschickung des Ofens (7 Ztr. = 360 kg) nur in einer Post aufbringen, während man sie bei den kleineren Öfen in zwei Posten alle 12 Stunden einbringt, und es behaupten viele Praktiker, daß die 12stündige Beschickung bei entsprechender Umarbeitung vorteilhafter sei, doch mußten einige derselben gerade in die Fabrik des Verfassers kommen, um zu sehen, wie er es anfinge, da ihre Resultate nicht zufriedenstellend waren. Dagegen ist es ein entschiedener Mißgriff, wenn man auf der größeren Rostfläche auch mehr Kies durchsetzen will, z. B. 400 bis 500 kg. Dies geht nur allenfalls bei sehr armen Erzen, wie sie jetzt nur noch ganz lokal zur Verwendung kommen; reichere, namentlich kupferhaltige Erze werden durch die zu große Hitze ganz sicher ins Schlacken kommen und dem Fabrikanten die größte Verlegenheit bereiten. Als Resultat vieljähriger Erfahrung möchte ich eine Rostfläche von 1,35 × 1,72 m (eingerechnet die vorstehenden Enden bis zur Frontwand) und eine Schichthöhe von 67 cm bei einmaliger Beschickung in 24 Stunden mit 357 kg reichhaltigem Kies (spanischem Erz) für ein sehr günstiges Verhältnis erklären.

Das eben erwähnte Verhältnis ist nur = 154 kg 48 proz. Kies pro Quadratmeter Rostfläche in 24 Stunden. Bei ärmerem, 40 bis 42 proz. Kies verbrannte ich allerdings für die gleiche Rostfläche 406 kg = 175 kg pro Quadratmeter und bei 38- bis 40 proz. Kies sogar 457 kg = 198 kg pro Quadratmeter. Man geht wohl in England sehr selten über ein Maximum von 200 kg 48 proz. Kies pro Quadratmeter Rostfläche (ich kann als genaue Zahlen einer der größten englischen Fabriken 173 bis 192 angeben), während nach Hasenclever in den deutschen Fabriken, bei Anwendung von 44 proz. Meggener Kies, die Verhältnisse 203 (als Minimum), 217, 232, 282, 294 und 317 kg pro Quadratmeter waren [1]). Nach Auskunft von der Chemischen Fabrik Rhenania betrachtete man 1902 bei Siciliakies 200 kg pro Quadratmeter als Normalleistung; bei 230 kg ist die Abröstung schon benachteiligt. Auch nach Bode [2]) braucht man pro Quadratmeter bei Meggener Kies von 41 bis 42 Proz. 250 bis 312 kg; bei norwegischen und schwedischen Kiesen von 41 bis 42 Proz. 187 kg und weniger, bei Walliser Kies mit 35 Proz.

[1]) Wagners Jahresber. f. 1871, S. 212. — [2]) Ebend. f. 1874, S. 245.

Schwefel bis 450 kg in 24 Stunden. Nach Favre[1]) ist das von ihm beobachtete günstigste Verhältnis 270 kg von 40 proz. Schwefelkies pro Quadratmeter.

In den Okerschen Fabriken betrug im Jahre 1901 die Rostfläche der drei tiefen Öfen (S. 461), welche für ein Kammersystem von 5289 cbm dienen, 33,55 qm, d. h. 0,00634 qm pro Kubikzentimeter Kammerraum. In 24 Stunden wird pro Quadratmeter Rostfläche 0,45 t Kupfererz, 0,50 t kiesiges Bleierz, 1,40 t Kupferstein oder 1,60 t Bleistein abgeröstet (vgl. S. 132 über die Zusammensetzung dieser Erze).

In England wurden früher viele Kiesöfen, etwa 0,838 m breit und 0,266 m tief in Rosthöhe, aber 1,067 × 1,067 m in der Höhe der Arbeitstür gebaut, nämlich mit 0,23 m Erweiterung nach oben an den Seiten und 0,15 m nach hinten. Später machte man sie größer, etwa 1 × 1,067 m in Rosthöhe und 1,22 × 1,29 m an den Arbeitstüren, häufig sogar 1,37 × 1,5 oder 1,67 m Rostfläche. Die kleinsten brennen 200 kg spanisches Erz in 24 Stunden, oder 186 kg pro Quadratmeter, die größten 350 kg, oder 130 kg und darüber pro Quadratmeter. Die gewöhnlichste Größe ist 1,48 bis 1,67 qm in Rosthöhe und 2,04 bis 2,33 qm an den Arbeitstüren, mit Verbrauch von 350 kg in 24 Stunden, d. i. 156 bis 173 kg pro Quadratmeter. Dies ist ziemlich die größte Leistung bei reichen Erzen, die ohne Sauenbildung möglich ist, aber von armem Erz kann man mehr brennen[2]). Davis[3]) gibt für das sehr gut brennende Aguas-Teñidas-Erz 55 Pfd. pro Quadratfuß = 232 kg pro Quadratmeter an, wobei die Abbrände auf 1 Proz. S herunterkommen.

Ofenbatterien. Es ist kaum notwendig, zu bemerken, daß die Kiesöfen immer in Gruppen angewendet werden. Gewöhnlich werden 12 bis 24 Öfen durch dieselbe Arbeiterschicht bedient und müssen dann in der Art betrieben werden, daß jeder in regelmäßiger Reihenfolge daran kommt, wie dies aus der Notwendigkeit einer regelmäßigen Gasentwickelung von selber folgt. Man findet zuweilen die Kiesöfen unterhalb der Bleikammern angebracht; sie müssen in jedem Falle nicht nur durch ein Dach (wenn sie nicht unter den Kammern stehen) vor Regen geschützt sein, sondern dürfen auch nicht in einem seitlich offenen Raume stehen, da bei starkem Winde ihr Gang sonst ganz unregelmäßig ausfallen würde, einmal zu schnell, ein anderes Mal so, daß das Gas unaufhaltsam aus den Türen hinausdringt. Man wendet als seitlichen Abschluß des Raumes am besten leichte Mauern oder Bretterwände mit nach dem Winde stellbaren Jalousien an.

Wie die (S. 463 f.) gegebenen Zeichnungen der englischen Öfen ausweisen, ist dort jeder Ofen von dem anderen ganz unabhängig, und sie kommunizieren nicht miteinander, sondern nur durch den Fuchs im Gewölbe mit dem oberen Zugkanal. Jeder Ofen sollte dafür auch seinen eigenen Schieber haben, was man freilich nicht immer findet. Auf dem Kontinent findet man dagegen häufig die Einrichtung, daß die einzelnen Öfen nur durch niedrige Scheidewände voneinander getrennt sind (Fig. 109 u. 110, S. 471). Das Erz liegt meist nur 45 bis 50 cm tief. Dabei ist eigentlich das ganze System ein großer Ofen, nur mit geteiltem Rost, aber man kann nicht, wie das in England geschieht, jeden einzelnen Ofen als Individuum behandeln und ihm nach

[1]) Monit. Scient. 1876, S. 271. — [2]) Thorpe's Diction. of appl. chem. III, S. 719. — [3]) Chem. Engin. II, S. 124.

Bedarf mehr oder weniger Zug nach dem Kanal geben, oder ihn auch zu Reparaturen ausrangieren. Trotzdem ziehen viele kontinentale Praktiker dieses System vor, in der Ansicht, daß 45 cm Schichthöhe bei reichen Erzen ganz ausreichend sei, und daß man bei Verbindung des Gasraumes aller Öfen zu einem Ganzen alles leichter übersehen und eher einen Brenner durch den anderen unterstützen könne. Es scheint wirklich mit diesem System ebenso gut wie mit dem englischen zu gehen. In der Tat sagte man mir an einem Orte, wo eine Batterie englischer Öfen neben einer solchen mit niedrigen Scheidewänden arbeitet, daß die letzteren nicht nur ebenso gut wie die ersteren arbeiteten, sondern auch weniger empfindlich in bezug auf Zugstörungen seien.

In kontinentalen Fabriken, namentlich solchen, welche keinen Gloverturm besitzen, ist es oft üblich, die Kammersäure bis auf 60° Bé in Bleipfannen zu konzentrieren, welche auf den Pyritöfen stehen und durch deren sonst verloren gehende Hitze geheizt werden. Unter allen Methoden zur Konzentration der Säure ist diese, wie wir im neunten Kapitel sehen werden, die billigste, mit alleiniger Ausnahme des Gloverturmes, und es liegt kein Grund vor, warum solche Pfannen nicht auch auf die beschriebenen englischen Öfen gesetzt werden sollten, wenigstens wenn diese einen über die ganze Breite des Ofens reichenden Gaskanal haben. In England habe ich jedoch eine solche Einrichtung nie gesehen, auch noch vor der Zeit, als die allgemeine Einführung der Glovertürme zur völligen Abschaffung aller Bleikonzentrationspfannen für gewöhnliche Fälle führte. Es wird aber doch dort in sehr vielen Fällen der Raum auf dem Ofengewölbe nützlich verwendet, zum Trocknen von „Klütten“ aus Pyritstaub u. dgl.

Die Einführung der Salpetermischung (flüssige Salpetersäure wird in den großen englischen Fabriken nicht verwendet) geschieht fast durchgängig in der Weise, daß die Kiesöfen dadurch nicht leicht gestört werden können. Früher fand man in England sehr häufig die Salpetertöpfe zwischen die Öfen auf dazu angebrachte Pfeiler eingesetzt, wo also zwei Öfen kommunizieren mußten; man brachte dann in der Vorderwand besondere Türen dafür an und setzte die Salpetertöpfe in eiserne Schalen. Die Untersätze waren etwas nach vorn geneigt, um das überlaufende saure Sulfat nicht in die Öfen selber gelangen zu lassen. Dafür lief es dann zu den Beschickungstüren hinaus und gab ihnen ein höchst unsauberes Ansehen, und schließlich gelangte es doch sehr häufig in die Öfen selbst, mit den schon früher beschriebenen höchst unangenehmen Folgen. In allen besseren englischen Fabriken findet man schon längst nicht mehr diese Form, sondern sämtliche zu einem System gehörenden Salpetertöpfe werden in einem besonderen „Salpeterofen“ (nitre-oven) aufgestellt, welcher faktisch nur eine Ausweitung des Gaskanals ist und zuweilen noch über den Kiesöfen liegt, zuweilen aber auf besonderen Fundationen hinter denselben angebracht ist. Die letztere Anordnung ist stets vorzuziehen, wo es immer angeht, denn wenn man auch jedenfalls eine Gußeisenplatte als Boden des Salpeterofens anbringt, welche das Überfließende nach außen ableiten soll, so kann man doch, wenn der Salpeterofen über einem oder mehreren Kiesöfen angebracht ist, es längere Zeit übersehen, wenn die Platte gesprungen ist, so daß das saure Sulfat dann in die Züge und durch diese in die Öfen fließt, bis großer Schaden angerichtet ist. Wenn dagegen die Einrichtung diejenige wie in Fig. 98 auf S. 464 ist, wo übrigens

statt der Salpetertöpfe eine bessere, später zu beschreibende Einrichtung angebracht ist, so fällt jede Gefahr der eben berührten Art vollständig weg.

Favre[1]) berichtet allerdings, daß damals (1876) in den südfranzösischen Fabriken der Salpeter und die Schwefelsäure in eisernen Gefäßen von 0,80 m × 0,45 Grundfläche und 0,30 m Tiefe eingeführt wurden, welche auf der Brücke zwischen zwei Pyritöfen standen. Dies beweist aber nur, daß jene Fabriken in dieser Beziehung hinter den Fortschritten der Technik zurückgeblieben waren, und Favre hebt selbst die damit verbundenen Übelstände hervor, ohne aber des Schlimmsten zu gedenken, nämlich des Überfließens in die Pyritöfen.

Wo man die Salpetersäure durch den Gloverturm einführt, wie dies in dem diesen behandelnden Kapitel gezeigt werden wird, braucht man natürlich gar keine besonderen Salpeteröfen. Im sechsten Kapitel werden wir besondere Formen solcher Öfen beschreiben.

Besondere Arten von Stückkiesöfen.

Ein eigentümlicher Kiesofen ist von J. und J. Addie patentiert worden (Engl. Pat. 180, 1886). Er besteht aus einem weißglühenden Kupolofen, in dem der Kies zusammen mit Sandstein oder anderen schlackenbildenden Zuschlägen beschickt und mittels heißer Gebläseluft verbrannt wird, in der Art, daß die Abbrände sich in eine geschmolzene Schlacke verwandeln, welche von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Wenn dieser Apparat nicht für ganz spezielle, aus der Beschreibung nicht erhellende Zwecke bestimmt ist, so muß man ihn vom Standpunkte des chemischen Fabrikanten aus für sehr unpraktisch halten.

Hargreaves, Robinson und Hargreaves (Engl. Pat. 5681, 1886) beschreiben eine ziemlich komplizierte Veranstaltung zum Rösten von Pyrit, bei der nicht die Schwefelsäurefabrikation, sondern die Gewinnung von Arsen, Antimon, Kupfer, Silber und Gold die Hauptsache zu sein scheint. Eine ganze Batterie von Öfen ist in der Art miteinander verbunden, daß die Luft oder die zuerst entstehenden Röstprodukte in regelmäßiger Aufeinanderfolge durch alle Öfen hindurchgehen. Die in Regeneratoren vorgewärmte Luft streicht zuerst abwärts durch fast erschöpftes Erz, dann nacheinander durch schwefelreiches Erz. Der Röstrückstand wird mit sauren Gasen behandelt, um die Metalle in Lösung zu bringen.

Die United Alkali Company (Engl. Pat. 7915, 1905) behandelt den oben S. 79 erwähnten „explosiven" Pyrit durch vorgängige 12stündige Erhitzung auf Herden, die unter dem Gaskanal hinter den gewöhnlichen Kiesbrennern angebracht sind, und zwar in solcher Höhe, daß der erhitzte und dadurch seiner Explosivität beraubte Kies direkt nach unten hin in die Brenner eingebracht werden kann.

Battaille und Piperaut[2]) (Amer. Pat. 1089304) beschreiben eine Beschickungsvorrichtung für Schwefelkies-Röstöfen.

Kiesöfen für Kupfersteinröstung. Häge[3]) beschreibt das von ihm zu Britonferry bei Swansea angewendete Verfahren. Der dortige Kupferstein ließ sich durchaus nicht in Mansfelder Kilns abrösten, ebenso wenig in ge-

[1]) Monit. Scient. 1876, S. 271. — [2]) Chem.-Ztg., Rep. 1914, S. 378. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, S. 383.

wöhnlichen Kiesbrennern. Dies gelang erst durch Hervorbringung größerer Hitze, zunächst mittels der Behandlung des Steines, dann durch Abänderungen der Konstruktion der Öfen. Der Stein wurde künstlich porös gemacht, indem man ihn in Sandbetten abstach, die vorher ein wenig angefeuchtet und mit feinem Kohlenstaub überstreut waren. Er wurde dann mit Blakeschen Steinbrechern (S. 457) zerkleinert, bei denen eine der geriffelten Brechbacken durch eine glatte Backe ersetzt worden war, um flache, dichter liegende Stücke zu bekommen, die durch ein Sieb mit $^3/_8$ Zoll Maschenweite von feineren getrennt werden. Die Öfen haben die gewöhnliche, S. 462 ff. beschriebene Gestalt der englischen Kiesöfen, nur etwas andere Dimensionen: Rostfläche $4'\,3'' \times 4'\,4''$; Fläche in der Höhe der oberen Arbeitsfläche $5' \times 4'\,9''$; Höhe vom Rost bis zur oberen Arbeitsfläche $2'$, bis zum Ansatz des Gewölbes $3'\,4''$, bis zum Scheitel $3'\,8''$; Rauchkanal $6''$ kleinste, $1'\,4''$ größte Höhe; Außenhöhe der Brenner $7'\,10''$. Das Anfeuern geschieht von oben, genau wie unten beschrieben; nach zwei bis drei Tagen ist das System in Arbeit. Man beschickt dann jeden Brenner alle 12 Stunden mit 300 bis 375 kg rohem Kupferstein. Nach drei Stunden ist alles glühend, nach sechs Stunden in heller Kirschrotglut. Jetzt wird durch die untere Arbeitstür mit einer $2^1/_2''$ starken, vorn zugespitzten Stahlstange das Innere des Brenners durchgerüttelt und etwa gesinterte Massen wieder zerbröckelt, ebenso auch durch die obere Arbeitstür die Masse durchgearbeitet und geebnet. Nach weiteren zwei bis vier Stunden ist die Hitze am höchsten gestiegen, und meist die obere Türplatte dunkelrotglühend. Dann fällt die Hitze; nach $11^1/_2$ Stunden, von Anfang an gerechnet, dreht und schüttelt man die Roststäbe, um den fertig gerösteten Stein zu entfernen, und nach 12 Stunden ist man für die neue Beschickung bereit. Auslesen und Zurückgeben von unvollständig geröstetem Stein ist unnötig, da alles gleichmäßig gut geröstet ist. Der Zug muß gut geregelt werden; es soll ein kleiner Überdruck im Inneren der Brenner herrschen.

Man röstet auf diesem Wege Steine mit 20 bis 47 Proz. Kupfergehalt; die kupferärmeren Steine gehen etwas heißer, geben etwas reicheres Gas und mehr Schwefelsäure. Bei 20proz. Stein kommt man auf 9 Proz., bei reicherem auf 11 Proz. Schwefel im gerösteten Stein, der sofort bereit für die Spurarbeit ist. Bei 40proz. Stein bekommt man 47 bis 48 Proz. vom Gewicht des abgerösteten Steines an Kammersäure von 51° Bé, mit 0,8 bis 1 Proz. Verbrauch an Salpeter vom Gewicht der Kammersäure. Die Gase sind so heiß, daß der dahinter geschaltete Salpeterzersetzungsofen reines geschmolzenes Bisulfat liefert und im Gloverturm völlige Denitrierung der Säure stattfindet, die zwischen 140 und 155° heiß abläuft.

Betrieb der Stückkiesöfen.

Um einen Stückkiesofen in Gang zu setzen, wird er, wenn er neu erbaut sein sollte, in gewöhnlicher Weise durch ein langsames Feuer ausgetrocknet und alsdann bis auf etwa 8 cm unter der Arbeitstür mit schon abgeröstetem Erz gefüllt. Sollte man kein solches zur Disposition haben, so müßte man gewöhnliche Kiesel und dergleichen nehmen, die natürlich hinreichend weit zerbrochen sein müssen, um beim Hin- und Herdrehen der Roststäbe zwischen denselben durchzufallen. Man schließt den Schieber im Fuchs des Ofens und läßt die Arbeitstür offen. Dann häuft man gewöhnliches Brennmaterial, Holz oder gute Stückkohlen, auf die Erzlage und zündet

es an. Nach 12 bis 24 Stunden wird der Ofen und die oberste Erzlage Rotglut angenommen haben; man zieht dann die gröberen, etwa noch vorhandenen Kohlenstücke aus und gibt eine gewöhnliche Beschickung von Schwefelkies auf. Diese wird sich in kurzem durch die Hitze der Ofenwände, der Erzunterlage und des noch vorhandenen Brennstoffes entzünden; wenn sie in vollem Brennen ist, schließt man die Arbeitstür, öffnet den Schieber, welcher zum Gaskanal führt, und läßt die Gase in die Bleikammern strömen. Man muß beim Anheizen nicht zu weit gehen, was den Öfen schaden würde.

Hiermit ist der Prozeß in Gang gebracht und wird nun regelmäßig ohne Unterbrechung fortgeführt, bis äußere Ursachen wieder einen Stillstand herbeiführen. Reparaturen sind in den Kiesöfen höchst selten nötig; aber diejenigen der anderen Teile des Fabrikationsapparates können eher zu ihrem Stillstande nötigen. In einigen Fabriken in England werden die Schieber alle Sonnabende um Mitternacht eingesteckt und erst Sonntag mitternacht wieder aufgezogen; inzwischen bleiben natürlich alle anderen Öffnungen sorgfältig verschlossen und der Ofen behält dabei seine Hitze so gut, daß die neuen Beschickungen sich ohne weiteres entzünden, wenn sie eingebracht werden. Wenn es sich um eine zeitweilige Unterbrechung des Betriebes für nicht über vier bis sechs Tage handelt, so gelingt es gewöhnlich in ähnlicher Weise, die Öfen warm zu halten, ohne sie wieder mit Brennmaterial aufzünden zu müssen.

Bei dem regelmäßigen Fortgange des Röstprozesses verfolgt man einen doppelten Zweck, aus dem sich alle dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln herleiten. Erstens will man den Schwefel des Kieses so weit wie möglich abbrennen, und zweitens will man dabei eine gerade hinreichende Menge von Luft verwenden, nicht mehr und nicht weniger, als erforderlich ist, damit der Vorgang in der Schwefelsäurekammer sich in der günstigsten Weise vollzieht. Da dies die Notwendigkeit mit sich bringt, außer der für die Verbrennung des Schwefels zu Schwefeldioxyd (die eigentliche Röstung) nötigen Luft noch so viel einströmen zu lassen, um die Weiteroxydation zu Schwefelsäure zu ermöglichen, und da schließlich zur Erreichung des letzteren Zweckes immer noch ein gewisser Überschuß von Luft erforderlich ist, so wird man unter allen Umständen mehr als nötig Luft einführen müssen, um sämtlichen Schwefel des Kieses zu verbrennen, und die beiden aufgestellten Bedingungen schließen sich demnach nicht gegenseitig aus. Dies gilt jedoch in aller Strenge nur vom Rohschwefel und von einem reinen Schwefelkies, der keine Zinkblende, Bleiglanz usw. enthält, denn nur der erstere kann durch seine eigene Verbrennungshitze schon vollständig entschwefelt werden. Die Sulfate des Eisens, welche immer zum Teil als Zwischenprodukte entstehen, zersetzen sich schon bei einer verhältnismäßig niederen Temperatur wieder in Eisenoxyd, Sauerstoff und Schwefeldioxyd, oder in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd, so daß die Hitze des Kiesofens dazu vollständig ausreicht. Schon etwas schwieriger ist dies bei dem Schwefelkupfer; jedoch auch die Zersetzungstemperatur des Kupfersulfates liegt noch innerhalb der Rotglut. Übrigens liegt den Hütten, welche die Abbrände später auf nassem Wege auf Kupfer verarbeiten sollen, gar nichts an einer vollständigen Entschwefelung; sie wollen vielmehr noch etwas, doch nicht über 4 bis höchstens 6 Proz. Schwefel in den Abbränden zurücklassen. Wenn die Erze Zinkblende oder Bleiglanz halten, welche sich beim Rösten in Zinksulfat oder Bleisulfat ver-

wandeln, so kann im Kiesofen an eine vollständige Entschwefelung nicht gedacht werden; das Zink- und Bleisulfat zersetzen sich erst bei starker Weißglut, also einer im Kiesofen gar nicht statthaften Temperatur, und sie werden daher großenteils unverändert im Rückstande bleiben. Ferner wird, wenn der Schwefelkies Gips oder kohlensauren Kalk enthielt, eine entsprechende Menge Calciumsulfat im Rückstande bleiben müssen. Etwa vorhandenes Baryumsulfat würde als „unlöslich“ schon bei der Schwefelbestimmung im frischen Kies nicht berücksichtigt worden sein, und ebensowenig in den Rückständen.

Wenn man von sehr zink- und bleireichen Erzen absieht und nur die gewöhnlichen Schwefelkiessorten berücksichtigt, so wird man, bei recht guter Arbeit, in den Stückkiesöfen auf durchschnittlich 3 bis 4 Proz. Schwefel in den Abbränden kommen. Ein geringerer Schwefelgehalt als 3 Proz. kommt im Durchschnitt des ganzen Jahres wohl in sehr wenigen Fabriken vor, doch gelingt es der Chemischen Fabrik Rhenania, in Stolberg die Siciliastückkiese mit 6 bis 7 Proz. Zn auf 2 bis 3 Proz., ausnahmsweise 4 Proz. S abzurösten. Um so häufiger ist die Überschreitung der oberen Grenze, und viele Fabriken arbeiten mit 6, ja 8 Proz. Schwefel und mehr in den Abbränden, während ihre Nachbarn in demselben Erze nur 4 oder 5 Proz. Schwefel lassen. Die Schuld davon kann entweder an den Öfen oder an der Arbeit liegen. Bei den jetzt gebräuchlichen schwefelreichen Kiesen wird die Schichthöhe des Pyrits in England 60 bis 71 cm, in Deutschland 45 bis 50 cm genommen. Wenn die Öfen so gebaut sind, daß der Kies weniger tief liegt, also früher durch Schütteln der Roste entfernt wird als im ersten Falle, so wird er leicht schlecht gebrannt herauskommen. Aber auch bei ganz richtig gebauten Öfen hängt es noch ganz von der Sorgfalt und Geschicklichkeit der Ofenarbeiter ab, ob die Röstung eine gute ist oder nicht. Wenn sie nicht das Erz täglich mehrere Male durch die Arbeitstüren gut durcharbeiten, wobei sie sich sehr starker Brechstangen bedienen müssen; wenn sie es beim Beschicken in dem Ofen ungleichmäßig verteilen, statt es in einer von der Hinterwand und den Seitenwänden nach vorn regelmäßig um etwa 5 cm sinkenden Abdachung einzubringen; wenn sie das Schütteln der Roste ungleichmäßig vornehmen, so daß an einzelnen Stellen die Masse schneller herabgeht als an anderen; wenn endlich der Kies in zu groben Stücken aufgegeben wird: so kann man keine gute Abröstung erwarten. Außerdem aber hängt diese innig mit der Vermeidung von Sauenbildung zusammen, die auf der gleich zu besprechenden richtigen Luftzufuhr beruht.

Eine Ausnahme von der oben gegebenen Regel bilden die außerordentlich reichen und reinen Schwefelkiese, die seit einer Reihe von Jahren aus Spanien an den Markt kommen. Selbst kupferige Kiese lassen sich zuweilen auf 2,5 Proz. herunterbrennen; mit Aguas-Teñidas-Kies (s. S. 79) und ähnlichen Qualitäten kommt man sogar auf 0,5 Proz. Schwefel in den Abbränden, so daß die letzteren ein gutes Erz für den Hochofen liefern. Allerdings kann man einen so hohen Entschwefelungsgrad nur dadurch erhalten, daß man den Raum vor den Öfen, wo die Abbrände ausgezogen werden, vollkommen rein hält und Sorge trägt, daß durchaus kein rohes Erz unter die Abbrände kommt. Dasjenige, was beim Wegkarren von der Karre herunterfällt, darf nie wieder zurückgeschaufelt werden, weil es doch etwas frischen Erzstaub enthalten kann, sondern muß wieder in den Ofen zurück.

Schon früher (S. 455) haben wir erwähnt, daß für eine gute Abröstung sehr viel davon abhängt, das Schwefelerz in weder zu großen noch zu kleinen, und jedenfalls in möglichst gleich großen Stücken zu verwenden. Nur dann wird man sowohl die Schichthöhe wie auch den Zug in zufriedenstellender Weise regulieren können.

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Röstprozesse behandelt Schenck[1]), namentlich auch in bezug auf die Röstung schwefelärmerer Erze, wie Kupferkies und Zinkblende.

Keppeler[2]) stellte vergleichende Versuche über die Röstung von norwegischen und spanischen Kiesen an, bei denen unter gleicher Belastung des Ofensystems bei Anwendung von norwegischem Kies (mit 43,28 Proz. Schwefel) eine geringere Menge von Schwefel in der Zeiteinheit durchgesetzt wurde als bei Anwendung von spanischem Kies (mit 48,40 Proz. Schwefel). Die Ausnutzung des Schwefels war bei dem norwegischen Kies nicht so gut wie bei spanischem. Uhlmann[3]) bestritt den Wert dieser Versuche für die Praxis. Dem widerspricht Keppeler[4]). Es sei ihm nicht eingefallen, den Wert norwegischer Kiese für die Schwefelsäurefabrikation als geringer als den von spanischem Kies hinzustellen. Er habe ausdrücklich gesagt, daß seine Zahlen nur für das benutzte Ofensystem strenge Giltigkeit hätten, und seine Resultate auch nicht für andere als die von ihm benutzten norwegischen und spanischen Kiese verallgemeinert werden dürften. Vielmehr wisse jeder Praktiker, daß jede Sorte besondere Ansprüche an das Ofensystem bezüglich Durchsatzmenge, Größe der Röstbahn, Stärke der Krählwirkung usw. mache. Seine Versuche hätten sich auf drei Tage erstreckt, wovon Uhlmann nur einen Tag herausgreife und darauf seine Schlüsse aufbaue. Bei Uhlmanns eigenen Versuchen ließ sich in einem dreietagigen Ofen der norwegische Kies sehr gut abrösten, aber es fehlen Vergleichsversuche mit spanischem Kies.

(Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß sowohl Keppeler wie Uhlmann ihre Versuche mit Feinkies anstellten, ihre Resultate also nicht ohne weiteres auf Stückkies ausgedehnt werden können. G. L.)

Abbrände.

Ob der Kies gut abgeröstet ist, kann man schon großenteils mit bloßem Auge durch Betrachtung der Abbrände erkennen. Durch das Rösten schwellen die Stücke an und bersten an einigen Stellen auf; zugleich werden sie leicht und porös und nehmen natürlich die rote Farbe des Eisenoxyds (bei kupferhaltigem Kies eine mehr schwarzrote Farbe) an. Es müssen also die Abbrände, abgesehen von dem immer reichlich vorhandenen und meist hinreichend schwefelfreien pulverförmigen Teile derselben, aus leichten, porösen Stücken von der richtigen Farbe bestehen. Schon beim Aufheben der größeren Stücke wird man an ihrem Gewicht ihre Abröstung ungefähr abschätzen können, und noch sicherer wird man gehen, wenn man solche Stücke mit dem Hammer zerbricht und nachsieht, ob sie nicht einen Kern von ungeröstetem Kies in der Mitte enthalten. Auch die Gegenwart von vielen Schlacken (Sauen) auf dem Abbrandhaufen wird mit Sicherheit auf schlechte Abröstung deuten.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 641 ff. — [2]) Chem.-Ztg. 1913, S. 1219. — [3]) Ebend. 1914, S. 59. — [4]) Ebend., S. 318.

J. P. Channing (D. R.-P. Nr. 250772) führt den Pyrit-Röstprozeß in solcher Weise, daß neben den für die Schwefelsäurefabrikation tauglichen Gasen ein für die Darstellung von Eisen geeigneter Röstrückstand erhalten wird. Zu diesem Zwecke wird die Oxydation in der Art geführt, daß der Schwefel als SO_2, zusammen mit überschüssigem Sauerstoff, fortgeht und daß sämtliches vorhandenes Eisen oxydiert wird.

Debuch (D. R.-P. Nr. 269774) führt die Röstung des Pyrits in der Art aus, daß sie vollständig wird und die begleitenden Metalle Kupfer, Zink und Blei vollständig sulfatisiert werden. Da dies, insbesondere die Entstehung von Kupfersulfat, bei etwa 600 bis 650° vor sich geht, so erzielt man die Einhaltung dieser Temperatur dadurch, daß man einen Teil des Pyrits von dem ersten Ofen auf den dritten, von dem zweiten auf den vierten usf. gehen läßt, wodurch in keinem der Öfen so viel Schwefel auf einmal vorhanden ist, daß die Temperatur über jene Grenze hinaus gesteigert würde.

Chemische Untersuchung der Kiesabbrände. Außer den eben erwähnten empirischen Kennzeichen wird selbstverständlich eine Kontrolle der Abröstung durch chemische Untersuchung ausgeführt, am besten täglich. Bei Erzklein versagen ohnehin jene empirischen Kennzeichen meist gänzlich.

Man kann natürlich die Abbrände nach den bei der Pyritanalyse beschriebenen Methoden (S. 87 ff.) untersuchen, wird aber meist schneller zum Ziele führende Methoden einschlagen.

In den Abbränden von Schwefelkies kann Schwefel als Sulfid oder Sulfat vorhanden sein. Bei den blei- oder zinkhaltigen Kiesen ist eine vollständige Zerlegung der Sulfate im Pyritofen nicht möglich; bei den kupferhaltigen wird sie wegen der späteren Verarbeitung der Rückstände durch chlorierende Röstung gar nicht gewünscht. In diesen Fällen dürfen die Abbrände je nach den Umständen 3 bis 5 Proz., ja bei gemischten Kiesen noch mehr Schwefel enthalten, während man bei reinen Eisenkiesen unter 1 Proz. herabkommen kann, wenigstens bei Feinkies.

In den Abbränden wird in der Regel nur der Gesamtschwefel bestimmt, bei kupferhaltigen öfters das Kupfer, seltener das Eisen.

Bestimmung des Schwefels. Hier wird seltener die nasse Aufschließung (S. 89) angewendet, teils weil sie umständlicher und langwieriger als bei frischem Kies ist, teils weil in diesem Falle keine so große Genauigkeit erforderlich ist und schnell zum Ziele führende trockene Methoden am Platze sind (S. 93 ff.) [1]). Jedoch auch von diesen sind manche gar zu unzuverlässig oder auch nicht genügend bequem. Das gilt z. B. von der Methode von Pelouze (oben S. 94) und von Kolbs Methode des Glühens mit Soda und Kupferoxyd.

Böckmann verfährt wie folgt:

a) Allgemeines. Von den aus den Kiesöfen kommenden Abbränden wird alle 12 Stunden eine Probe entnommen, so zwar, daß man sich für jeden Ofen eine besondere kleine und große mit der entsprechenden Ofennummer versehene Probekiste hält. Die Proben werden jeweils in den kleinen Kisten

[1]) Die nasse Aufschließung gibt den nutzbaren, die trockenen Methoden geben den Gesamtschwefel an. Zuweilen wird auch der mit Wasser auslaugbare Sulfatschwefel bestimmt [Jene, Chem.-Ztg. **29**, 362 (1905); Mennicke, ebend., S. 495; Gottlieb, ebend., S. 688].

geholt und aus denselben in die zugehörigen, im Korridor des Laboratoriumsgebäudes stehenden großen Kisten entleert. Nach Ablauf der Woche wird aus letzteren eine gute Durchschnittsprobe in einem großen eisernen Mörser zerstoßen, das erhaltene grobe Pulver kreisförmig auf einem Bogen Packpapier ausgebreitet und hiervon ein Quadrant unter Zuhilfenahme eines feinen Siebes feiner gepulvert. Das Pulver wird in die zugehörigen, die betreffenden Nummern der Kiesöfen tragenden Probefläschchen gefüllt. Einige Gramm des Pulvers werden nach und nach in einer Achatschale zu einem beim Reiben zwischen den Fingern unfühlbaren feinen Pulver verwandelt.

b) Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5 bis 2 g der feinstgepulverten Kiesabbrände, mischt sie in einer großen Platinschale mit etwa 25 g des Gemisches von 6 Tln. kohlensaurem Natron und 1 Tl. chlorsaurem Kali mit Hilfe eines an einem Holzstiele befestigten Achatpistilles und schmilzt die Mischung vor dem Gebläse. Die handwarme Schmelze wird mit heißem Wasser übergossen und ausgekocht und die Lösung samt Niederschlag in ein 250 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Abkühlen (unter fließendem Wasser) wird bis zur Marke aufgefüllt und $^8/_{10}$ der Flüssigkeit mittels Faltenfilters in ein 200 ccm-Kölbchen filtriert. Das geringe Volumen des unlöslichen Teiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd usw.) kann hierbei außer Rechnung gelassen werden. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in bekannter Weise bestimmt.

Weit schneller als die Methode von Böckmann arbeitet diejenige von Watson[1]), die aber in ihrer ursprünglichen Form kaum brauchbar ist, weil es fast unmöglich ist, das Durchgehen von feinstverteiltem Eisenoxyd durch das Filter zu verhüten, was die Erkennung der Endreaktion beim Titrieren hindert. Dieser Übelstand wird ganz vermieden durch die von Lunge[2]) und Lunge und Stierlin[3]) eingeführte Abänderung, wodurch diese Methode sehr bequem, schnell, bis auf 0,1 Proz. zuverlässig und infolge der Anwendung von Kaliumchlorat auch auf zinkhaltige Abbrände anwendbar geworden ist. Die Lunge-Stierlinsche Methode besteht in folgendem:

Genau 2 g Natriumbicarbonat von bekanntem alkalimetrischen Titer werden in einem Nickeltiegel von 20 bis 30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst mit 3,207 g des analysenfein gepulverten und durch Müllergaze gebeutelten Abbrandes und mit 2 g fein zerriebenen Kaliumchlorats gemischt und das Gemisch 30 Minuten über einer 3 bis 4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch etwa 2 bis 3 cm vom Tiegelboden entfernt ist, darauf weitere 20 Minuten mit größerer Flamme, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht und schließlich 10 Minuten mit noch stärkerer Flamme erhitzt, so daß der Tiegelboden deutlich rotglühend wird, der Inhalt jedoch nicht zum Schmelzen kommt, sondern nur sintert. Der Tiegel muß während des Erhitzens bedeckt sein, und darf kein Umrühren darin stattfinden, weil sonst entweichendes Kohlendioxyd und Sauerstoff Verstäuben veranlassen würden. Der Inhalt des Tiegels wird nun in eine Porzellanschale entleert und mit Wasser nachgewaschen, gekocht unter Zusatz von 25 ccm konzentrierter, völlig neutraler und von Chlormagnesium völlig freier Kochsalzlösung (ohne diesen Zusatz ist es oft schwer zu vermeiden, daß später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht),

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, 305 (1888). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 447 (1892). — [3]) Ebend. **19**, 21 (1906).

bis sich eben Kochsalz auszuscheiden beginnt, dann das Unlösliche durch ein Filter „Schleicher & Schüll Nr. 590" abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit kochsalzhaltigem (neutral reagierendem) Wasser ausgewaschen, die Lösung abgekühlt und mit Methylorange und Normalsalzsäure (von der jedes Kubikzentimeter 0,053 g Na_2CO_3 = 0,016035 g S anzeigt) titriert. Wenn 2 g Bicarbonat A ccm und die Lösung beim Rücktitrieren B ccm der $^1/_1$ n-Salzsäure brauchen, so ist der Prozentgehalt an Schwefel $= \frac{A-B}{2}$. Verwendet man $^1/_5$ n-Salzsäure, so wird dieser Ausdruck $\frac{A-B}{10}$.

Die ursprüngliche Methode von Watson-Lunge verwendet kein Kaliumchlorat und ist nur für zinkfreie Abbrände brauchbar, bei zinkhaltigen Abbränden gibt sie viel zu niedrige Resultate. Lunge und Stierlin können den Ersatz von Natriumbicarbonat durch Soda nicht empfehlen, da diese die Masse zu wenig porös und daher ungeeignet für bequemes Auswaschen macht.

Die Lunge-Stierlinsche Methode ergibt den Gesamtschwefel und nicht den „nutzbaren" Schwefel in den Abbränden, da auch unlösliche Sulfate (z. B. Baryumsulfat) beim Erhitzen mit Natriumbicarbonat und Kaliumchlorat in lösliche Form übergeführt werden.

Bei hoch schwefelhaltigen Abbränden (mit mehr als 6 Proz. Schwefel) empfehlen Lunge und Stierlin (l. c.), um vollständige Oxydation zu erzielen und Schmelzen zu verhüten, folgende Mischung: 1,6035 g Abbrand, 2,000 g Natriumbicarbonat, 4 g Kaliumchlorat und 2 bis 3 g schwefelfreies Eisenoxyd. Die Erhitzung und weitere Behandlung des Tiegelinhaltes wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Bei Anwendung von Normalsalzsäure ergibt sich der Prozentgehalt an Schwefel gleich $A - B$.

Die Duisburger Kupferhütte bestimmt den Schwefel in Abbränden nach demselben Verfahren wie im Kies, löst aber die Substanz in Salpetersäure mit nur wenigen Tropfen Salzsäure, da bei Anwendung von mehr Salzsäure zuweilen Schwefelwasserstoff entweicht.

List wendet auch für Pyritabbrände die S. 95 beschriebene Aufschließung mit Natriumsuperoxyd an, Conner[1]) die von Nitchie für die Schwefelbestimmung in Blendeabbränden ausgearbeitete Methode (s. weiter unten).

Folgendes Verfahren dient in einer der größten französischen Fabriken zur regelmäßigen täglichen Betriebskontrolle, wobei die Ausführung einer ganzen Anzahl von Bestimmungen des Schwefels in Abbränden zu gleicher Zeit stattfindet und man verhältnismäßig sehr schnell zum Ziele kommt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß bei Rotglut Wasserstoff alle Verbindungen des Schwefels mit Eisen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der H_2S tritt in eine titrierte Silberlösung ein und wird durch Rücktitrieren derselben nach dem Volhardschen Verfahren bestimmt. Man verfährt wie folgt. In einem durch einen sechsflammigen Bunsenbrenner geheizten Gasofen liegen mehrere Porzellanrohre, die an beiden Enden durch nicht vulkanisierte Kautschukstopfen mit hindurchgehenden Glasröhren verschlossen sind. Auf der einen Seite kommunizieren sie dadurch mit einem vom Wasserstoffapparat herkommenden, mit entsprechend vielen Abzweigungen und Quetschhähnen versehenen Rohre, auf der anderen Seite mit senkrecht abgebogenen Röhren, die in kleine Standgläser tauchen. Der Wasserstoff wird vorher durch Waschen

[1]) Journ. Ind. Eng. Chem. 1913, S. 399; Chem. Centralbl. 1913, S. 81.

mit Silbernitratlösung von etwa beigemischtem H_2S befreit. Die Porzellanröhren, Stopfen, Ausgangsröhren und Standgläser jeder Serie sind mit derselben Nummer bezeichnet.

Durch einen Kontrollversuch überzeugt man sich zunächst, daß beim Durchleiten von Wasserstoff in den mit Silbernitrat beschickten Standgläsern kein Niederschlag entsteht. Dann führt man in jedes Porzellanrohr genau 1 g fein geriebene Abbrände in einem numerierten Schiffchen ein, das man durch einen Glasstab von bestimmter Länge auf den richtigen Platz stößt, und beschickt jedes Standglas mit 25 ccm Silbernitratlösung, enthaltend 10,598 g $AgNO_3$ (entsprechend 3,6468 g NaCl) im Liter. Dann läßt man Wasserstoff durchströmen, wobei man mittels der Schraubenquetschhähne den Strom auf 2 bis 3 Blasen pro Minute reguliert. Nach 10 Minuten, wenn alle Luft ausgetrieben ist, zündet man das Gas des Ofens an und erhitzt erst langsam, dann allmählich bis zur Rotglut. Nach $1^1/_2$ Stunden ist die Entschwefelung beendigt, was sich dadurch kenntlich macht, daß in dem vorgelegten Silbernitrat keine weitere Trübung entsteht und das schwarze Schwefelsilber sich gut absetzt. Dann löscht man den Ofen allmählich aus und unterbricht den Wasserstoffstrom. Hierauf nimmt man eines der Standgläser nach dem anderen vor, ohne den Niederschlag zu entfernen, setzt 1 ccm (nicht darüber!) Eisenindikator hinzu (2,5 g Ferrinitrat, aufgelöst in 100 ccm Salpetersäure von 40° Bé) und titriert sofort mit Rhodanammoniumlösung bis zu bleibender Rosafärbung. Die Rhodanlösung enthält 4,749 g im Liter und sollte genau mit der Silberlösung stimmen. Wenn man die verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanlösung mit a bezeichnet, so zeigt $\frac{25 - a}{10}$ den Prozentgehalt an Schwefel in den Abbränden an.

Die Methode von Ebaugh und Sprague (S. 95) gibt auch bei Kiesabbränden recht gute Resultate.

Sznajder[1]) modifiziert die von der General Chemical Company, New York, nach Zeitschr. f. analyt. Chem. 1911, S. 187 angewendete Methode wie folgt. 2,5 g Abbrände, fein gepulvert, werden mit 1 g wasserfreier Soda und 4 g Zinkoxyd gemischt und eine halbe Stunde bei Rotglut, unter zeitweisem Umrühren mit einem Platindraht, in einem offenen, geneigten Eisentiegel (zweckmäßig von 40 mm Höhe, 50 mm oberem und 30 mm unterem Durchmesser) gehalten. Nach der Abkühlung wird mit kochendem Wasser aufgenommen, alles in einen 250 ccm-Kolben gespült, 200 ccm abfiltriert, zum Sieden erhitzt, Phenolphtalein zugesetzt, verdünnte Salzsäure bis zur Entfärbung zugegeben, 30 ccm $^1/_5$ n-Chlorbaryumlösung (24,432 g im Liter) unter Umrühren zugesetzt und die Flüssigkeit noch heiß mit dem Niederschlag sofort mit $^1/_5$ n-Sodalösung bis zur schwachen Rosafärbung zurücktitriert. Werden a ccm Sodalösung verbraucht, so ist der Schwefelgehalt der Abbrände in Prozenten $= 0{,}16\ (30 - a)$. Die Methode ist praktisch bewährt; sie ergibt 0,02 bis 0,04 Proz. S mehr als die gravimetrische Methode.

Die Methode von Hohorst[2]) beruht auf der Reduktion der Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff mittels Aluminium und Eisen und der Absorption des H_2S in Cadmiumacetat.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1913, S. 1107. — [2]) Abstr. Amer. Chem. Soc. 1911, S. 2051.

Nach Martin[1]) behandelt man 3 g fein gesiebte Pyritabbrände mit Königswasser, nimmt den Rückstand mit möglichst wenig Salzsäure auf, verdünnt mit warmem Wasser auf etwa 100 ccm, fällt das Eisen mit Soda aus (wovon man etwa 8 g brauchen wird), filtriert, wäscht und titriert die Lösung nach den oben S. 101 bei Pyrit gegebenen Vorschriften. Später[2]) gibt er eine Reihe von Einzelheiten über seine Methode, die man beachten müsse, um genaue Resultate zu erzielen.

Zur Schwefelbestimmung in gerösteten Erzen wird von der Glasinstrumentenfabrik Christ. Kob u. Co. in Stützerbach (Thüringen) ein durch D. R. G. M. Nr. 594 628 geschützter Apparat empfohlen, bei dem das Luftzuführungsrohr nicht an den Außenkolben angeschmolzen, sondern durch den Kühler hindurchgeführt ist.

Somerville[3]) verbrennt den Schwefel in den Abbränden durch einen Sauerstoffstrom, absorbiert die Gase in Alkali, oxydiert das Sulfit durch Wasserstoffperoxyd zu Sulfat und bestimmt dieses entweder durch Rücktitrierung des Alkalis oder als Baryumsulfat.

Das Kupfer bestimmt die Duisburger Hütte, wie auf S. 113 beschrieben; doch wird die Auflösung von 1 g der Probe durch Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bewirkt, und wird hier von dem elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer kein Abzug für Wismut und Antimon gemacht. Vgl. auch das Verfahren von Fresenius[4]).

List[5]) glüht 5 g Abbrand mit 5 g Natriumbicarbonat im Eisentiegel, wodurch das Eisenoxyd leicht löslich in konzentrierter Salzsäure wird, und bestimmt in dieser Lösung das Kupfer wie im frischen Kies; vgl. S. 114.

Koelsch[6]) reduziert behufs schnellerer Bestimmung des Kupfers in Abbränden das schwerlösliche Eisenoxyd zu Oxydul durch Erhitzen von 10 g des Abbrandes mit 5 bis 7 g festem Natriumhypophosphit und 40 ccm Salzsäure (Vol.-Gew. 1,16) zum Sieden, verdünnt (ohne Filtration) mit 100 ccm heißem Wasser, fällt das Kupfer mit Schwefelnatriumlösung, filtriert, glüht, versetzt mit etwas Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure ab und elektrolysiert. Für weniger genaue Arbeit erhitzt man Filter und Niederschlag mit 10 ccm Salpetersäure (Vol.-Gew. 1,4), fügt etwas Harnstoff hinzu, kühlt, macht schwach ammoniakalisch, dann essigsauer und titriert nach Zusatz von Jodkalium in bekannter Weise mit Thiosulfat. — Die Behandlung mit Salzsäurehypophosphit läßt sich mit Vorteil überall anwenden, wo hochgeglühtes Eisenoxyd in Lösung gebracht werden muß.

Eisen. Man bringt es durch anhaltendes Erwärmen von 0,5 g Abbränden mit konzentrierter Salzsäure in Lösung, reduziert die kochende Lösung durch eisenfreies Zink oder bequemer durch Zinnchlorür, dessen Überschuß durch etwas Lösung von Quecksilberchlorid weggenommen wird, und gießt die so erhaltene Lösung von Eisenchlorür in 0,5 Liter Wasser, welches man mit etwa 2 g Mangansulfat versetzt und durch 1 bis 2 Tropfen Permanganatlösung eben gerötet hat. Der Eisengehalt wird nun durch Austitrieren mit $^1/_{10}$ n-Permanganatlösung bestimmt, von welcher jedes Kubikzentimeter 0,005 585 g oder bei 0,5 g Abbränden je 1,117 Proz. Fe anzeigt.

[1]) Mon. scient. 1913, S. 687. — [2]) Ebend. 1914, S. 86. — [3]) Journ. Gas Lighting 1914, S. 241. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **16**, 338 (1877). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 416 (1903). — [6]) Chem.-Ztg. 1913, S. 753.

Der in den Kiesabbränden durch die Analyse nachgewiesene Schwefel ist darin nicht als Doppeltschwefeleisen vorhanden, außer wenn durch grobe Nachlässigkeit ganz rohe Stücke oder rohe Kerne innerhalb großer Stücke mit in die Abbrände kommen. Aber auch die feinpulverigen oder ganz porösen, augenscheinlich voll abgerösteten Rückstände enthalten immer noch Schwefel, selbst bei ganz reinem Schwefelkies, der frei von Blei, Zink und Kalk ist, und da man nicht annehmen kann, daß sie dann noch FeS_2 enthalten, so kann die Frage nur die sein, ob sie Einfachschwefeleisen, FeS, oder Sulfate des Eisens (am wahrscheinlichsten größtenteils basisches Ferrisulfat[1]) enthalten, oder beide zugleich. Nach Scheurer-Kestner und Rosenstiehl[2]) wäre darin nur Eisenmonosulfuret enthalten; sie geben zwei Analysen, von denen I. Rückstand von einer guten Röstung, II. bei einer zu heißen Röstung entstanden war, wo ein Schmelzen stattgefunden hatte. Beide stammen von dem Pyrit von Sain-Bel bei Lyon, wovon die Stücke 46,1, das Klein 49,28 Schwefel enthielten.

	I.		II.
Feuchtigkeit	1,0		—
Eisenmonosulfuret	8,5		27,2
Eisen 5,4		17,3	
Schwefel 3,1		9,9	
Eisenoxyd	72,0		62,4[2])
Eisen 50,4		41,0	
Sauerstoff 21,6		21,4	
Quarz	18,5		10,4
	100,0		100,0

Nach diesen Analysen wäre gar kein Eisensulfat im Rückstande vorhanden, was aber sehr unwahrscheinlich ist, da man solches schon mit Wasser auslaugen kann (vgl. u. a. Bode, Dingl. polyt. Journ. **218**, 327, und im Kapitel 13 über die Verhüttung der kupferhaltigen Kiesrückstände, wo auch weitere Analysen derselben von verschiedenen Seiten gegeben sind).

Nach Troost wäre die erste Reaktion beim Rösten des Kieses: $3\,FeS_2 = 2\,S + Fe_3S_4$. Regnault gibt dem zuerst entstehenden Sulfid die Formel Fe_5S_6. Lemoine[3]) glaubt nach Beobachtungen am Malétraschen Etagenofen (s. u.), daß in den oberen Schichten stets Schwefel abdestilliert, der dann mit blauer Flamme brennt. Weiter unten tritt dies nicht mehr ein, entweder weil hier der Pyrit schon größtenteils zu FeS reduziert ist, oder weil die Temperatur zu niedrig und die Sauerstoffzufuhr zu groß für Bildung von freiem Schwefel ist. Eisensesquioxyd erscheint erst nach $2^1/_2$-stündigem Rösten. Die Wirkung auf den Pyrit scheint von außen zu beginnen, wo sich Fe_2O_3 bildet; indem die Hitze auf das Innere wirkt, entsteht $FeS + S$. Der freie Schwefel destilliert und brennt außen ab, das FeS wird durch Fe_2O_3 oxydiert und dieses wird durch die Luft von außen wieder regeneriert.

Richters[4]) gibt folgende Analyse der Kiesabbrände aus der Fabrik Silesia zu Saarau:

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. **9**, 43 (1868); Wagners Jahresber. 1868, S. 168. — [2]) Die Berechnung stimmt hier nicht; 62,4 Fe_2O_3 müßte 43,68 Fe enthalten. — [3]) Fischers Jahresber. 1899, S. 355. — [4]) Dingl. polyt. Journ. **19**, 292.

Wasser	4,35	Transport	66,65
Eisen	43,36	Zinkoxyd	8,83
Mangan	0,16	Schwefeltrioxyd	4,35
Kieselsäure	13,92	Schwefel	1,53
Tonerde	4,84	Sauerstoff und Verlust	18,64
Kalk	0,02	Nickel und Arsen	Spuren
	66,65		100,00

Eine andere etwas bunt aussehende Analyse ist von Phipson von einem irländischen Kiesabbrande gemacht worden[1]):

		Transport	12,97
Zinkoxyd	5,50	Tonerde	3,25
Kupferoxyd	2,86	Schwefel	2,60
Manganoxyd	1,60	Thallium	Spuren
Nickel und Kobaltoxyd	0,12	Indium	Spuren
Cadmiumoxyd	0,01	Gangart	15,00
Bleioxyd	1,67	Eisenoxyd	65,99
Antimonoxyd	0,04	Kalk	0,11
Eisenoxydul	1,17	Magnesia	0,08
	12,97		100,00

Alles, was S. 479 f. über das zu erstrebende Maximum des Schwefelgehaltes in den Abbränden gesagt worden ist, bezieht sich nur auf das Rösten von eigentlichen Pyriten, d. h. Erzen, die ganz wesentlich Doppeltschwefeleisen enthalten, und die ausschließlich als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation gewonnen werden; bei diesen sind die Abbrände meist wertlos (vgl. 13. Kap.) Genau in dieselbe Kategorie gehören noch diejenigen kupferhaltigen Pyrite (mit nicht über 4 Proz. Cu), welche auf ihr Kupfer nur durch nasse Verhüttung der Abbrände verarbeitet werden können; auch für sie gelten die oben angegebenen Verhältnisse für den Schwefel in den Abbränden. Ganz anders aber steht es mit einer Anzahl von Erzen, bei denen die Röstrückstände durchaus in erster Linie als das eigentlich bezweckte Produkt stehen, und bei denen die Röstgase nur als Nebengewinn, ja oft nur, um sich ihrer zu entledigen, in Schwefelsäure übergeführt werden. Dahin gehören Kupferkies, Rohsteine u. dgl. (vgl. S. 133). Bei diesen ist ein Abrösten auf die oben angegebene Grenze des Schwefelgehaltes zum Teil nicht möglich, zum Teil (z. B. bei Kupferkiesen) gar nicht erwünscht, und es gelten eben für jeden Fall bestimmte Regeln, die aber nicht mehr in das Gebiet der Schwefelsäurefabrikation, sondern in das der Metallurgie fallen. Übrigens ist es auch in solchen Fällen, wo ein Schwefelgehalt für die weitere metallurgische Arbeit nötig ist, vom Standpunkte der Schwefelsäurefabrikation rationeller, zur Ersparnis von Lohn, Brennerraum usw. das in Arbeit genommene Produkt in den Kiesöfen möglichst vollständig abzurösten, und den nötigen Schwefelgehalt nachträglich durch Zumischung von etwas ungeröstetem Material zu ergänzen. So verfahren z. B. die hydrometallurgischen Kupferhütten wenn ihnen die Abbrände zu weit entschwefelt zukommen.

Regeln für den Zutritt von Luft bei der Röstung von Pyrit. Indem wir nun zu der zweiten Grundbedingung eines guten Röstprozesses in den Kiesbrennern übergehen, nämlich daß dabei weder zu wenig noch

[1]) Chem. News **18**, 29 (1868).

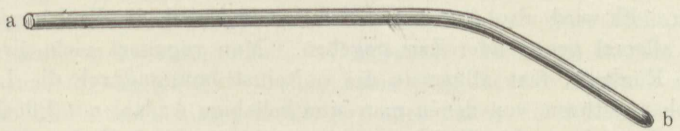
zu viel Luft angewendet werde, lassen wir vorläufig noch die absoluten Luftmengen, um die es sich handelt, beiseite (vgl. darüber das 7. Kapitel) und betrachten nur die praktischen Regeln und die am Ofen selbst beobachteten Erscheinungen. Wenn man zu wenig Luft zuläßt, sei es, daß nicht genug Löcher in der Aschenfalltür offen sind, daß der Schieber im Fuchs nicht hinreichend weit geöffnet ist, daß die Röhren durch Flugstaub verstopft sind, oder daß im ganzen Kammersystem aus irgend welcher Ursache nicht genügend Zug vorhanden ist, so wird dieselbe Erscheinung eintreten können, wie bei den Schwefelöfen, wenn daselbst die Hitze zu groß ist; es wird nämlich Schwefel als solcher sublimieren und sich in den Zugkanälen, Flugstaubkammern, dem Gloverturm, oder in den Kammern selbst absetzen. Noch häufiger und wichtiger aber ist es, daß sich bei ungenügendem Luftzutritt die schon erwähnten Schlacken oder Sauen bilden. Diese bestehen, wie u. a. Scheurer-Kestner und Rosenstiehl gezeigt haben (S. 486), zum großen Teil aus Eisenmonosulfuret, FeS, das sich ja bekanntlich bei der Erhitzung von FeS_2 bei Luftabschluß (oder ungenügendem Luftzutritt) neben freiem Schwefel bildet. Es ist leicht schmelzbar und sintert in den Pyritöfen zu mehr oder weniger großen Schlackenkuchen, den „Sauen", zusammen, auf welche die Luft gar nicht mehr einwirkt. Das Eisenmonosulfuret schmilzt um so leichter zu Sauen zusammen, als bei ungenügendem Luftzutritt, wo die Abkühlung durch überschüssige Luft fehlt, lokal größere Hitze entwickelt wird, als bei voller Speisung mit Luft. Die Sauen schließen aber meist auch etwas frischen Pyrit mit ein, und verursachen schon durch den in ihnen selbst enthaltenen Schwefel einen Verlust. Ein weiterer noch viel größerer Verlust aber entsteht dadurch, daß da, wo sich eine solche Sau befindet, der Durchgang der Luft verwehrt ist und dann die Röstung des darüber und darunter befindlichen Pyrits höchst unvollkommen stattfindet. Die Hitze wird vielmehr lokal vermehrt und weiter nach unten getrieben, als es sein sollte; die Verbrennungszone wird dadurch weiter nach unten verlegt und der Pyrit fällt beim Ausräumen der Abbrände zum Teil in rohem Zustande mit durch. Wenn sich Sauen im Ofen gebildet haben, so kommen sie naturgemäß beim Ausräumen der Abbrände allmählich weiter herab, und würden sich schließlich auf den Rost legen und diesen an der betreffenden Stelle ganz verstopfen. Dazu darf man es freilich nicht kommen lassen. Ein irgend sorgfältiger Arbeiter wird schon nach dem Ausräumen, ehe die neue Post Erz eingegeben wird, die Oberfläche des alten Erzes gut umarbeiten, und dabei herausfinden, ob Sauen vorhanden sind, die sich meist nahe an der Oberfläche bilden; es ist dann noch leicht, sie mit Haken an die Oberfläche zu bringen und aus der Arbeitstür herauszuziehen. Wenn man sie freilich anfangs übersehen hat und sie schon tiefer gesunken sind, wobei sie sich immer mehr vergrößern, so ist ihre Entfernung schon schwerer. Man muß dann mit einer sehr großen und schweren Brechstange von bestem, zähem Eisen (man hat deren von 4 m Länge und 5 cm Dicke), welche in der in Fig. 112 gezeichneten Weise gebogen ist, in den Ofen durch die Arbeitstür einfahren, so lange darin arbeiten, bis man mit der Spitze *a* unter den Schlackenkuchen gekommen ist, und diesen durch die vereinigte Kraft mehrerer Männer, welche auf das Ende *b* wirken, in die Höhe zu heben suchen, trotz des Widerstandes der darüber lagernden Pyritmasse. Diese Arbeit ist eine sehr unangenehme, anstrengende und schwierige. Die in fast allen

Kiesbrennern angebrachten Mitteltüren zwischen der Arbeitstür und den Rosten werden nur in den äußersten Fällen benutzt.

Bei den niedrigen Öfen, wo das Erz nur etwa 0,5 m tief liegt (S. 473), kommt Sauenbildung kaum je vor, wenigstens wenn das Erz gut abgesiebt ist, und alles unter 12 mm Korngröße ausgehalten wird. Dies läßt sich nach obigem auch gut verstehen.

Außer den anderen Ursachen kann der Luftzutritt im Kiesofen auch dadurch ungenügend sein, daß die Kiesschicht darin zu tief ist. Da die Tiefe der Kiesschicht von dem Vertikalabstande zwischen den Rosten und der Arbeitstür abhängt, so folgt daraus, daß man für Erze, welche sich in dieser Beziehung sehr verschieden verhalten, auch verschieden gebaute Öfen anwenden muß.* So war man z. B. in England gezwungen, die für irländischen Pyrit gebauten tiefen Öfen sofort zu verlassen, als man zu spanischem Pyrit überging. Bei der Höhe der Kiesschicht, welche für den armen irländischen Kies eben gerade recht war, um die Wärme besser zusammenzuhalten, wurde, als der reiche kupferhaltige, an sich leichter schmelzbare spanische Kies zur

Fig. 112.



Anwendung kam, erstens die Hitze viel zu stark, und zweitens konnte die Luft nicht schnell genug durchströmen, um an allen Punkten eine vollständige Verbrennung des Kieses zu ermöglichen, und aus beiden Ursachen kombinierte sich die nach dem Vorangeschickten leicht verständliche Wirkung dahin, daß die Sauenbildung ganz übermäßig stark wurde. Man kann übrigens viel eher armen Kies in einem zu flachen, als reichen in einem zu tiefen Ofen brennen. Ein ungenügender Zug in den Kiesöfen wird sich bei stärkerem Grade schon dadurch leicht kenntlich machen, daß das Gas aus allen Ritzen herausbläst, und namentlich beim Öffnen der Arbeitstür oder auch des Aschenfalls massenhaft herausdringt. Umgekehrt soll aber auch der Zug nicht so stark sein, daß zu viel Luft in die Kammern kommt; die Röstgase müssen vielmehr so reich als möglich gehalten werden, worüber unten mehr gesagt werden wird. Man darf annehmen, daß der Zug gerade richtig ist, wenn bei Öffnung des Beobachtungsschieberchens in der Arbeitstür weder Gas noch Flamme daraus hervordringt, und andererseits die Flammen im Ofen nicht sichtbar dem Fuchs zustreben, sondern senkrecht und ganz ruhig aufsteigen; eher dürfen sie, bei aufgemachter Tür, dieser noch etwas zustreben. Da aber die genau richtige Luftzufuhr nur bei sorgfältiger Regulierung der Einströmungsöffnungen in der Bodentür geschehen kann, und bei jedem Öffnen der Arbeitstüren über oder unter dem Rost sehr viel mehr Luft einströmen muß, als man braucht, so ist es eine selbstverständliche Regel, daß man die Zeit, während deren ein solches Öffnen stattfindet, möglichst einschränkt, also das Beschicken, Schütteln der Roste und Entleeren möglichst schnell vornimmt. Sehr zweckmäßig ist es auch, die Löcher in der Bodentür ganz zu verschließen, während man die obere Arbeitstür geöffnet hält, oder andere der S. 478 ff. erwähnten Maßregeln zu treffen. Bei

sehr knapper Schieberstellung oder schlechtem Zuge wird, wenn die Tür geöffnet wird, meistens, gerade weil nicht Raum für so viel eindringende Luft vorhanden ist, ein Teil des Gases herausströmen und in den Arbeitsraum gelangen; dies ist natürlich sowohl ein Verlust, als auch eine Belästigung für die Arbeiter, und bei größerer Menge selbst für die Nachbarschaft.

Zur Regulierung des einströmenden Luftvolums kann man mehrere Wege einschlagen. Entweder reguliert man vor oder hinter dem Roste; das erstere geschieht durch die Löcher in der Arbeitstür, das letztere durch die Register in den Füchsen oder durch dasjenige am Schornstein hinter dem Kammersystem. Die letztere Art ist freilich nur da von Nutzen, wo der Gasraum sämtlicher Öfen kommuniziert; im allgemeinen wird man eben im Schornstein oder auf mechanischem Wege mindestens so viel Zug geben, als man für die Öfen in maximo braucht, wobei man den atmosphärischen Zuständen gemäß öfters Änderungen eintreten lassen muß, und wird nun jeden einzelnen Ofen für sich regulieren. Dies könnte wohl am besten und sichersten durch Register in den Füchsen der Einzelöfen geschehen; man findet aber nur selten, daß diese gebraucht werden; freilich müßten sie dann sehr genau schließen, und würden sich dann durch Flugstaub leicht zusetzen. Es wird also durch das Schornstein- und die Fuchsregister nur ein für allemal genügender Zug gegeben. Man reguliert vielmehr, wenigstens in England, fast allgemein die Lufteinströmung durch die Löcher in den Aschenfalltüren, von denen man eine beliebige Anzahl mit Pflöcken oder auf irgend welche andere Weise verschließen kann. Nach Hofmanns Report by the Juries (1862) wäre Scheurer-Kestner gar so weit gegangen, Combessche Anemometer zur Feststellung des richtigen Zuges in den Pyritöfen anzuwenden; es kann sich aber wohl dabei nur um einzelne Experimente gehandelt haben, da man schwerlich ein so empfindliches Instrument in einer den sauren Gasen und Staub so ausgesetzten Atmosphäre, und in den Händen von Arbeitern, auf irgend lange Zeit brauchbar erhalten kann. Übrigens müßte dann natürlich das Anemometer mit einem Registrierapparat versehen sein. Es bleibt also immer dem Ofenarbeiter überlassen, je nach Bedürfnis die Löcher in der Tür auf- oder zuzumachen. Dagegen sind einfachere Anemometer für die Regelung des Kammerzuges allerdings sehr zu empfehlen, wie wir später sehen werden. In Stolberg wird, nach Auskunft aus 1902, abgesehen von dem Register am Ende des Systems, nur durch den Schieber reguliert, der den Raum unter den Rosten abschließt, in dem sich die Abbrandwagen bewegen.

Die Luftzufuhr wird nun im allgemeinen nach folgenden praktischen Regeln reguliert. Im Anfange, d. h. unmittelbar nach der Aufgabe einer frischen Post, braucht der Ofen noch nicht viel Luft, bis das Erz sich entzündet hat, was eine halbe bis eine ganze Stunde dauert. Dann muß man aber mehr Luft zulassen, immer mit der oben gemachten Beschränkung, daß die Flamme nur senkrecht aufsteigt und sich beim Aufmachen des Schieberchens in der Arbeitstür eher diesem zuneigt. Wenn aber die Hauptmenge des Schwefels verbrannt ist, und nur noch spärliche Flammen erscheinen, so sperrt man den Luftzutritt fast ganz ab und läßt die Hitze des Ofens weiter wirken. Etwa zwei Stunden, ehe es Zeit ist, den Ofen frisch zu beschicken, wird die Arbeitstür geöffnet und das Erz bis zur Tiefe von 8 bis 10 cm mit einem Haken gut durchgerührt, umgewendet und etwaige kleine Schlacken-

kuchen entfernt. Wenn dabei noch blaue Flämmchen in irgend größerer Zahl erscheinen, so ist dies ein Zeichen, daß die Röstung nicht ganz vollständig war, und man muß dann etwas mehr Luft einlassen. Wenn die Zeit ganz herum ist (sei es nach 12 oder nach 24 Stunden), so schließt man die Luft unten ganz ab, öffnet die schmalen Türen für die Roststäbe und dreht je einen um den anderen zwei- oder dreimal hin oder her. Dabei muß der Arbeiter durch die Arbeitstür nachsehen, ob die Schicht auch ganz gleichmäßig niedergeht; er kann es sehr gut nach dem Augenmaß einrichten, nicht zu wenig oder zu viel abzulassen. Dann wird sofort mit möglichster Schnelligkeit die schon vor dem Ofen bereit liegende Beschickung von Stückkies, meist mit etwas besonders hingelegtem Feinkies, eingetragen, wobei die auf S. 478 angeführten Regeln zu beachten sind, und der Prozeß geht wieder von vorn an. Es ist klar, daß ein regelmäßiger Turnus in der Beschickung, so daß also z. B. alle ein oder zwei Stunden ein neuer Ofen an die Reihe kommt, wie es schon für eine regelmäßige Gasentwickelung unentbehrliche Bedingung ist, auch in Beziehung auf die gleichmäßige Verteilung der Arbeit über den ganzen Tag großen Vorteil bringt.

Die Arbeiter müssen die Roststäbe ganz gleichmäßig schütteln, wenn sie die Abbrände entleeren wollen, damit das Erz nicht an einer Stelle mehr als an einer anderen herunterkommt. Auch müssen sie Sorge tragen, daß nur kalte, wirklich ausgebrannte Teile, keine rotglühenden Erzteile herunterkommen. Sie müssen hiernach das Erz oben durch die Arbeitstür mit der Eisenstange aufbrechen und dann umkrählen, um die Oberfläche wieder abzuebnen. Dann werfen sie das neue Erz ganz gleichförmig auf, wobei sie aber das Niveau an der Arbeitstür etwa 5 cm tiefer als hinten und an den Seiten halten.

Zwei Mann können 18 bis 20 Öfen bedienen, von denen jeder 300 bis 400 kg in 24 Stunden brennt, einschließlich des Wegkarrens der Abbrände und der Beschickung mit Salpeter.

Das Innere des Kiesofens ist natürlich nach Einwerfen einer neuen Beschickung zunächst ganz schwarz. Erst allmählich zeigen sich blaue Flämmchen, welche dann größer und lebendiger werden und die ganze Masse bedecken. Nach einigen Stunden werden sie wieder seltener; die Masse ist aber inzwischen heiß geworden und wird hellrotglühend aussehen. Später wird sie wieder kälter und die Glut ist am Ende der Periode oft gar nicht oberflächlich sichtbar. Sowie aber in der Masse gerührt wird, zeigt sie sich von neuem. Ein praktisches Zeichen, welches die Arbeiter gern anwenden, um sich zu überzeugen, daß der Ofen nicht zu heiß sei, um schon wieder beschickt zu werden, sind mit Schwefel an die Ofentür gemachte Striche. Solange sich diese sofort entzünden, ist der Ofen noch zu heiß; erst wenn sie stehen bleiben, ist er kalt genug zum Beschicken. Häufig muß man nach dem Drehen der Roststäbe und Entfernung der Abbrände noch einige Zeit, selbst mehrere Stunden warten, damit sich der Ofen etwas abkühlt; auch hat dies den Vorteil, daß die oberste, noch immer etwas brennbare Schicht durch das Umdrehen und Aufrütteln dazu gebracht wird, ihren Schwefelgehalt besser zu verbrennen, was bei sofortigem Einwerfen von kaltem Kies viel schwieriger ist.

Im allgemeinen dauert es immer einige Zeit, ehe die Arbeiter sich an einen neuen Ofen oder an eine neue Schwefelkiessorte gewöhnen. Wenn

man also selbst geübte Arbeiter von anderen Orten her entnimmt, so muß man besondere Aufmerksamkeit auf sie verwenden, und noch mehr ist das der Fall, wenn es gilt, eine neue Kiessorte zu probieren. Wenn es irgend angeht, soll man nicht verschiedene Sorten durcheinander probieren, sondern bei einer Sorte längere Zeit bleiben, weil nur so die Arbeiter sich an eine vollkommen richtige Behandlung des Ofens gewöhnen. Jede Kiessorte verlangt eben eine etwas verschiedene Behandlung, was die Luftzufuhr, das Umbrechen usw. betrifft.

Ein äußerst wertvolles Hilfsmittel zur Regulierung des Ofenganges ist die Analyse der Röstgase, die indessen wohl fast immer nur für eine ganze Batterie von Öfen zusammen in dem gemeinschaftlichen Kanal vorgenommen wird. Hierüber wird weiter unten Näheres angegeben werden.

Wenn ein Kiesofen im richtigen Gange ist, so wird er, von außen angefühlt, in seinem oberen Teile, etwa 15 cm unterhalb der Arbeitstür, so heiß sein, daß man die Hand darauf nicht ertragen kann; weiter unten muß er kühler sein, und unmittelbar über den Rosten soll er unter allen Umständen kalt oder höchstens handwarm sein. Dieses ist eines der wichtigsten praktischen Kennzeichen für den richtigen Ofengang. Wenn ein Ofen unten heiß wird, so kann das freilich die Folge von ungenügendem Zuge sein, aber auch, was im Grunde auf dasselbe, d. h. auf ungenügende Luftzufuhr, herauskommt, es kann entweder zu viel Kies aufgegeben worden sein, oder es ist zu viel Feinkies im Ofen, welcher die Zwischenräume verstopft hat. Wenn zu viel Kies vorhanden war, was nur bei neuen Erzen leicht vorkommen kann, so muß man eben kleinere Beschickungen machen. Ist zu viel Feinkies im Ofen, so kann das herrühren: von ungenügendem Sieben, von zu großem, absichtlichem Zusatz von Staub, vom Zerfallen von Klütten im Ofen oder vom Dekrepitieren sogenannten „explosiven“ Erzes (S. 79).

Jedenfalls ist das erste, was man tun muß, abgesehen von Abstellung des zugrunde liegenden Übelstandes, daß man den zu heißen Ofen wieder „kuriert“. Man muß vor allem mehr Luft zulassen, und um die Hitze noch sicherer hinauf zu treiben, muß man die neue Ofenbeschickung etwas später als gewöhnlich machen, und den Kies fast gar nicht in die Mitte des Ofens, sondern an die Seiten- und Hinterwände bringen. Es dauert immerhin einen oder zwei Tage, manchmal mehr, ehe ein Ofen wieder die Normaltemperatur angenommen hat. In besonders hartnäckigen Fällen bleibt nichts übrig, als einen oder zwei Tage lang nur ganz kleine Beschickungen zu machen, bis alles wieder in Ordnung gekommen ist. Manche helfen sich sogar dadurch, daß sie die oberste glühende Kiesschicht herausnehmen, etwas abkühlen lassen und in den Ofen, der ohnehin bei der niedrigeren Kiesschicht viel geringeren Zugwiderstand erfahren hat und dadurch etwas abgekühlt ist, zurückgeben.

Wenn ein Ofen längere Zeit zu heiß geht, was auch immer die Ursache davon sein möge (Luftmangel, zu große Beschickungen, Verstopfen durch Staub, schlechtes Durcharbeiten), so wird die Folge davon immer die gleiche sein, nämlich vermehrte Sauenbildung, mit allen ihren früher beschriebenen unangenehmen Folgen. Es sind mir Fälle vorgekommen, wo nichts übrig blieb, da die Sauen gar nicht zu bewältigen waren, als den Ofen auszuschalten, die Roste auszuziehen und ihn ganz zu entleeren und frisch zu füllen.

Es kommt natürlich auch vor, daß ein Ofen zu kalt geht, und die neuen Beschickungen sich nur äußerst träge entzünden. Auch dies kann an einem Mangel an Zugluft liegen, oder aber daran, daß die Beschickungen zu klein sind, und ist dann leicht abgestellt. Wenn es aber so weit gekommen ist, daß der neu beschickte Kies sich gar nicht mehr entzünden will, so bleibt nichts übrig, als aus einigen der übrigen Öfen recht heißen Kies hineinzubringen; auf diese Weise läßt sich bei einiger Geduld immer Abhilfe schaffen, außer wenn etwa große Sauen auf dem Roste liegen oder andere grobe Fehler vorgekommen sind, die erst abgestellt werden müssen, ehe man daran denken kann, den Ofen richtig zu betreiben. Ein öfters gebrauchtes, aber verwerfliches Mittel bei zu kaltem Ofengange ist es, glühende Kohlen auf den Kies zu legen. Die dann entstehende Kohlensäure wird nämlich für einen großen Feind des Kammerprozesses gehalten, mehr als der Verdünnung der Gase entspricht; doch ist dieser Punkt noch nicht ganz aufgeklärt.

Ein Kiesofen kann auch zu kalt gehen, wenn zu viel Zug vorhanden ist, wenn also neben der zu seinem regelmäßigen Gange in intensivster Form nötigen Luft noch ein Überschuß davon durchgesaugt wird, der dann nur als inertes, abkühlendes Gas wirken kann. Dies ist ein sehr großer Fehler, denn es vermehrt sich dadurch der Salpeterverbrauch, und es vermindert sich die Ausbeute an Schwefelsäure in sehr hohem Grade. Schon lange, ehe noch eine Abkühlung der Öfen dadurch eintritt, kann der Luftüberschuß in eben erwähnter Weise schädlich werden, und man muß sich gerade darum durch Beobachten der Art, wie sich die Flamme im Ofen verhält, viel besser aber durch Analyse des Röstgases, davon überzeugen, daß das richtige Verhältnis vorhanden ist.

Balard erzählt in dem siebenten Bande der Rapports du Jury international (Exposition de 1867), S. 29, daß bei den ersten Versuchen von Perret und Olivier, Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation zu verwenden, sie nach vielen Versuchen endlich die Verbrennung genügend leiten konnten, aber nur eine sehr kleine Ausbeute an Schwefelsäure erhielten. Sie schrieben dieses ungenügendem Zuge zu und brachten einen Ventilator an: aber jetzt sank augenblicklich die Ausbeute auf ein Minimum. Man versuchte nun das andere Extrem: die Luftkanäle wurden schnell verstopft, in der Eile mit Brettern, die mit Schaffellen bedeckt und mit Stützen angedrückt wurden. Sofort wurde der Kammergang regelmäßig und damit war der Schlüssel zur Anwendung des Pyrits in der Schwefelsäurefabrikation gefunden. Wahrscheinlich sind auch die früher erwähnten Bemühungen von Clément-Desormes in dieser Beziehung daran gescheitert, daß er zu viel Luft einströmen ließ.

Es wird davor gewarnt, feuchten Schwefelkies anzuwenden[1]), weil sich sonst beim Rösten statt der schwefligen Säure mehr schwefelsaure Salze bilden, die dann in der Hitze Schwefelsäureanhydrid abgeben. Dieses nimmt Feuchtigkeit auf und kondensiert sich schon vor den Kammern in den Leitungskanälen als Schwefelsäure, die zerstörend auf die Kanäle einwirkt usw. Es wird zuweilen behauptet, daß schon bei feuchtem Wetter ähnliche Erscheinungen auftreten und man dann ein geringeres Ausbringen in den Kammern findet, weil dann die in die Öfen eindringende Luft feucht ist. Ich selbst

[1]) Kerl-Stohmanns Chemie, 3. Aufl., **6**, 197.

habe eine solche Wirkung der feuchten Witterung nie bemerkt, noch auf vielfältige Erkundigung bei anderen Fabrikanten etwas davon hören können. Nähere Untersuchungen, wie es sich damit verhält, wären also erwünscht. Die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sowohl als das Auftreten von flüssiger Schwefelsäure in den Verbindungsröhren sind zwar vollständig konstatiert (vgl. unten), aber daß etwa vorhandene Feuchtigkeit dies verursache, ist noch nicht nachgewiesen und bezüglich der Bildung von Schwefelsäureanhydrid sogar mehr als unwahrscheinlich.

Nach dem oben Gesagten ist es wohl kaum nötig, es ausführlicher zu erörtern, daß es für jeden Ofen und jede Beschickungsweise nur sehr enge Grenzen gibt, innerhalb deren die Beschickungsmenge hin und her schwanken kann (vgl. S. 473 ff.). Nimmt man zu viel, so schlackt der Ofen; nimmt man zu wenig, so wird er kalt. Wenn man also aus irgend welchen Gründen etwa an der täglichen Kiesmenge abbrechen will, so muß man eben die nötige Zahl Öfen ausschalten, aber die übrigen voll gehen lassen. Nur wenn es sich um ganz vorübergehende Unterbrechungen handelt, kann man einmal auf einige Tage etwas weniger Erz aufgeben; aber ich möchte auch hier empfehlen, lieber die meisten Öfen ruhig weiter fungieren zu lassen, und nur die erforderliche Anzahl derselben durch Schließen aller Zugänge ohne neue Beschickungen im Glühen zu erhalten. Man wird dann viel leichter diese Öfen mit Hilfe der anderen, gut gehenden, später wieder in Ordnung bringen können, als wenn sie alle kalt geworden sind.

Demjenigen, welcher die Sache nicht praktisch kennt, könnte es vorkommen, als ob bei den vielen Fehlerquellen es zu den schwierigsten Aufgaben der Technik gehören müßte, eine Batterie Pyritöfen im richtigen Gang zu erhalten. Dem ist aber nicht so; wenn die Öfen einmal in Ordnung sind, so bleiben sie bei einigermaßen zuverlässigen Arbeitern und der gehörigen Kontrolle von seiten des Aufsichtspersonals sehr lange in diesem Zustande, und machen weniger Schwierigkeiten, als selbst die Schwefelöfen. Wenn sie freilich in Unordnung kommen, so bedarf es eines energischen und erfahrenen Betriebsleiters, um sie wieder zu „kurieren".

Verwendung von Schwefel und Schwefelkies nebeneinander.

Westergren[1]) (Schwed. Pat. 31 999) stellt gasförmige schweflige Säure für die Sulfitzellulosefabrikation dadurch her, daß Schwefelkies mit überschüssiger Luft geröstet wird; die entwickelten Gase werden durch Kanäle geführt, in denen Schwefel entzündet wird und in die man Luft noch direkt einführen kann.

3. Verbrennung von Feinkies.

Bei Stückkiesöfen wird in der Regel (S. 455 u. 480) nur darauf gesehen, daß keine gröberen Stücke darin sind, als durch ein Sieb mit 75 mm Maschenöffnung gehen, und keine kleineren, als auf einem solchen von 12 mm zurückbleiben; wo man keine besonderen Apparate für pulverförmigen Kies hat, geht man ohne großen Schaden bis 6 mm Maschenöffnung herab. Aber jedenfalls muß derjenige Staub, welcher dann noch abfällt, auf besondere Weise

[1]) Chem.-Ztg. 1912, Rep. S. 170.

behandelt werden. Dies wird nun je nach den Umständen in sehr verschiedener Weise geschehen können. In solchen Fabriken, welche nicht Erzschliech als solchen ankaufen, handelt es sich nur um den dem Stückerz beigemengten Staub und um den außerdem beim Brechen entstehenden Abfall. Dieser ist viel größer beim Brechen mit Maschinen als von Hand, nämlich bei mittelharten Erzen schon 20 Proz., bei weichen noch mehr, und früher, ehe man rationelle und wirklich befriedigende Vorrichtungen zur Verbrennung von Erzklein hatte, kam es dahin, daß große Fabriken, die sich schon eine Steinbrechmaschine angeschafft hatten, wieder zu dem drei- bis sechsmal teureren Brechen durch Handarbeit zurückgingen, um nicht so viel Erzklein zu haben. Namentlich war dies der Fall bei solchen, welche mit weichen Erzen, wie dem der Tharsisgrube, arbeiteten; bei norwegischem Erz war der Vorteil immer auf seiten des mechanischen Brechens, weil sie viel härter sind und wenig Staub geben. Wenn die Menge der durch das kleinere Sieb gehenden Kiesteilchen nicht etwa $7^1/_2$ Proz. des ganzen Erzes übersteigt, so kann man sich, nach jahrelanger Erfahrung des Verfassers, ganz ohne besondere Vorrichtung für dieselben in folgender Weise behelfen. Man siebt das Kleine wie gewöhnlich aus und läßt davon für jeden Ofen eine bestimmte Menge neben den gröberen Kies hinlegen. Wenn die gesamte Beschickung z. B. 350 kg beträgt, so läßt man 325 kg als Grobes und 25 kg als Feines hinlegen; mehr als dieses Verhältnis führt leicht zu fehlerhaftem Gang des Ofens. Zuerst wird nun der grobe Kies wie gewöhnlich eingeworfen und dann erst das Feine, aber in der Weise, daß der Arbeiter es mit der Schaufel den Seiten und der Rückwand des Ofens entlang wirft, und den größten Teil der Oberfläche, namentlich die Mitte des Brenners, frei davon erhält. Ohnehin soll der Kies im Inneren des Brenners nach dem Einwerfen in der Art mit dem Haken abgeglichen werden, daß die eben erwähnten Stellen höher als das Zentrum des Brenners sind. Der Grund davon ist der: die von unten eintretende Luft findet bedeutend weniger Widerstand an den verhältnismäßig glatten Wänden, als im Zentrum der Kiesschicht, und wird mit Vorliebe an den ersteren aufsteigen; es wird also unter sonst gleichen Verhältnissen das Zentrum weniger Luft bekommen, als die den Wänden zunächst liegenden Teile. Wenn aber das Niveau der letzteren etwas höher ist, und namentlich wenn der freie Durchgang der Luft durch den dorthin geworfenen Erzstaub gehemmt ist, so werden sich die Zugkräfte ausgleichen, und die Abröstung wird über den ganzen Ofen gleichmäßig erfolgen. Zu weit darf man selbstverständlich damit nicht gehen; auch darf man nicht erwarten, daß bei dieser Arbeitsweise die Abröstung ebenso regelmäßig ausfalle, als wenn man Stücke und Feines jedes nach der dafür am besten geeigneten Arbeitsweise behandelt.

Einbinden des Feinkieses zu Klütten (Briketts).

Die beschriebene Einrichtung genügt überhaupt gar nicht, wenn man über $7^1/_2$ Proz. Kleines vom Erzgewichte zu bewältigen hat, und man muß dann besondere Vorkehrungen treffen. Die älteste Methode ist wohl die folgende: Das Erzpulver wird eingebunden, d. h. ohne weitere Zerkleinerung mit hinreichend viel grob gepulvertem Ton oder Lehm gemischt, um es einigermaßen plastisch zu machen, das Gemenge mit Wasser zu einem mörtelähnlichen Brei angemacht, in Klumpen (Klütten, Briketts) geformt und auf

dem Dampfkessel oder den Pyritöfen getrocknet. Man wird dazu selten unter 10 Proz. Ton vom Erzgewicht brauchen, häufig mehr, sogar bis 25 Proz. Die „Klütten" werden dann in den gewöhnlichen Pyritofen zugleich mit dem Stückkies geladen, aber nie zu viele auf einmal (höchstens ein Sechstel des Ganzen), weil sie doch im Ofen nach kurzem in Staub zerfallen und bei stärkerer Beimischung den Zug verstopfen würden. Nur ausnahmsweise verfügt man über einen so fetten und von dekrepitierenden Beimischungen so freien Ton, daß die damit angefertigten Klütten sich ziemlich gut im Ofen halten und in dieser Form abrösten lassen. Die Arbeiter gehen ihrem Gebrauch immer möglichst aus dem Wege, weil sie den Ofengang trotz der oben angeführten Beschränkung ihrer Quantität schon sehr stören; wenn ein Ofen nicht ganz warm geht, muß man sie überhaupt sofort weglassen. Um sich ihrer ohne Beeinträchtigung des Ofenganges zu entledigen, brennt man sie an manchen Orten in besonderen Öfen, gemischt mit „coal brasses", d. i. dem aus den Steinkohlen ausgelesenen Schwefelkies (S. 69), welcher infolge seines Kohlengehaltes lebhafter brennt und größere Hitze gibt als reiner Pyrit, aber dafür auch die schädliche Kohlensäure in die Kammern bringt. Gewöhnlich wird durch das Einbinden zu Klumpen nicht viel gewonnen, weil eben die Masse im Ofen zu schnell zerfällt, und man kommt beinahe ebenso weit, wenn man sich die Mühe und die nicht ganz unbedeutenden Kosten des Anmachens mit Ton erspart und den Staub gleich direkt in den Ofen mit einwirft. Nur durch sehr starke Beimischung von Ton kann man dem Zerfallen entgegenwirken, aber dann ist der Schwefelverlust und die Verunreinigung der Abbrände um so größer. In beiden Fällen kommt der Schwefelgehalt in den Abbränden sehr hoch, auf 6 bis 8 oder gar 10 Proz. Wo die Rückstände an Kupferhütten gehen, pflegen sich diese die Tonklütten ganz zu verbitten.

Wurtz (Amer. Pat. 252287) mischt das Erzklein mit gepulvertem, metallischem Eisen, befeuchtet das Gemenge mit einer Eisenvitriollösung und läßt das Ganze durch Kosteer zusammenkitten.

Wedge (D. R.-P. Nr. 181516; Amer. Pat. 804690, 804691, 804785) mischt Pyritklein mit einer passenden Menge von Eisenvitriollösung, etwa bis 4 Proz. davon, mit oder ohne Zusatz von Natriumsulfat oder Nitrat und erwärmt bis zu dem Punkte, wo das Gemisch eine körnige Form angenommen hat, ohne daß schon Schwefel ausgetrieben würde.

Wiess (D. R.-P. Nr. 185602) behandelt Klütten, die aus Pyritklein mit kokenden Substanzen und Kalk hergestellt sind, mit einer Lösung von Wasserglas, um ihre Kohäsion durch Bildung von Silikaten zu vergrößern.

Robeson (D. R.-P. Nr. 238119; Engl. Pat. 1639 von 1908; Franz. Pat. 386695; Amer. Pat. 1013614) stellt aus Pyritklein Briketts mittels gebrauchter Sulfitflüssigkeit von der Papierfabrikation als Bindemittel her. Diese Flüssigkeit wird zuerst durch Ätznatron oder Kalk neutralisiert und im luftleeren Raume auf 30° Bé konzentriert. Die so erhaltenen Briketts sind hart und nicht hygroskopisch und die mit der Sulfitflüssigkeit eingeführte organische Substanz unterstützt die Verbrennung (aber doch nur unter Bildung der schädlichen Kohlensäure!). Nach Frohberg[1]) wäre dieses Verfahren praktisch nicht verwendbar.

[1]) Chem.-Ztg. 1914, S. 601.

Ricketts und King (Amer. Pat. 804799) mischen Pyritklein mit einem schmelzbaren Sulfid oder anderen Schwefelverbindungen und setzen die Masse unter reduzierenden Bedingungen genügender Hitze aus, um die Schwefelverbindung zu verflüssigen, worauf die jetzt kohärente Masse in beliebige Formen gepreßt wird.

Polysius[1]) (D. R.-P. Nr. 262241) agglomeriert mulmige Erze, Kiesabbrand usw. in einer, vor der Rösttrommel angebrachten besonderen Trommel.

A. G. Andersson (Franz. Pat. 458442; Belg. Pat. 256447) formt, um die Zerkleinerung des Erzes auf die Korngröße von 1 mm zu ermöglichen, das gefeuchtete und gepulverte Material selbsttätig in rotierenden Zylindern zu Kugelagglomeraten, welche, weil porös, beim Rösten für die Luft besonders zugänglich sind. In die Zylinder können heiße Gase eingeleitet werden.

W. M. Martin (D. R.-P. Nr. 272918) bereitet fein zerkleinerte, sulfidische Erze für nasse Aufbereitung durch Röstung vor, wobei die Erze, unter Zusatz eines festen oder flüssigen Oxydationsmittels, oxydiert und beschränkt geröstet werden. Die Eisenpyrite werden so zuerst oxydiert. Die Masse kann dann einer Wasserkonzentration unterworfen werden, um Eisenoxyd von den Blei- und Zinksulfiden zu trennen, und diese Sulfide können wieder einem beschränkten oxydierenden Röstprozeß unterworfen werden, um das Zinksulfid zu oxydieren. Eine zweite Konzentration wird nun das Zinkoxyd und -sulfat (wenn solches überhaupt vorhanden ist) von dem Bleisulfid trennen.

Gröndal (D. R.-P. Nr. 277895) führt die (ohne Beimengung eines Bindemittels geformten) Briketts durch einen geschlossenen Tunnelofen, erforderlichenfalls unter äußerer Erhitzung des Ofens.

Verbrennung von Feinkies ohne Umwandlung desselben in Klütten.

Die mit Ton eingebundenen Klütten sind mit so viel Übelständen behaftet, daß man sich bald nach etwas anderem umsah. Unbedingt nötig war dies natürlich, wo man überhaupt nur Schliech zur Verfügung hatte, oder ihn so billig bekommen konnte, daß man von der Verbrennung von Stückkies ganz oder teilweise absehen wollte. An den Gruben, in denen der Kies gefördert wird, befanden sich früher meistens ungeheure Halden von Grubenklein, welches früher gar nicht abzusetzen war und von den Besitzern manchmal gern für die Transportkosten hergegeben worden wäre, um sich nur Raum zu verschaffen. An anderen Orten kommt der Pyrit überhaupt nur in ganz loser, grob kristallinischer Form vor, und an anderen wieder wird er durch nasse Aufbereitung, also ganz und gar in Schliechform, gewonnen. Es lag also eine starke Veranlassung dazu vor, Apparate zu konstruieren, in denen man das Erzklein in größeren Mengen nützlich verwenden konnte.

Man kann die Vorrichtungen zur Verbrennung von unvermischtem Feinkies in drei Klassen einteilen, nämlich: 1. solche, welche mit Aufwendung von äußerer Erhitzung arbeiten, 2. solche, welche die Hitze von Stückkiesbrennern benutzen, 3. solche, welche den Feinkies ohne anderweitige Apparate für sich verbrennen.

a) Verbrennung von Feinkies mit Hilfe von Kohlenfeuerung.

Abgesehen von der Verwendung von „Klütten“ ist es die älteste Methode zur Verwertung von Feinkies, ihn auf der Sohle eines von unten

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, II., S. 512.

geheizten Ofens auszubreiten, dessen Feuerung sich an einem Ende befindet, während das Erzklein am anderen Ende eingeführt und allmählich nach dem Feuerungsende hin bewegt wird, so oft Raum durch Ausziehen von ausgebranntem Erz entsteht. Da in diesen „Fortschaufelungsöfen" das Erz auf seinem Wege von einem zum anderen Ofenende oftmals umgewendet wird, so nahm man früher an, daß der Schwefel sehr gründlich ausgebrannt werden müsse. Dies ist jedoch nur in sehr unvollkommenem Maße der Fall, selbst bei 30 m langen Öfen. Zudem ist der Aufwand an Brennstoff im besten Fall recht bedeutend, nämlich nicht unter 50 Proz. vom Gewicht des Pyrits, gewöhnlich größer; man braucht viel Handarbeit, und das fortwährende Öffnen der Arbeitstüren bringt viel frische Luft in die Kammern (wozu selbst oft noch Feuergase durch Ritzen in der Ofensohle kommen), was auf das Ausbringen und den Salpeterverbrauch sehr ungünstig einwirkt. Wir werden daher keine Einzelheiten über diese Art von Öfen geben, sondern verweisen auf die 1. Aufl. d. W., **1**, 165 bis 168, wo der belgische Muffelofen, die Öfen von Spence, von Godin, von Imeary und Richardson beschrieben und teilweise abgebildet sind. Seitdem man erkannt hat, daß zur Verbrennung von Pyritklein keine äußere Hitze erforderlich ist, erscheinen alle solche Öfen ganz irrationell und sind wohl auch ganz ausgestorben, abgesehen natürlich von dem ganz verschiedenen Falle der Röstung von Bleiglanz und anderen Erzen, welche allerdings fremder Hitze zur Abröstung bedürfen.

Debuch (D. R.-P. Nr. 269 774) unterbricht, behufs Erzielung hoher Abröstung und Sulfatisation der Begleitmetalle, wie Kupfer, Zink und Blei, für einen Teil der Materialien die Röstung und beendet sie zusammen mit dem in ein weiteres Stadium der Röstung getretenen Material. Zweckmäßig wird zur Dämpfung der bei der Röstung entstehenden hohen Temperatur dem Pyrit während des Röstprozesses Material beigemengt, das an der Röstung nicht teilnimmt.

b) Abrösten von Feinkies in durch Stückkiesöfen geheizten Apparaten.

Als dies eingeführt wurde, bedeutete es eine große Verbesserung der alten Methoden, muß aber heute schon für veraltet erklärt werden, jedenfalls bei eigentlichem Pyrit. Wir werden daher auch diese Verfahren, im Gegensatz zur ersten Auflage, nur ganz kurz erwähnen.

Der erste Ofen zur Abröstung von Pyritklein mittels der in Stückkiesbrennern abgegebenen Hitze scheint der in Frankreich am 24. Januar 1852 patentierte Ofen von Usiglio und Dony gewesen zu sein, der jedoch nicht sehr gut arbeitete. Viel wichtiger wurde der von Olivier und Perret konstruierte Ofen, welcher sich in den meisten französischen Werken einführte und viele Jahre lang benutzt wurde, bis er durch den Malétra-Ofen verdrängt wurde. Olivier und Perret brachten über einem gewöhnlichen Schachtofen für Stückkies eine Anzahl Tonplatten an, welche mit einer dünnen Schicht (nicht über 20 mm) Pyritstaub beschickt wurden (genaue Beschreibung und Zeichnungen 1. Aufl. d. W., **1**, 171 bis 174). Man kann darin 1 Gew.-Tl. Feinkies auf 2 Gew.-Tle. Stückkies abrösten, wobei 4 bis 5 Proz. Schwefel in den Abbränden bleiben. Der ganze Ofen war ursprünglich 6 m hoch, was eine zweite Arbeitsbühne oberhalb der Hüttensohle erforderte, und viel Arbeit

verursachte. Später machte man ihn weniger hoch und legte alle Türen auf eine Seite, so daß man eine Anzahl von Öfen zu einer Batterie verbinden konnte.

Eine einfachere Form dieses Systemes, bestehend aus einer einzigen Gußeisenplatte oberhalb der Stückkiesbrenner, war (zuerst von Mac Culloch) in verschiedenen Fabriken am Tyne eingeführt worden, mußte aber bald wieder aufgegeben werden (1. Aufl., S. 169 bis 171).

Eine andere Art der Ausführung desselben Prinzips stellt der Ofen von Hasenclever und Helbig vor (1. Aufl., S. 174 bis 178). Bei diesem war am Ende einer Reihe von Stückkiesöfen eine Art Turm angebracht, mit acht geneigten Tonplatten, über welche das Erzklein allmählich herunterrutschen und auf diesem Wege abgeröstet werden sollte. Aber das Prinzip des selbsttätigen Nachrutschens bewährte sich nicht; die Bewegung des Erzkleins mußte durch Handarbeit unterstützt werden, wobei viel falsche Luft eindrang, und obwohl viele solcher Öfen erbaut worden sind, besonders in Deutschland, so sind sie doch schon seit einiger Zeit ganz wieder abgekommen und sehe ich deshalb von ihrer nochmaligen Beschreibung ab.

c) Verbrennung von Feinkies ohne äußere Erhitzung.

Hier müssen wir zunächst ein Verfahren beschreiben, welches keine besonderen Feinkiesöfen beansprucht, und nur eine Vervollkommnung der „Klüttenmethode" darstellt. Es beruht darauf, daß Schwefelkies, in Form von sehr feinem Pulver mit Wasser innig vermischt, schon ohne Zuhilfenahme einer plastischen Substanz zu einer festen Masse zusammenbäckt. Dies kommt daher, daß der fein verteilte Pyrit bei Gegenwart von Wasser und Luft schon nach kurzer Zeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur sich zu oxydieren anfängt und dabei basisches Ferrisulfat entsteht, welches die einzelnen Körnchen des Pyrits fest zusammenkittet. In genügendem Maße tritt dieses Resultat jedoch nur dann ein, wenn die einzelnen Körnchen des Pyrits eben sehr klein (fast so fein wie Weizenbrotmehl) und die Mischung mit Wasser eine höchst innige ist, und dieses läßt sich durch bloßes Sieben und Anfeuchten des Pyrits nie erreichen. Man muß daher das Erzklein auf einer Mühle mit Wasser zusammen fein mahlen und benutzt dazu in England die daselbst für Mörtelbereitung in größerem Maßstabe üblichen „pug-mills", eine Art vertikaler Mühlen (Kollermühlen), oft mit rotierender Bodenpfanne, und (bei feststehender Pfanne) in der Art konstruiert, daß nach Ende der Operation, wenn also das Gemenge die richtige Konsistenz hat, dasselbe mechanisch aus der Mühle herausgeschafft wird.

Man wirft das Kiespulver auf die Mühle, läßt Wasser dazu laufen, und läßt nun die Mühle arbeiten, bis ein ganz gleichmäßiges, einem feinen Mörtel ähnliches Gemisch entstanden ist, welches schon für sich einigermaßen plastische Eigenschaften zeigt. Die fertige Masse wird in Schichten von etwa 12 mm Dicke auf der Decke der Kiesöfen getrocknet, öfters in Kuchen von etwa 50 cm im Quadrat, und ist schon nach 24 bis 36 Stunden so hart geworden, daß man sie gebrauchen kann. Man zerbricht sie dann in Stücke von derselben Größe wie den Stuffkies und beschickt sie zugleich mit diesem in die gewöhnlichen Kiesbrenner mit Rost. Dabei ist man an kein bestimmtes Verhältnis gebunden, denn die auf diese Weise bereiteten Klütten sind sehr

hart, so daß man sie ohne Schaden auf den Boden werfen kann; sie zerfallen nicht im Kiesofen und brennen sich ebensogut aus wie Stückkies; auch ist natürlich ihr Abbrand ebenso viel wert als derjenige des Stückkieses, während der mit Ton verunreinigte die Verwendung des aus den Kupferhütten schließlich abgegebenen Eisenoxyds sehr erschwert (S. 496).

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der, daß die Mühlen durch den harten Pyrit ziemlich leiden; aber trotzdem hatte es sich in England in den großen Fabriken sehr verbreitet. Die Kosten desselben belaufen sich an Arbeitslohn für das Mahlen, Transport auf die Brenner zum Trocknen, Herunterschaffen, Zerbrechen, Wägen und Ablegen vor die Brenner auf $1^1/_3$ ℳ pro Tonne. Dazu kommt noch $^1/_2$ ℳ für Kohlen zum Betrieb der Mühle und Verschleiß derselben, im ganzen jedenfalls nicht über 2 ℳ; außerdem natürlich noch der Arbeitslohn für das Brennen in den Kiesöfen selbst (auch wieder etwa 2 ℳ pro Tonne in Nordengland).

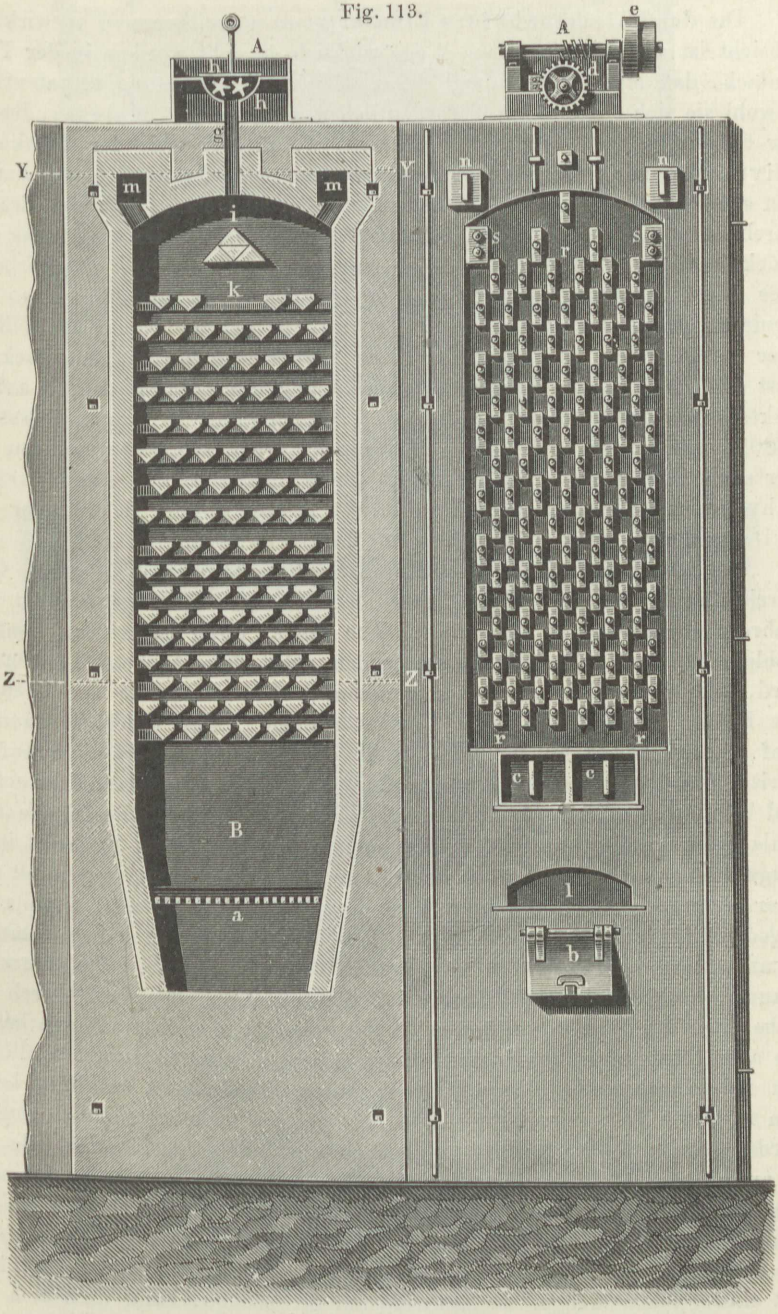
Das eben erwähnte Verfahren ist nicht anwendbar in den Fällen, wo die größere Menge oder das Ganze des zu verwendenden Kieses in Form von Erzklein gegeben ist. Hier konnte man früher nur die oben (S. 498) erwähnten Fortschaufelungsöfen mit allen ihren Schattenseiten anwenden. Der erste, welcher zeigte, daß die durch die Verbrennung des Eisenbisulfurets erzeugte Hitze vollkommen ausreicht, um den Vorgang ohne Mitwirkung von äußerer Hitze durchzuführen, ganz ebenso bei Feinkies wie bei Stückkies, war Moritz Gerstenhöfer, dessen Öfen (welche zuerst 1864 in Gang kamen und durch eine Beschreibung von Bode 1866 bekannter wurden) in der 1. Aufl. d. W. **1**, 182 bis 192 ausführlich beschrieben und durch viele Abbildungen verdeutlicht sind. Wir geben hier nur eine Zeichnung, Fig. 113, und eine kurze Beschreibung. Der Ofen ist ein Schacht von 5,2 m Höhe, 1,3 m Länge und 0,8 m Breite, gefüllt mit einer großen Anzahl von Tonprismen, die so angeordnet sind, daß die Zwischenräume je zweier Prismen auf die Prismen der oben und unten benachbarten Schichten treffen. Das Erzklein wird durch geriffelte Speisewalzen eingeführt und fällt von Schicht zu Schicht herunter, wobei es die auf den Prismen liegenden Erzteilchen entsprechend der natürlichen Böschung des Erzes herunterstößt. Ehe man mit der Speisung durch Erz beginnt, wird der Ofen durch ein Kohlenfeuer auf helle Rotglut gebracht; später ist die Verbrennung des Pyrits durch die von unten eintretende Luft eine genügende Wärmequelle.

Die beiden großen Nachteile des Gerstenhöfer-Ofens sind die große Menge des darin erzeugten Flugstaubes und die sehr unvollkommene Entschwefelung, die nur auf 8 bis 10 Proz. S in den Abbränden geht. Besonders aus diesen Gründen ist jener sinnreiche Apparat beinahe allenthalben wieder abgeschafft worden und wird heute nur zum Abrösten von Rohstein in einigen wenigen Kupferhütten angewendet. Auch in Freiberg, wo man ihn früher für Erze und Hüttenprodukte mit 25 bis 36 Proz. S anwendete, ist er durch den Rhenania-Röstofen (s. u.) verdrängt worden.

Nach Scheurer-Kestner[1]) hätte Perret später einen dem Gerstenhöferschen ähnlichen, aber von dessen Fehlern freien Ofen konstruiert. Der Pyrit soll darin vollständig ausgenutzt und nur halb so viel Arbeit wie bei Malétra-Öfen (s. u.) erfordert werden. Zur Zeit, als dieser Bericht erschien,

[1]) Bull. Soc. Chim. **45**, 228.

Fig. 113.



war augenscheinlich der betreffende Ofen noch im Versuchsstadium, und da seitdem nichts darüber verlautet hat, muß man annehmen, daß er sich doch nicht bewährt hat.

Die durch Gerstenhöfers Erfindung nur unvollkommen verwirklichte Absicht ist auf sehr einfachem Wege wirklich erreicht worden, in der Tat so einfach, daß man nicht einmal daran dachte, die Erfindung zu patentieren, obwohl sie sich später als außerordentlich wichtig erwies. Malétra, Besitzer der Fabrik zu Petit Quevilly bei Rouen, wo längere Zeit der Feinkies in Olivier-Perretschen Öfen gebrannt worden war, kam auf den Gedanken, den oberen Teil dieses Ofens von dem unteren zu trennen und das Erzklein durch seine eigene Verbrennungshitze abzurösten, ohne Unterstützung eines Stückkiesbrenners. Diese, um 1867 herum mit Hilfe von Tinel ausgearbeitete Idee hatte vollständigen Erfolg; aber trotzdem, und obwohl der so konstruierte „Etagenofen" oder „Plattenofen" der einfachste und billigste aller Feinkiesöfen ist, wurde er doch verhältnismäßig langsam bekannt. Erst seit 1873, wo die Wiener Weltausstellung die Aufmerksamkeit auf ihn lenkte, verbreitete er sich mit großer Schnelligkeit; in England erst seit 1880, nachdem er dort durch vorliegendes Werk bekannt geworden war. Der erste Ofen außerhalb Frankreichs scheint in der Fabrik von Gebrüder Schnorf zu Ütikon am Züricher See 1870 gebaut worden zu sein; der erste in Deutschland in der Kunheimschen Fabrik in Berlin.

Fig. 114 gibt einen Längsdurchschnitt und Fig. 115 einen Querdurchschnitt, letzteren durch zwei benachbarte Öfen; gewöhnlich sind mehrere nebeneinander aufgestellt. Um ihn in Gang zu setzen, dient der Kohlenrost *a* mit Feuertür *b*, die jedoch nebst dem Aschenfall vermauert wird, sobald der Ofen Rotglut angenommen hat. Während der Feuerung mit Kohlen bleibt die oberste Arbeitstür offen. Man beschickt dann die fünf Platten *cdefg* mit Feinkies durch die Arbeitstüren *hik*, worauf der Pyrit sofort Feuer fängt. Die nötige Luft wird durch den Kanal *l* eingeführt und beliebig reguliert. Die Gase ziehen in der durch die Pfeile angedeuteten Schlangenlinie über alle Platten hin, entweichen durch den Fuchs *m* in die Flugstaubkammer *n* und gehen durch *o* nach der Bleikammer, eventuell nach einer anderen Flugstaubkammer. Die Kammer *n* ist mit einer Gußplatte *p* abgedeckt und auf dieser Decke stehen Bleipfannen *rr*, in denen sämtliche Kammersäure von 52 bis 60° Bé abgedampft werden kann. Die Säure der Pfannen kommuniziert wie gewöhnlich durch Heber, oder auch durch einfache Überläufe. Jede der 2,40 m langen und 1,50 m breiten Etagen besteht aus acht Platten, in zwei Reihen von je vier; die Platten ruhen seitlich in den Seitenmauern des Ofens, in der Mitte auf Trägern von feuerfestem Ton *ss*, deren Form durch Fig 116 (a. S. 504) noch mehr anschaulich gemacht werden wird. Sie sind nicht in gleichen Abständen voneinander, wie man es auch auf der Zeichnung sieht; die oberen Etagen, auf denen sich mehr Gas entwickelt, sind etwas höher, als die unteren, welche zugleich die strahlende Wärme der Tonplatten um so nötiger haben. Am geeignetsten für die oberen Etagen ist ein lichter Abstand zwischen den Platten von 11 cm. Um eine größere Menge von Erz abrösten zu können, kann man sich nun freilich nicht damit begnügen, wie bei dem Olivier-Perretschen Ofen, die Masse ruhig liegen zu lassen; da hier die äußere Erhitzung durch die Gase des Stückkiesofens fehlt, so würde die Verbrennung zu unvollständig

Fig. 114.

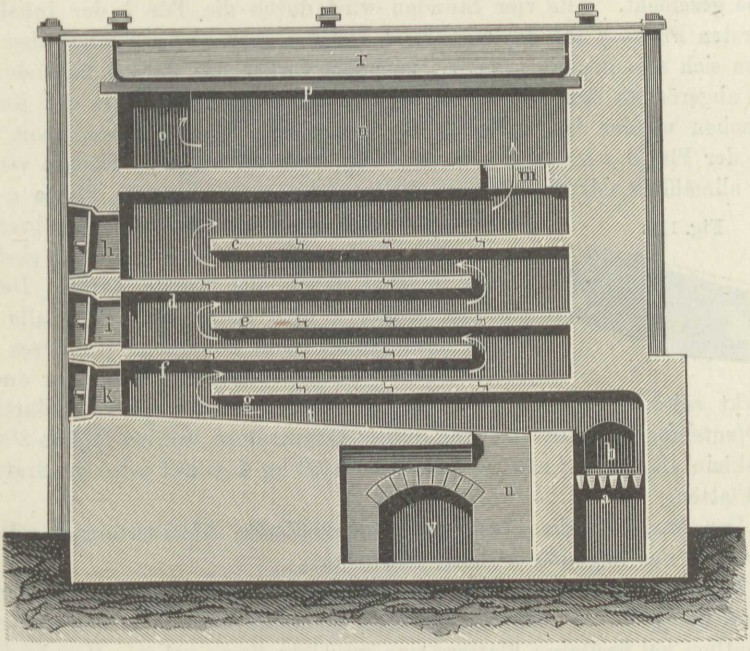
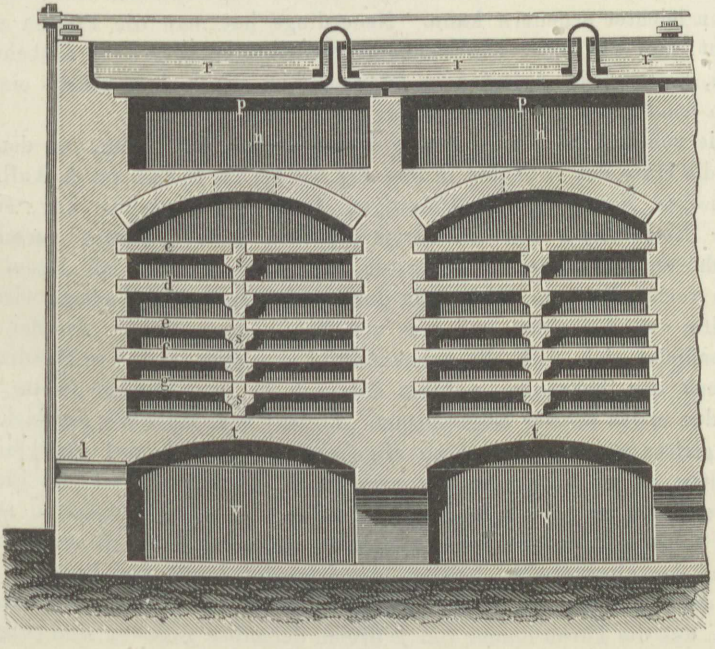
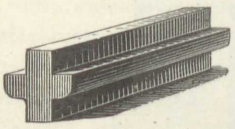


Fig. 115.



sein und die Hitze bald so sehr sinken, daß die Verbrennung ganz aufhören würde. Man muß also die Masse in Bewegung setzen, was auf folgende Weise geschieht. Alle vier Stunden wird durch die Tür *k* der Inhalt der untersten Platte *g* auf das Gewölbe *t*, welches oben abgeebnet ist, aber nach hinten sich absenkt, ausgezogen, nachdem vorher das darauf liegende, nun ganz abgeröstete Erz durch dieselbe Tür *k* und den Fuchs *u* in den Keller *v* geschoben worden ist. Dann stößt man durch die Tür *i* den Inhalt von *f* nach der Platte *g* hinunter und ebnet ihn daselbst wieder. Ebenso verfährt man allmählich mit den höheren Platten, bis man oben die Platte *c* ganz leer bekommt, die nun mit frischem Erz beschickt wird. Wenn vier Öfen zusammengebaut sind, so kommt je einer davon alle Stunde daran. Der Inhalt des Kellers *u* wird durch die Tür *v* alle Tage einmal ausgeräumt. Die Bewegung des Erzes beim jedesmaligen Befördern von einer Etage zur anderen bewirkt seine gründliche Verbrennung und befördert zugleich dadurch die die Ofentemperatur. In vier Öfen obiger Dimensionen werden täglich 3000 kg Pyritklein abgeröstet; man rechnet 32 bis 35 kg Kies auf jedes Quadratmeter der Platten.

Fig. 116.



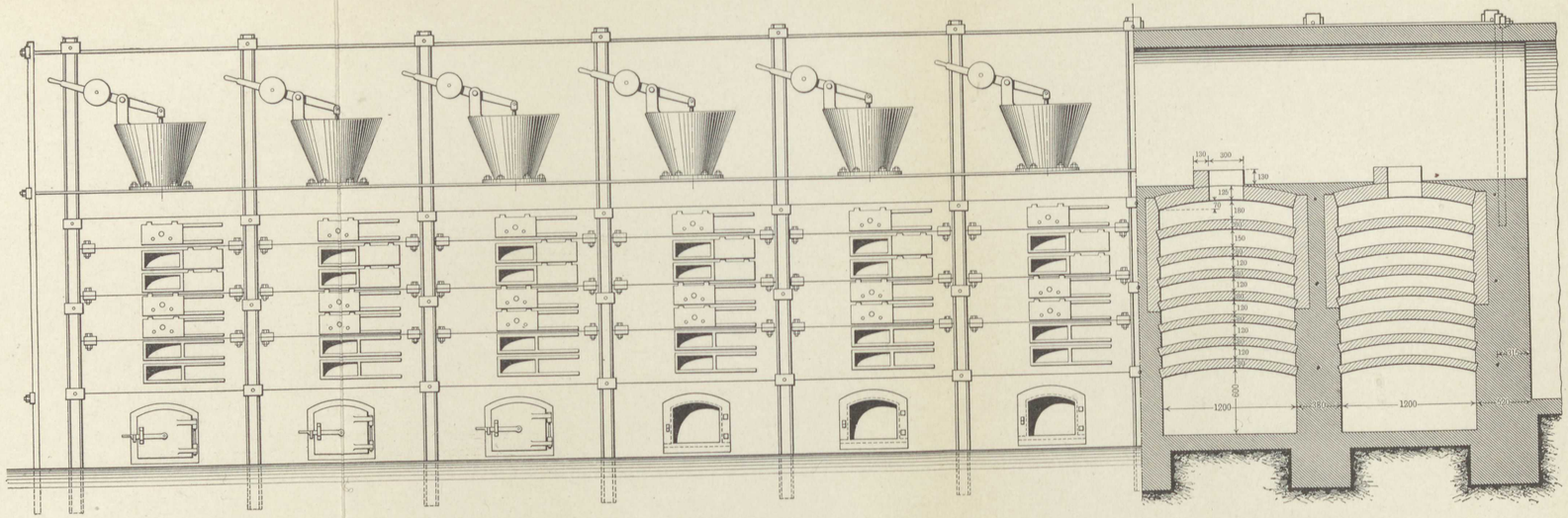
Der Malétrasche Plattenofen hat vielfache Abänderungen erfahren, von denen nur folgende erwähnt sein mögen.

Zuweilen konstruiert man die Etagen in Form eines sehr flachen Gewölbes, der größeren Stabilität halber; jedenfalls kann man der Unterseite, namentlich bei breiteren Platten, eine gewölbte Form geben. Manche Fabrikanten ziehen es vor, die Öfen so zu bauen, daß die Tonplatten, welche die Etagen bilden, nicht in das Seitenmauerwerk eingeschlossen sind, weil man sie dann leichter erneuern kann. Neuerdings hat man die Platten stärker gemacht, um die sonst angewendeten Mittelträger (Fig. 116) entbehren zu können, welche beim Arbeiten im Ofen sehr im Wege sind. Solche einfachen Platten macht man im Lichten 1 bis 1,1 m breit.

Die von Schaffner zu Aussig konstruierten Plattenöfen, von denen ich durch die Güte des Erbauers in den Fig. 72 bis 76, S. 234 der 2. Aufl. d. W. vollständige Konstruktionszeichnungen zu geben imstande war, sind in einigen Einzelheiten von den ursprünglichen Malétraschen verschieden, und gehörten jedenfalls zu den besten ihrer Art. Es sind bei diesen sieben Platten vorhanden, von denen jede durch eine eigene Tür bedient wird, und zwar drei von der einen und vier von der anderen Seite. An der ersten Seite befindet sich auch die Aschenfalltür von etwa $^1/_2$ m im Quadrat zum Ausziehen der Abbrände, welches demnach in gewöhnlicher Weise, nicht durch den etwas schwer zugänglichen „Keller“ von Malétra geschieht. Die Türen gleiten sämtlich mit ihren abgehobelten Rändern auf gleichfalls abgehobelten, an die Frontplatten angegossenen Leisten; eine weitere Dichtung oder Verschmierung ist durchaus nicht nötig. An die Frontplatten ist eine Anzahl von eisernen Kniestücken angebolzt, welche zwischen ihrem gekröpften Teil und den abgehobelten Leisten hinreichenden Raum frei lassen, daß die Türen darin hin und her gleiten können, und es sind so viel dieser Teile vorhanden, daß die Türen immer von je dreien derselben gehalten sind (Fig. 117).

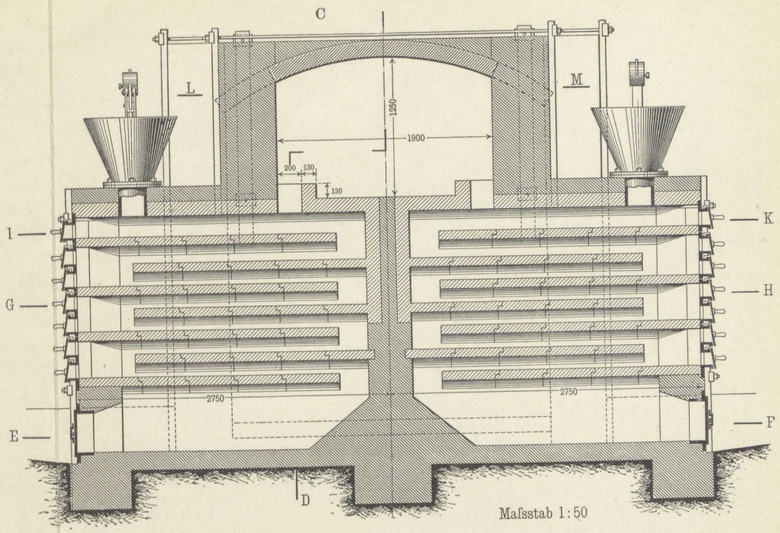
Diese Art der Arbeit ist augenscheinlich viel billiger, als wenn alles in einem Stück gegossen wäre, weil das Hobeln dabei sehr einfach ist, und auch

Fig. 118.



Schnitt C—D

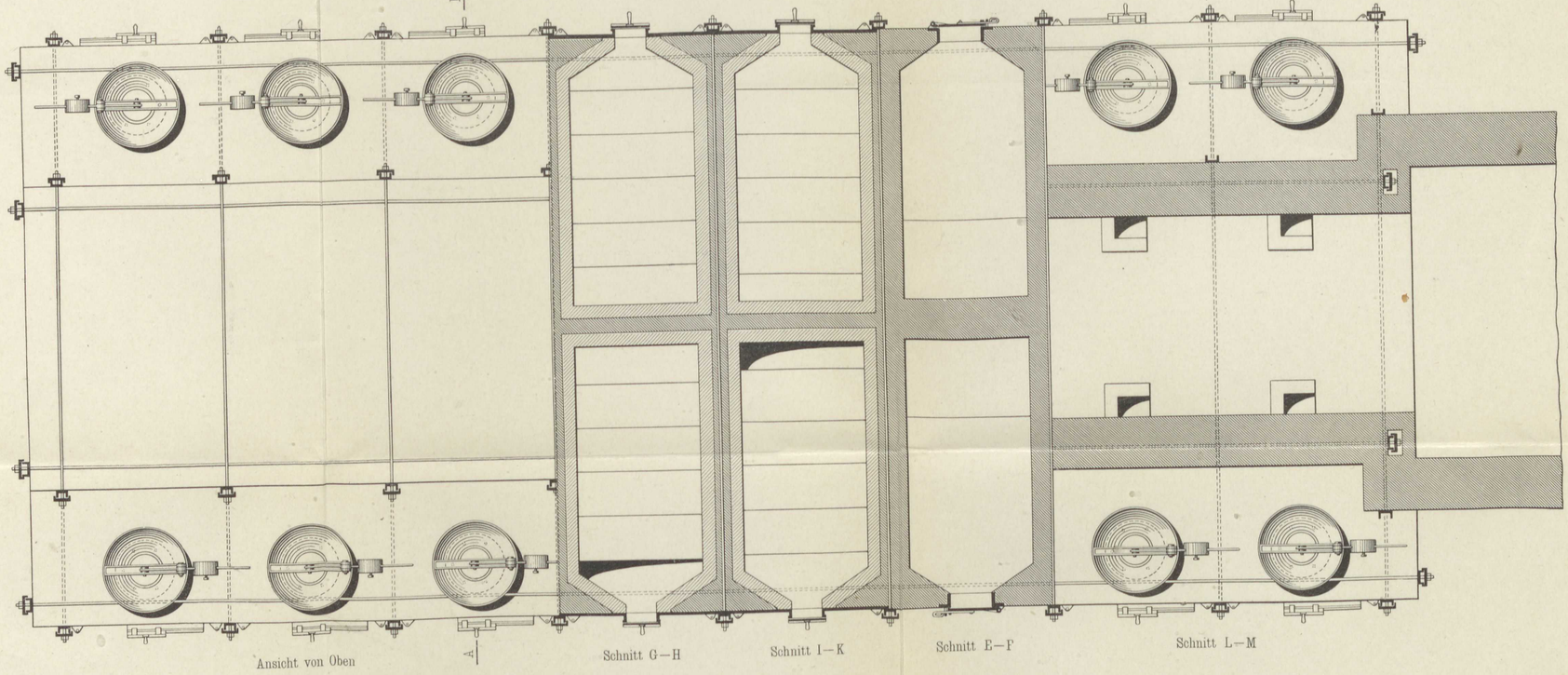
Fig. 119.



Maßstab 1:50

Schnitt A—B

Fig. 120.



Ansicht von Oben

Schnitt G—H

Schnitt I—K

Schnitt E—F

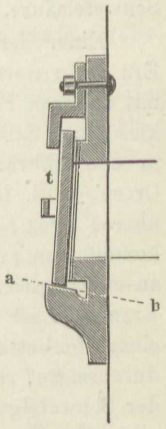
Schnitt L—M

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

viel billiger, als die oben S. 464 abgebildete, in England gebräuchliche Einrichtung, ohne darum weniger zweckentsprechend und solid als die letztere zu sein. Besondere Luftöffnungen sind nicht vorhanden, da trotz der abgehobelten Dichtungsflächen Luft genug zum Betriebe des Ofens eindringt; die Regulierung muß eben hier ganz durch den Schornsteinschieber geschehen.

Die einzelnen Etagen werden durch Platten aus bester Schamottemasse gebildet, welche ohne Mittelstützen quer über die ganze Breite des Ofens hinlaufen; sie sind 1,5 m lang (= der Breite des Ofens zuzüglich der Auflage an beiden Enden) und je 0,5 m breit; ihre untere Seite ist gewölbeartig gestaltet, in der Mitte sind sie etwa 90 mm, an den Enden etwa 130 mm stark.

Fig. 117.



Die Decke der ganzen Ofenreihe wird durch einen Flugstaubkanal gebildet, welcher sich hinter den Öfen noch in eine größere Kammer fortsetzt, aus der das Gas während des Anheizens durch einen unterirdischen Kanal zum Schornstein, während der Arbeit selbst aber durch ein eisernes Rohr zum Gloverturm geleitet wird. Durch den Flugstaubkanal hindurch geht für jeden Ofen ein Fülltrichter für den Feinkies; das Trichterrohr ist durch einen kleinen gußeisernen Konus (mit der Basis nach unten) verschlossen, welcher sich oben in eine aus dem Trichter herausragende Stange fortsetzt; diese ist fest mit einem wagerechten zweiarmigen Hebel verbunden, dessen Drehpunkt außerhalb des Rumpfes liegt, und dessen äußerer Arm mit einem Gegengewicht versehen ist. Dies gestattet, den mit Erzklein gefüllten Trichter leicht und augenblicklich durch Niederdrücken des äußeren Hebelarmes zu entleeren; die neu aufgeschüttete Beschickung bewirkt nach dem Niedergehen des Ventilkonus wieder einen gasdichten Verschluß. Am Ende des ganzen Systems befindet sich die oben erwähnte Staubkammer, an welche sich der Gloverturm unmittelbar anschließt. In diesem Ofen werden Staub und Graupen zugleich gebrannt, und bis auf 1 Proz. Schwefel abgeröstet; man erspart es sich also hier, das Erzklein fein zu mahlen, was in manchen anderen Fabriken noch geschieht.

Der Aussiger oder Schaffnersche Feinkiesofen ist an vielen Orten nach den in den früheren Auflagen dieses Werkes gegebenen Plänen mit vollem Erfolge errichtet worden. Natürlich hat man ihn aber auch vielfach wiederum in Einzelheiten abgeändert, wie z. B. die von Falding in Mineral Industry 7, 668 gegebenen Pläne zeigen. Die meisten Praktiker sind heute der Ansicht, daß die von beiden Seiten beschickten Öfen zu viel falsche Luft eintreten lassen und man zieht es daher vor, zwei Öfen mit den Rückseiten aneinanderstoßen zu lassen. Ich kann durch die Güte des Herrn H. H. Niedenführ einen Etagenofen des neuesten Typus in der Tafel Fig. 118 bis 120 geben, die ohne weitere Erklärungen verständlich sind und weitere Abbildungen entbehrlich machen.

Nach Mitteilungen von F. Benker (1902) baut dieser die Malétra-Öfen noch immer nach altem System (S. 502), mit den Arbeitstüren immer auf einer Linie. Auf der Decke befindet sich ein großer Sammelkanal und Staubkammer von etwa 1,50 m Höhe. Schließlich folgt eine große Staubkammer von derselben Breite und Höhe wie der Ofen, und 6 bis 10 m lang,

je nach der Art der Kiese. Jede Abteilung erhält in 24 Stunden 12 Beschickungen, zusammen 1000 bis 1200 kg 50proz. Kies, aber bis 1600 kg kupferhaltige Kiese mit nur 24 bis 28 Proz. Schwefel, wie sie z. B. in Toskana vorkommen, mit 3 Proz. Cu und 26 Proz. S; nach dem Rösten ist 90 Proz. des Kupfers in Wasser und 95 Proz. in dünner Schwefelsäure löslich. Für je zwei Abteilungen dient ein Mann. Das Ausbreiten des Kieses auf den Platten geschieht mittels eines Krähls in der Art, daß die Oberfläche wellenförmig wird und es keine entblößten Stellen gibt. Bei solchen armen Kiesen erhielt Benker doch Gase von durchschnittlich 7,7 Proz. SO_2, die pro Kubikmeter Kammerraum in 24 Stunden 6,2 kg Schwefelsäure von 50° Bé, mit einem Verbrauch von 0,7 kg Salpetersäure von 36° Bé pro 100 50grädiger Schwefelsäure, lieferten.

Einer der hauptsächlichsten Vorzüge des Etagenofens ist der, daß das Erz darin weit besser als sonst ausgebrannt wird, nicht nur im Vergleich mit anderen Formen von Feinkiesöfen, sondern selbst mit den besten Stückkiesöfen. Selbst ohne das Erzklein fein zu mahlen, kann man den Schwefel in den Abbränden sehr leicht auf 1,5 Proz. herunterbringen. An vielen Orten, z. B. in Ütikon, kommt der Durchschnittsgehalt der Abbrände nie über 1 Proz., und bleibt oft darunter. In der Fabrik von Malétra selbst kommt man auf 0,6 bis 0,8 Proz., jedoch nur dadurch, daß man den Feinkies zu einem gleichförmigen Pulver mahlt. Auch die durch die Öfen gehende Erzmenge ist von Einfluß auf diesen Punkt. Sorel gibt an, daß man in einer Ofenbatterie, wenn man 34 bis 35 kg Erz pro Quadratmeter in 24 Stunden durchsetzte, regelmäßig auf 0,75 Proz. Schwefel hinab kam; bei 36 kg stieg der Schwefelgehalt auf 1 Proz., bei 32 kg sank er auf 0,42 Proz. Jurisch[1]) gibt die Durchsatzmenge = 25,6 bis 35,8 kg, durchschnittlich 30 kg pro Quadratmeter Platten an. Stolzenwald[2]) konnte von ungarischem 47proz. Kies nicht über 24 kg pro Quadratmeter brennen, um auf 1,7 Proz. S in den Abbränden zu kommen. Ich habe in Deutschland Etagenöfen gesehen welche „Graupen" von spanischem Erz bis auf 2,8 Proz. S, und sogar „Stücke" von westfälischem Erz auf 3,5 Proz. S brannten. Natürlich kann man solche Ergebnisse nur bei reinen, von Zink, Blei usw. freien Erzen erwarten. Daher werden die Abbrände von Plattenöfen gern für Hochöfen und andere metallurgische Zwecke angekauft.

Der Malétra-Ofen und dessen Abänderungen eignen sich am besten für reiche Erze. Bei 50proz. Erz bekommt man gute Resultate, wenn man auf das Quadratmeter in 24 Stunden 32 bis 37 kg Erz verbrennt. Die unterste Grenze ist 28 kg, aber dies darf nur ausnahmsweise geschehen, weil die Öfen sonst kalt werden. Für arme Erze unter 38 Proz. Schwefelgehalt ist der Plattenofen nicht gut brauchbar.

Arbeit mit dem Malétra-Ofen. In einem Ofen mit sechs Platten sollte kaum eine violette Flamme sichtbar sein, wenn man die Beschickung von der obersten auf die zweite Platte hinunter krückt. Die zweite Platte ist hellrotglühend, die dritte etwas weniger, und so fort; der hintere Teil der fünften sollte nur bei Nacht sichtbar sein, durch das von der vierten Platte ausgestrahlte Licht, und die sechste sollte ganz schwarz erscheinen. Krutwig

---

[1]) Schwefelsäurefabrikation, S. 80. — [2]) Chem.-Ztg. 1901, S. 22.

und Dumoncourt[1]) fanden auf der obersten Platte eine Temperatur von 680°, auf der zweiten 750°, auf der dritten 720°, auf der vierten 650°.

Sorel fand auf den verschiedenen Platten folgenden Schwefelgehalt:

Im frischen Erze	50 Proz.
Auf der ersten Platte	32 „
„ „ zweiten „	17 „
„ „ dritten „	7 „
„ „ vierten „	5 „
„ „ fünften „	2 „
„ „ sechsten „	0,75 „

Er fand regelmäßig die eine Hälfte des Schwefels in den Abbränden in Gestalt von Monosulfuret, die andere in der von Ferrisulfat.

Eine Reihe von Gasanalysen aus den verschiedenen Etagen eines Malétra-Ofens gibt Fischer (vgl. weiter unten).

Crowder[2]) fand bei Öfen mit sieben Platten, welche alle acht Stunden beschickt werden, so daß jede Beschickung $7 \times 8 = 56$ Stunden im Ofen zubringt, in zwei Reihen (a und b) von je 23 und 26 Versuchen folgende Mittelgehalte des Erzes an Schwefel in Prozent:

Frisches Erz	50,00	50,00	Proz. S
Oberste Platte	32,27	32,81	„ „
Zweite „	21,41	17,55	„ „
Dritte „	12,77	11,09	„ „
Vierte „	6,39	5,05	„ „
Fünfte „	4,08	3,42	„ „
Sechste „	2,35	2,56	„ „
Siebente „	2,27	1,96	„ „

Wenn der Zug zu stark ist, so kühlen sich die unteren Platten zu sehr ab, und die oberen werden heißer. Dies kann den Anschein verursachen, als ob der Prozeß sehr gut ginge; aber es kommt bald anders heraus. Wenn im Gegenteil zu wenig Zug ist, so wird die unterste Platte leuchtend und der Schwefelgehalt der Abbrände steigt rasch. In beiden Fällen findet auf der zweiten Platte eine Sinterung, und infolge davon schlechte Abröstung statt. Man kann dem abhelfen, indem man an der Tür der zweiten Platte etwas Luft einläßt, oder auch, indem man mit der Beschickung etwas Abbrand mischt. Die Zulassung von Luft auf die Zwischenplatten ist auch dazu dienlich, etwa zurückgebliebene Öfen vorwärts zu bringen, und den etwa von der ersten Platte sublimierenden Schwefel zu verbrennen, was bei heiß gehenden Öfen oder auch bei feuchtem Schwefelwasserstoff ausgebendem Pyrit notwendig werden kann; aber dieses Hilfsmittel, welches bei richtigem Gebrauche sehr nützlich ist, muß immer mit Vorsicht angewendet werden, damit die Bodenplatten nicht durch Mangel an Luft zu kalt werden.

Bei normalen Arbeitsbedingungen wird alle zur Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure erforderliche Luft auf der untersten Platte eingeführt, und diese große Luftmenge kann die Temperatur der beinahe ausgebrannten Masse so weit erniedrigen, daß das Ferrisulfat nicht mehr zersetzt wird. Man versuchte bei Malétra zuerst dies dadurch zu vermeiden, daß man das Röstgas unter die Bodenplatte zurückführte, wodurch man diese heizte und

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1898, S. 242. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 298.

den darunter befindlichen Raum noch als Staubkammer ausnutzte; aber dies ging nicht an und wurde sehr bald wieder aufgegeben. Man hat sogar versucht, die Hitze der Röstgase zur Vorwärmung der Verbrennungsluft auszunutzen. Aber dies muß augenscheinlich sehr störend für den Zug sein, und wird sich auf die Länge kaum bewähren. Man könnte denselben Vorteil mit größerer Leichtigkeit erreichen, wenn man am Boden nur die unbedingt zur Beendigung des Röstens erforderliche Luft zuließe, und die übrige Luft durch einen Regulierungsschieber in der obersten Arbeitstür einführte. In diesem Falle wird die Bodenplatte im Finstern deutlich glühend erscheinen. Man kann dieses Verfahren jedoch nur bei sehr gutem Zuge durchführen, z. B. wenn man das Gas vor dem Eintritt in die Kammer bedeutend ansteigen und es auf keinem Teile seines Weges hinabsteigen läßt. Die Ofenwände müßten in diesem Falle ziemlich dick gemacht werden, um Wärmeverlust im unteren Teile des Ofens zu vermeiden; andererseits müßte man eine Überhitzung der obersten Platte dadurch verhüten, daß man den Gaskanal recht hoch macht und die Ableitung der Wärme von dort durch Aufsetzen von Säureverdampfpfannen u. dgl. befördert.

Plattenöfen sind leichter als Stückkiesöfen zu führen, brauchen aber etwas mehr Arbeit. Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Mann täglich 1000 kg Kies beschicken, brennen und ausziehen kann; das Maximum ist 1250 kg. Am besten gibt man jedem Manne fünf Öfen, so daß jeder Ofen alle fünf Stunden an die Reihe kommt. Sauenbildung kommt hier kaum je vor. Die Arbeitstüren dürfen nie länger als unbedingt nötig offen gelassen werden; wird dies beobachtet, so ist das Ausbringen an Säure und der Salpeterverbrauch bei Plattenöfen gerade so gut wie bei den besten Stückkiesöfen. Wenigstens ist mir dies in allen von mir besuchten Fabriken versichert worden.

Wenn ein Ofen frisch in Betrieb gesetzt werden soll, so muß er natürlich wie gewöhnlich gut ausgetrocknet werden. Die Verbindung mit den Kammern wird verschlossen, und auf den Platten ein Kohlenfeuer angemacht, wobei man mit der untersten beginnt und nötigenfalls einen provisorischen Kamin aufsetzt. Nach vier bis fünf Tagen, wenn der Ofen mäßig rot glüht (es ist nicht nur unnötig, sondern geradezu schädlich, bis auf helle Rotglut zu gehen), wird das noch übrige Feuer ausgezogen, Pyrit auf die drei obersten Platten beschickt und die Verbindung mit den Kammern geöffnet, worauf der Prozeß, wie oben beschrieben, weiter geht.

Im Laufe der Jahre sind die Plattenöfen auch in verschiedenen englischen Fabriken, überall mit vollem Erfolge, eingeführt worden, in großartigster Art in den Newcastle Chemical Works, wo 129 Aussiger Öfen der S. 504 beschriebenen Art errichtet worden sind, welche wöchentlich 600 bis 650 t spanischen Pyrit verbrennen. Jeder Ofen empfängt alle acht Stunden eine Beschickung von 225 bis 237 kg Feinkies.

Die gegen den Malétra-Ofen in seiner Anwendung für Sulfitstofffabriken von Harpf erhobenen Bedenken sind von mir in Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 65 und 157 widerlegt worden.

Das oben S. 481 erwähnte Verfahren von Debuch zur Einhaltung einer Ofentemperatur von 600 bis 650° behufs vollständiger Sulfatisierung des Kupfers, Zinks und Bleis ist jedenfalls in erster Linie für Feinkiesplattenöfen bestimmt.

Andere Formen von Plattenöfen.

Der Ofen von Finch, W., J. und S. Willoughby (Engl. Pat. 2913, 1883) unterscheidet sich von einem Malétra-Ofen nur dadurch, daß die Platten nicht horizontal, sondern abwechselnd nach verschiedenen Seiten geneigt sind.

Mactear (Engl. Pat. 3701, 1878) beschreibt einen ein wenig abgeänderten Malétra-Ofen.

Hasenclever und Helbig haben einen Ofen projektiert, der gewissermaßen zwischen Gerstenhöfers und Malétras in der Mitte steht. Dieser Ofen, dessen Zeichnung und Beschreibung in der 1. Aufl. d. W. **1**, 196 bis 198 zu finden ist, ist nie praktisch ausgeführt worden.

Bramwell (Deutsch. Pat. Nr. 22758) beschreibt einen komplizierten Pyritofen, in dem, entgegengesetzt den gewöhnlichen Feinkiesöfen, die frische Luft mit dem rohen Erz zusammentrifft und die Röstgase nach und nach über teilweise abgeröstetes Erz und zuletzt über die fast erschöpften Abbrände geführt werden. Dies wird dadurch durchgeführt, daß fünf Röstherde in einer Reihe gebaut werden, von denen jeder einen mit einem Hauptkanal kommunizierenden Gasabzugskanal besitzt, welcher mittels einer Drosselklappe auf- oder zugestellt werden kann, so daß man den Gasstrom nach Belieben leiten kann. Der letzte Ofen kommuniziert mit dem ersten durch einen unterirdischen Kanal, so daß man einen regelmäßigen Rundgang, wie bei Sodaauslaugungsgefäßen, einrichten kann.

Die Verbindung von Stückkies- und Staubkiesöfen in einer einzigen Batterie bietet gewisse Schwierigkeiten, weil die letzteren bedeutend mehr Zug als die ersten beanspruchen. Die Sache läßt sich jedoch durch entsprechende Regulierung der Füchse in dem Hauptkanal machen. Die gründlichste Lösung der Schwierigkeit scheint mir die von Dr. Bernhardi in Staßfurt angewendete zu sein. Er hat die Etagenöfen so niedrig gestellt, daß die oberste Platte auf einer Horizontale mit der Oberfläche des Kieses in den Stückkiesöfen liegt. Daher ist in den Staubkiesöfen immer mehr Auftrieb nach dem gemeinschaftlichen Gaskanal, und sie blasen auch beim Öffnen der Türen nie aus.

Die anscheinend nächstliegende Lösung, nämlich mittels mechanischer Zugbeförderung, ist in diesem Falle nicht ganz leicht, da hier die Ventilatoren noch vor dem Gloverturm liegen, also sehr heiß gehen müssen.

John Harris (D. R.-P. Nr. 259208) führt das Erz absatzweise zu, entfernt jede Beschickung aus dem Bereiche der Eintrittsfläche vor Ankunft der nächsten Beschickung und bewegt das Erz über das Ofenbett so, daß jede Beschickung von der vorhergehenden und nachfolgenden so lange getrennt gehalten wird, bis sie annähernd die Temperatur ihrer Umgebung erreicht hat.

G. H. Benjamin (D. R.-P. Nr. 274663) bringt bei Etagenöfen Elektroden an, um eine besonders hohe Temperatur zu erzeugen.

Mechanische Feinkiesöfen.

Die Notwendigkeit, bei Malétraschen und ähnlichen Öfen die Türen häufig zu öffnen, verursacht viel Arbeit und stets auch Einströmen von falscher Luft. Diese Übelstände sind in dem mechanischen Röstofen von

Gebrüder Macdougall aus Liverpool vermieden worden, leider mit Einführung anderweitiger Schattenseiten, welche zu einem Aufgeben dieser Öfen geführt haben. Aber da sie den Anstoß zu allen späteren Erfindungen in diesem Gebiete gegeben haben, so möge ihre Beschreibung dennoch hier gegeben werden. Der in Fig. 121 bis 123 gezeichnete Ofen besteht aus einem gußeisernen Zylinder, 1,85 m im Durchmesser und 3,50 m hoch, aus sieben einzelnen Ringen aa zusammengeschraubt und mit Boden versehen, aber oben offen. Die einzelnen Ringe sind so gegossen, daß ihr unterer innerer Rand als Widerlager für flache Gewölbe b_1 bis b_6 dienen kann, welche den Innenraum des Zylinders in sieben vertikal übereinander liegende Kammern teilen, deren oberste oben offen ist. Die Gewölbe, sowie auch der gußeiserne Boden des Zylinders sind sämtlich in der Mitte durchbrochen und gestatten den Durchgang einer stehenden gußeisernen Welle c, 0,15 m dick, welche durch das Stirnrad d, die mit Trieb versehene Riemscheibe e und die als Motor dienende Dampfmaschine f in Umdrehung versetzt wird. An der Welle sind oben und unten die Doppelbecher g und g_1 angebracht, in welche die am obersten Gewölbe und am Zylinderboden befestigten Ringe h und h_1 eingreifen; die letzteren sind fest, während die Becher gg_1 sich mit der Welle drehen, und ein Flüssigkeitsverschluß (Wasser dürfte dabei zu schnell verdampfen; vermutlich könnte man recht gut statt einer Flüssigkeit Sand anwenden) macht die Ein- und Austrittsstelle der Welle somit leicht gasdicht. Man bemerkt ferner die an der Welle fest angebrachten, mit abwärts gestellten Zähnen versehenen gußeisernen Arme i_1, i_2 usw. bis i_7. Die Zähne derselben sind abwechselnd in umgekehrter Richtung gestellt, so daß der Arm i_1 den Erzstaub vom Zentrum nach der Peripherie, i_2 denselben von der Peripherie nach dem Zentrum schiebt, i_3 wieder wie i_1, i_4 wie i_2 und so fort wirkt. Dementsprechend enthalten die Gewölbe abwechselnde Durchbrechungen, b_1, b_3 und b_5 am Rande, b_2, b_4 und b_6 in der Mitte; bei den letzteren ist aber eine große, 0,372 m im Durchmesser haltende, mit einer eisernen Röhre ausgefütterte Zentralöffnung, welche um den Wellbaum herum dem Staub und Gas freien Spielraum gibt, während in den anderen Böden die Welle von einem Eisenrohre so dicht umgeben ist, daß fast gar kein Staub und noch weniger Gas durchpassieren kann. Das Erzklein (welches übrigens nur durch ein Sieb von je einer Öffnung auf 25 mm hindurchzugehen braucht, also Stücke von Nußgröße enthalten darf) wird durch den Elevator k, der ebenfalls von der Maschine f bedient wird, nach oben gehoben und entleert sich auf den obersten Boden b_1, wo ihn der Arm i_1 umherführt und allmählich der Peripherie zuleitet; dabei wird das Erz durch die Hitze der Gase vollständig getrocknet. Von den obersten offenen Kammern wird nun das am Rande bei l herunterfallende Erz durch den Kolben bei A kontinuierlich in die erste geschlossene Kammer eingestoßen; der Kolben A kann entweder durch die Stange B oder C in hin und her gehende Bewegung versetzt werden, und man kann ihn beliebig schneller oder langsamer gehen lassen, wodurch die Speisung mit Erz vollkommen genau reguliert wird. Der Arm i_2 schafft nun das Erz nach dem Zentrum von b_2, wo es hinabfällt, von i_3 nach der Peripherie von b_3 gebracht wird, dort wieder hinabfällt und so fort, in ganz allmählicher Bewegung, und fortwährend durch die Zähne der Arme umgewendet, bis es endlich am Boden ankommt und durch das Rohr m entleert wird. Die zwei Schieber n und o bewirken, daß man den Inhalt von m ohne

Fig. 121.

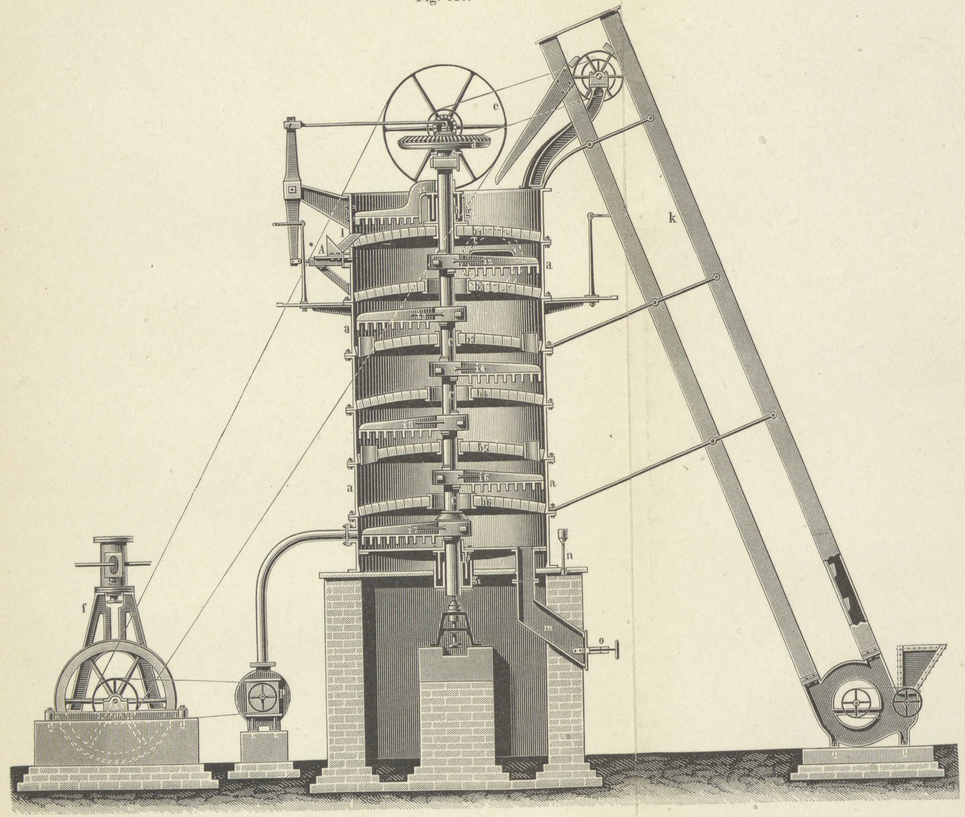


Fig. 122.

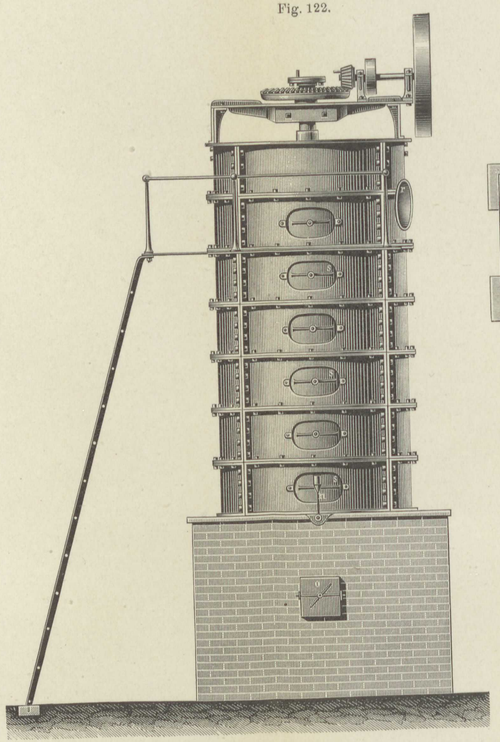
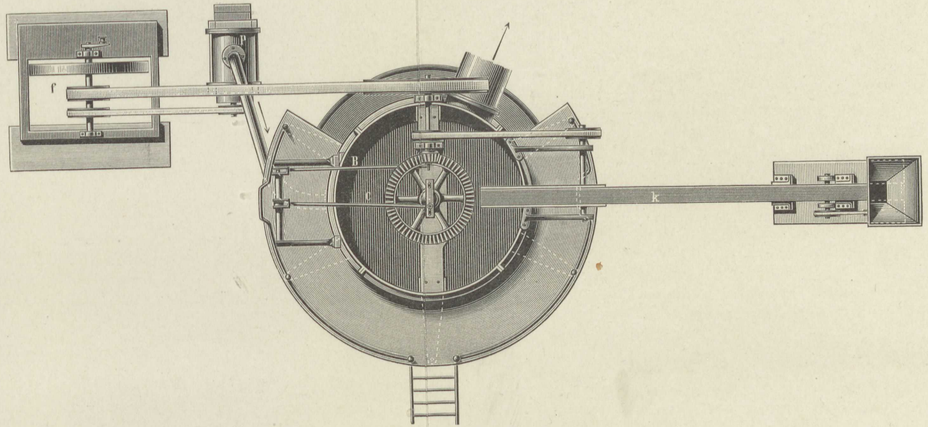


Fig. 123.



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Gasverlust oder Eindringen von Luft nach außen schaffen kann. Da der Ofen während der Operation in voller Glut ist, und zwar oben am heißesten, so entzündet sich das Erz, sowie es in der ersten geschlossenen Kammer auf dem Boden b_2 ankommt, und wird auf seinem allmählichen schraubenförmigen Wege nach unten vollständig abgeröstet. Die nötige Luft wird durch die Luftpumpe p kontinuierlich und in genau nötiger Quantität zugeführt, und die Röstgase entweichen durch das Rohr r nach den Kammern.

Die oben angegebenen Dimensionen reichen für die Verbrennung von 3500 kg Erzklein pro 24 Stunden aus; mit acht Kammern statt der sechs (geschlossenen) kann man 5000 kg abrösten. Auch für Gasreinigungsmasse eignet sich der Apparat vorzüglich, aber dann nur mit vier Kammern. Der Kohlenverbrauch bei dem gezeichneten Apparate belief sich (1876) in einer nordenglischen, dem Verfasser bekannten Fabrik auf 4000 kg wöchentlich, sämtlich zum Betreiben der Maschinerie; eine zweipferdige Maschine und ein 37 mm weites Dampfrohr soll für den größten Ofen ausreichen. Der Arbeitslohn war 85 ℳ pro Woche, was eigentlich ziemlich hoch erscheint, da der Ofen ja ganz automatisch arbeitet; aber es war damals nur ein Ofen im Gange, ein zweiter in der Aufstellung begriffen und ein dritter bestellt, und die Eigentümer erwarteten, mit demselben Arbeiterpersonale sämtliche drei Öfen bedienen zu können. Jedenfalls ist man dabei von der Geschicklichkeit der sonst verwendeten Ofenarbeiter unabhängig, welche meist erst durch jahrelange Übung erworben werden kann.

Zum ersten Ingangsetzen wird die Maschinerie angelassen und der kalte Ofen allmählich gefüllt, wobei man, wie auch später, die Dicke der Schichten auf den Böden ganz genau in der Hand hat. Wenn das Erz unten angekommen ist, stellt man die Maschine still und läßt die Flamme eines temporär an das unterste Mannloch angebauten Kohlenherdes in den Zylinder treten, bis das Erz auf dem Boden und dem Gewölbe b_2 entzündet ist. Dann setzt man die Maschine in Gang, nimmt den Feuerherd weg, schließt das Mannloch und hat weiter nichts mehr zu tun, als zu sehen, daß das Erz richtig abgeröstet unten ankommt. Sollte dies nicht der Fall sein, so ändert man den Gang des Speisekolbens A, der Luftpumpe oder der Rührwelle, bis alles in Ordnung ist. Man kann ohne Schwierigkeit bis auf 1 Proz. Schwefel in den Abbränden kommen; bei forzierter Arbeit jedoch nur auf 3 bis 4 Proz.

Einen Vorwurf wird man dem Macdougallschen Ofen an erster Stelle zu machen geneigt sein, nämlich daß die Maschinerie im Inneren desselben sich nach kurzer Zeit abnutzen müsse. Um diesem Vorwurfe möglichst zu begegnen, sind alle Teile der Maschinerie aus dickem Gußeisen gemacht, und wenn sich einer der Arme abnutzt, so kann man ihn durch die Mannlöcher ss erneuern, ohne den Ofen abkühlen zu müssen. Daß im übrigen dieser Apparat sehr große Vorzüge vor den von Hand betriebenen Verbrennungsapparaten hat, ist ganz klar. Die Umwendung der Erzteilchen ist eine ganz vollkommene, ohne daß dabei, wie in allen übrigen Fällen, durch Handarbeit bei offenen Türen gearbeitet würde. Ja nicht einmal beim Beschicken oder Ausleeren kommt falsche Luft in den Ofen, und man kann durch die Luftpumpe in völlig regelmäßiger Weise immer genau so viel Luft einlassen, als man braucht. (In der Praxis zeigte sich dies übrigens doch ziemlich schwierig.) Man arbeitet in der Tat hier unter so günstigen Bedingungen, wie sie kein einziger früherer Kiesröstungsapparat, sei es für Stücke oder Schliech, dar-

bietet, und man darf annehmen, daß der Salpeterverbrauch auf ein Minimum, das Ausbringen von Schwefelsäure auf das Maximum dabei hätte kommen müssen. Einen Übelstand hat aber der Macdougallsche Ofen, und einen so großen, daß er in der oben erwähnten Fabrik wieder aufgegeben worden ist. Die Menge des Flugstaubes ist nämlich bei ihm so außerordentlich groß, daß man ihn gar nicht bewältigen konnte und die Kammerarbeit wesentlich gestört wurde; an Anwendung des Gloverturmes konnte gar nicht gedacht werden. Nach den mir vorliegenden Notizen scheint man freilich an die Anlegung wirklich zweckmäßiger Flugstaubkammern gar nicht gegangen zu sein, weil die Erfinder sowohl als die Fabrikanten früher solche nie gebraucht hatten und wenig von ihnen wissen mochten; auch wirkte die Luftpumpe zu gewalttätig und riß den Staub durch lange Kanäle mit fort[1]). Es ist sehr schade, daß man dieser einen Schwierigkeit nicht nachhaltiger zu begegnen versucht und lieber den ganzen Apparat aufgegeben hat. Übrigens hatte man doch auch mit der Maschinerie noch viel zu viel Umstände und Reparaturen, und mußte jedenfalls die technische Konstruktion noch in manchen Einzelheiten verbessert werden.

Ein neues Patent der Gebrüder Macdougall (Engl. Pat. 3985, 1883) sollte die Übelstände ihres geschilderten Ofens vermeiden. Zur Aufhaltung des Flugstaubes waren Staubkammern mit durchbrochenen Querwänden vorgesehen, aus denen man den sich ansammelnden Staub ohne Eintritt von Luft oder Austritt von Gas entfernen konnte. Die Rührwelle und Rührschaufeln sollten aus Gußeisen gemacht werden, aber mit Anbringung eines zentralen Schmiedeisenrohres, was ein Werfen und Biegen durch die Wirkung der Hitze verhüten sollte. Um die Welle leicht herausnehmen zu können, sollten die Seitenarme daran durch gegabelte Enden und Vorstecker befestigt sein. Eine zweite Abänderung des Ofens sollte den beim Herabfallen von einer Kammer in die andere entstehenden Staub vermeiden. Dieser Ofen besteht aus einer oblongen horizontalen Kammer, welche mit einer Reihe von senkrechten Rührwellen mit Schaufeln versehen ist, die sich in abwechselnd umgekehrter Weise herumdrehen. Die Zähne sind so gestellt, daß das Röstgut von einer Welle zur anderen, also von einem Ende des Ofens zum anderen fortbewegt wird. Wo lange andauerndes Rösten oder Brennen erforderlich ist, soll man einen ähnlichen Ofen oder den früher beschriebenen Ofen darüber setzen und das Material zuerst durch den oberen Ofen gehen lassen.

Nach einem weiteren englischen Patente der Gebrüder Macdougall, Nr. 21 504, 1891, soll an diesem Ofen die Zentrallwelle aus mehreren Längsstücken bestehen, zusammengesetzt in der Art, daß das viereckige Ende eines Stückes in eine viereckige, am entsprechenden Ende des nächsten Stückes angebrachte Büchse paßt und ein dazwischen eingeschobener viereckiger Keil die Verbindung fest macht; eine dicht anschließende Federklammer schützt die Kuppelung vor der Wirkung des Röstgases. Die den Ofen bildenden Ringe sind durch Stellschrauben und Stemmfugen verbunden; die Enden der Stellschrauben sind den sauren Dämpfen nicht ausgesetzt.

---

[1]) Davis (Chemical Engineering II, S. 120) berichtet, daß bei Anwendung von mechanischem Zuge von 25 t wöchentlich verbranntem Feinkies 4 t als Flugstaub fortgerissen wurden!

Es sei hier auf eine mit vielen Abbildungen begleitete Abhandlung von Bode über mechanische Röstöfen[1]) hingewiesen, welche sie freilich im allgemeinen, nicht vom Standpunkte des Schwefelsäurefabrikanten, bespricht. Ein spezieller Ofen der Art für Pyrit ist auch von Perret konstruiert worden (patentiert für Frankreich am 23. Juni 1875).

Ein dem Macdougallschen Ofen sehr ähnlicher ist von R. Mackenzie patentiert worden (Engl. Pat. 4418, 1881). Dieser ist am Boden mit einem Wasserbehälter versehen, in der Idee, die Röstung durch Wasserdampf zu befördern.

Ein nur in Einzelheiten abweichender Ofen ist von Black und Larkin patentiert worden (Engl. Pat. 4456, 1881).

Viel wichtiger als diese Öfen, von denen, so weit sie überhaupt ins Leben getreten sind, keiner sich lange behauptet hat, ist der von Hermann Frasch, allerdings für einen anderen Zweck (Abröstung von bei der Reinigung von schwefelhaltigem Rohpetroleum entstandenen Metallsulfiden) konstruierte Ofen, den ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 15 beschrieben habe, und der den Hauptübelstand des Macdougall-Ofens durch Einführung einer Wasserkühlung vermeidet. Dieser Ofen ist in Fig. 124 bis 126 (a. f. S.) gezeigt. Wir bemerken dabei die hohle Welle C von 200 mm äußerem und 125 mm innerem Durchmesser. Oberhalb des Ofens steht sie mittels einer Stopfbüchse mit dem festen Wasserrohre D in Verbindung, das durch Rohr k Wasser aus dem Behälter E empfängt, während Rohr k', das vom Boden von E ausgeht, fast bis zum Boden der Welle C reicht. Hierdurch wird eine beständige Zirkulation des Wassers aus E durch k' nach unten, dann in dem ringförmigen Raume zwischen k' und C und zurück durch k nach E hervorgerufen. Zweigröhren führen das Wasser aus C in die hohlen Querarme H und schützen diese vor dem Schmelzen oder Deformieren. Außerdem ist die Welle C' von außen durch ein mit feuerfestem Ton belegtes Drahtnetz geschützt. Der übrige Teil der Zeichnungen ist durch Bezugnahme auf den Macdougall-Ofen leicht verständlich; nur sei noch besonders Bezug auf die sehr wirksame Flugstaubkammer genommen.

Ich habe mich von der ausgezeichneten Wirkung dieses Apparates persönlich überzeugt, besonders auch davon, daß die Wasserzirkulation zwischen der hohlen Welle C' und den Querarmen H, H durch den in letzteren entstehenden Dampf vollkommen genügend zu ihrem Schutze bewirkt wird. Man benutzt jetzt den entstehenden Wasserdampf, unter Einschaltung einer Dampftrommel am höchsten Punkte der Wasserzirkulation, bei einem Drucke von zwei Atmosphären zur Destillation von Petroleumbenzin. Im Jahre 1902 arbeiteten 30 Frasch-Öfen von 4,88 m Durchmesser in acht verschiedenen Fabriken der Standard Oil Company mit vollstem Erfolge zur Abröstung von Metallsulfiden.

Der Herreshoff-Ofen.

Dieser Ofen, der in Amerika von der General Chemical Company in New York und in Europa von der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. verkauft wird, ist den Macdougall-

[1]) Dingl. polyt. Journ. **119**, 53; Wagners Jahresber. f. 1876, S. 298.

Öfen ähnlich, hat aber einen weit größeren Erfolg in der Praxis gehabt. Die ersten amerikanischen Patente sind: Nr. 556750, 1896; 616926, 1899.

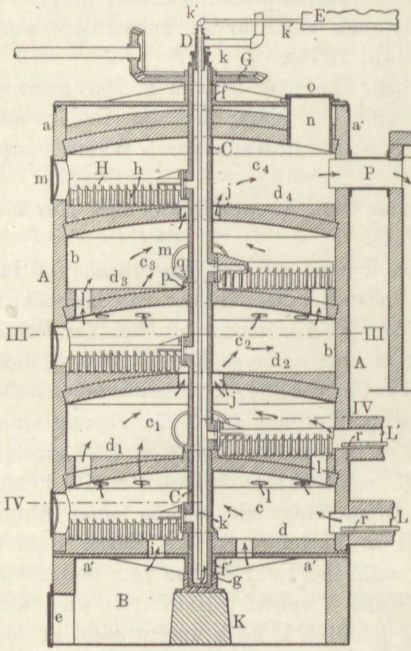


Fig. 124.

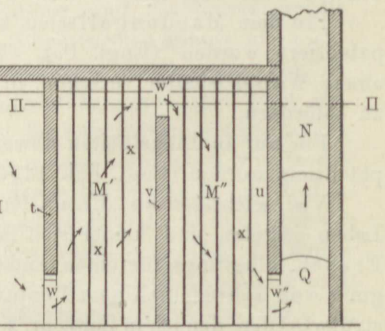


Fig. 125.

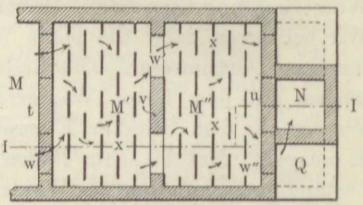
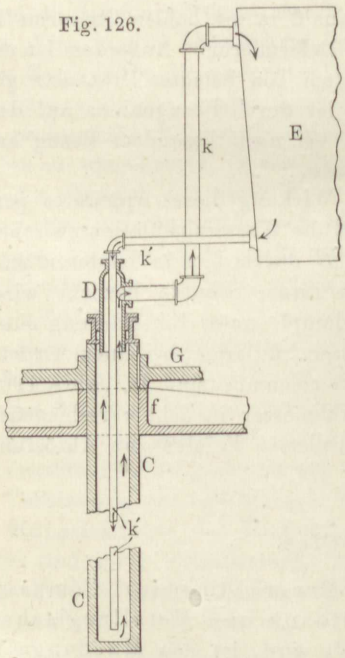


Fig. 126.



Die frühere Gestalt dieses Ofens ist in der dritten Auflage dieses Werkes 1903, I, S. 301 ff. beschrieben. An Stelle davon werden wir weiter unten einen neueren Ofen beschreiben und abbilden, den die General Chemical Company in Amerika ausgebildet und im Amer. Pat. 976175 beschrieben hat.

Im Jahre 1911 standen über 1750 der älteren Herreshoff-Öfen (davon 1400 in Europa) in regelmäßiger und vorteilhafter Arbeit für folgende Zwecke: Röstung für Schwefelkies für Fabrikation von Schwefelsäure; Röstung von Schwefelkies zur Fabrikation von Sulfitcellulose; Röstung von Pyrrhotit; Röstung von gemischten Sulfiden behufs magnetischer Separation; vorläufige Röstung von einfachen oder komplizierten Sulfiden für metallurgische Zwecke.

Nach Chem. Ind. 1911, S. 562 waren bis 31. März 1911 von Herreshoff-Öfen verkauft worden 357 in Deutschland, 102 in Großbritannien, 116 in Österreich-Ungarn, 21 in Belgien, 10 in Dänemark, 17 in Spanien, 10 in

den Balkanstaaten, 147 in Frankreich, 3 in Holland, 237 in Italien, 15 in Portugal, 70 in Rußland, 193 in Skandinavien, 2 in der Schweiz, 512 in den Vereinigten Staaten (im ganzen also 1812 Stück).

Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft in Frankfurt a. M. hat den älteren Herreshoff-Ofen seit dem Jahre 1903 weiter ausgebildet und wesentliche Verbesserungen daran vorgenommen. Diese Verbesserungen beziehen sich insbesondere auf die Vermeidung der Flugstaubbildung. Die dazu verwendete Einrichtung ist von Herreshoff erfunden worden. Sie besteht im wesentlichen darin, daß das Erz von einem Herde zum anderen durch besondere, von den Gaswegen getrennte Öffnungen in den Herden geleitet wird, oder durch mit der Welle bewegliche Luken oder Rutschen herabfällt. Außerdem verwendet die Metallbank usw. vielfach die weiter unten zu beschreibende Staubkammer von Howard.

Das amerikanische Patent dieser Firma für den neuen Röstofen, Nr. 729 170, ist (den Vorschriften entsprechend) auf den Namen von Herreshoff selbst ausgestellt; die europäischen Patente sämtlich auf den Namen der Nichols Chemical Company in New York, nämlich D. R.-P. Nr. 143 740, in Belgien 170 351, in Frankreich 332 065, in Italien 173 242, in Spanien 31 732, in England 13 877 von 1903, in Österreich 15 530, in Ungarn 28 566, in Rußland 9798, in Schweden 17 277, in Norwegen 13 137.

Verbesserungen sind beschrieben in Engl. Pat. 22022 von 1910 und 6372 von 1912 (Amer. Pat. 1 066 110).

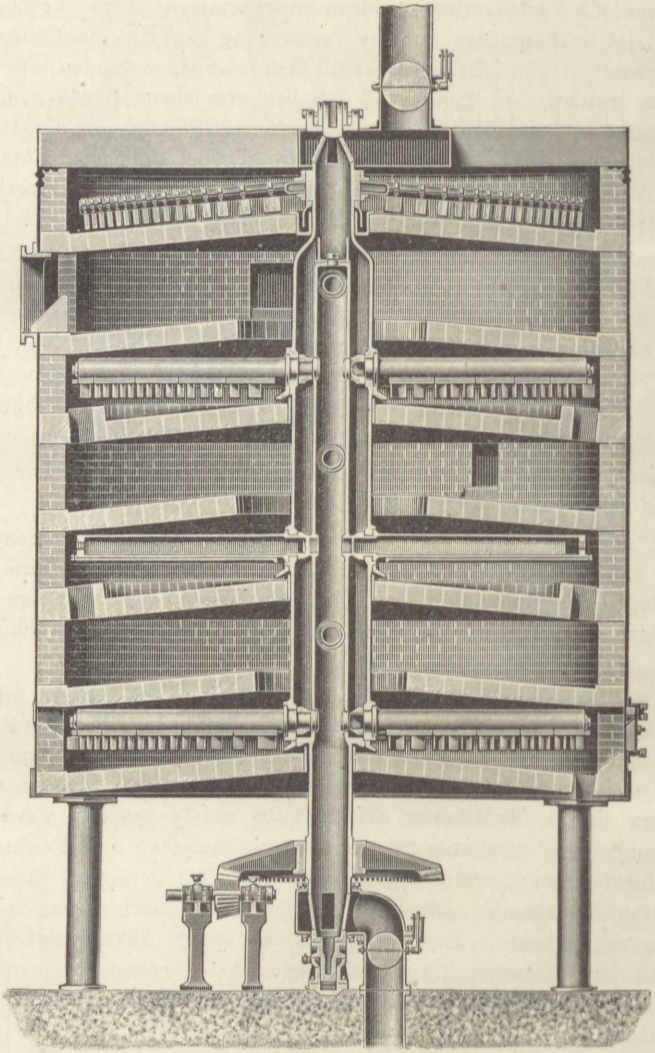
Der neue Herreshoff-Ofen der General Chemical Company ist das Resultat ausgedehnten Studiums der Röstung von Erzklein. Eine bis dahin beobachtete Unregelmäßigkeit bei Feinkiesbrennern beruht auf dem Schlacken und Sintern des Erzes bei der Röstung, wodurch die Kratzer behindert und bisweilen zerbrochen werden.

Es stellte sich bald heraus, daß das Schlacken und Sintern faktisch von der Schmelzung des bei der Röstung zuerst entstehenden FeS herstammt; die Schmelzung tritt erst ein, wenn das erste Atom Schwefel aus dem FeS_2 ausgeschieden ist, und kommt nicht vor, wenn wesentliche Mengen von Fe_2O_3 vorhanden sind. Die Lösung der Aufgabe mußte gesucht werden in der Regulierung der Temperatur bei der Röstung zwischen dem Punkte, wo das erste Schwefelatom ausgetrieben ist, und dem, wo genügend Eisen in Form von Protoxyd vorhanden ist, um die Schmelzung durch dessen reduzierende Wirkung zu verhüten. Dies wird bewirkt durch Abkühlung der Zentralwelle und der Rührarme, die man für jeden Arm besonders einstellen kann, wodurch die Temperatur der Röstung zwischen den richtigen Grenzen gehalten werden kann.

Wenn Wasser als Kühlmittel verwendet wird, so muß man davon genügend viel durch die Welle und die Arme laufen lassen, so daß die Temperatur nicht über 100° steigt, weil sonst Krusten in den Röhren entstehen, und es stellte sich bald heraus, daß man auf diesem Wege nicht genügend stark abkühlen kann. Man sollte meinen, daß man das Schlacken des Erzes auch durch Abkühlung des ganzen Ofens mittels Verringerung des Ziegelfutters erreichen könne, aber hierbei stellte es sich heraus, daß bei schwefelärmeren Erzen die Temperatur zu stark herunter ging und die Abbrände zu viel Schwefel zurückhielten.

So kam der Erfinder schließlich auf Luft als Kühlmittel, da sie elastisch ist und die Menge der abgeführten Hitze reguliert werden kann. Er fand ferner, daß man den unteren Röstherd so heiß als möglich halten müsse, da die Gegenwart von überschüssigem Fe_2O_3 doch eine Schmelzung verhütet

Fig. 127.



und bei der höheren Temperatur die Oxydation des Schwefels in den Abbränden vollständiger vonstatten geht. Während früher die höchste Temperatur in den oberen Teilen des Ofens herrschte, ist sie jetzt im unteren am höchsten. Die zur Erzielung davon angewendete Konstruktion wird in dem Amer. Pat. 976 175 vom 22. November 1910 beschrieben (Franz. Pat. 420 975).

Dieser neue Ofen verbraucht zu seinem Betriebe etwa $^3/_4$ PS, rotiert in je zwei Minuten und oxydiert etwa 4,5 kg Schwefel pro Quadratfuß in 24 Stunden, wobei die Abbrände bei Pyriten von über 24 Proz. Schwefel-

gehalt etwa 0,9 Proz. S enthalten, wenn nicht Kupfer, Zink, Kalk u. dgl. vorhanden sind, welche S in Form von Sulfaten zurückhalten.

Der Ofen verursacht höchst wenig Kosten für Reparaturen. Die Temperatur der gußeisernen Welle und Rührarme wird auf etwa 800° F (= 427° C) gehalten, wobei keine Kondensation von Säure eintritt und das Gußeisen auf dem Maximum seiner Stärke ist. Die einzigen erforderlichen Reparaturen betreffen den Ersatz von Zähnen, die durch die Reibung des Erzes langsam abgenutzt werden, und betragen etwa 63 kg Gußeisenzähne im Jahre für einen Ofen. Es läßt sich noch nicht sagen, wie viele Jahre die Welle und Arme aushalten werden, ehe sie erneuert werden müssen, da die Öfen erst seit wenigen Jahren laufen.

Fig. 127 gibt einen Längsdurchschnitt des neuen Herreshoff-Ofen. Er hat einen zylindrischen Stahlmantel, ausgefüttert mit gewöhnlichen Ziegeln, worin mehrere Schamotteziegelherde horizontal übereinander angebracht sind. In der Mitte geht durch diese Herde eine doppelte senkrechte Welle, an der in jeder Abteilung ein oder mehrere Rührarme befestigt sind, und ersetzbare Krücken oder Zähne werden über diese Arme gestreift. Auf einem der Herde sind die Zähne in einem solchen Winkel gestellt, daß sie bei der Umdrehung der Welle das Erz in regelmäßiger Art umwenden und es von der Mitte nach außen hin schaffen. Dort fällt es durch entsprechende Öffnungen auf den darunter befindlichen Herd, wo die Zähne in solchem Winkel gestellt sind, daß das Erz von außen nach der Mitte zu geschafft wird, wo es auf den nächst unteren Herd fällt, und dies wiederholt sich, bis das Röstgut schließlich durch eine Öffnung in der Seite des untersten Herdes herauskommt.

Die Dauer der Zentralwelle und der Herde, sowie die der Rührarme wird durch Kühlung von unten verlängert. Diese Kühlung erfolgt durch Luft, die am Boden der Welle eingeblasen wird, wie es die Zeichnung zeigt, und aus der hohlen Welle gleichförmig durch alle Arme streicht. Sie kühlt auch diese und kehrt in den ringförmigen Raum zwischen der inneren und äußeren Zentralwelle zurück, um schließlich aus diesem Raume oben zu entweichen.

Die zur Verbrennung des Schwefels erforderliche Luft tritt oberhalb des untersten Herdes durch seitliche Öffnungen ein und streicht in dem Ofen im Gegenstrom zu dem Erze in die Höhe, um oben durch das Gasrohr zu entweichen.

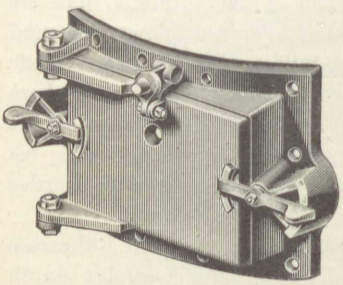
Einzelheiten der Konstruktion. Der Mantel des Ofens ist doppelt genietet und besitzt eine dieser Größe entsprechende Stärke. Das Ziegelfutter ist mit senkrechten Fugen so angeordnet, daß die Gase nicht hindurchdringen und auf den Stahlmantel wirken können. Die Herde bestehen aus besonders für Gewölbe geformten Schamottziegeln. Die Öffnungen in den Herden zum Durchgang der Gase und des Erzes sind sorgfältig gearbeitet, um Belästigung durch Staub zu verhüten. Die Rührarme und Zähne bestehen aus feinkörnigem Gußeisen von Spezialqualität. Die Temperatur des Eisens der Welle und der Arme wird oberhalb des Kondensationspunktes der Säure gehalten, um Korrosion zu vermeiden, und auf dem Punkte, wo die Stärke des Metalles am größten ist. Man kann die Arme entweder nach dem Bolzentypus oder mit Bajonettverschluß einrichten. Die Kratzer (Zähne) sind in Sektionen gemacht, und zwar fünf Sektionen auf jedem Arme mit

ein bis fünf Zähnen pro Sektion, was von ihrer Stellung auf dem Arme abhängt. Man kann diese Sektionen auf die Arme auf- und von ihnen abstreifen, und man kann irgend einen Zahn herausnehmen und einen frischen Zahn einsetzen, ohne die anderen zu stören. Die Zähne sind in Formen gegossen und passen bei Erneuerungen vollständig. Die Welle wird am Boden durch ein gußeisernes Räderwerk umgetrieben und macht je eine Umdrehung in 70 bis 150 Sekunden, je nach den Verhältnissen. Der Ofen mit neun Herden vom Durchmesser von 15 Fuß $9^3/_4$ Zoll verbraucht 1 PS. Die Türen sind aus Gußeisen, mit Ziegelfutter. Diejenigen für die Schaulöcher sind in Fig. 128 gezeigt.

Der neue Ofen ist in der Art entworfen, daß die älteren Öfen dieses Systems leicht auf den neuen Typ umgebaut werden können.

Die Öfen werden in verschiedenen Größen gebaut, mit fünf bis sieben Herden, Herdoberfläche von 548 bis 1810 Quadratfuß, zur Abröstung von 4500 bis 42 000 Pfd. Schwefel in 24 Stunden. Natürlich kann man für metallurgische Zwecke mehr als für gänzliche Abröstung durchbringen.

Fig. 128.



Erze mit mehr als 20 Proz. Schwefel kann man gewöhnlich ohne Verwendung von besonderem Brennstoff abrösten; nur zum Anheizen braucht man Gas, Holz oder anderes Brennmaterial.

Für die Röstung von Zinkblende und in anderen Fällen, wo noch besonderes Brennmaterial erforderlich ist, z. B. zur chlorierenden Röstung und zur Zersetzung von Tellurverbindungen, wird ein Feuerherd angebaut.

Diese Öfen verursachen keinerlei Schwierigkeiten bei körnigen Erzen, aber bei Erzstaub brauchen sie, insbesondere wenn sie für Bleikammern verwendet werden, $1^1/_2$mal so viel Raum für Staubkammern oder noch besser einen besonderen Staubabscheider, wozu in erster Linie der später zu beschreibende von Howard verwendet wird. Für Kontaktverfahren und für Sulfitcellulose, wo die Gase doch gewaschen werden müssen, kann man sie ohne weiteres anwenden.

Hartmann und Benker[1]) besprechen ausführlich die Öfen von Herreshoff, O'Brien (S. 527) und Kauffmann (S. 523) und die damit in Verbindung stehenden Staubkammern.

Andere mechanische Röstöfen.

Farmer und Hardwickes Ofen (1878) ähnelt dem Sulfatofen von Jones und Walsh (II. Band d. W., 3. Aufl., S. 158 ff.) und soll in sieben bis neun Stunden $3^1/_2$ t Kies abrösten.

Der mechanische Röstofen von P. Spence (Engl. Pat. vom 24. Dezember 1878; Deutsch. Pat. Nr. 9267; Ver. St. Pat. 248 521) ist ein Etagenofen mit mechanischer Rührvorrichtung. Da dieser Ofen nach rationellen Grundsätzen konstruiert ist und in Amerika, wo er vielfach angewendet wird, sich praktisch

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1125 ff., 1188 ff.

bewährt zu haben scheint, so sei hier seine ausführliche Beschreibung und Zeichnung (Fig. 129 bis 135) gegeben. Fig. 129 zeigt einen Aufriß, Fig. 130 einen Grundriß, Fig. 131 (a. f. S.) den Querschnitt einer Hälfte eines Doppel-

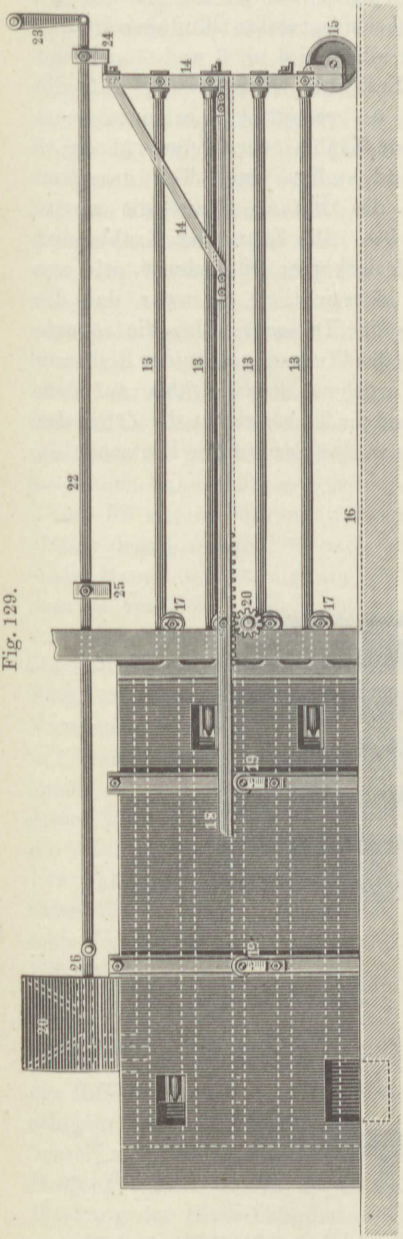


Fig. 129.

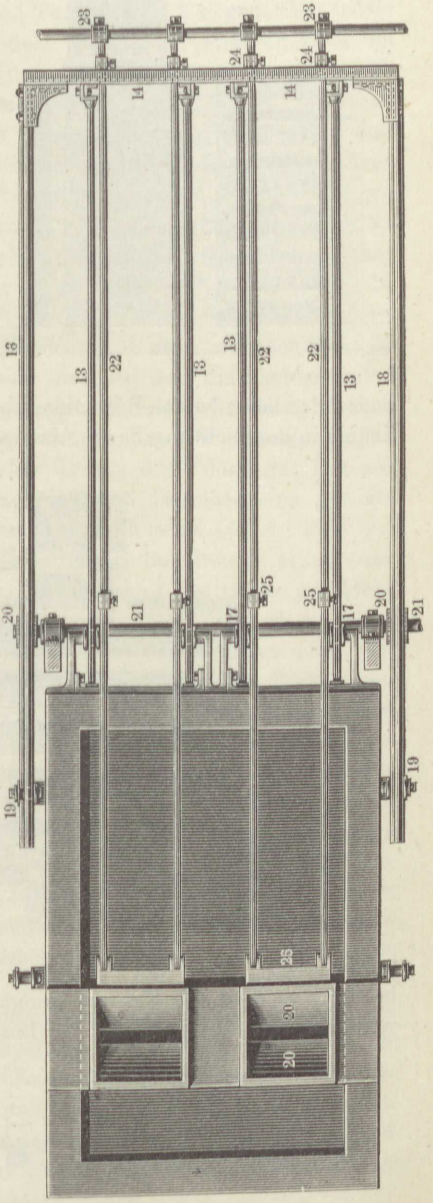


Fig. 130.

ofens, dessen andere Hälfte im Aufriß gezeichnet ist; Fig. 132 (a. f. S.) den Längsschnitt der Röstsohlen, Fig. 133, 134 und 135 (a. f. S.) Einzelheiten der Rührvorrichtungen. Die Konstruktion der Röstsohlen ist am besten aus Fig. 131 ersichtlich. Hier bedeutet 1 die Seitenwände des Ofens, in denen

hervorragende Tonkonsolen 2 eingesetzt sind. Auf diesen liegen Platten 3, welche von einer Seite des Ofens zur anderen reichen und zusammen eine Röstsohle (Etage) ausmachen. In Fig. 131 und 132 sind die verschiedenen Etagen bei 3, 3*a*, 3*b* und 3*c* gezeigt; abwechselnd gestellte Öffnungen in denselben sind bei 4, 5, 6 und 7 sichtbar. Das Erzklein wird bei *H* auf die Sohle 3 geschüttet; horizontal vorgehende Krähle oder Pflüge rühren es um und stoßen einen Teil desselben durch die Öffnung 4 auf die zweite Sohle 3*a*. Die Zähne der Krähle sind von dreieckigem Querschnitt, wie aus Fig. 135 ersichtlich, so zwar, daß die Spitze des Dreiecks, also die scharfe Kante des Werkzeuges, in der Richtung des Vorgehens jedes Krähls auf dem Boden der betreffenden Röstsohle liegt, während die flachen Seiten der Zähne des Krähls in der Richtung liegen, nach welcher man das Erz auf der Röstsohle hin

Fig. 131.

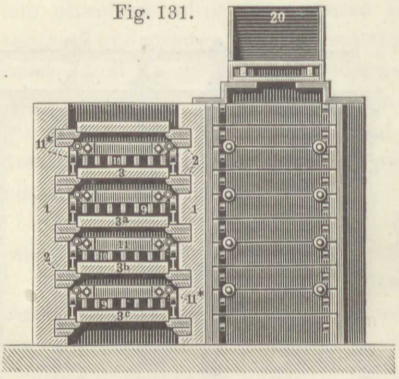
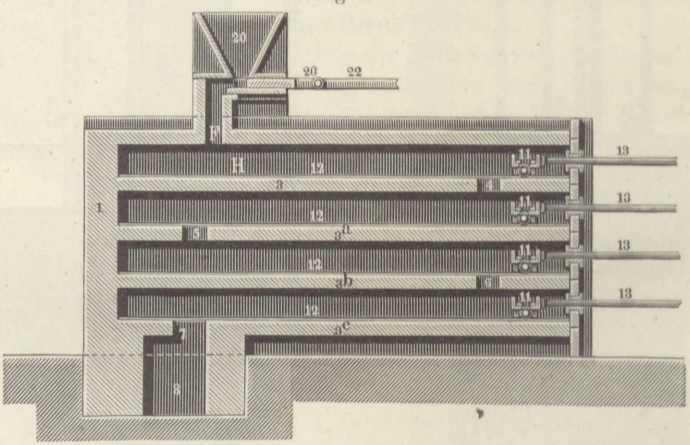


Fig. 132.



bewegen will. Wenn der Krähl sich in der Richtung der scharfen Kanten hin bewegt, so wird das Erz nur umgewendet; bei der umgekehrten Bewegung wird ein Teil des Erzes auf der Röstsohle fortgeschoben werden. Somit wird

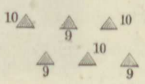
Fig. 133.



Fig. 134.



Fig. 135.



das pulverige Erz, welches an dem Punkte *H* auf der Sohle 3 angekommen ist, umgewendet und darauf teilweise vorwärts bewegt, bis es durch die Öffnung 4 auf die zweite Etage 3*a* fällt, wo derselbe Vorgang stattfindet und das Erz durch die Öffnung 5 auf die Etage 3*b* fällt. So geht es fort, bis das Erz zuletzt durch die Öffnung 7 in den Behälter 8 fällt. Da die

Öffnungen in den verschiedenen Etagen sich auf abwechselnd entgegengesetzten Enden des Ofens befinden, so müssen die Kanten der Rührkrähle in den aufeinander folgenden Etagen umgekehrt gerichtet sein. Die Zähne der Krähle sind an Winkeleisen 11 befestigt, welche mit Rollen 11* versehen sind, die auf den Schienen 12 laufen, welche auf den Tonkonsolen 2 liegen. Mit jedem der Winkeleisen sind Stangen 13 verbunden, welche am anderen Ende an einem Rahmen oder Wagen 14 befestigt sind, welcher mittels der Räder 15 auf den Schienen 16 läuft, wobei die Stangen durch mit Nuten versehene Rollen 17 unterstützt und geführt werden. Auf dem Wagen 14 sind Zahnstangen 18 befestigt, welche sich außerhalb des Ofens befinden und an ihren äußeren Enden durch Rollen 19 unterstützt werden. In diese Zahnstangen greifen Getriebe 20 auf einer von einer Dampfmaschine umgedrehten Welle 21 ein. Die Bewegung der Welle 21 teilt sich durch die Triebe 20 den Zahnstangen 18 mit und bewirkt so, daß der Rahmen 14 auf den Schienen 16 vorangeht und damit auch die Stangen 13 auf den verschiedenen Etagen des Ofens hin und her gehen. Bei der in den Zeichnungen versinnlichten Stellung ist der Rahmen 14 beinahe ganz nach rechts gerückt, und die flachen Seiten der Rührkrücken werden eine gewisse Menge Erz durch die Öffnung 4 nach der Sohle $3a$ und durch 6 nach $3c$ hin befördert haben. Wenn der Wagen jetzt nach links geht, so werden die scharfen Kanten der Pflüge das Erz auf 3 und $3b$ nur umrühren, während die flachen Seiten derselben eine gewisse Menge desselben durch 5 nach $3b$ befördern; zugleich wird aus $3c$ eine gewisse Menge vollständig abgerösteten Erzes in den Behälter 8 fallen, aus dem es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Die Speisung des Ofens geschieht wie folgt. Bei F ist ein zu der Ofendecke führender Kanal und über diesem ein Fülltrichter 20, welcher von Zeit zu Zeit mit Erzklein versehen wird. Im Boden des Trichters ist ein Schieber 26, welcher an seinem einen Ende einen Vorsprung hat, wie aus Fig. 132 ersichtlich. Dieser Schieber ist verbunden mit Stangen 22, die am Arme 23 drehbar sind und zwei Ansätze 24, 25 besitzen. In der gezeichneten Stellung ruht das Erzklein auf dem Schieber 26; dieser wird mittels seines Vorsprunges beim Hereinfahren des Wagens, wenn die Ansätze 24 ergriffen werden, fortgeschoben, so daß eine gewisse Menge Erz durch F hinabfällt. Bei der Rückkehr des Wagens schieben die Ansätze 25 den Schieber 26 zurück, und so fort. Statt des Schiebers 26 kann man den Boden des Fülltrichters auch durch eine Drosselklappe schließen. — Ein solcher Ofen kann einfach oder doppelt sein; letzteres, was in der Zeichnung dargestellt ist, ist besser.

Die Welle 21 ist derart mit einer Dampfmaschine verbunden, daß sie erst in einer und dann in der anderen Richtung umgedreht wird, wodurch die Rührkrücken abwechselnd von einem Ende des Ofens zum anderen geschoben werden. Diese Bewegung kann unaufhörlich geschehen; es ist jedoch besser, wenn die Krücken eine Zeitlang in der in den Zeichnungen gezeigten Stellung stehen bleiben, da sie sich dann außerhalb des Erzes und der direkten Wirkung der Hitze befinden und weniger stark leiden.

Eine Anzahl solcher Öfen stehen bei der Sulphur Mines Company of Virginia zu Baltimore in Arbeit. Nach einer Mitteilung des Präsidenten, Herrn Crenshaw, vom Mai 1888, standen drei Doppelöfen in Verbindung mit einem Kammersystem von 180 000 Kubikfuß, mit Glover- und Gay-Lussac-Türmen, zwei andere Öfen mit einem System von 126 000 Kubikfuß. Diese

fünf Öfen bewältigen 14 t 47- bis 48proz. Kies in 24 Stunden und lassen weniger als 2 Proz. Schwefel in den Abbränden.

Man muß zugeben, daß Spences Ofen den Eindruck größerer Dauerhaftigkeit als viele früher beschriebene mechanische Öfen macht. Der Ofen selbst ist ebenso leicht wie ein gewöhnlicher Plattenofen zu bauen, und die beweglichen Teile sind der Wirkung des Feuers und der sauren Gase lange nicht so sehr wie bei Macdougalls Ofen ausgesetzt. Vermutlich wird auch weniger Flugstaub entstehen. Der Vorteil gegenüber einem gewöhnlichen Plattenofen liegt teils in der Ersparnis von Arbeit, teils im Fortfallen des oftmaligen Öffnens der Arbeitstüren.

Als Nachteil hatte sich bei den Spence-Öfen herausgestellt, daß am hinteren Ende das Erzklein sich anhäuft und die Krähle nicht mehr ordentlich arbeiten. Zur Vermeidung davon bringt Bartsch in Bridgeport[1]) an den Schmalseiten des Ofens eine Reihe von breiten Platten an, welche durch einen zweiten mechanischen Rahmen in der Art bewegt werden, daß der Staub selbsttätig jedesmal ausgeräumt wird, wenn der erste, hauptsächliche Rahmen seine Arbeit tut.

Ich habe 1893[2]) einige Spence-Öfen in Amerika im Betrieb gesehen, aber verschiedene Meinungen über deren praktischen Erfolg vernommen. A. C. Johnson (U. St. Pat. 642 334) hat eine Abänderung derselben beschrieben, bei der die sich bewegenden Teile gegen die Hitze geschützt sind.

Hering (G. Pat. Nr. 9634) verbindet den gewöhnlichen Plattenofen mit einer mechanischen Vorrichtung, welche die oberste Platte fortwährend mittels einer Schraube speist, während eine andere Schraube die Abbrände unten wegnimmt.

J. Mason (Engl. Pat. 3196, 1880) konstruiert einen Ofen mit etwas abwärts geneigter Sohle, auf welcher zwanzig geriffelte Walzen aus Gußeisen oder Steinzeug liegen, die durch Zahnräder außerhalb des Ofens in Bewegung gesetzt werden. Das Erzklein wird mechanisch in einen Fülltrichter am oberen Ende des Ofens eingeführt und durch die geriffelten Walzen allmählich dem unteren Ende zugeführt, wo die Abbrände ausgeworfen werden. Bei armen Erzen wird durch Feuerung von unten die Hitze verstärkt. (Es ist nicht wahrscheinlich, daß eine solche Einrichtung die unvermeidliche Abnutzung lange aushalten würde.) Abänderungen dieses Ofens sind in den Patenten Nr. 1788 und 2831 von 1882 beschrieben.

Walker und Carter (Deutsch. Pat. Nr. 38 308; Engl. Pat. Nr. 4000 von 1883) verwenden zum Rösten von Kies eine Batterie von acht horizontalen zylindrischen Retorten in vier Reihen von je zwei Stück, von außen durch ein Kohlenfeuer geheizt und durch Öffnungen in den abwechselnden Enden miteinander verbunden. Hohle Rührwellen gehen durch jede Retorte, und Kühlwasser läuft durch alle hindurch, um ein Werfen zu verhüten. Besondere Einrichtungen verhindern die Rührarme daran, im Falle ungleichmäßiger Erhitzung die Retortenwände zu berühren. Das zerkleinerte Erz wird in die obersten Retorten eingebracht und findet seinen Weg allmählich in die unteren Reihen; ein Luftstrom geht in umgekehrter Richtung. Dieser Apparat soll sich nach dem Engineering and Mining Journ. **37**, 249 zur Abröstung von 42,2proz. Pyrit gut bewährt haben; aber er sieht nicht danach

[1]) Fischers Jahresber. 1886, S. 256. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 134.

aus, als ob er ohne große Abnutzung längere Zeit gehen könnte, und die Notwendigkeit äußerer Erhitzung spricht ebenfalls gegen ihn. In der Tat ist der von W. Martyn darüber gemachte Bericht[1]) nicht günstig.

Brückner[2]) röstet Pyritklein in einem horizontalen drehbaren Zylinder. Da dieser von innen gefeuert und alle SO_2 mit den Rauchgasen gemischt wird, so ist er kaum für die Schwefelsäurefabrikation bestimmt und jedenfalls nicht dazu geeignet, während er für metallurgische Zwecke namentlich in Amerika sehr verbreitet war.

Oxland (Engl. Pat. 7285, 1885) röstet den Kies in einem 9 m langen drehbaren Zylinder mit Außenfeuerung, so daß das Röstgas von den Rauchgasen getrennt gehalten wird. Am unteren Ende des sich drehenden Rohres befindet sich eine gußeiserne, von außen durch eine Feuerung erhitzte Verlängerung. Der Luftzutritt wird durch eine Verrichtung am Ende dieser Verlängerung geregelt, wo sich auch eine Tür zum Herausschaffen der Abbrände befindet. — Dieser Apparat scheint speziell zum Rösten von arsenhaltigen Kiesen unter Verdichtung der arsenigen Säure bestimmt zu sein.

R. Walter hat einen besonderen Ofen für Abröstung von „Graupen" konstruiert, d. h. Stücken zwischen der Größe einer Haselnuß und dem durch ein Sieb mit 3 mm Maschenöffnung durchfallenden Staube. Dieser Ofen ist in der 1. Aufl. d. W., S. 202 bis 205 abgebildet und beschrieben. Er hat Roststäbe, welche quer über dem Ofen liegen, mit angegossenen Fortsätzen, durch welche eine Stange hindurchgeht. Auf diesem Wege kann man alle Stäbe zugleich und in genau gleicher Weise drehen. Man kann daher die Rostspalten sehr schmal halten, so daß die „Graupen" nur bei Bewegung der Roste durchfallen, und da sie nur 15 cm tief liegen, kann die Luft bei gewöhnlichen Zugverhältnissen noch hindurchstreichen. Jede Abteilung mit 3 qm Rostfläche setzt täglich 700 bis 1000 kg Graupen durch. Diese Öfen erfordern ziemlich starken Zug und können nicht gut mit demselben Kammersystem wie andere Öfen in Verbindung gebracht werden; bei unzureichendem Zuge bilden sich sofort massenhaft Sauen. Bei richtiger Behandlung gehen die Öfen recht gut, sind aber wohl kaum mehr im Betrieb, da sie eben nur für eine bestimmte Korngröße passen.

Lüty[3]) führt Resultate aus der Praxis an, wonach unter europäischen Bedingungen die Arbeit mit mechanischen Röstöfen sich teurer als für Handöfen stellt, aber nach seiner Ansicht würden bei höheren Arbeitslöhnen die Kosten bei beiden Öfen sich gleich stellen, und in diesem Falle besitzen die mechanischen Öfen den Vorteil, daß man weniger Arbeitskräfte braucht und dadurch abhängig von den Arbeitern ist.

E. W. Kauffmann[4]) widerspricht diesen Ansichten. Nach ihm ist die mechanische Röstung von Schwefelkies, ganz abgesehen von dem besseren Resultate, bei Anwendung neuerer Ofenkonstruktionen erheblich billiger als die Arbeit mit Handöfen. Auf alle Fälle beansprucht er dies für die von ihm konstruierten Öfen (D. R.-P. Nr. 161 200 von 1903), die einige Zeitlang von der Maschinenfabrik Humboldt in Cöln gebaut wurden und daher zuweilen irrtümlicherweise als „Humboldt-Öfen" bezeichnet werden. Sie enthalten ein mechanisches Rührwerk, bestehend aus einer hohlen, von einem

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 26. — [2]) Fischers Jahresber. 1884, S. 221. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1253. — [4]) Ebend. S. 1628.

Kühlmittel durchflossenen Welle mit Durchbohrungen für die Rührarme, die gleichfalls von dem Kühlmittel durchflossen werden. Fig. 136 zeigt diese Anordnung im Vertikalschnitt und Fig. 137 im Horizontalschnitt. **1** bedeutet die hohle Rührwelle, durch die ein Kühlmittel geleitet wird. In jeder Etage dieses Ofens ist die Welle von einem rechteckigen oder auch oben gerundeten Kanal **2** diametral durchdrungen, dessen Höhe so gewählt ist, daß der aus einem Stück bestehende hohle Rührarm **3** mitsamt seinen Zähnen oder Schaufeln **4** hindurchgeschoben werden kann, während die Kanalbreite der

Fig. 136.

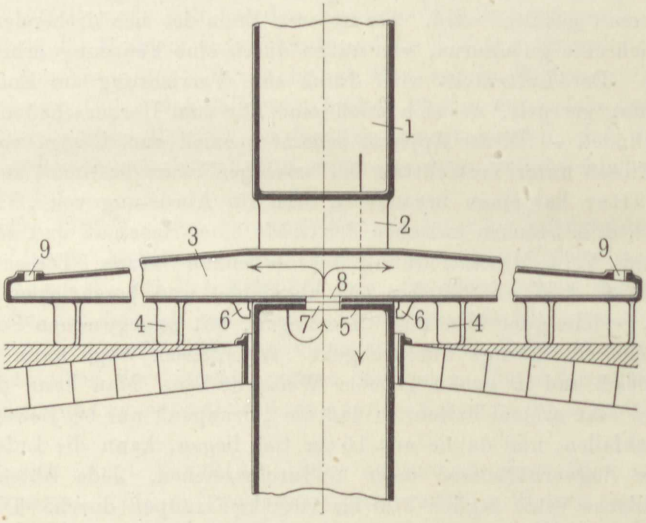
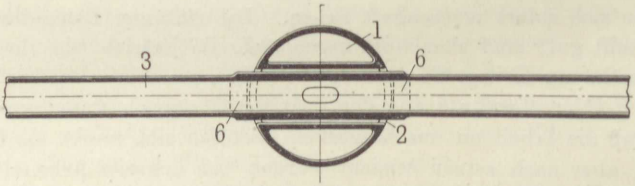


Fig. 137.



Armdicke entspricht. In Gebrauchsstellung ruht der hohle Arm **3** mit seinem mittleren Teile auf der ganzen Bodenfläche **5** des Kanals **2** auf und ist gegen Längsverschiebung durch die Ansätze **6** gesichert, welche die Welle zwischen sich fassen. Im Boden **5** des Kanals ist eine Öffnung **7** und entsprechend der Auflagerfläche des Armes eine Durchbrechung **8** angeordnet, so daß bei Einführung des Kühlmittels dieses auch in die hohlen Arme eindringt, diese durchströmt und dann an deren Enden durch Öffnungen **9** ins Innere des Ofens gelangt. In dieser Weise werden auch die von der Kühlstelle weiter entfernten Teile der Rührarme, wie z. B. die Zähne **4**, vor schädlicher Erhitzung geschützt.

Der Erfinder behauptet, daß seine Öfen den Herreshoff-Öfen in mechanischer Beziehung weit überlegen seien. Sie werden jetzt von der Erzröstgesellschaft in Cöln gebaut. Als Kühlmittel dient kalte Luft, die durch

einen Ventilator in das hohle Fußlager der Welle eingeblasen wird, und zwar in solcher Menge, daß sie die Rührarme gegen Überhitzung schützt, ohne die Abröstung zu schädigen. Jeder Ofen röstet in 24 Stunden $2^1/_2$ bis 3 t Erz von 50 Proz. auf 1 bis 2 Proz. herab, mit einem Aufwande von nur einer halben Pferdestärke, und bedarf keiner Handarbeit, außer für die Anfuhr des Erzes und Abfuhr des Röstgutes. Eine Batterie von fünf solcher Öfen kostet etwa 50000 ℳ, einschließlich Dampfmaschine, Transmission, Rohrleitung, Staubkammer und Montage. Nur ein Mann ist erforderlich, um sie zu beaufsichtigen und die sich bewegenden Teile zu schmieren. Für Reparaturen sind 1000 ℳ im Jahre reichlich genügend.

Weitere Patente von Kauffmann sind D. R.-P. Nr. 161624, 163914, 165270, 186314, 186315, 205215, 227621.

Nach Reusch[1]) seien etwa 600 Stück dieser Öfen in Europa, Amerika und Australien eingeführt (Anfang 1912).

Hartmann und Benker[2]) behaupten, daß die gegen übermäßige Staubbildung schützenden Asbestschirme der Kauffmann-Brenner nach kurzer Zeit zerstört werden.

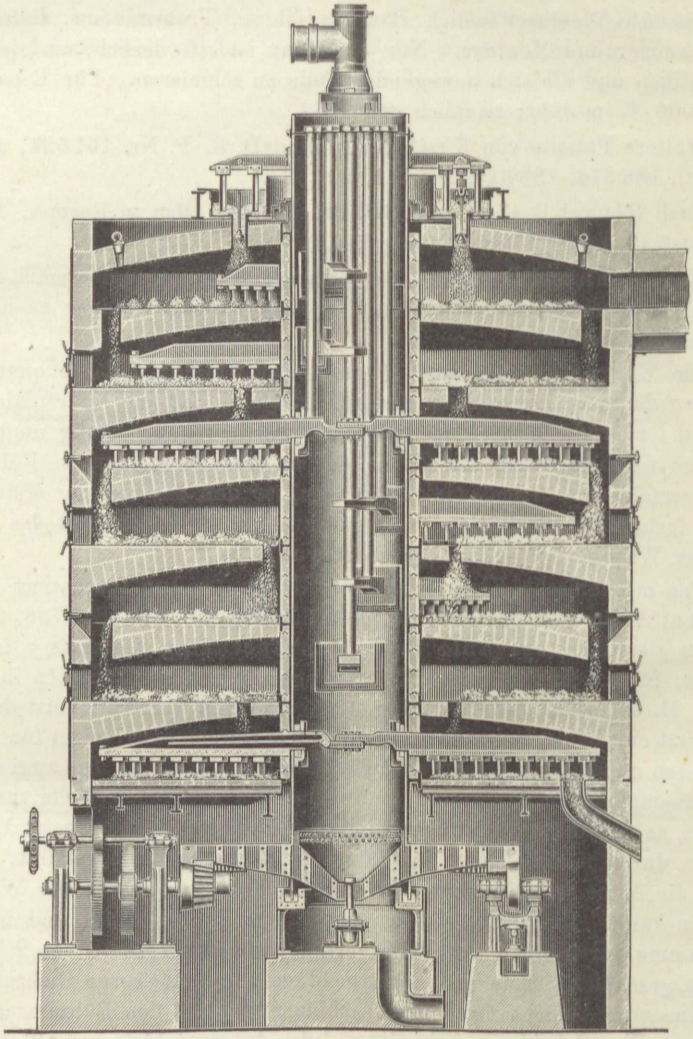
Die Erzröstgesellschaft (Österr. Pat. 51096) will die quantitative Leistung der Öfen beträchtlich dadurch erhöhen, daß das in radialer Richtung zu fördernde Röstgut bei langsamer Fortbewegung häufig umgewendet wird, zu welchem Zweck die Zähne der aufeinander folgenden Rührwerksarme verschiedene Arbeitswinkel besitzen, so daß das von der ersten Armhälfte fortgeschobene Röstgut von der zweiten für einen Teil des zurückgelegten Weges wieder zurückgebracht wird.

Der mechanische Kiesbrenner von Utley Wedge (patentiert in allen Ländern; Amer. Pat. 648183, 649183, 654335, 777577, 842736, 976525) ist von der Pennsylvania Salt Manufacturing Company in Philadelphia, für Europa von der Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. eingeführt worden. Fig. 138 gibt einen Vertikalschnitt desselben. Er besitzt eine hohle, stehende Welle von 1,2 m Durchmesser, leicht für Arbeiter von innen zugänglich; hieran sind die Rührarme befestigt. Die zwei einander gegenüberstehenden Arme sind im Inneren der stehenden Welle zusammengebolzt, so daß diese Verbindungsstelle der Flamme nicht ausgesetzt ist; sie werden durch mittels eines Ventilators eingeblasene Luft gekühlt, die nur durch die Arme selbst und von da durch Röhren im Inneren der Welle entweichen kann. Die Welle besteht aus 12 mm dickem Stahl und ist gegen die Flamme durch einen auf Gußeisenringen ruhenden Mantel von Schamottesteinen geschützt. Eine mit Asbestmehl gefüllte gußeiserne Dichtungsrinne gibt eine gute Abdichtung, ohne Maschinenarbeit auf den Rührarmen zu benötigen. Eine Scheidewand inmitten jedes Armes bildet einen Weg für die Kühlluft (oder Wasser), entlang dem Boden und zurück unter der Decke des Armes, so daß dieser gründlich gekühlt wird. Die Kühlluft tritt unten ein, wo sie durch eine Kappe abgedichtet ist. Die in den Armen heiß gewordene Luft sammelt sich unter einer anderen Kappe und entweicht nach außen. Die an den Armen unten angebrachten Rührzähne, die einzigen ohne Kühlung bleibenden Teile der den Ofengasen ausgesetzten Maschinerie, lassen sich

[1]) Chem.-Ztg. 1912, S. 213. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1188.

leicht von außen her erneuern, ohne den Ofen still zu stellen. Ein Ofen von 6 m Durchmesser und 9 m Höhe röstet in 24 Stunden 12 t Erz und verbraucht $1^1/_2$ PS Triebkraft. Zur Speisung dienen sechs in dem Deckgewölbe angebrachte Öffnungen, die das Material gleichmäßig verteilen. Dies

Fig. 138.



sinkt in dem Ofen abwechselnd an der Außenseite und nahe dem Zentrum herab und begegnet der von unten aufsteigenden Luft. Die dazu dienenden Öffnungen in den Horizontalscheidewänden lassen sich von außen reinigen, Der Außenmantel besteht aus 12 mm-Stahl.

Verbesserungen dieser Öfen in Einzelheiten finden sich in den deutschen Patentanmeldungen von Wedge Nr. 31750 u. 31950. Das D. R.-P. Nr. 231001 von Wedge beschreibt eine Vorrichtung zum Aufgeben des Schwefelkieses bei der das Gut von der als Trocken- und Lagerraum dienenden Ofen-

decke nach der mit dem Gut stets gefüllt gehaltenen Aufgabeöffnung hingeschoben wird.

Das D. R.-P. Nr. 243 325 und 247 334 von Wedge bescheibt eine Form seines Ofens, wobei alle Mauerwerksteile jeder einzelnen Herdabteilung (Gewölbe, Herd, Umfassungsmauerwerk) unabhängig von den anderen Herdabteilungen durch ein von dem Ofen unabhängiges Metallgerüst unterstützt und getragen werden. Dieses Gerüst kann aus senkrechten Pfeilern bestehen, die in der Höhe jedes Gewölbes oder Herdes Ringe tragen, die als Widerlager für das Mauerwerk dienen. Auch können die Herde mittels Stützen von den Gewölben getragen werden, welch letztere ihrerseits von dem Metallgerüst unterstützt werden.

Die Wedge-Öfen stehen in einigen großen amerikanischen und europäischen Fabriken in voller Arbeit. Sie eignen sich namentlich für sehr große Fabriken, während für kleinere Fabriken die Metallurgische Gesellschaft noch viele Herreshoff-Öfen (oben S. 513 ff.) verkauft. Nach Quincke[1]) sind in Philadelphia sechs solcher großen Öfen mit einem Bleikammersystem von 1 Million Kubikfuß verbunden und rösten in 24 Stunden 100 t Erz ab. Nach Hasenclever[2]) arbeitete der Wedge-Ofen im Jahre 1911 in fünf der besten chemischen Fabriken, und 15 neue Öfen waren im Bau. Die größten Öfen dieses Typs verarbeiten etwa 20 t Pyrit in 24 Stunden, das ist sechs- oder siebenmal soviel wie ein Herreshoff-Ofen, doch scheinen die Kosten der Anlage und des Betriebes in beiden Fällen etwa auf das gleiche herauszukommen. Ein Hauptvorteil des Wedge-Ofens sei der, daß man Reparaturen daran ohne Unterbrechung des Betriebes vornehmen könne. Nach Auskunft von Herrn Kölle von der Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. waren Anfang 1912 in Europa 25 Wedge-Öfen verkauft, wovon die kleinsten 12 t, die größten 20 t 48proz. Kies in 24 Stunden brennen. Das Chemical Trade Journal 1913, S. 628 berichtet, daß die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen vier Wedge-Öfen aufgestellt habe.

Nach dem D. R.-P. Nr. 255 648 von U. Wedge[3]) wird das Vor- und Fertigrösten in einem einzigen ununterbrochenen Verfahren ausgeübt, unter Benutzung eines mehrtägigen mechanischen Röstofens, in dessen oberen Etagen das Vorrösten und in dessen unteren Etagen das Fertigrösten des Gutes nach Zumischung eines reduzierenden Stoffes, z. B. Kohle, vorgenommen wird.

Der Ofen von O. Brien, der von der American Coke and Gas Construction Company gebaut wird, ist dem Herreshoff-Ofen (S. 513) sehr ähnlich. Bei diesem Ofen kann man die Arme in wagerechter Stellung einsetzen und herausnehmen. Es wird behauptet, daß dieser Ofen weniger Betriebskraft als alle anderen Öfen von gleicher Leistungsfähigkeit verbraucht und daß er sich ebensogut für Feinkies, wie für „körniges“ Erz eigne. Man kann die Speisung genau regulieren und die Tiefe der Erzschicht auf den verschiedenen Etagen so einstellen, daß da, wo die Verbrennung am lebhaftesten vor sich geht, eine flachere Schicht, und da, wo der Schwefel teilweise verbrannt ist, eine tiefere Schicht liegt. Die Zentralwelle ist hohl und man

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1922. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1291. — [3]) Amer. Pat.-Anm. vom 20. Januar 1910.

braucht keinen Kamin, um durch dieselbe Zug zu erzielen; man kann sie leicht herausnehmen und in kurzer Zeit wieder einsetzen. Die Maschine zum Betriebe des Ofens liegt nahe an dessen Umfange, wo sie leicht zum Ölen und für Reparaturen zugänglich ist.

Winteler[1]) spricht über verschiedene Kleinkiesöfen, ohne Eigenes darüber zu bringen.

Simons (D. R.-P. Nr. 166 569) beschreibt einen mechanischen Feinkiesofen, bei dem Schüttelstäbe auf den Roststäben ruhen, welche die Räume zwischen den feeten Roststäben abwechselnd bedecken und frei lassen.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 239 703) versieht die mechanischen Röstöfen mit besonderen, in den heißesten Etagen angebrachten Kühlkanälen. Die Kühlung der Ofenwelle und ihrer Hohlarme kann durch kalte Röstgase bewirkt werden. Dieselbe (D. R.-P. Nr. 239 702) will in einem Ofen gleichzeitig leicht und schwer abröstbares Erz durch Übertragung der Rösthitze von dem ersteren auf das schwer abröstbare Erz verarbeiten. Man soll zu diesem Zweck auf jeder Etage des Ofens, miteinander abwechselnd, immer nur je eine dieser verschiedenen Sorten aufbringen.

In dem Ofen von de Spirlet (D. R.-P. Nr. 236 089, Franz. Pat. 415 338, Amer. Pat. 1 077 010) sind abwechselnd bewegliche und feststehende feuerfeste Platten senkrecht übereinander geordnet und durch Fallöcher miteinander verbunden, wodurch eine Reihe von durch je zwei Herdplatten gebildeten Rösträumen entsteht, die einen ebenen Boden und eine schwach gewölbte Decke haben, in der Zähne aus feuerfestem Material angebracht sind, welche bei der Umdrehung dieser Deckplatten eine Umschaufelung des auf der feststehenden Herdplatte liegenden Kieses bewirken; dieser wird durch Falllöcher von Etage zu Etage befördert.

Howard (Engl. Pat. 21 762 von 1905) verwertet die Abhitze von mechanischen Feinkiesöfen zur Trocknung des zum Brennen bestimmten Erzes auf der Ofendecke mittels mechanischer Rührer, ehe es in das Ofeninnere gelangt.

Legge (Engl. Pat. 21 160 von 1905) beschreibt einen Ofen mit zwei oder mehr übereinander liegenden Röstkammern, mit horizontalen oder schwach geneigten Böden; Wellen mit Rührarmen gehen hindurch und führen Luft in alle Kammern.

Die Maschinenbauanstalt Humboldt (Engl. Pat. 27 061 von 1906) bildet alle Rührarme als zweiarmige Hebel aus und befestigt sie auf der Welle in der Art, daß sie sich leicht ablösen lassen.

Timm (D. R.-P. Nr. 195 670) beschreibt einen mechanischen Muffelofen ohne mechanischen Rührer.

Greenaway (D. R.-P. Nr. 182 409) verwendet als mechanischen Kiesbrenner einen langen Herd, über dem ein Rührwagen geht. Der Herd besteht aus einer porösen Schicht Erz, durch Zwischenwände in verschiedene Abteilungen geschieden, entsprechend den verschiedenen Luftmengen, die für die aufeinander folgenden Stadien des Röstprozesses erforderlich sind. In jeder Abteilung befindet sich eine zu einem darunter liegenden Gewölbe führende Öffnung, durch die Luft eingeführt wird und von der aus die poröse Schicht erneuert werden kann.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1906, S. 467.

Merton (D. R.-P. Nr. 185003) beschreibt eine besondere Methode zur Kühlung der hohlen Welle bei mechanischen Röstöfen. Das D. R.-P. Nr. 268583 von Merton und Ridge beschreibt eine besondere Rührvorrichtung.

Hegeler[1]) beschreibt einen Kiesofen mit hin und rückwärts gehenden Schabern. Dieser Ofen wird in einigen Fabriken sowohl für Bleikammern wie auch für das Schroeder-Grillo-Verfahren benutzt.

Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft (D. R.-P. Nr. 243913) erzielt eine gleichmäßige Zufuhr des Röstgutes durch eine von der Ofendecke in eine mit dem Gut stets gefüllt gehaltene und rings um die Welle herumgeführte Durchfallöffnung, von der das Gut auf eine darunter liegende Fläche gelangt. Durch passende Abmessungen der Durchfallöffnung und der genannten Fläche, die mit einer Vorrichtung zum Heben und Senken versehen ist, soll sich die Beschickung nach Wunsch regulieren lassen.

Zu dem gleichen Zwecke bringt die Maschinenbauanstalt Humboldt (D. R.-P. Nr. 243613) unter dem Aufgabetrichter einen Wipper mit ausgesparter Öffnung an.

Die Société minière et metallurgique de Peñarroyna (D. R.-P. Nr. 275908) beschreibt einen Röstofen für Erze, bei dem das Erz in zusammenhängender Schicht mittels eines beweglichen Fülltrichters aufgebracht wird.

Ein weiteres Patent der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. (D. R.-P. Nr. 263939) beschreibt ein Rührwerk für mechanische Röstöfen, bei dem jeder Rührarm mittels einer Zugstange an der Rührwelle befestigt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugstange an ihrem hinteren Ende ein Querstück trägt, das durch einen entsprechend gestalteten Schlitz der inneren Wellenwand hindurchgesteckt wird und nach Drehung der Zugstange um 90° sich gegen die Innenwand der Welle legt, während an dem anderen Ende der Zugstange ein Anschlag angebracht ist, der beim Anziehen der Zugstange sich gegen das vordere Ende des Rührarmes fest anlegt und dadurch den Rührarm gegen seine Sitzflächen in und an der Welle anpreßt. Man kann das vordere Ende der Zugstange mit einem Schraubengewinde versehen, auf dem eine in den Rührarm versenkte Mutter sitzt, die sich beim Anziehen gegen einen im Inneren des Armkörpers befindlichen Vorsprung anpreßt und dadurch die Befestigung des Armes bewirkt. Auch kann die Mutter in ihrem vorderen Teile einen versenkten Vierkant enthalten und das vordere Ende des Rührarmes mit einer Asbestplatte verschlossen sein. — Der Vorteil dieses Rührwerkes besteht in der sicheren und gasdichten Befestigung der Rührarme an der Welle, ohne daß irgend welche leicht festbrennende Befestigungsmittel verwendet werden.

Nach dem D. R.-P. Nr. 268602 derselben Firma wird an Stelle der Zugstange ein kurzer Bolzen verwendet, der mittels einer Mutter gegen einen Anschlag am hinteren Armende angezogen wird. Durch diese Anordnung werden irgend welche leicht festbrennende Befestigungsmittel im Bereiche der Hitze, der Röstgase und des Staubes vermieden. Eine weitere Änderung enthält das Zusatzpatent Nr. 273942.

[1]) Min. Ind. 1905, S. 146.

Duccos Ofen (D. R.-P. Nr. 185809; Hartmann und Benker in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1194) besteht aus einem horizontalen, schmiedeisernen Zylinder, gefüttert mit Ziegeln, mit schraubenförmigen Nuten zur Umwendung des Materials, das dadurch allmählich zu einem Ende des Zylinders geführt und dort entleert wird.

Das Eisenwerk Laufach (D. R.-P. Nr. 185673) wärmt das Erzklein vor und mischt es vor der Röstung durch in einem schwach geneigten, rotierenden Rohre, das innen mit schraubenförmig gestellten Schabern versehen ist. Der Pyrit tritt an einem Ende hinein, die vorgewärmte, trockene Luft an dem anderen Ende. Diese Vorwärmung erfolgt dadurch, daß die Luft durch die hohle Zentralwelle hindurchstreichen muß.

Warren (Engl. Pat. 17457 von 1905; Amer. Pat. 864816) teilt einen rotierenden Ofen durch eine hohle Seitenscheidewand in Abteilungen, die an abwechselnd diametral entgegengesetzten Punkten mit der Außenluft in Verbindung stehen. Der Hohlraum verzweigt sich an den entgegengesetzten, mit der Luft in Verbindung stehenden Enden. Die anderen Teile des Ofens bilden eine gemeinsame Kammer, aus der die Flamme gleichzeitig in die Abteilungen des ersten Teiles streicht.

Pfaul (D. R.-P. Nr. 177963) speist die Brenner, besonders im Falle von Kleinkies von verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten, in regelmäßiger Weise mittels eines Trichters, der eine Zentralwelle und Vorrichtungen zum Abbürsten der Trichterwand, und am Boden eine Speiseschraube besitzt, die bei jeder Umdrehung eine gleiche Menge Erz zuführt.

Kuhrke (D. R.-P. Nr. 169613) röstet das Erz in einer wagerechten rotierenden Trommel mit drei übereinander liegenden Schraubenkanälen, durch die das Erz allmählich von dem (im Mittelpunkt angebrachten) Eintritt zu dem Austritt am Boden geschafft wird.

Falding (Engl. Pat. 6931 von 1905) versieht die Rührarme mit Vorrichtungen zu ihrer leichten Entfernung ohne Entfernung der Zentralwelle, die ebenso wie die Arme mit einer Einrichtung zur Luftkühlung versehen ist.

Woeke (D. R.-P. Nr. 210657) verwendet einen Ofen mit schraubenförmigen Sohlen, sämtlich mit Eintritts- und Austrittsrohren versehen, auf denen das Erz in geeigneter Weise umgerührt wird.

Schlippenbach (D. R.-P. Nr. 225421; Engl. Pat. 28755 von 1909; Franz. Pat. 415920) führt Röstgase von verschiedener Zusammensetzung in verschiedene Gaskammern in der Art, daß jede Gaskammer einen gleichmäßigen Strom von ähnlicher Zusammensetzung erhält. Er verwendet einen ringförmigen Röstofen, der sich auf einer senkrechten Achse dreht; der darunter befindliche Raum ist in verschiedene, sämtlich mit Austrittsröhren versehene Abteilungen geteilt. Dieser Ofen wird nach Hasenclever[1]) für Bleierzröstung verwendet (s. unten).

Daniel und Römer (D. R.-P. Nr. 208354) beschreiben einen Röstofen, bestehend aus übereinanderstehenden rotierenden konischen Trommeln, durch welche das Erz selbsttätig hindurchgeführt wird.

Collett und Eckardt (Usrw. Pat. 20273) bringen die Luft, die Röstgase und den Kies in der Art in Berührung, daß die am meisten SO_3 enthaltenden Gase mit überschüssiger Luft oder Sauerstoff durch das stärkst

[1]) Eng. Min. Journ. 1912, S. 175.

geröstete Erz hindurchstreichen, um möglichst viel SO_3 mit nur wenig SO_2 zu erhalten (D. R.-P.-Anm. C, Nr. 20125).

Zelewski (D. R.-P. Nr. 195724 und Anm. Z, Nr. 5379 und 6763) beschreibt eine Abänderung des Herreshoff-Ofens (S. 513), wobei die Rührer der Bodenabteilung in einem besonderen, die senkrechte Achse umgebenden Untersatz angebracht sind, so daß eine große Menge des Erzes vollständig abgeröstet werden kann, während eine andere Menge still liegt.

St. Beuve und Marcounet (Franz. Pat. 390323) blasen gemahlenen Kies durch einen Luftstrom kontinuierlich in eine Verbrennungskammer, die einen Auslaß für die Röstgase und eine Entleerungsöffnung für den Rückstand besitzt. Der Kies (den man mit Substanzen zur Beschleunigung der Verbrennung oder Flußmitteln mischen kann) wird durch eine Speiseschraube in die Kammer tangential eingeführt.

Die Dansk Svovlsyre and Superfosfat-Fabrik, Kopenhagen (Engl. Pat. 28703 von 1911) beschreibt einen mechanischen Pyritröstofen mit vollständiger Wasserkühlung der Welle und jedes Rührarmes aus einem oben befindlichen Wasserreservoir, in das die Austrittsröhren das Wasser aus der Welle und den Rührarmen zurückführen.

Tafto (D. R.-P. Nr. 207760; Amer. Pat. 891116) erzielt aus den Feinkiesgasen ein Produkt von dem gleichförmigen Gehalt von 6 Proz. SO_2 und einer Temperatur von etwa 816° dadurch, daß er sie durch eine gemauerte, mit Eisen ummantelte Staubkammer und dann durch eine ähnliche mit Ziegeln ausgesetzte Kammer führt, worin die Gase einige Zeit verbleiben und dabei die Verschiedenheiten der Zusammensetzung und Temperatur sich ausgleichen. Zwischen diesen beiden Kammern kann man mittels eines Regulierventils Luft einführen, und kann die zu wenig SO_2 und zu viel O enthaltenden Gase an SO_2 anreichern, indem man sie durch eine Schicht von heißem Kies hindurchführt.

Scherfenberg (D. R.-P. Nr. 251038) entnimmt bei mechanischen Erzröstöfen einen Teil der den Ofen durchziehenden Gase den einzelnen Etagen in regelbaren Mengen und führt sie der obersten, als Mischkammer dienenden Etage zu. Auch kann in bekannter Weise die vorgewärmte Frischluft in den unteren Teil des Ofens in regelbarer Menge eingeführt werden.

Wagenmann, Seybel u. Co. (Österr. Pat. 54964) beschreiben einen selbsttätigen Pyritverteiler für mechanische Röstöfen, gekennzeichnet durch einen drehbaren, mit exzentrischer Öffnung versehenen Füllrumpf, der über die einzelnen zu den Öfen führenden Einlaufrohre in Pausen durch ein Schaltwerk eingestellt wird, das seine Bewegung von der Pyritzuführungsvorrichtung durch Ketten, Zahnräder oder Gestänge erhält.

John G. Jones (D. R.-P. Nr. 263393; Amer. Pat. 1097177) beschreibt einen Drehrohrofen, in dem zwei Gruppen radialer Scheidewände angeordnet sind, die getrennte Kammern mit einer dazwischenliegenden Verbrennungskammer bilden, wobei sich von der Verbrennungskammer bis zum Auslauf des Ofens ein direkter röhrenförmiger Durchgang erstreckt, durch den hocherhitzter verdampfter Schwefel oder sonstiges wärmeerzeugendes Material in die Verbrennungskammer zwecks Erzeugung der zur Oxydation des aus dem behandelten Erze frei gewordenen Schwefels erforderlichen Temperatur geleitet wird. Durch die Anordnung der durch die Scheidewände gebildeten Abteilungen kann eine sehr große Menge Erz in dem Brennofen aufgespeichert

werden, deren Zerteilung durch die Scheidewände sehr wesentlich für eine erfolgreiche Wirkung des Apparates ist. Auch wird eine viel größere Leistung erreicht, als bisher der Fall war.

Kirsch und Mausser (D. R.-P. Nr. 263 851) beschreiben eine Röstanlage mit zwei in einem gemeinsamen Gehäuse eingebauten Rösttrommeln, wobei diese untereinander und mit dem als Heizkammer dienenden Gehäuse durch Kanäle in Verbindung stehen, welche die Einschaltung einer oder beider Trommeln in den Lauf der Heizgase ermöglichen.

John Harris (D. R.-P. Nr. 247 695 und 259 208; Engl. Pat. 23 331 von 1910, 28 078 von 1911 und 21 897 von 1913; Franz. Pat. 432 121) beschreibt einen mechanischen Erzröstofen, der in vertikale Abteilungen geteilt ist, mit solchen Einrichtungen der Züge und Schieber, daß man jede beliebige Abteilung behufs Reparaturen ausschalten kann. Die unteren Armaturschlangen liegen in einem Kühlkanal. Über dem gewölbten Boden der untersten Röstsohle befindet sich eine Scheidewand mit Zickzackkanälen zur Einführung von äußerer Hitze für die vollständige Abröstung der Erze. Das Erz wird absatzweise zugeführt, jede Beschickung aus dem Bereich der Eintrittsfläche vor Ankunft der nächsten Beschickung entfernt und das Erz über das Ofenbett so bewegt, daß jede Beschickung von der vorhergehenden und nachfolgenden so lange getrennt gehalten wird, bis die einzelnen Beschickungen annähernd die Temperatur ihrer Umgebung erreicht haben. — Nach Chem. Trade Journ. **54**, 182 (1914) sind mehrere solcher Öfen in England und auf dem Kontinent erbaut worden. Jede Abteilung röstet in 24 Stunden 7 t Pyritklein ab, mit automatischer Entleerung der Abbrände und einem Minimum von Bedienungsarbeit. Die gußeisernen Vertikalwellen und Arme haben Wasserkühlung. Für das aufsteigende Röstgas und für den von Sohle zu Sohle herabsinkenden Erzstaub bestehen getrennte Kanäle, was die Staubbildung derart verringert, daß man eine Kühlkammer entbehren und das Erz direkt aus dem Gaskanal in den Gloverturm gehen lassen kann. Zum Betriebe braucht man pro Abteil 1 PS. Nach Behauptung der Harris Furnace Company in Sheffield sei ihr Ofen billiger als alle anderen mechanischen Röstöfen und gleich geeignet für reiche und arme Erze; auch kann er zur Röstung von Zinkerz und anderen Sulfiden mit einer Hilfsheizung versehen werden. — Derselbe Erfinder (D. R.-P. Nr. 273 045) beschreibt eine mit Wasser- und Luftkühlung versehene Rührwelle für mechanische Erzröstöfen mit wassergekühlten rechenartigen Rührmarmen für die höheren äußeren Ofenkammern und luftgekühlten Rührarmen für die mittleren, niedrigeren Ofenkammern, die größtenteils ein Röstgut arbeiten, wodurch man die Höhe dieser mittleren Kammern weitgehend vermindern und ökonomisches Arbeiten erzielen kann.

Sarrasin (Franz. Pat. 451 182) verwendet einen horizontalen Ofen, dem der Kies kontinuierlich am vorderen Ende zugeführt, ausgebreitet, gegen das hintere Ende fortbewegt und hier entfernt wird.

Gaillard (Franz. Pat. 458 413) beschreibt einen Etagenofen, in dem die Abröstung des Kieses auf jeder einzelnen Etage bis zu Ende durchgeführt wird.

Spinzig und Hommel (D. R.-P. Nr. 272 097) verwenden bei ihrem mechanischen Röstofen eine Vorrichtung, bei der durch Hin- und Herbewegung der Krähler das Erz senkrecht zur Bewegungsrichtung der Krähler durch den Ofen geführt wird. An einer oder mehreren quer zur Längsachse des Ofens

im Inneren desselben angeordneten Stangen, die durch eine außerhalb des Ofens befindliche Antriebsvorrichtung in hin und her gehende Bewegung versetzt werden, ist eine Anzahl sich in der Längsrichtung des Ofens erstreckender Krählarme befestigt, an denen V-förmige oder pflugscharartig gestaltete Schaufeln befestigt sind. Die Patentbeschreibung zählt eine Anzahl von Ausführungsformen dieses Systems auf. — Dieser Ofen, der unter anderem in der Zinkhütte bei Neuß aufgestellt ist, soll sehr gut arbeiten.

Düron (D. R.-P.-Anm. D, Nr. 28557) beschreibt eine Aufgabevorrichtung für mechanische Röstöfen, bei der die bekannte Schleusenvorrichtung durch Einstellung verschieden großer Kammern des Schleusenkörpers mittels eines Drehschiebers und durch Öffnen oder Schließen der feststehenden Einlaßöffnungen eine feine Regelung der Beschickungsmengen ermöglicht. Eine fortwährende Bewegung des Röstgutes wird durch eine dasselbe nach oben mitnehmende Schnecke erzielt. Diese Vorrichtung vermeidet mittelbare Übertragungsteile, wie Hebelwerk, Zahnräder, Seilbetrieb u. dgl., ermöglicht gleichmäßige, fein regelbare Beschickung, lockert und trocknet das Röstgut, gewährt einen doppelten Gasabschluß und beansprucht keine Wartung oder Überwachung.

Düron (D. R.-P.-Anm. D, Nr. 27612) beschreibt auch besondere Formen von Rührarmen für Röstöfen.

Kalinowsky und Roth (D. R.-P.-Anm. P, Nr. 29006) beschreiben eine Rührarmlagerung und Kühlung für mechanische Erzröstöfen mit besonderer Kühlleitung für jeden einzelnen Rührarm. Die Rührwelle besteht aus zwei konaxialen Röhren, deren Ringraum durch eine der Anzahl der zu kühlenden Rührarme entsprechende Anzahl radialer Wände in Einzelkanäle unterteilt ist, wobei jeder Kanal durch einen in ihn eingreifenden Ansatz seines Rührarmes in zwei Kanäle, einen unteren Kühlmittelzuleitungs- und einen oberen Kühlmittelableitungskanal zerfällt. Es werden noch konstruktive Einzelheiten beschrieben. Die Anlage gestattet, ohne Störung oder vorangehende Demontage der anderen Rührarme jeden Rührarm für sich zu demontieren.

Der mechanische Röstofen von Lütgens und Ludewig (D. R.-P. Nr. 275464) hat eine wassergekühlte Hohlwelle und Hohlarme.

Weitere Patente für mechanische Feinkiesöfen wurden entnommen von Scherffenberg und Prager (D. R.-P. Nr. 229759 und 232056); Lütgens (D. R.-P. Nr. 247002, 255535, 258443, 260156); Hommel (Franz. Pat. 384350); Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation (D. R.-P. Nr. 202377); Merton (D. R.-P. Nr. 185506); Grünewald und Welsch (D. R.-P. Nr. 232044 und 238293); Scherffenberg (D. R.-P. Nr. 236090, 237215 und 258766); Bragg und Moritz (D. R.-P.-Anm. B, Nr. 52486); Parent (Franz. Pat. 424269; Engl. Pat. 28078 von 1911; D. R.-P. Nr. 264709); Hübner (D. R.-P. Nr. 236669); Wocke (D. R.-P. Nr. 210657); Renwick (Amer. Pat. 981880; D. R.-P. Nr. 246180); Hardingham (Engl. Pat. 19314 von 1911); Nichols Copper Company (D. R.-P. Nr. 244713).

Lütgens und Ludewig (D. R.-P. Nr. 262128).

Bracq (D. R.-P. Nr. 250623 und 257424; Engl. Pat. 20108 von 1912).

Ramén & Berkow (D. R.-P. Nr. 253320; Engl. Pat. 12214 von 1911).

Thos. Ewards (D. R.-P. Nr. 242888, 250774, 255747).

Erzröstgesellschaft in Köln und Maurice van Marcke de Lummen (D. R.-P. Nr. 246067, 250310, 262002, 267374, 268649).

Chemische Industrie-Akt.-Ges. u. Singer (D. R.-P. Nr. 262610).

S. et G. Dumont & Frères (D. R.-P. Nr. 262183).

Jules Parent (D. R.-P. Nr. 264709).

W. A. Hall (Engl. Pat. 20759 von 1912; Amer. Pat. 1076763).

Ridge (Engl. Pat. 23763 von 1912); Merton und Ridge (D. R.-P. Nr. 253892, 268583).

Emil Gotlieb (D. R.-P. Nr. 268330).

Société Octave Battaille et Fils und Pipereaut (Engl. Pat. 2367 von 1912).

Thorsell (Norw. Pat. 34440).

Helsingborgs Kopparwerks Aktic Bolag (D. R.-P. Nr. 261608).

Saccharinfabrik Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List u. Co. (D. R.-P. Nr. 257537).

Dohet (D. R.-P. Nr. 258261, 265075).

Stout, Engl. Pat. 3581 von 1914.

Fowler, Engl. Pat. 7471 von 1914.

Zavelberg, Franz. Pat. 468685.

Claude, Franz. Pat. 468968.

Kritische Bemerkungen über die neueren Feinkiesöfen machte Keppeler[1]). Er hebt hervor, daß viele versuchte Verbesserungen sich in der Praxis nicht bewährt haben. So hat z. B. die Verkürzung der Röstbahn durch Steigerung des Umwendens des Röstgases, was die Geschwindigkeit der Röstung vergrößert, den Nachteil, daß man sich wechselnden Betriebsverhältnissen weniger leicht anpassen kann. Größeren Erfolg kann man für die Steigerung der Leistungsfähigkeit der Öfen durch deren Vergrößerung erwarten. Nemes[2]) hebt hervor, daß bei den ganz großen Öfen mit 25 t Leistung Schwierigkeiten auftreten können, wenn sie wegen Reparaturen stillgelegt werden müssen; er zieht daher Öfen von 8 bis 10 t Leistung vor. Keppeler[3]) macht weitere Bemerkungen über diesen Gegenstand.

C. Schweflige Säure aus schwefelärmeren Erzen[4]).

1. Aus Zinkblende.

Blende ist jetzt das wichtigste aller Zinkerze, und sie muß stets durch gründliche Röstung in Zinkoxyd umgewandelt werden. Dies ist viel schwieriger als das Rösten von Pyrit, da einerseits die Blende höchstens 33 Proz., wohl aber hinunter bis 18 Proz. Schwefel enthält, und man sie außerdem viel schwieriger als Eisen- oder Kupferkies entschwefeln kann, weil sich bei der Röstung das schwer zersetzbare Zinksulfat bildet. Da nun für die Darstellung von Zink der Schwefel vollständig abgeröstet werden muß, und da die für Schwefelkies konstruierten Schachtöfen für Blende nicht verwendet werden können, so wurde diese früher in Flammöfen geröstet, wobei alles Schwefeldioxyd mit den Feuergasen entwich. Dies würde vielleicht noch viel länger und teil-

[1]) Chem.-Ztg. 1913, S. 1220. — [2]) Ebend. 1914, S. 3. — [3]) Ebend. 1914, S. 318. — [4]) Es sei für diesen Abschnitt auf den Aufsatz von R. Schenck: „Über die wissenschaftlichen Grundlagen der Röstprozesse (Zeitschr. f. angew. Chem., Aufsatzteil, 1913, S. 646 ff.) verwiesen, worin die physikalisch-chemische Seite dieser Prozesse, insbesondere auf Grund der chemischen Gleichgewichtslehre, erörtert wird.

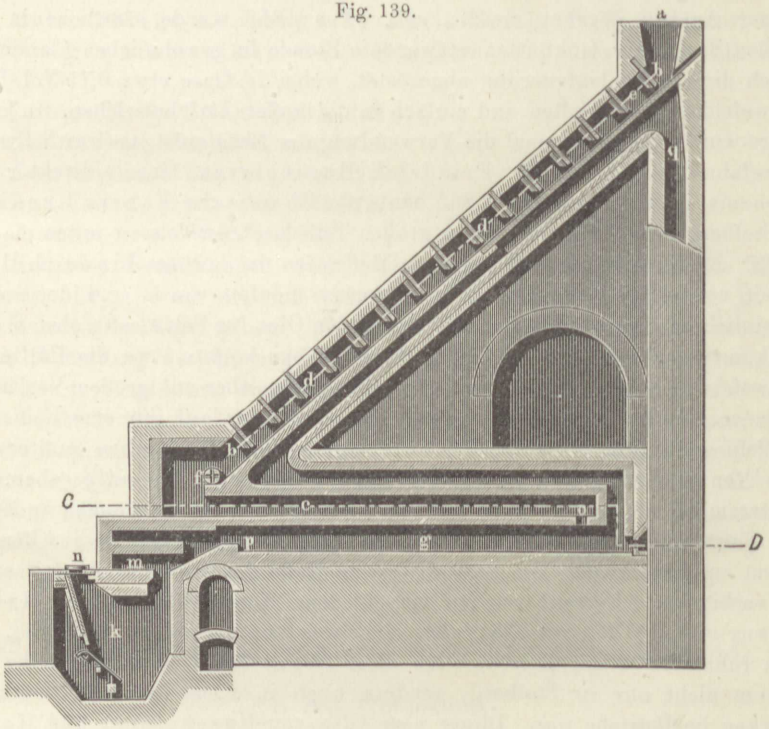
weise noch heute vorkommen, wenn nicht der durch den sauren Hüttenrauch angerichtete Schaden die Gesundheitsbehörden zunächst in England, dann auch auf dem Kontinent dazu gedrängt hätte, den Fabrikanten die Verpflichtung aufzuerlegen, ihr möglichstes zur Verdichtung der im Rauche enthaltenen Säuren zu tun. Über den durch diese angerichteten Schaden vergleiche man oben S. 301 ff.

Die Entwickelung der verschiedenen Verfahren zur Unschädlichmachung des Hüttenrauches und Verwertung der bei der Blenderöstung entweichenden Schwefligsäure in einem der großen Industriezentren Deutschlands ist in einer Abhandlung von Rob. Hasenclever beschrieben worden[1]), woraus hier ein kurzer Auszug gegeben werden soll. Vor 1855 wurde sämtliche in den großen Stolberger Zinkhütten verwendete Blende in gewöhnlichen Flammöfen durch direkte Kohlenfeuerung abgeröstet, wobei die Gase etwa 0,75 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd enthielten und einfach in die äußere Luft entwichen. In jenem Jahre wurde zum erstenmal die Verwendung der Blenderöstgase zur Schwefelsäurefabrikation durch Dr. Friedrich Hasenclever, Generaldirektor der Rhenania, ins Werk gesetzt. 1855 baute die Chemische Fabrik Rhenania in Stolberg einen Ofen, der einen großen Teil des Schwefels zu nutze machen sollte. Er bestand aus einem langen Muffelofen, in dem das Erz durch Handarbeit von einem Ende zum anderen fortgeschaufelt wurde und der augenscheinlich im Prinzip mit dem entsprechenden Ofen für Feinkies (s. oben S. 470) vollkommen übereinstimmte. Auf diesem Wege konnte etwa die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure umgewandelt werden, aber mit großem Verlust an Salpeter. Godin verbesserte diesen Ofen, indem er auf ihn eine Reihe von Muffeln setzte, durch die das Erz nach und nach hindurchgehen mußte; aber sein Ofen wurde zugunsten des Gerstenhöfer-Ofens (S. 500) aufgegeben. Mit letzterem erhielt man verhältnismäßig reiche Gase; aber die ungeheure Menge des Flugstaubs war lästig, und es war auch zu schwierig, diesen Ofen mit einem anderen, in dem die Röstung bis zu Ende durchgeführt werden sollte, zu verbinden. Hierauf wurden verschiedene Konstruktionen von Hasenclever und Helbig versucht, aber alle diese zeigten gewisse Nachteile, und dies führte 1874 zur Konstruktion eines neuen Ofens, der eine Reihe von Jahren nicht nur in Stolberg, sondern auch in vielen anderen deutschen Werken im Betriebe war. Dieser neue Ofen von Hasenclever und Helbig ist in der 1. Aufl. d. W., S. 178 bis 180 genauer beschrieben und abgebildet; hier sei nur ein Durchschnitt, Fig. 139 (a. f. S.), und eine ganz kurze Beschreibung gegeben. Er bestand aus einem Flammofen *g*, auf dem seiner Länge nach eine Muffel *c* angebracht war. Der Boden dieser Muffel bildete zugleich die Decke des Flammofens und wurde auf diesem Wege geheizt; die Flamme des Ofens strich dann über die Decke der Muffel, erhitzte diese ebenfalls und ging dann weiter unter eine im Winkel von 43° geneigte schiefe Ebene, an deren Spitze bei *a* frische Blende im pulverigen Zustande eingefüllt wurde. Das Erz glitt auf der schiefen Ebene allmählich abwärts, wobei die Scheidewände *dd* ein zu schnelles Rutschen hinderten, und wurde auf diesem Wege durch die darunter wegstreichenden Rauchgase vorgewärmt; die Erhitzung setzte sich in der Muffel *cc* fort, wo Luft zugelassen und so viel Schwefel als möglich ausgetrieben wurde. Zuletzt wurde das halbgeröstete Erz in den

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1886, S. 83; Fischers Jahresber. 1886, S. 257.

Flammofen g hinuntergestoßen, wo seine Röstung durch das im Gasgenerator k erzeugte Feuer beendigt wurde. Das hier erzeugte Schwefeldioxyd mußte freilich verloren gehen und bildete einen erheblichen Teil, meist über ein Drittel des Ganzen; dagegen war das in der Muffel und auf der schiefen Ebene erzeugte Gas stark genug, um in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet zu werden, wenn auch vermutlich mit sehr unsicherem ökonomischen Erfolge. Am Rhein und in Schlesien wurden viele solcher Öfen errichtet; im Durchschnitt setzten sie 60 Proz. des Schwefels in Schwefelsäure um, während 40 Proz. als SO_2 mit den Rauchgasen in die äußere Luft entwichen.

Fig. 139.



Dieser saure Hüttenrauch wurde jedenfalls mit weit mehr Tadel belegt, als er wirklich verdiente, indem man ihm alle Beschädigung der Pflanzenwelt in der Nachbarschaft zur Last legte und den Anteil der zahlreichen Zinkhütten, Glashütten usw. daran meist übersah (S. 129 und 301). Wir kommen auf diesen Gegenstand weiter unten zurück.

Neuerdings sind verschiedene Öfen konstruiert worden, welche die Verwertung des sämtlichen Schwefels der Blende in Bleikammern gestatten, und daher die äußerst lästigen Verfahren zur Absorption der SO_2 aus Rauchgasen unnötig machen. Alle diese neueren Öfen haben folgendes miteinander gemein; sie kombinieren die durch die Verbrennung des Blendeschwefels entstehende Hitze mit äußerlich angewendeter Erhitzung, in der Art, daß die Feuergase sich mit den Röstgasen nicht mischen können. Es hat sich herausgestellt, daß richtig angewendete indirekte Erhitzung zur vollständigen Abröstung der Blende genügt.

Blende-Röstofen der Rhenania.

Fig. 140.

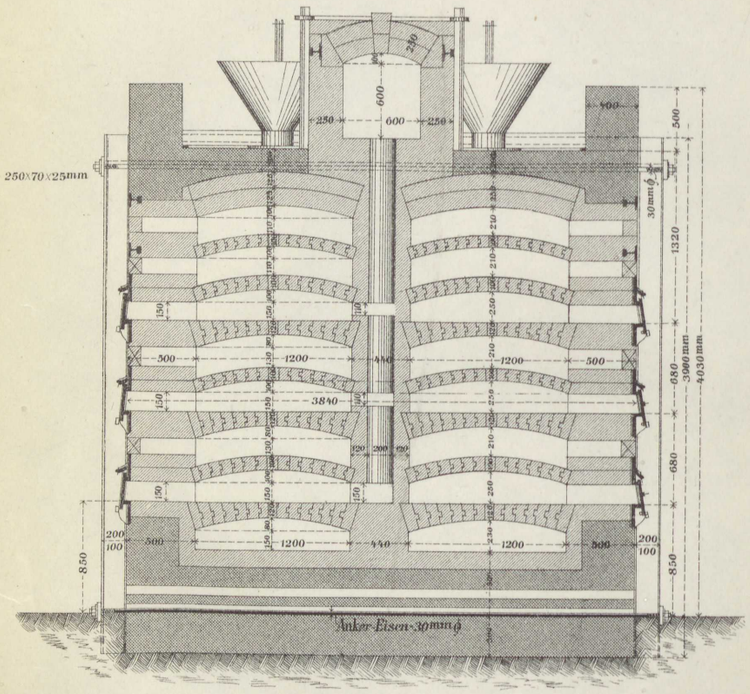


Fig. 141.

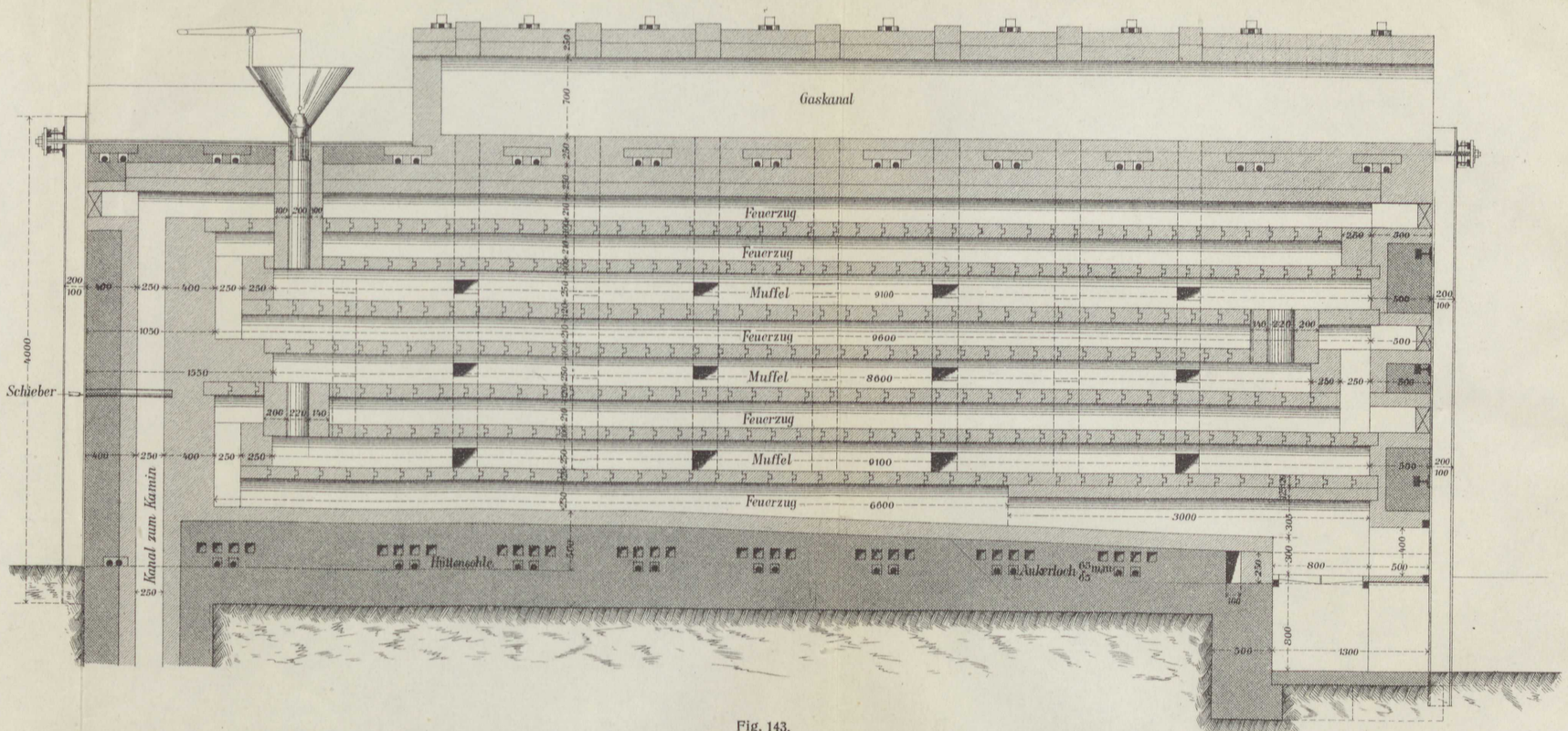


Fig. 142.

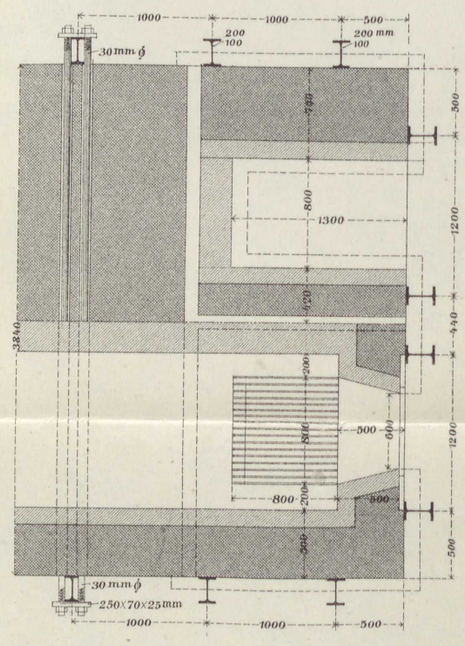
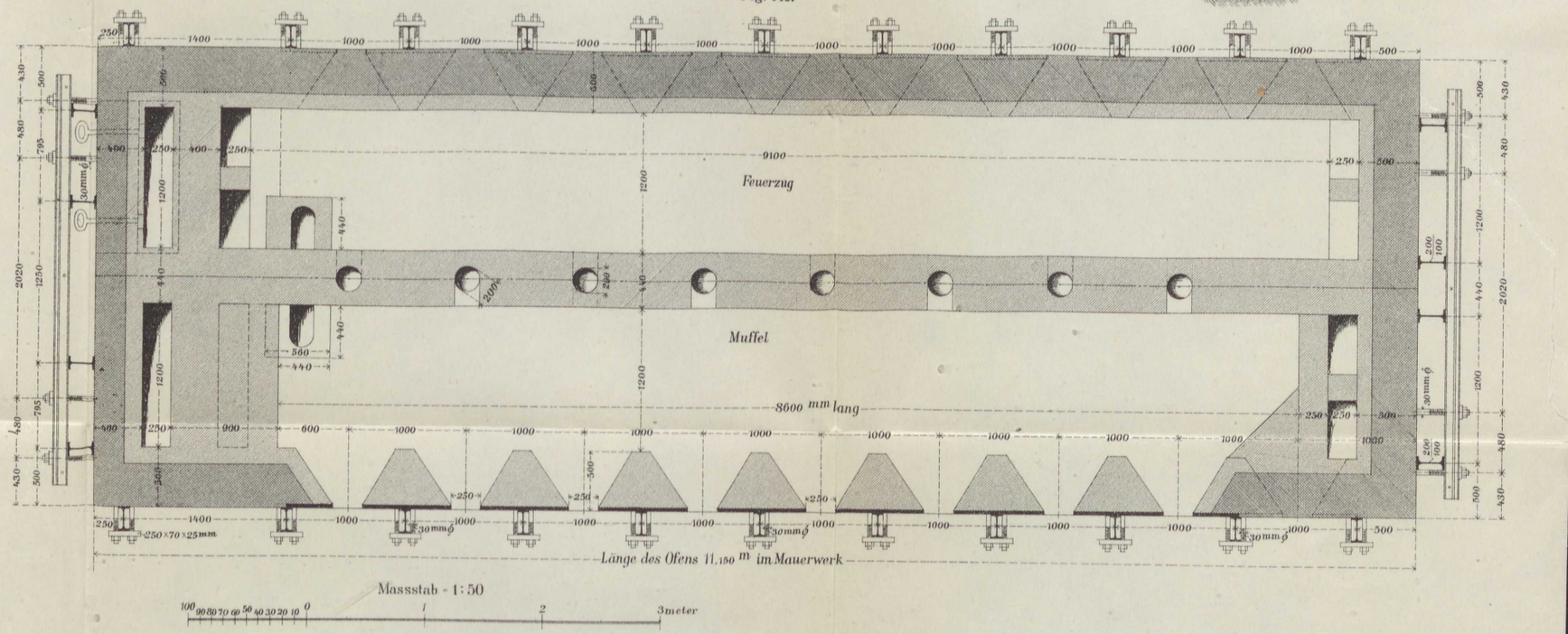


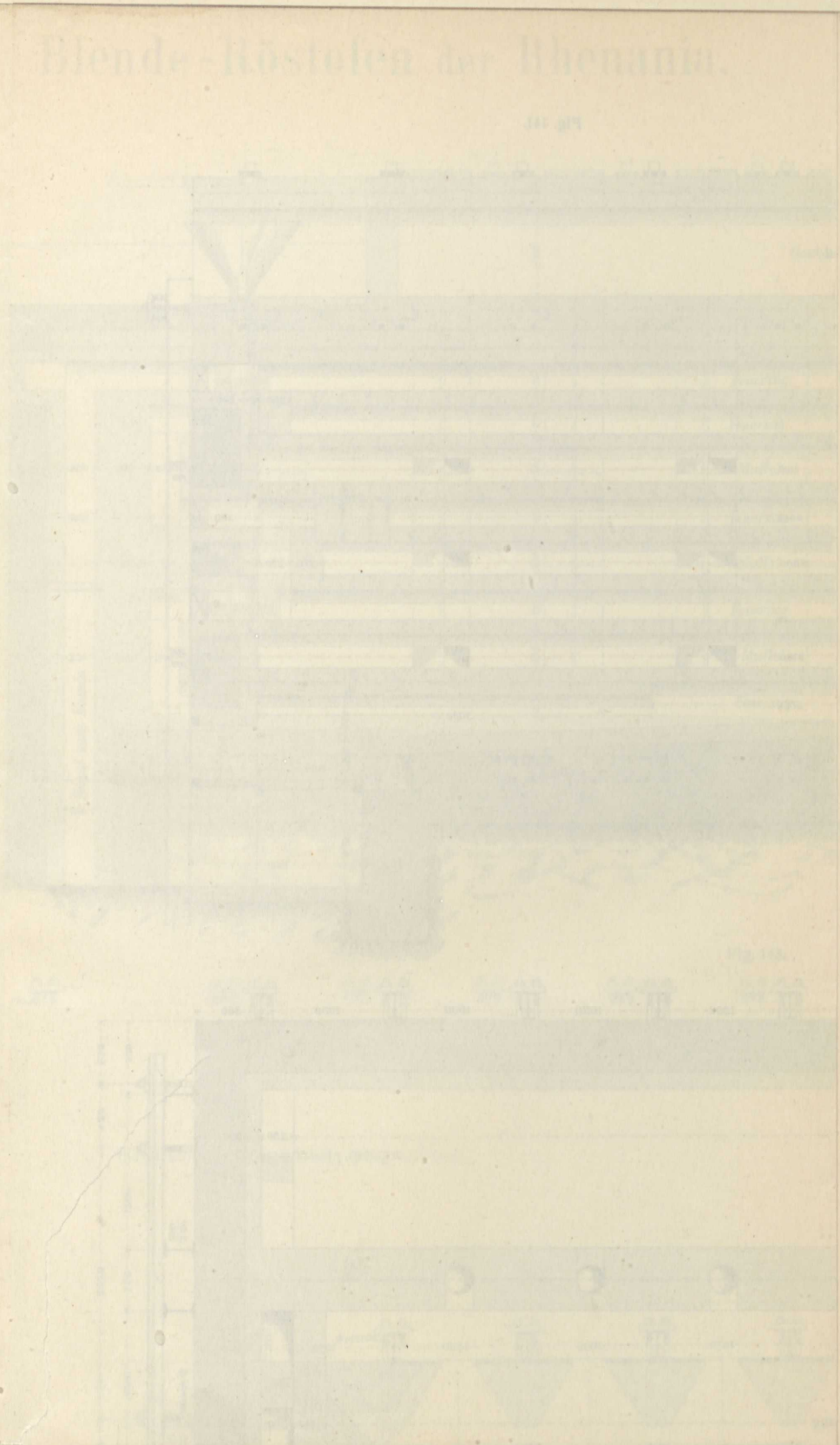
Fig. 143.



Massstab = 1:50

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 1 2 3 meter

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



Eine ausführliche Erörterung der Prinzipien der Blenderöstung in Muffelöfen ist von W. Hommel in „Metallurgie“ 1912, S. 281 bis 296 gegeben worden; wir werden hiervon weiter unten ausgiebigen Gebrauch machen.

Das Prinzip, welches die Verwertung des gesamten Blendeschwefels zur Schwefelsäurefabrikation verwirklichte, ist eine Erfindung von Max Liebig, welcher die Idee hatte, eine Art Etagenofen zu konstruieren, dessen Etagen zum Teil hohl sind und durch ein besonderes Feuer erhitzt werden.

Diese Öfen (patent. von Eichhorn und Liebig, D. R.-P. Nr. 21032) sind in Fig. 89 und 90, S. 250 und 251 der 2. Aufl. d. W. nach der Patentschrift gezeigt. Statt dieser, doch mit der Praxis durchaus nicht stimmenden Zeichnungen kann durch die Güte von Dr. R. Hasenclever hier der von der Chemischen Fabrik Rhenania in Aachen konstruierte, allgemein als Rhenania-Blendeofen bezeichnete in Fig. 140 bis 143 wiedergegeben werden. Dieser Ofen[1]) wird heute sehr allgemein nicht nur für Blende, sondern auch für andere arme Schwefelerze und Hüttenprodukte im Korn von Erbsengröße und darunter gebraucht (S. 479).

Ein solcher Ofen erfordert zwei Mann pro Schicht und entschwefelt in 24 Stunden etwa 4000 kg Blende bei etwa 800 kg Kohlenverbrauch. Bei schwefelreichen Erzen baut man, nach brieflicher Auskunft von Herrn Hasenclever, auch Öfen ohne zwischenliegende Feuerzüge; die Muffeln liegen dann direkt übereinander und der Feuerzug geht direkt unter die erste Muffel und dann über die dritte weg.

Über diesen Ofen finden sich in Fischers Jahresber. 1890, S. 444 folgende Angaben. Die Temperatur der obersten Muffel sollte 580 bis 690°, diejenige der folgenden 750 bis 900° betragen. Der Fortschritt der Röstung zeigt sich aus den folgenden Schwefelprozenten:

Im frischen Erz	19,2	26,8	26,5
Am Ende der 1. Muffel . . .	17,6	19,1 bis 21,9	15,9 bis 21,4
„ „ „ 2. „ . . .	12,0	11,2 „ 14,3	9,9 „ 12,4
„ „ „ 3. „ . . .	3,4	1,02 „ 1,48	0,75 „ 1,06
„ „ „ Röstung . . .	0,6	0,35 „ 1,02	—

Jahne[2]) beschreibt Verbesserungen des Rhenania-Röstofens. Man kann die Feuergase ohne Schaden unter der dritten Sohle ohne Zunge fortstreichen und durch den Seitenkanal gleich über die erste Sohle streichen lassen. Eine große Verbesserung ist die Anbringung einer alle drei Muffeln senkrecht durchschneidenden Wand, welche den Ofen in zwei Teile scheidet, ohne Änderung der Feuerung. Man könne dabei 30 Proz. mehr Blende rösten, ohne Änderung des Schwefelgehaltes, und erspare an Arbeitslohn. Am besten baut man zwei Öfen mit dem Rücken aneinander. Auf den oberen Sohlen breitet man das Erz in doppelt so dicker Schicht wie auf den unteren aus und läßt zwischen je zwei Posten kleine Lücken, um Vermischung zu verhindern. Es dauert drei bis vier Tage, bis ein Einsatz von oben nach unten gelangt. Das auf das Ziehen einer fertigen Post folgende Durchkrücken und Nachschieben dauert vier Stunden. Am sorgfältigsten muß das

[1]) Die hier wiedergegebene Zeichnung weicht von den heute betriebenen Öfen in mehreren Stücken ab, wie sich auch aus den unten folgenden Beschreibungen ergibt, zeigt aber das Prinzip mit aller Deutlichkeit. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 305.

Fertigmachen, d. h. das Austreiben des letzten Schwefels an der heißesten Stelle des Ofens betrieben werden; dies dauert im günstigsten Falle anderthalb Stunden, meist drei bis vier, aber selbst sieben bis acht Stunden.

Man probiert, ob eine Probe bei Zusatz von Salzsäure noch H_2S ausgibt. Man kann mitunter die Entschwefelung auf 0,1 bis 0,2 Proz. treiben und soll jedenfalls nie 1 Proz. S darin lassen, außer bei kalkhaltigen Blenden, wo durch Gipsbildung 2 bis 3 Proz. S zurückbleiben kann. Normal zieht man in 24 Stunden vier Einsätze zu 450 bis 600 kg gerösteter Blende. 100 frische Blende geben durchschnittlich 85 Röste. Auf 100 kg geröstete Blende brauchte man Januar bis März 1891 im Durchschnitt 26,3 kg, April bis Juni 25,1 kg gute Steinkohle.

Hinter jedem Ofen befindet sich eine große Flugstaubkammer, die man alle paar Wochen reinigen muß. Der Flugstaub besteht meist aus Zinksulfat und Gips. Am weitesten wird Bleioxyd fortgerissen, sogar durch die zehn Zylinder einer Hargreaves-Anlage, die in Stolberg mit dem Röstofen ververbunden ist, so daß es sich in den Tonvorlagen der darauf folgenden Salzsäurekondensation vorfand. Bei quecksilberhaltigen Blenden findet man dieses Metall in dem Schlamme der mit Blendeöfen verbundenen Schwefelsäurekammern, und es kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

In Chem. Ind. 1899, S. 25 macht Hasenclever weitere Mitteilungen über den Rhenania-Blendeofen, der jetzt 4700 kg Blende in 24 Stunden mit zwei Mann pro Schicht abröstet. Nur bei armem Erze läßt man das Feuer um alle Muffeln herumspielen; meist wird das Erz in drei Muffeln übereinander geröstet, von denen nur die unterste und oberste von den Heizgasen bespült werden. Zwei Öfen sind mit dem Rücken aneinander gebaut. Um den Arbeitern Belästigung zu ersparen, ist zwischen zwei gegenüberliegenden Öfen ein Raum von $7^1/_2$ m Breite gelassen. Sechs solcher Öfen bedienen ein Kammersystem; ihre Zugkanäle sind dicht nebeneinander gebaut, um die Hitze zusammenzuhalten, bis sie vor dem Gloverturme zusammentreffen.

In Oker läßt man (1902) allen Schliech von den S. 132 beschriebenen Erzen durch ein 7 mm-Sieb geben und röstet ihn in Rhenania-Röstöfen ab. Jeder Ofen nimmt 3,55 bis 5 t gewöhnliche Erze oder Kupferstein, je nachdem die Röstung auf 3 Proz. oder auf 7 Proz. Schwefel im Abbrand gehen soll; und von 3 bis 4,5 Proz. Spurstein, je nachdem 2 oder 6 Proz. im Abbrand bleiben soll.

In Freiberg (1902) wird der Rhenania-Ofen für Schliech und Graupen von Kiesen bis herunter auf 5 mm, für Blende, neuerdings auch für Steine und Speisen mit etwa 20 Proz. Schwefel, 25 Proz. Kupfer und 20 Proz. Blei benutzt. Für etwas schwefelreichere Erze werden drei direkt übereinander liegende Muffeln benutzt. Der Feuerzug geht unter den Boden der untersten Muffel, steigt am Ende dieser und entlang den Enden der zweiten und der obersten Muffel in die Höhe und kommt über das Deckgewölbe der letzteren zurück, so daß die Feuergase nur den Boden der untersten und die Decke der obersten Muffel heizen. Für ärmere Erze haben die Öfen nur zwei Muffeln, wobei die Feuergase sie sowohl unter dem Boden, über der Decke und zwischen beiden Muffeln hindurch bestreichen. Mit solchen Öfen, gleichviel ob mit zwei oder drei Muffeln, wird der Schwefel im Abbrand von Schwefelkies-Schliech auf 2 Proz. heruntergebracht, aus Kies-Graupen auf

3 Proz., aus Blende auf 1 Proz., aus Stein und Speise auf 5 Proz. Ein Ofen nimmt $3^1/_2$ bis 4 t in 24 Stunden und verbraucht etwa 600 kg Braunkohle und 300 kg Steinkohle; die Arbeit geschieht durch zwei Mann pro Schicht von 12 Stunden.

Nach den 1902 durch Herrn R. Hasenclever empfangenen Nachrichten zog man in den damals in Stolberg bestrichenen Öfen in 24 Stunden bis 8000 kg geröstete Blende aus, mit einem Kohlenaufwande von 14 bis 18 Proz. des gerösteten Erzes. Zur Bedienung braucht man vier Mann pro Schicht, zwei auf jeder Seite. Die Blende muß auf 2 mm Korngröße im Maximum gemahlen sein. Bei nicht kalkigen Blenden bleibt 0,5 bis 1 Proz. Schwefel am Röstprodukt, bei kalkigen entsprechend mehr. Das Erz wird erst dann als fertig geröstet betrachtet, wenn eine gepulverte Probe, in einem Kölbchen mit Salzsäure behandelt, darüber gehaltenes Bleipapier nicht mehr bräunt. Wenn sich einmal Sulfate bilden (abgesehen von Calciumsulfat), was hauptsächlich bei zu kaltem Ofengehalt nach Unterbrechung durch Sonn- und Feiertage auftritt, so ist deren vollständige Wiederzersetzung im Ofen ausgeschlossen.

Nach Hommel (a. a. O.) setzt ein Rhenania-Ofen bei zweischichtiger Besetzung durchschnittlich 6,5 t, bei dreischichtiger Besetzung 9 t durch. Im ersteren Falle braucht das Erz 50 bis 60 Stunden, um durch den ganzen Ofen zu gelangen, wovon aber nur ein Zehntel auf die wirkliche Bearbeitung des Erzes kommt, während es die übrige Zeit tot im Ofen liegt und nur an der Oberfläche eine Schwefelabnahme stattfindet. Besonders schlimm ist dies bei bleihaltiger Blende. Auf der untersten Sohle eines dreietagigen Muffelofens wird also in der Zeiteinheit vier- bis fünfmal so viel Schwefel entfernt, wie auf der obersten, und doppelt so viel, wie auf der zweiten, obwohl die Herdfläche bei allen drei Sohlen genau dieselbe ist. Dies erklärt sich zum Teil durch energischere Bearbeitung und die höhere Temperatur der unteren Muffeln, anderenteils dadurch, daß in die unterste Muffel nur reine Luft eintritt, während die mittlere und noch mehr die obere mit SO_2 beladene Luft und nur beim Öffnen der Arbeitstüren reine Luft erhalten. Unter geeigneten Bedingungen konnte Hommel die Blende in $2^1/_2$ Stunden vollkommen abrösten. Diese Bedingungen lassen sich aber nach ihm bei den Hasenclever-Rhenania-Öfen nicht herstellen, weshalb Hommel diese Öfen verwirft. — Über die von Hommel bei der Röstung in diesen Öfen weiter gemachten Beobachtungen s. weiter unten.

Bémelmans (D. R.-P. Nr. 76775) beschreibt einen Röstofen, in dem gleichzeitig Schwefelkies und Blende in getrennten Abteilungen geröstet werden, wobei der aus den Kiesen, eventuell unter Zumischung von Kohle erhaltene Schwefeldampf benutzt wird, um aus der (nicht mit Kohle zu mischenden) Blende Arsen, Antimon und Phosphor in Gestalt von flüchtigen Schwefelverbindungen auszutreiben.

Michel Perret (D. R.-P. Nr. 37842) hat seinen bekannten Ofen zur Verbrennung von staubförmigem Brennmaterial für die Abröstung von Blende ohne Vermischung der Röstgase mit den Feuergasen abgeändert. Das dabei angewendete Prinzip ist demjenigen von Eichhorn und Liebig sehr ähnlich; ebenso wie das des Ofens von Grillo (D. R.-P. Nr. 28458).

Max Liebig (D. R.-P. Nr. 237034) röstet Blende oder ähnliche Erze vollständig ohne äußere Erwärmung des Ofens, indem er auf etwa 1000° erhitzte Luft in gegen Wärmeverlust gut geschützten Räumen über das Erz leitet.

Petersen (D. R.-P. Nr. 196216) röstet Blende in zwei Öfen mit nur einem Feuerherd, aus dem die Flamme zuerst die untere Muffel des einen Ofens heizt, wo das letzte Stadium der Röstung vor sich geht; dann geht sie um die untere Muffel des zweiten Ofens und dann erst teilt sie sich in zwei Teile, um die oberen Muffeln beider Öfen zu heizen.

Die Stolberger Akt.-Ges., Borchers u. Graumann (Engl. Pat. 24096 von 1906) erhitzen ein Gemenge von Zinkblende und metallischem Eisenpulver in einem elektrischen Widerstandsofen, worin die Beschichtung den Widerstand bildet, auf 1000 bis 1500° in kontinuierlicher Arbeit. Metallisches Zink destilliert ab und wird in gewöhnlicher Art kondensiert; FeS bleibt zurück in geschmolzenem Zustande, wird von Zeit zu Zeit abgestochen, dann geröstet und die dabei entstehende SO_2 zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Das D. R.-P. Nr. 229528 der Stolberger Akt.-Ges. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation beschreibt die Röstung von Zinkerzen unter Bewegung des Röstgutes.

Hübner[1]) (D. R.-P. Nr. 236669) röstet Blende im Vakuum in horizontal übereinander liegenden Kammern.

Queneau (Engl. Pat. 15460 von 1912) röstet Blende in einem elektrischen Ofen.

Borchers, Schenk und Thomas (D. R.-P. Nr. 242312) brikettieren die Blende und rösten diese Briketts bei 700 bis 800° auf beweglichen Rosten in der oxydierenden Flamme einer Feuerung, die eine wasserdampffrische Flamme liefert. Hierbei soll sich kein Zink verflüchtigen und kein Sulfat bilden.

Buddeus (D. R.-P. Nr. 273277) verbläst die Erze unter gesonderter Lage des Brennstoffes dadurch, daß der Brennstoff in dem Erze in säulenförmigen, senkrechten, parallel zum Luftstrome gerichteten Schichten angeordnet wird. Nach desselben D. R.-P. Nr. 278443 und Franz. Pat. 466397 verwandelt man die gepulverte Blende in Briketts unter Anwendung von Calciumsilicat als Bindemittel, nötigenfalls unter Zusatz einer verbrennlichen Substanz. Infolge der porösen Beschaffenheit der Briketts kann man den Schwefelgehalt bis unter 1 bis 2 Proz. abrösten.

Zalewski (Amer. Pat. 1097500) verbrennt Sulfide in Form von Briketts.

Mechanische Blende-Röstöfen.

Zusammenstellungen der bisher vorgeschlagenen bzw. durchgeführten Konstruktionen dieser Öfen geben Schütz[2]) und Hommel[3]). Wir folgen hier der von letzterem gemachten Einteilung dieser Klasse von Öfen. Auch verweisen wir auf die ausführliche Behandlung dieses Gegenstandes in Max Liebigs „Zink und Cadmium“ (1913).

Man kann die mechanischen Öfen in zwei Hauptklassen teilen, nachdem sich bei denselben der Herd oder das Rührwerk bewegt. Zu der ersten Klasse gehören:

1. Rotierende Trommeln (horizontale Achse).
2. Rotierende Herdöfen (vertikale Achse).

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1493; 1912, S. 455. — [2]) „Metallurgie“ 1911, S. 635ff. — [3]) a. a. O., S. 290ff.

Zur zweiten Klasse gehören:

1. Langgestreckte, ein- oder mehretagige Öfen, bei denen die Krähler in der Längsrichtung des Herdes geführt werden.
2. Öfen mit rotierenden Krählarmen.

Als eine Kombination dieser beiden Hauptklassen kann der von Hommel konstruierte Ofen D. R.-P. Nr. 204 423 angesehen werden, bei dem das Erz auf einem rotierenden Herde vorgeröstet und dann auf einem ringförmigen, stehenden Herde völlig entschwefelt wird, indem es durch Krähler, die an der Peripherie des rotierenden Herdes befestigt sind, in der Längsrichtung des Ringherdes fortbewegt wird.

1. Rotierende Trommeln.

Nach Hommel (s. o.) ist nur eine Art dieser Öfen für Blende zur praktischen Ausführung gelangt, nämlich der von Köhler auf der Silesia-Hütte zu Lipine (Schlesien) erbaute. Das schwierige Problem, einen Trommelofen überhaupt als Muffelofen auszuführen, wurde von dem Erfinder in sehr geschickter Weise gelöst, aber das Durchsetzquantum erwies sich als zu klein. Nach Hommel kommt dies daher, weil das Erz nur in geringer Schichthöhe vorhanden sein darf, wenn eine gründliche Mischung stattfinden soll, weshalb das Verhältnis von Gasraum zum Erzvolumen viel zu hoch wird; daher ist die Ausnutzung der Luft eine sehr schlechte, der SO_2-Gehalt der Röstgase sehr gering und eine vollständige Abröstung nur in einer sehr langen Trommel oder einer ganzen Reihe von solchen möglich; auch ist die Abdichtung der Röstgase gegen die Heizgase sehr schwierig.

Schmieder (D. R.-P. Nr. 244 131) beschreibt einen an beiden Enden luftdicht abgeschlossenen Drehrohrofen für das Rösten von Zinkerzen, bei dem die Kanäle zur Beheizung der Trommel und nötigenfalls auch zur Vorwärmung der Luft an der Wandung des Ofens liegen. Die Frischluft tritt nur durch die jeweils mit Röstgut bedeckten Öffnungen ein, indem diese durch Schrägflächen verdeckt sind, die das Röstgut am Eindringen in die Luftöffnungen verhindern, oder aber die Frischluft durch einen segmentartigen Kanal eintritt. Die Vorwärmung der Luft geschieht durch Kanäle in der Wandung des Ofens.

Eichhorn (D. R.-P.-Anm. E, Nr. 18 389) stellt zwei Drehrohröfen übereinander schrägliegend auf, damit der obere durch die aus dem unteren entweichenden heißen Röstgase genügend erhitzt werde; die in dem oberen Zylinder vorgeröstete Blende fällt in den unteren Ofen, in den mittels Generatorgas geheizte Rohre eingebaut sind. Die Heizgase werden so geführt, daß sie von den Röstgasen getrennt bleiben.

2. Rotierende Herdöfen.

Bei diesen Öfen mit horizontalen Herden und mit vertikaler Achse wird das Röstgut in radialer Richtung von der Mitte zur Peripherie und umgekehrt fortbewegt, so daß es beim Durchlaufen des Ofens annähernd eine Spirale beschreibt. Als Flammofen ausgebildet, hat sich dieser Typus zum Verrösten von Bleierzen bei dem Verfahren von Huntington und Heberlein ausgezeichnet

bewährt. Nach Hommel (a. a. O. S. 290) übertrifft er sowohl in bezug auf die geringeren Kosten für Anlage und Reparaturen, wie auch für Kohlenverbrauch und an Zuverlässigkeit jedes andere System. Der Kraftverbrauch ist sehr gering; selbst bei Öfen, die am Tage 50 t durchsetzen, nur 1 PS. Die Anwendung auf Muffelöfen bietet aber Schwierigkeiten für eine richtige indirekte Erhitzung der rotierenden Sohle. Man kann diese Erhitzung entweder durch eine freistehende oder durch eine mit rotierende Feuerung bewirken. Die zur Röstung erforderliche Luft wird am besten an der Peripherie des Ofens eingeführt und möglichst in dessen Mitte abgeführt, um ein an SO_2 reiches Gas zu erhalten und die Hitze der Röstgase in vollem Maße zur Erwärmung des neu ankommenden Gutes zu verwenden. Aus diesem Grunde sind die Öfen, bei denen die rotierende Sohle als Teller ausgebildet ist, bei denen also die gesamte Oberfläche als Herdfläche wirkt, denjenigen vorzuziehen, die einen rotierenden Ringherd besitzen. Auch die Gewölbefrage spielt hier eine ganz besondere Rolle. Für größere Leistungsfähigkeit muß natürlich der Teller einen ziemlich großen Durchmesser besitzen. Da nun ein stabiles Gewölbe nicht unter ein Zehntel Steigung haben darf, so ward bei Durchmessern von 8 bis 10 m die Muffel in der Mitte unverhältnismäßig hoch. Landsberg[1]) will dies durch eine besondere Konstruktion umgehen, die aber bedeutende Schwierigkeiten hat, und man mußte dabei sogar pneumatische Hebevorrichtungen anwenden. Viel einfacher läßt sich nach Hommel die Muffelhöhe dadurch verringern, daß man den Teller ebenfalls als Gewölbe ausbaut.

Nach Hommel ist aber auf so einem rotierenden Teller eine rationelle Röstung der Blende, insbesondere ein Totrösten derselben gar nicht möglich. Der rotierende Teller könne nur für ein Vorrösten der Blende in Betracht kommen, könne aber leicht mit einem stehenden Totröstherde verbunden werden. Solange das Erz noch genügend Schwefel enthält, sind die Bedingungen, welche der rotierende Teller darbietet, sehr günstig. Das Erz liegt in dünner Schicht auf großer Fläche, wird alle 3 bis 5 Minuten umgewendet und durch die von allen Seiten her sich auf die Mitte konzentrierenden heißen Röstgase äußerst rasch erhitzt. Für das letzte Stadium der Röstung muß jedoch das Erz unbedingt einer viel lebhafteren Bewegung ausgesetzt werden, als das durch die stehenden Krähler möglich ist. Ferner läßt es sich nicht vermeiden, daß vom Rande her ein Überschuß von kalter Luft eintritt; will man dem durch verstärkte Feuerung oder Einführung von erhitzter Luft entgegenarbeiten, so kann dies nur auf Kosten der Stabilität des rotierenden Herdes geschehen, indem das um dessen Peripherie gelegte eiserne Band überhitzt wird. Diese Schwierigkeiten lassen sich allerdings dadurch umgehen, daß man das kontinuierliche Arbeiten aufgibt und das Erz im Ofen bis zur Totröstung liegen läßt, womit ja aber einer der Hauptvorteile des mechanischen Ofens wegfällt.

Ein Ofen, bei dem die Feuerung zusammen mit dem Herde rotiert, wurde von Zelewski im Jahre 1902 patentiert (D. R.-P. Nr. 142435). Hommel wirft ihm den Fehler vor, daß er diese hübsche und originelle Idee mit einem praktisch völlig unbrauchbaren Schwimmer kombiniert, der den rotierenden Herd in einem Wasserbassin tragen soll.

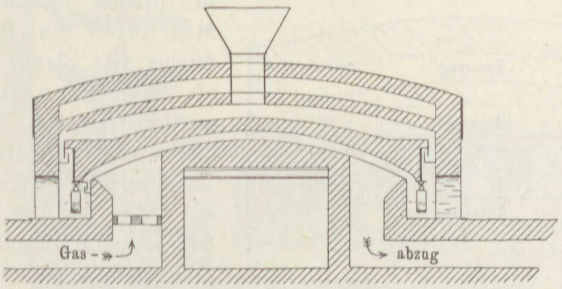
---

[1]) „Metallurgie“ 1911, S. 714.

Auch Trego (Amer. Pat. 798844) beschreibt einen Blenderöstofen mit rotierendem Herde.

Ein Tellerofen mit feststehender Feuerung wurde von Hommel in Gemeinschaft mit Heberlein konstruiert, bewährte sich aber nicht, weil die Bindung des Tellers der am Rande herrschenden hohen Temperatur nicht standhielt. Daher entwarf Hommel einen im D. R.-P. Nr. 204423 beschriebenen Ofen, der jedoch nicht zur Ausführung kam. Der rotierende Teller, auf dem die Hauptmenge des Schwefels verbrennt, wird überhaupt nicht erhitzt, sondern erhält lediglich Luft zugeführt, die vorher zur Abkühlung der Tellerbindung gedient hat und dadurch vorgewärmt worden ist. Der Teller ist als Gewölbe gebaut, wodurch eine übermäßige Muffelhöhe

Fig. 144.



vermieden wird. Die völlige Entschwefelung erfolgt alsdann auf einem stationären Ringherde, der nach Belieben erhitzt werden kann und keiner Abkühlung durch überschüssige kalte Luft ausgesetzt ist. Ein anderer von Hommel konstruierter Ofen (Fig. 144) aus gewölbtem Teller, der von unten durch Generatorgas geheizt wird, hat sich im praktischen Betriebe sum Abrösten von Blei- und Kupfererzen sehr gut bewährt, wie auch von Pyriten, bei denen die äußere Erhitzung wegfallen kann; er röstet 12 bis 15 t Erz in 24 Stunden ab mit einem Verbrauch von nur 1 PS und 10 Proz. Kohlen, käme aber für Blende nur in Verbindung mit einem oder mehreren Totröstöfen in Betracht, wie in seinem D. R.-P. Nr. 204423.

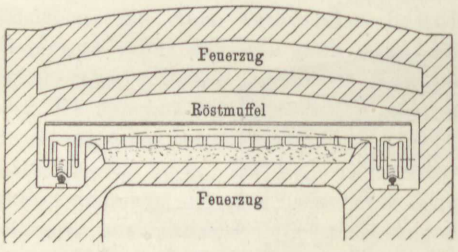
3. Lange Öfen mit geradliniger Führung der Krähler.

Bei diesen Öfen sind die Krähler an einem Querstück befestigt, das zu beiden Seiten des Herdes auf Rollen läuft. Da eine Kühlung der Krähler im Ofenraume selbst nicht durchführbar ist, so müssen sie von Zeit zu Zeit aus dem Ofen entfernt und draußen abgekühlt werden. Eine bestimmte maximale Breite des Herdes darf nicht überschritten werden, weil sonst von beiden Telleröfen die Muffel unverhältnismäßig hoch wird. Da ferner auf beiden Seiten des Herdes ein freier Raum für die Rollenführung der Krähler vorhanden sein muß und außerdem die Höhe des Krählarmes auf den Seiten dieselbe wie in der Mitte ist, so muß der Ansatz des Muffelgewölbes ebenfalls entsprechend höher verlegt werden, und die Verhältnisse werden infolgedessen noch ungünstigere (vgl. Fig. 145); ähnlich wie bei den rotierenden Trommeln, wodurch dieselben Nachteile wie bei diesen entstehen, nämlich schlechte Ausnutzung des Muffelraumes, mangelhafte Ausnutzung der zugeführten Luft

und übermäßiger Kohlenverbrauch. Die Herde müssen daher sehr lang gemacht werden. Bei den einetagigen Saeger-Brown-Öfen (die in Fig. 145 im Querschnitt gezeigt werden) hat man Herdlängen bis über 100 m verwendet. Mehrere solcher Öfen sind auf den Werken von Georg von Giesches Erben ausgeführt worden, wobei die Krähler vermittelst Ketten durch den Ofenraum und über das Gewölbe zurück geführt wurden. Diese Öfen haben ein verhältnismäßig geringes Durchsetzquantum (unter 10 t) bei sehr hohem Kohlenverbrauch (Hommel).

Einen Ofen dieser Klasse, von Hegeler, der den Eichhorn-Liebigschen Ofen (S. 537) mit einer ähnlichen mechanischen Rührvorrichtung verbindet, wie sie der Spence-Ofen für Pyrit (S. 518) zeigt, sah ich in der Fabrik des Erfinders zu La Salle in Illinois in gutem Betriebe. Man röstete dort in 24 Stunden 35 bis 40 t Blende von 28 Proz. ab. Mühlhaeuser[1]) beschreibt ausführlich die Entwickelung dieses von Hegeler im Jahre 1884 in den Vereinigten Staaten sub Nr. 303531 patentierten Ofens, der durch ein neues Vereinigte Staaten-Patent Nr. 592006 vom Jahre 1897 verbessert worden ist, und seine ganz erhebliche Verbreitung in den Vereinigten Staaten. Nach Hommel (S. 292) ist auch auf der Giescheschen Hütte neuerdings mit ungeheurem Kostenaufwande ein Hegeler-Ofen errichtet worden, dessen sieben Herde eine Gesamtlänge von über 160 m haben. Die Muffeln sind verhältnismäßig niedrig, da die Krähler schlittenartig durch den Ofen gezogen werden und infolgedessen keinen leeren Raum für Rottenführung benötigen. Große Nachteile sind aber die langsame Umrührung des Erzes und die Notwendigkeit einer ständigen manuellen Bedienung. Die Einrichtung ist ebenso umständlich wie primitiv, und Hommel vergleicht sie mit der der von Newcomen 1711 konstruierten Dampfmaschine. Die Grundfläche des Ofens beträgt 90 × 6 m, die Höhe 6 m; er erfordert also ein eigenes Gebäude und die Errichtung von Plattformen, um in die oberen Muffeln zu gelangen, wodurch die Anlage- und Reparaturkosten enorm hoch werden und niemals eine Ersparnis gegenüber den Handöfen erzielt werden kann, höchstens etwas größere Unabhängigkeit von der Willkür der Arbeiter.

Fig. 145.



Derselben Klasse gehört ein Muffelofen mit mechanischem Rührwerk der Chemischen Fabrik Rhenania an (D. R.-P. Nr. 61043), der aber nicht zur praktischen Ausführung gelangt zu sein scheint. Ferner der Ofen von Encke (D. R.-P. Nr. 211433).

4. Öfen mit rotierenden Krählarmen.

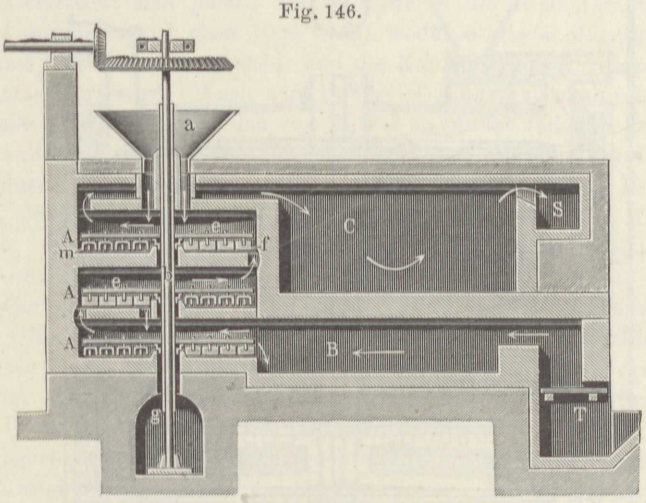
Wir haben solche Öfen für die Abröstung von Pyritklein schon früher (S. 510 ff.) in den Konstruktionen von Mac Dougall, Frasch, Herreshoff u. a. m. kennen gelernt. Sie haben sich für die Verwendung von schwefel-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 347 ff.

reicheren Erzen, also Schwefelkies, Kupferkies usw. durchaus bewährt und sehr weit verbreitet. Zur Blenderöstung sind sie aber wenig geeignet. Die für Pyrite gangbarsten Größen werden, wenn man sie zur Röstung von Blende als Muffelöfen einrichtet, zu wenig leistungsfähig; wie Hommel hervorhebt, kann man diesen Übelstand nicht in derselben Art wie bei den Telleröfen durch Wölbung der Muffelsohle abstellen, weil sonst ein Auswechseln der Krählarme unmöglich ist. Es bleibt also nur der Ausweg übrig, möglichst viele Muffeln übereinanderzustellen.

Einer der ältesten Öfen dieser Art ist der von Haas (D. R.-P. Nr. 23080). Er ist dem Ofen von MacDougall (S. 510) sehr ähnlich, nur sind die einzelnen Kammern nicht durch einfache Ziegelgewölbe, sondern mittels

Fig. 146.



eines Kohlenfeuers geheizte Hohlkanäle getrennt. Mechanische Rührer befördern das Erz von der obersten Etage auf drei tiefere, und schließlich auf die Sohle eines Flammofens, wo die letzte Abröstung stattfindet.

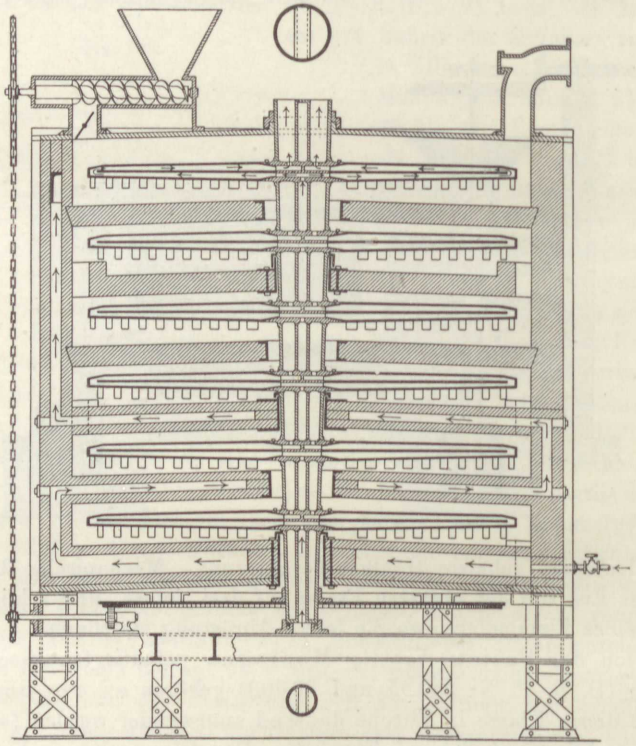
Die von der Société Vieille Montagne patentierten mechanischen Blendeöfen (D. R.-P. Nr. 24155 und 36609) gehören zu den wenigen, die bisher von dieser Klasse in Europa dauernd angewendet werden (seit 1883). Ihre Konstruktion erhellt aus Fig. 146. Der Ofen zeigt mehrere kreisförmige Röstsohlen übereinander, *AA*, an die sich der eigentliche Kalzinierraum *B* schließt. Die gemahlene Blende wird durch den Trichter *a* mittels Speisewalzen eingetragen, fällt durch einen Kanal auf den obersten Herd und gelangt allmählich nach unten und nach *B* hinein. Die auf dem Roste *T* brennende Flamme streicht erst über *B*, dann über die kreisförmigen Herde *AA*, in die Staubkammer *C* und den Abzugskanal *S*. Das Umrühren wird durch die senkrechte Welle *b* und Querarme *e*, *e* bewirkt; die Stopfbüchsen sind mit Asbest gedichtet. Die Welle *b* spielt in einem Rohre *g* und die zwischen beiden aufsteigende Luft dient zur Kühlung. Die Arme *e*, *e* tragen gezahnte Rührkrücken *m* in radialer Stellung und schräge, gerade Krücken *f*, welche das Erz je nach Bedarf vom Umfang nach der Mitte oder umgekehrt bewegen und schließlich nach dem Herde *B* schaffen. Diese Öfen brauchen viel Reparaturen und machen viel die Säure verunreinigenden Flugstaub; sie

werden nach Auskunft aus dem Jahre 1902 allmählich wieder durch Muffelöfen mit Handbetrieb ersetzt, obwohl sie nach Pierron[1]) nur 18 kg Kohle auf 100 kg Blende verbrauchen sollen.

In Engin. Min. Journ. 1900, S. 261, findet sich eine Beschreibung von Zellwegers mechanischem Blenderöstofen, dessen Haupteigentümlichkeit eine walzenförmige Vorrichtung zum Umwenden der Blende ist; man kann damit in 24 Stunden 30 t durchsetzen.

Der mechanische Pyritofen von O'Brien (oben S. 527) ist auch dem Rösten von Blende angepaßt worden. Zu diesem Zwecke wird er, wie Fig. 147

Fig. 147.



zeigt, von einem Muffelmantel umgeben und unter drei seiner Sohlen mit besonderer Heizung durch Gasfeuerung, Kohlenstaubfeuerung oder Feuer aus einem außen angebauten Ofen versehen.

Zelewski (D. R.-P. Nr. 195724) versieht die unterste Muffel mit einem Rührwerk, das unabhängig vom oberen Teile des Ofens in Bewegung gesetzt und sowohl vorwärts wie rückwärts laufen gelassen werden kann. Sollte also die Blende nicht genügend abgeröstet sein, so wird das Rührwerk der oberen Muffeln abgestellt und die Blende auf der untersten Sohle so lange hin- und herbewegt, bis sie genügend entschwefelt ist. Um dieses Stilllegen der oberen Muffeln, welches das Durchsetzquantum stark beeinträchtigt und bei backender Blende auch zu bedenklichen Störungen führen kann, zu

[1]) Mon. Scient. 1900, S. 502.

vermeiden, wurde auf Hommels Veranlassung das Zusatzpatent Nr. 201191 entnommen, wonach ein kontinuierlich arbeitender Vorröstofen mit zwei oder mehr Totröstöfen verbunden ist, in denen das Erz beliebig lange gehalten werden kann. Wie Hommel hervorhebt, stehen die Öfen dieser Klasse den Telleröfen in bezug auf die Kosten der Anlage und der Reparaturen und die Zuverlässigkeit weit nach. Bei dem Tellerofen sind keine beweglichen Teile im heißen Ofenraume vorhanden und die Krähler erfordern keine Kühlung, sondern bestehen aus einfachen, flachen, leicht ersetzbaren Stählen. Reparaturen an den Muffeln der Mac Dougall-Klasse sind mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, während solche beim Tellerofen mit Leichtigkeit auszuführen sind. Der Mac Dougall-Ofen nimmt allerdings weniger Grundfläche ein, erstreckt sich jedoch um so mehr in die Höhe (ein Ofen, der 15 bis 20 t durchsetzt, ist etwa 10 m hoch), wodurch wieder Extrakosten für Treppen und Plattformen entstehen, und die Kontrolle der einzelnen Muffeln erheblich erschwert wird. Auch wird sehr viel Flugstaub dadurch erzeugt, daß die Gase beim Aufsteigen das von Muffel zu Muffel fallende Erz treffen.

Eine andere Klasse von mechanisch betriebenen Röstöfen für Blende ist vertreten durch den in den Patenten von D. F. Merton (Engl. Pat. 13625 von 1909; 3843 von 1911) und Ridge (Engl. Pat. 3981 von 1911) beschriebenen, von der Ridge Roasting Furnace and Engineering Company, 62 London Wall, London, vertriebenen, bei dem das Erz vermittelst rotierende Krähle auf langgestreckten Herden vorwärts bewegt wird. Der Ofen ist in Fig. 148 bis 150 (a. f. S.) gezeigt. Nach brieflicher Mitteilung dieser Firma besitzt dieser Ofen eine große Anzahl von Vorteilen für Röstung von Zinkblende. Man hat damit eine Blende mit 37 Proz. Zink, 13 bis 19 Proz. Eisen und 3 Proz. Blei erforderlichenfalls bis auf 0,7 Proz. Schwefel abgeröstet, und kann auch feuchtes Erz mittels eines auf der Decke des Ofens angebrachten, mechanisch betriebenen Trocknungsherdes verarbeiten.

Nach Hommel (a. a. O.) ermöglicht dieser Ofen eine viel lebhaftere Umrührung des Erzes als irgend ein anderer, was davon herrührt, daß das Erz nicht nur in einer bestimmten Richtung fortschreitet, sondern, namentlich in den Mischzonen, lebhaft gerührt wird, ohne dabei viel vom Flecke zu kommen. Namentlich in diesem Punkt unterscheidet sich der Merton-Ofen sehr vorteilhaft vom Hegeler-Ofen, bei dem das Erz höchstens einmal alle $1^1/_2$ Stunden umgewendet wird. Ein $12^1/_2$ t-Merton-Ofen hat annähernd dieselben äußeren Dimensionen, wie ein Hasenclever-Ofenblock. Es liegen drei Muffeln übereinander, wovon nur die unterste von unten und oben mit Generatorgasen geheizt wird. Es sind sechs vertikale, mit Rührarmen versehene, wassergekühlte Achsen vorhanden. Die äußersten beiden Rührer schaffen das Erz stetig vorwärts, während die inneren vier in Paaren angeordnet sind und so zwei Mischzonen darstellen, in denen das Erz einer höchst energischen Behandlung unterworfen wird. Durch eine besondere Anordnung tritt in der untersten Muffel erhitzte Luft ein, wodurch eine vollkommene Abröstung der Blende erreicht wird. Im vollen Betrieb braucht man 6 PS, und ein Mann pro Schicht genügt zur Beaufsichtigung von vier Öfen. Der komplette Ofen kommt auf 30000 ℳ zu stehen. Nach Hommels Ansicht entspricht dieses System den Bedingungen für gute Blenderöstung weit besser als irgend ein anderes. Die Muffelhöhe ist verhältnismäßig sehr

gering, was daher rührt, daß der Führungspunkt der Krähler, der an und für sich am höchsten ist, auch an der höchsten Stelle der Muffel liegt. Das

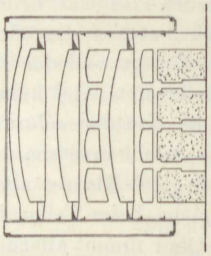


Fig. 149.

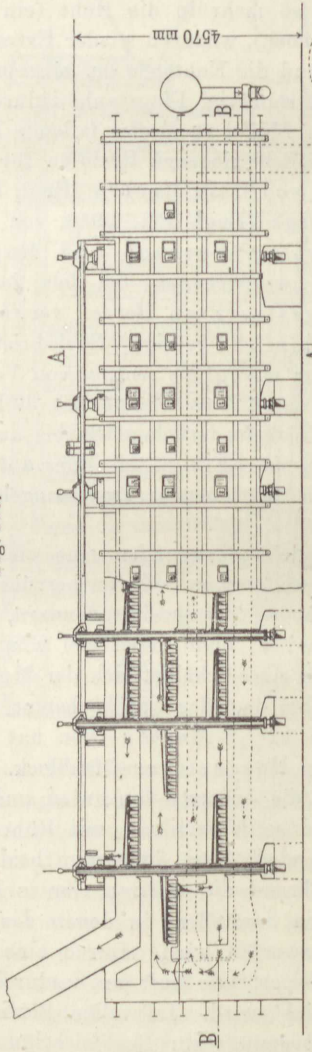


Fig. 148.

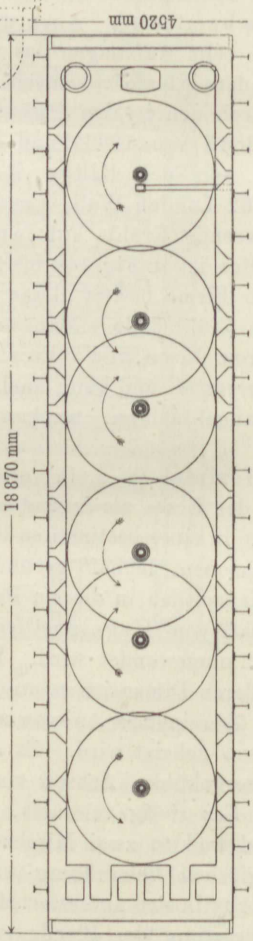


Fig. 150.

einzige, was gegen den Ofen gesagt werden kann, ist, daß an verschiedenen Stellen, die vom Kreislauf der Krähler nicht berührt werden, sich tote Ecken bilden, in denen das Erz liegen bleibt. Dies ist jedoch ein kleiner Nachteil

gegenüber all den Vorteilen des Ofens, und kann man ihm dadurch abhelfen, daß man einmal am Tage das angesammelte Erz mittels einer Krücke in den Kreislauf schiebt. Dies hat, abgesehen von der ganzen Mühe, den Vorteil, eine Kontrolle dafür abzugeben, ob der beaufsichtigende Arbeiter seine Pflicht tat, von Zeit zu Zeit in die Muffel hineinzusehen. Wie Hommel hörte, sollen in neuester Zeit mehrere oberschlesische Hütten größere Merton-Anlagen bauen. (Diese Öfen werden von der Merton Furnace Co., 62 London Wall, London E. C. vertrieben.)

Andere Öfen dieser Klasse sind die von Dohet (D. R.-P. Nr. 258261); der Helsingborgs Kopparverks Aktiebolag (D. R.-P. Nr. 261608).

Das Engl. Pat. 7722, 1912, von John Harris, beschreibt einen Kammerofen mit Rührvorrichtung, unter dem sich eine besondere Heizvorrichtung befindet.

Schmieder (D. R.-P. Nr. 244133) beschreibt einen Drehofen mit Rührvorrichtung zur Röstung von Zinkblende.

Die Scherfenberg-Röstofen-Gesellschaft beschreibt eine Beschickungsvorrichtung für mechanische Erzröstöfen (D. R.-P. Nr. 258766).

Kessler[1]) (D. R.-P. Nr. 270273) beschreibt einen mechanischen Röstofen für Zinkblende und ähnliche Erze, mit der Vorschrift, die Temperatur über 520 bis 640, aber unter 700° zu halten, um die Bildung von Zinksulfat zu verhindern.

Borchers, Schenk und Thomas (D. R.-P. Nr. 242312) brikettieren Zinkblende mit Teer und Pech und rösten die Briketts auf beweglichen Rosten bei 700 bis 800° ab.

Weitere Ofenkonstruktionen beschreibt Max Liebig in einem Werke „Zink und Cadmium“ 1913, S. 234 ff.

Vergleichende Kritik der verschiedenen Blendeofensysteme.

Wir folgen hier den Ausführungen von Hommel (a. a. O., S. 294 ff.). Er gibt eine tabellarische Zusammenstellung der verschiedenen Ofensysteme und der ihnen eigenen Verhältnisse. In den beiden letzten Rubriken findet man die rotierenden Herdöfen und die MacDougall-Öfen verzeichnet. Obwohl diese nicht zum Totrösten verwendet werden können, so kann man doch in ihnen die Blende mit Leichtigkeit auf etwa 3 Proz. S abrösten und sie kämen also für solche Fälle in Frage, wo man das letzte Stadium absolut unter Kontrolle haben will, indem man das vorgeröstete Erz in Totröstöfen einträgt und es darin so lange liegen läßt, bis es den gewünschten Entschwefelungsgrad erreicht hat (s. Tabelle a. f. S.).

Sämtliche Angaben dieser Tabelle sind auf einen zweischichtigen, 24stündigen Arbeitstag bezogen. Über die einzelnen Posten wird noch folgendes bemerkt:

Arbeiterzahl. Diese ist beim Hegeler-Ofen besonders hoch gegenüber den anderen mechanischen Systemen, was an der oben erwähnten mechanischen Unvollkommenheit desselben liegt. Wegen seiner großen Höhe kann ein Mann nur zwei derselben beaufsichtigen, gegenüber vier Öfen bei den Merton- und Telleröfen. Außerdem ist für jeden Ofenkomplex ein Heizer vorgesehen.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, II, S. 732.

	Hasenclever-Rhenania (Einzelherd 9 × 1,2 m)	Quermuffel, modifizierter Malétra, Delplace	Hegeler	Merton	Vorröstöfen	
					4 Teller (8 m Durchm.)	2 MacDougall (je 6 Sohlen von 4 m Durchm.)
Arbeiterzahl	8	8	12	4	4	4
Tägl. Durchsatz, Tonnen	7	10	40	50	60	30
kg pro Arbeiter	875	1 250	3 333	12 500	15 000	7 500
kg pro qm Herdfläche . .	54,7	100	65,8	80,5	300	200
Anlagekosten . . . . ℳ	20 000	20 000	250 000	4 × 30 000	4 × 25 000	2 × 70 000
„ pro 1 t „	2 857	2 000	6 250	2 400	1 666	4 666
Kohlenverbrauch Proz. .	22	12	30	14	10	15
Kraftverbrauch . . . PS	—	—	12	4 × 6	4 × 1	2 × 7
Herdfläche . . . . . qm	128	100	608	590	200	150
Entschwefelungsfaktor pro qm Herdfläche . .	1	1,8	1,2	1,5	5,5	3,6
Betriebskosten pro Tonne:						
Löhne . . . . . ℳ	5,71	4,00	1,50	0,40	0,33	0,66
Kohle . . . . . „	2,20	1,20	3,00	1,40	1,00	1,50
Kraft . . . . . „	—	—	0,72	1,15	0,16	1,12
Reparaturen . . . . „	0,30	0,30	1,00	0,70	0,50	0,80
Amortisation . . . . „	0,78	0,55	1,70	0,66	0,46	1,28
Oberaufsicht usw. . . „	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Gesamtkosten p. Tonne „	9,99	7,05	8,92	5,31	3,45	6,36

Tägliches Durchsatzquantum. Dieses ist bei den Vorröstöfen so hoch, weil darin nicht, wie bei den anderen Systemen, das Erz längere Zeit zur Sicherung vollständiger Entschwefelung im Ofen gehalten wird.

Anlagekosten. Diese sind weitaus am höchsten bei den Hegeler- und MacDougall-Öfen. Am günstigsten stellt sich in dieser Beziehung der Tellerofen, infolge seiner einfachen Konstruktion. Der beste Vergleich ist aus den Anlagekosten pro Tonne durchgesetzten Roherzes zu gewinnen; hiernach kommen der Tellerofen und der Merton-Ofen bedeutend billiger als der Hasenclever-Rhenania-Ofen. Die Anlagekosten des Hegeler-Ofens sind eher zu niedrig angesetzt. Die von Schütz gemachten Angaben (s. u.) entsprechen den Tatsachen nicht.

Kohle und Kraft. Der Verbrauch an diesen ist weitaus am geringsten beim Tellerofen; beim Merton-Ofen ist er verhältnismäßig größer als beim Hegeler-Ofen, wegen der viel intensiveren Bearbeitung des Erzes.

Entschwefelungsfaktor. Dieser ist bei dem Hegeler- und Merton-Ofen verhältnismäßig gering, teils weil die Muffelhöhe noch immer nicht eine ideale ist, teils weil man das Erz länger als absolut notwendig im Ofen lassen muß, um eine gleichmäßige, absolute Entschwefelung zu gewährleisten. Der Entschwefelungsfaktor des Hasenclever-Ofens wurde, da er der niedrigste ist, = 1 gesetzt. Er repräsentiert in gewissem Sinne eine Durchschnittszahl, denn er ist für die drei Muffeln verschieden, indem sich die Faktoren für dieselben, wie oben gezeigt wurde, wie 1 : 2 : 4 verhalten.

Betriebskosten. Der Berechnung der einzelnen Posten wurden die folgenden Zahlen zugrunde gelegt, die sich natürlich für verschiedene Gegenstände erheblich ändern:

Arbeitslohn	5,0 ℳ	pro Schicht,
Kohle	10,0 „	„ Tonne,
Kraft (elektrisch)	0,10 „	„ PS-Stunde.

Die Amortisation wurde auf zehn Jahre berechnet. Die Reparaturen beim Hegeler-Ofen müssen als zu niedrig angesetzt betrachtet werden.

Aus dem Vergleiche der gesamten Betriebskosten zeigt sich deutlich, daß mit dem Hegeler-Ofen kaum eine Ersparnis erzielt werden kann, während durch den Merton-Ofen eine solche von beinahe 50 Proz. erreicht wird. Die Betriebskosten des Tellerofens sind so niedrig, daß noch Spielraum zur Kombination desselben mit einem oder mehreren Totröstöfen verbleibt.

Andere Urteile über die durch mechanische Blenderöstöfen zu erzielenden Vorteile. Nach Hasenclever[1]) war im Jahre 1911 in Deutschland der Fortschritt in den mechanischen Blenderöstöfen nur langsam. Viele Zinkhütten haben viel Geld für Versuche mit Öfen ihrer eigenen Konstruktion für Blenderöstung ausgegeben. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß die deutschen Zinkhütten häufig bleihaltige Blenden verarbeiten müssen, die bei der Röstung sintern und an den Rührwerken anhaften, was die Arbeit in mechanischen Öfen sehr erschwert und verteuert.

Auch Schütz, der in „Metallurgie“ 1911, S. 637—645, die Vorrichtungen zur Röstung der Blende beschreibt, kommt zu dem Schlusse, daß bisher keiner von den mechanischen Röstöfen für Zinkblende einen vollen Erfolg erreicht habe und daß die mechanische Abröstung von Blende, wenigstens in Deutschland, sich noch im Versuchsstadium befinde.

Rückstände vom Rösten der Blende und ähnlichen schwefelarmen Erzen.

Jensch[2]) zeigt durch Analysen, daß im Röstrückstande von Blende der Schwefel größtenteils als Schwefeleisen enthalten ist, und beim Abrösten auf 2 Proz. Schwefel schon gar kein Schwefelzink mehr vorhanden ist, so daß es gar nicht nötig sei, die Röstung auf 0,5 Proz. zu treiben, wie es oft verlangt wird.

Hassreidter[3]) verlangt, daß der Röstrückstand so wenig als möglich Schwefel in Form von Zinksulfid und -sulfat enthalten solle, während andere Sulfate auf die Verwertung des Röstgutes keinen schädlichen Einfluß haben. Seine Analysenmethode für die Bestimmung von Schwefelzink und Schwefel ist schon früher (a. S. 122) erwähnt worden.

Doeltz und Graumann[4]) stellten eine Untersuchung über die Zersetzung und Bildung von Zinkfulfat beim Rösten der Blende an.

Prost[5]) zeigt, daß im Röstrückstande von kalkhaltiger Blende der Schwefel nicht als Zinksulfat, sondern als Calciumsulfat enthalten ist.

Juretzka (D. R.-P., Anm. J, Nr. 12275) macht die in Blenderöstrückstand enthaltenen Sulfate für den darauf folgenden Destillationsprozeß

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1291. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 50. — [3]) Ebend. 1906, S. 522. — [4]) Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 1467. — [5]) Bull. soc. chim. belge 1911, S. 103.

dadurch unschädlich, daß er ihn mit trockenem Ätzkalk mischt und mit Wasser bedeckt. Sonst bleibt der Röstprozeß wie bisher und der sämtliche Sulfidschwefel wird als Schwefelsäure erhalten. Das Calciumsulfat bleibt im Röstgut, ohne bei der Destillation auf Zink eine schädliche Wirkung auszuüben.

Pape (D. R.-P., Anm. P, Nr. 26589) entfernt den Schwefel aus dem Zinksulfat durch Zusatz von Zinkoxyd vor der Erhitzung. Hierdurch wird die SO_2 vollständig und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur abgespalten.

Nach H. O. Hofmann[1]) bleibt beim Rösten von Zinkblende nur ganz wenig Sulfat im Röstgut. Darauf bemerkt aber Hommel (a. a. O.), daß Hofmann bei seinen Versuchen die Zersetzungstemperatur des Zinksulfats überschritten hatte. Wenn man die Rösttemperatur absichtlich erniedrigt, so könne man 60 bis 70 Proz. des Zinkgehaltes der Blende als Sulfat erhalten. Das Sulfat fängt bald über 600° an, sich zu zersetzen und wird bei 800°, jedenfalls bei 850° vollständig zersetzt sein. Daher solle man nach Hommel die in die unterste Muffel eintretende Luft vorher erhitzen; fehlerhafte Erhitzung führe auch zur Bildung von Stein und Ferrit im Röstgut. Starke Zinkferritbildung trete auch ein, wenn man stark eisenhaltige Blende von außen stark erhitze und ohne erheblichen Luftüberschuß kräftig bearbeite. Die Bildungstemperatur des Ferrits liege über 1200°. Fehlerhafte Wärmezufuhr könne also sowohl in einem Zuviel wie auch in einem Zuwenig bestehen. Genau das gleiche gelte auch von der Luftzufuhr. Aus seinen Versuchen zieht Hommel folgende Schlüsse: 1. Das Erz muß rasch auf die Entzündungstemperatur gebracht werden können, sei es durch Erhitzung von außen oder durch die heißen Röstgase. 2. Die entzündete Blende muß unter tüchtigem Umrühren und mäßiger Luftzufuhr, aber ohne Erhitzung von außen, des größeren Teiles ihres Schwefels beraubt werden können. 3. Die fast völlig entschwefelte Blende muß bei einer Temperatur, die 800° nicht zu überschreiten braucht, unter tüchtigem Umrühren mit einem starken Luftstrom in Berührung gebracht werden können, ohne daß sie jedoch von demselben abgekühlt wird. 4. Der vom Erz eingenommene Raum soll sich zu dem freien Raume der Muffel möglichst wie 1 : 1 verhalten. — Hommel findet, daß die meisten der heute im Gebrauch stehenden Handöfen diesen Anforderungen nicht genügen; insbesondere die nach dem Hasenclever-Prinzip gebauten, während die alten Eichhorn-Liebig-Öfen (S. 537) in etwas abgeänderter Gestalt darin viel besser seien, wie auch die Delplace-Öfen, die eine Art von modifizierten Malétra-Öfen (S. 502) sind, aber eine zu komplizierte Feuerungsanlage haben. Moderne Röstöfen sollten unbedingt mit Generatorgas betrieben werden.

Wir verweisen auch auf die Behandlung dieses Gegenstandes in Max Liebigs „Zink und Cadmium“ 1913, S. 222 ff.

Felix Thomas[2]) röstet Blende bei niedriger Temperatur bis zur Entstehung von Zinksulfat und zersetzt dieses durch stark wasserdampfhaltige Luft, nach der Gleichung: $ZnSO_4 + H_2O = ZnO + H_2SO_4$. Um Dampf und Hitze sowohl innen wie außen zu erzeugen, wird das Röstgut mit Brennstoff zu Briketts geformt. Die Zersetzung des Zinksulfats beginnt hierbei bei

---

[1]) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1904, S. 834. — [2]) „Metallurgie“ 1910, Heft 19 und 20; Chem.-Ztg., Repert. 1910, S. 576.

600° und ist um 820° beendigt, kann also mit feuchter Luft bei 100° unter der für trockene Luft erforderlichen Temperatur beendigt werden. Man soll das Zinkerz mit Teer, Pech, Backkohle u. dgl. brikettieren, die Briketts in der oxydierenden Flamme eines Gasgenerators bei 700 bis 750° abrösten und schließlich bis auf 820° gehen, am besten in rotierenden Öfen. Hierdurch soll man an Zeit, Brennstoff und Verlust an Zinkoxyd durch Verflüchtigung sparen; auch ist die mechanische Röstung leichter und deren Resultat besser.

Reed (Amer. Pat. 1069178) mischt die Blende mit einem Teile der Abbrände von einer früheren Operation.

Titus und Barenscheer (Amer. Pat. 1069498) mischen die Blende mit Chlornatrium, erhitzen und behandeln die Abbrände mit Chlor.

Hierher gehört auch das oben S. 497 erwähnte D. R.-P. Nr. 272918 von Martin.

Mostowitch[1]) schreibt über das Verhalten des Zinksulfats bei hohen Temperaturen. Nach letzterem kommen Fälle vor, wo Verkäufer von gerösteter Blende sich wegen deren Zinksulfatgehalt Abzüge am Verkaufspreis gefallen lassen müssen, was aber nur an schlechter Röstung liege.

Nemes[2]) macht Mitteilungen über die Abröstung von Blende im Etagenofen. Die Zersetzung der Sulfate ist danach nicht nur von der Temperatur abhängig, die bei den verschiedenen Blenden und demselben Ofen nahezu identisch ist, sondern wird auch durch die Zusammensetzung, hauptsächlich den Eisengehalt, beeinflußt. Die Zersetzung des Bleisulfats als solches ist im Blendeofen unausführbar. Dagegen erfolgt eine Sekundärreaktion, die Umwandlung des Sulfats in Silikate, durch die Kieselsäure von beigemengtem Quarz oder aus der Schamotte. Daher greifen stark bleihaltige Blenden die Öfen stärker an als bleiarme. Von den Rhenania-Öfen (vgl. oben S. 537) ist man in Belgien fast gänzlich abgekommen. Man verwendet dort den Delplace-Ofen (oben S. 552), der in 24 Stunden 12 bis 18 t Röstgut liefert, mit 10 bis 12 Proz. Kohlenverbrauch und etwa 50000 Frcs. kostet.

Untersuchungsmethoden für Abbrände von Zinkblende.

1. Die Untersuchung auf Schwefel erfolgt nach folgenden Methoden:

a) Als rohe Probe in der Hütte selbst erwärmt der Meister das Röstgut mit 10 ccm Salzsäure (1 : 2) in einem Kölbchen, in dessen Hals er ein mit neutraler oder schwach alkalischer Bleiacetatlösung durchfeuchtetes Papierstreifchen hält, und beurteilt an dem Grade der Bräunung den Röstungsgrad der Post[3]).

Max Liebig[4]) löst 2 g der Röstprobe in Königswasser unter langsamer Erwärmung in einem auf dem Sandbade schräg liegenden Kölbchen, dampft ein zur Trockne, löst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, filtriert, bringt das Volumen auf 200 ccm, stellt alle Proben auf dunklen Untergrund, versetzt sie mit überschüssiger $^5/_{16}$ normaler Chlorbaryumlösung (von der bei Anwendung von 2 g Substanz jedes Kubikzentimeter = $^1/_2$ Proz. S) und notiert nach der Uhr die bis zum Eintreten einer Trübung ablaufende Sekundenzahl, wonach der Gesamtgehalt der Proben geschätzt wird.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 763. — [2]) „Metallurgie“ 1912, S. 516; auszügl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, Ref. S. 55. — [3]) F. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 392 (1894). — [4]) „Zink und Cadmium“, S. 34.

Derselbe bestimmt in Proben, die 2 Proz. Schwefel und darüber enthalten, den Schwefel nach der Methode von Wildenstein: Einlaufenlassen von Chlorbaryumlösung unter Anwendung des Glockenheberfilters[1]). Die Lösung enthält im Liter 76,25 g $BaCl_2$, 2 H_2O und 1 ccm davon entspricht bei Anwendung von 2 g Substanz immer 0,5 Proz. Schwefel.

b) Genauere Methoden. Die titrimetrische Bestimmung des Schwefels wird nach Lunge-Stierlin, wie S. 89 beschrieben, durchgeführt. Bei hohem Zinkgehalt kommt es vor, daß infolge Ausscheidung von Zinkoxyd und Carbonat beim Titrieren eine Trübung eintritt, welche die Erkennung der „Übergangsfarbe" des Methylorange erschwert. Bei solchen Materialien wird besser sowohl der Titer des reinen Bicarbonats wie derjenige der am Schlusse erhaltenen Lösung auf ausgesprochen rote Färbung des Indikators bezogen.

Bei Abbränden mit über 6 Proz. Schwefel macht man folgendes Gemisch: 1,603 g Abbrand, 2,000 g $NaHCO_3$, 4 g $KClO_3$, 2 bis 3 g schwefelfreies Eisenoxyd. Wenn wir mit A den ursprünglichen Verbrauch des Bicarbonats an Säure, mit B den Verbrauch beim Rücktitrieren bezeichnen, so ist der Prozentgehalt der Abbrände an Schwefel = A — B.

In vielen Industriebezirken herrscht die für Produzenten wie für Konsumenten bindende Übereinkunft, daß als „schädlicher" bzw. noch „austreibbarer" Schwefel (c) die Differenz zwischen Totalschwefelgehalt (a) und der Summe des den im Röstrückstande enthaltenen Sulfaten von Blei, Calcium, Magnesium, Barium entsprechenden Schwefels (b) zu verstehen ist. Die Differenz a — b = c entspricht demjenigen Schwefel, der als Zinksulfatschwefel (d) und als Zinksulfidschwefel (e) noch im Röstgut vorhanden ist. Hassreidter[2]) befürwortet mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Annahme, daß die oben genannten Elemente wirklich als Sulfate im Röstgut vorhanden seien, die direkte Bestimmung des „schädlichen" Schwefels (c) durch Bestimmung des Zinksulfatschwefels (d) und des Sulfidschwefels (e), also aus der Summe (d + e), auf folgende Weise:

Zinksulfatschwefel (d): Man extrahiert in einem $^1/_4$-Liter-Kolben 25 g des Röstgutes mit warmem Wasser, füllt nach dem Erkalten mit Wasser auf, filtriert und bestimmt in 200 ccm des Filtrats das Zink (plus eventuell mit gelöstem Cadmium) nach der Schaffnerschen Methode. — 65,37 Tle. Zink entsprechen 32,07 Tln. Schwefel, als Zinksulfat vorhanden.

Sulfidschwefel: 2 bis 3 g Röstgut werden nach V. Hassreidter und P. van Zuylen (S. 105) mittels Zinnchlorür-Salzsäure (30 g chemisch reines Zinn in 1 Liter Salzsäure vom Vol.-Gew. 1,19 gelöst) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben kochend gelöst und der dabei quantitativ in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch eine mit 30 bis 40 ccm Bromsalzsäure beschickte Zehnkugelröhre geleitet, wobei die Umsetzung in Schwefelsäure stattfindet.

Bromsalzsäure ist dem Wasserstoffsuperoxyd vorzuziehen, weil erstere gestattet, den Verlauf der Reaktion im Zehnkugelrohr, die sich durch allmähliche Entfärbung des Oxydationsmittels kundgibt, zu verfolgen, und man daher stets in die Lage gesetzt ist, zu erkennen, ob das Oxydationsmittel im

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, 5. Aufl., S. 327. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 137 (1906).

Überschuß vorhanden war. — Nach Entfernung des überschüssigen Broms und annähernder Neutralisation der Salzsäure mittels Natriumcarbonats wird die Schwefelsäure durch Baryumchlorid gefällt.

Die direkte Bestimmung der Sulfate von Calcium, Magnesium und Blei kann auch durch die unsichere „Extraktionsmethode" mit Ammonacetat in essigsaurer Lösung oder mit Salzsäure bei Luftabschluß erfolgen. Hierbei geht auch das im Röstgut vorhandene Zinksulfat in Lösung. Es muß daher für sich allein dadurch bestimmt werden, daß man eine nicht zu geringe Menge gerösteter Blende mit Wasser auszieht, das in Lösung gegangene Zinksulfat bestimmt und dessen Schwefel in Rechnung zieht.

Blenden enthalten oft Zink-Aluminate und Silikate, die der Einwirkung des Königswassers hartnäckig widerstehen.

Nitchie[1]) bestimmt den Schwefel in Abbränden von Blende durch Erhitzung einer Probe auf 1000°, am besten in einem Schiffchen in einem elektrischen Röhrenofen, in einem kohlensäurefreien Luftstrome, Absorption der gebildeten Schwefeloxyde in überschüssiger Normalnatronlauge und Rücktitrierung des Überschusses unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Diese (für die Schwefelbestimmung in frischem Erz nicht brauchbare!) Methode kann von einem Laboratoriumsjungen in weniger als 10 Minuten ausgeführt werden. Den als Calciumsulfat gebundenen Schwefel, der im Luftstrome nicht ausgetrieben wird, kann man aus dem Kalkgehalt des Erzes annähernd berechnen. Conner[2]) wendet diese Methode auch zur Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden an.

Martin[3]) behandelt 3 g des feingesiebten Blenderöstrückstandes mit Königswasser, nimmt mit möglichst wenig Salzsäure auf, vertreibt die freien Säuren so weit als möglich, verdünnt mit 100 ccm heißem Wasser, fällt das Eisen mit Soda vollständig und bestimmt die Schwefelsäure nach seinem oben S. 101 angegebenen Verfahren.

c) Das Zink wird in den Abbränden von Blende nach S. 121 ff. bestimmt.

2. Behandlung von Erzen, die neben Zinkblende noch andere Sulfide enthalten, von Kupfererzen, Bleierzen und von ähnlichen schwefelarmen Erzen.

Hart[4]) schlägt vor, solche Erze in einer Sulfatschale mit Schwefelsäure zu behandeln, darauf, nachdem die Masse breiig geworden ist, sie in dem anstoßenden Muffelofen abzurösten und sämtliche Gase in die Bleikammern zu leiten. Das Zink bleibe im Rückstande als Zinksulfat, welches durch Auslaugen von dem Rückstande getrennt und als Kristalle gewonnen werden könne. Die Reaktion sei vermutlich:

$$ZnS + 4SO_3 = ZnSO_4 + 4SO_2.$$

Man könne das Zinksulfat auch zum Anreichern von armen Zinkerzen verwenden, deren Schwefel beim Rösten durch den Sulfatsauerstoff leichter oxydiert werde.

---

[1]) Journ. Ind. and Engin. Chem. 1912, S. 30; Chem. Zentralbl. 1912, I, S. 1588; Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 4. — [2]) Journ. Ind. and Engin. Chem. 1913, S. 399. — [3]) Mont. Scien. 1913, S. 688. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, S. 544.

Die zur Röstung gewöhnlicher Kupfer- und Bleierze dienenden Öfen, soweit sie nicht schon früher erwähnt sind, können nicht in diesem Werke beschrieben werden, da sie in das Gebiet der eigentlichen Metallurgie gehören und nur ausnahmsweise die Gase aus ihnen in Bleikammern verarbeitet werden, um sie los zu werden. Wir führen hier nur einige neuere Versuche zur Darstellung brauchbarer Gase in diesen Fällen an.

Huntington und Heberlein (Engl. Pat. 8064, 1896; 3795, 1897) erzielen Schwefeldioxyd aus Bleierzen durch eine eigenartige Behandlung, die kaum zur Verwertung derselben in Bleikammern führen kann.

Sébillot (Engl. Pat. 21616, 1898) bringt kupferige und andere Schwefelerze, gemischt mit Brennmaterial, in einen mit Gebläse versehenen Ofen. Die Gase treten von da in eine mit Koks, Bimsstein oder einem passenden Metalloxyde gefüllte Kammer, wo sie mit Luft und Dampf behandelt werden und aus ihnen Schwefelsäure hergestellt wird. Wir kommen hierauf im 11. Kapitel zurück.

T. G. Jones (Amer. Pat. 872822) reichert das Röstgas von schwefelarmen Erzen dadurch an SO_2 an, daß er Rohschwefel in einem horizontalen Ofen verbrennt und die heißen Gase in einen horizontalen Ofen streichen läßt, in dem die armen Schwefelerze sich in der entgegengesetzten Richtung bewegen; hierdurch geht der Schwefel aus beiden Quellen in genügend reiches SO_2-Gas über. Der entstehende Koks wird kontinuierlich aus der Retorte entfernt.

Die Maschinenbauanstalt Humboldt (D. R.-P. Nr. 160694) behandelt Erzgemische von Schwefelkies und Blende wie folgt: Das Erz wird zuerst nur schwach geröstet, so daß an der Oberfläche das FeS_2 in FeS übergeht. Es geht dann durch einen magnetischen Scheidungsapparat, in dem sich FeS und ZnS voneinander trennen und dann in getrennten Öfen abgeröstet werden. Hier wird das FeS vollständig abgeröstet und die heißen Gase, die SO_2 enthalten, werden in den Ofen eingeführt, wo das ZnS vollständig abgeröstet wird, indem man so viel Luft anwendet, daß die aus diesem Ofen austretenden Gase noch zu der oben erwähnten anfänglichen oberflächlichen Röstung des FeS_2 verwendet werden können. Es ist daher für diesen Zweck kein Brennmaterial erforderlich und die aus dem ersten Ofen austretenden Gase enthalten die SO_2 des sämtlichen Erzschwefels in solcher Konzentration, daß sie mit Vorteil aufgearbeitet werden können.

Dieselbe Firma (D. R.-P. Nr. 161154) behandelt Erze, die zu wenig Pyrit enthalten, um genügend Hitze zum Abrösten der Blende zu geben, indem sie diese mit einer für diesen Zweck ausreichenden Menge von frischem Pyrit mengt.

Channing und Falding (Amer. Pat. 962498, D. R.-P. von J. P. Channing Nr. 250772 und 253492) verwerten die Gase von der „pyritischen Schmelzung“ von Kupfererzen, die bisher wegen ihrer unregelmäßigen Zusammensetzung und ihres geringen Gehaltes an SO_2 verloren gingen, in folgender Art: Sie setzen bei dem in Gebläseöfen ausgeführten Schmelzprozeß so wenig Koks wie möglich zu, um eine unnötige Verdünnung der Gase mit CO_2 und N zu verhüten (etwa nur 1 Tl. Koks auf 4 Tle. verwertbaren Sulfidschwefel). Das Luftgebläse wird in der Art reguliert, daß nach Durchführung der Oxydationsprozesse noch 4 bis 5 Proz. Sauerstoff in den Gasen verbleibt. Um den Gehalt der Röstgase an SO_2 zwischen 5 und 8 Proz. zu halten, wie

dies die Vorschrift sowohl für das Bleikammer- wie für die Kontaktverfahren ist, und um Gase von möglichst gleichförmiger Beschaffenheit zu erhalten, führt man sie aus den einzelnen Öfen in eine große Mischkammer. Wenn sie zu reich an SO_2 sind, läßt man eine passende Menge Luft an einer geeigneten Stelle austreten, wenn zu arm, beschickt man einige der Öfen mit reicherem Erze. Redepenning[1]) beschreibt dieses Verfahren näher.

Hybinette (D. R.-P. Nr. 275 204) setzt den sulfidischen Kupfererzen 2 bis 5 Proz. Natriumsulfat zu, was die Bildung von harten Kupfersulfidklumpen bei der Röstung, die sich bei dem späteren Auslaugen mit Eisenoxydsalzen nicht lösen, verhindert.

Flammöfen für die Erzeugung von Blasenkupfer, wobei die SO_2-haltigen Gase in einer zur Verwertung in Bleikammern tauglichen Form erhalten werden, beschreibt T. Walker im Engl. Pat. 9918 von 1909.

Carmichael (D. R.-P. Nr. 175 436) röstet sulfidhaltige Erze und Hüttenprodukte in einem Konverter mit Zusatz von Gips oder Sulfid in solcher Art, daß man einerseits, wie gewöhnlich, die Metalle als solche und andererseits Gase erhält, die reich genug sind, um auf Schwefelsäure verarbeitet zu werden.

Sweeting (Franz. Pat. 361 808) verwertet die beim Rösten von Antimonerzen entstehenden SO_2 durch Absorption der Gase in Wasser, wobei das mitgerissene Antimonoxyd durch Filtration oder Dekantation gewonnen wird.

Nemes (Franz. Pat. 426 851) will eine vollständige und augenblickliche Abröstung von Pyriten, Blenden usw. dadurch bewerkstelligen, daß sie in feingemahlenem Zustand mittels eines heißen, durch Ventilator regulierbaren Luftstromes einem Röstofen zugeführt werden, wo sie auf einer schrägen Fläche herabrutschen und unten entfernt werden können. Die Röstgase werden unter der Decke des Ofens durch einen unter der erwähnten Röstfläche hergeführten Kanal abgeleitet. Eine zweite regulierbare Luftzuführung gestattet es, stets die gewünschte Zusammensetzung der Röstgase aufrecht zu erhalten. Zum Rösten von Blende ist noch eine Heizvorrichtung vorhanden.

Renwick (Amer. Pat. 981 880) will das Abrösten in mechanischen Öfen dadurch verbessern, daß er die Luft zunächst von unten nach oben dem Erze entgegen, dann aber zusammen mit dem Erze von oben nach unten führt, um so die große Hitze von den oberen Etagen mehr nach unten abzuleiten.

Grünewald und Welsch, G. m. b. H. (D. R.-P. Nr. 232 044 und 238 293), beschreiben eine Röstvorrichtung, bei der die auf chemische Produkte zu verarbeitenden Röstgase während des Betriebes je nach dem Gehalt an Säuren getrennt gesammelt und abgeleitet werden.

Die Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg (D. R.-P. Nr. 253 492) mischt schwach schwefligsaure Gase (z. B. Bleierzröstgase) mit heißen, stark schwefligsauren Gasen nach deren Durchgang durch den Glover, und läßt das Gemisch in die Bleikammern eintreten.

Zelewski (Amer. Pat. 1 097 500) erhitzt die Sulfiderz-Briketts in einer geschlossenen Kammer zunächst durch heiße Feuergase und zündet das dabei entwickelte Gas an, worauf die Feuergase abgestellt werden und um die Briketts Luft unter Druck bis zu ihrer völligen Verbrennung eingeleitet wird.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Rundsch. 1911, S. 1—19; Auszug in Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 860.

Die in Europa verschmolzenen Bleierze enthalten nur 11 bis 15 Proz. Schwefel und geben bei den älteren Röstprozessen Gase von etwa 1 Proz. Schwefel, die natürlich ganz unverwendbar für die Schwefelsäurefabrikation sind. Reichere Gase erhält man durch das Verfahren von Huntington und Heberlein (Engl. Pat. 8064, 1896 und 3795, 1897), bei dem in einem „Konverter" Luft durch eine metertiefe Schicht Blei hindurchgeblasen wird. Am Anfang und am Schluß jeder Operation entstehen auch hier sehr arme Röstgase, aber in dem intensivsten Stadium Gase mit bis zu 15 Proz. SO_2, und wenn man eine größere Anzahl von Öfen kombiniert, die zu verschiedenen Zeiten beschickt werden, so erhält man einen ziemlich kontinuierlichen Gasstrom von genügendem SO_2-Gehalt, um ihn zur Schwefelsäurefabrikation auszunutzen. Nach Hasenclever[1]) ist diese Fabrikation durch obiges Verfahren zuerst in der Muldenerhütte in Freiberg, wo Cl. Winklers Kontaktverfahren verwendet wurde, eingeführt worden; zu Tarnowitz in Schlesien werden die Röstgase durch das Bleikammerverfahren verwertet.

Während die Huntington-Heberleinschen Konverter intermittierend arbeiten, ist die Arbeit mit dem von Schlippenbach (s. oben S. 530) verbesserten Ofen von Dwight-Lloyd eine kontinuierliche. Nach Hasenclever, a. a. O., wird hier die Luft in das Material nicht von unten eingeblasen, sondern von oben her durch dasselbe bis zum Boden gesaugt. Der Ofen liefert einen regelmäßigen Gasstrom von 4 bis 6 Proz. SO_2, indem man die reichen Gase von den armen trennt. Etwa 90 Proz. des Bleisulfidschwefels könnten dadurch wohl zur Fabrikation von Schwefelsäure ausgenutzt werden, so daß 4 t Bleierz 1 t Schwefelsäure 60° Bé ergeben würde. Im Oktober 1911 war eine große Anlage zur Herstellung von Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren nach diesem System im Bau und sollte in wenigen Monaten in Betrieb gesetzt werden. Allerdings würden wohl anfänglich Schwierigkeiten infolge davon auftreten, daß die Gase 5 bis 6 Proz. CO_2 und viel Staub enthalten.

Wenn alle deutschen Bleihütten dieses Verfahren annehmen würden, so käme eine Jahreserzeugung von etwa 40 000 t Schwefelsäure 60° Bé heraus. In England würde man auf diesem Wege etwa 6000 t, in Belgien 18 000 t, in Frankreich 12 000 t, in Spanien 75 000 t Säure erhalten können.

Die Theorie der Gebläseröstung von Bleiglanz nach dem Verfahren von Huntington-Heberlein usw. wird von Bannister behandelt[2]).

G. de Bechi (Engl. Pat. 9339, 1906 und 4246, 1912) trennt in Gemischen von Sulfiden das Blei und Zink durch Umwandlung der Sulfide in Sulfate. Das feingepulverte Erz wird mit einer heißen Lösung von Ferrisulfat, welche Schwefelsäure und Salpetersäure enthält, behandelt, wodurch das PbS und ZnS in Sulfate umgewandelt werden, unter Reduktion des Ferrisulfates zu Ferrosulfat; z. B.: $ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + S + 2\,FeSO_4$. Das entstandene Ferrosulfat wird durch die mitangewendete Schwefelsäure und Salpetersäure in Ferrisulfat umgewandelt: $6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,Fe_2(SO_4)_3$. Die bei dem Verfahren erhaltene Lösung enthält Zinksulfat, während das Bleisulfat und der freie Schwefel zurückbleiben und durch Filtration abgeschieden werden. Aus der Lösung kristallisiert bei der Abkühlung Zinksulfat heraus und wird in bekannter Weise abgeschieden, die Mutterlauge

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1291. — [2]) Inst. Mining Met., Febr. 8, 1912; auszüglich in Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 285.

geht in die Fabrikation zurück; das Zinksulfat wird geröstet und dadurch die für das Verfahren erforderliche Schwefelsäure regeneriert und aus dem zurückbleibenden Zinkoxyd in bekannter Weise metallisches Zink dargestellt. Der freie Schwefel wird durch Destillation oder Extraktion mittels eines passenden Lösungsmittels gewonnen und der Endrückstand, der alles Blei enthält, durch die gewöhnlichen Hüttenprozesse in silberhaltiges Blei umgewandelt.

Debuch (D. R.-P. Nr. 269774) behandelt Pyrite, welche Kupfer, Zink und Blei enthalten, wie folgt: Die Röstung wird für einen Teil der Materialien unterbrochen und zusammen mit dem anderen in einem weiteren Stadium der Röstung beendet. Zur Dämpfung der bei der Röstung entstehenden hohen Temperaturen kann man auch dem Pyrit während des Röstprozesses Materialien beimengen, die an der Röstung nicht teilnehmen. Hierdurch wird es erreicht, daß die den Pyrit begleitenden Metalle in eine leicht lösliche Form, z. B. Sulfat, übergeführt werden.

Die Säureanlagen der zwei größeren amerikanischen Hütten, welche schwefelarme (14- bis 19proz.) Erze der Gebläseschachtöfen mit Ausnutzung der SO_2 zur Schwefelsäurefabrikation verschmelzen, werden beschrieben von Freeland und Renwick [1]) und von Laney [2]). Die Tennessee Copper Co. erzeugt jährlich 180000 bis 200000 t Schwefelsäure von 60° Bé. Sie besitzt zwei achteckige Glovertürme von je 15 m Höhe und 9 m Durchmesser, Kühlkammern, 4 Hartbleiventilatoren, 12 Bleikammern von 15 × 15 × 21 m und 8 Kammern von 9,6 × 15 × 24 m, 10 Gay-Lussactürme von 5,7 bis 10,8 m Durchmesser und 15 bis 21 m hoch usw. usw. Die Ducktown Sulphur, Copper and Iron Co. hat 2 Glover von 3,6 × 3,6 × 13,5 m, 16 Säurekammern 6,8 × 9 × 28,8 m, 6 Gay-Lussacs usw. Sie macht täglich 160 bis 200 t Schwefelsäure von 60° Bé.

D. Erzeugung von Schwefeldioxyd aus verschiedenen anderen Materialien.

1. Aus Gasreinigungsmasse.

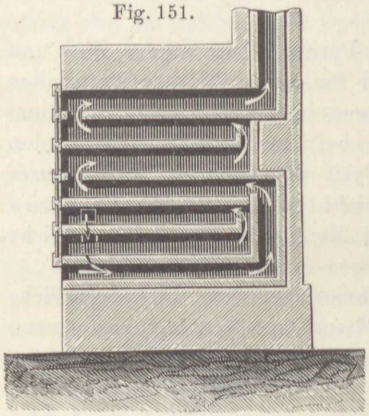
Man laugt meist die gebrauchte Gasreinigungsmasse aus, um die Ammoniaksalze zu gewinnen, und unterwirft sie häufig auch noch einer Behandlung zur Gewinnung von Ferrocyan- und Rhodansalzen. Dies ist übrigens entschieden nötig, um den Bleikammerprozeß nicht zu stören. Jedenfalls wird der darin im freien Zustand enthaltene Schwefel, der zuweilen 50 Proz. der Masse ausmacht, schließlich verbrannt und in Schwefelsäure umgewandelt. Zuweilen geschieht dies in gewöhnlichen Schwefelöfen (S. 434 ff.), aber in solchen kann man den Gasschwefel kaum vollständig ausbrennen und verliert viel davon in den Rückständen. Gewöhnlich verbrennt man ihn in Öfen, welche dem Malétraschen Plattenofen ganz ähnlich sehen, wie sie in Fig. 151 (a. f. S.) gezeigt sind (Hills Ofen). Hier ist jede Kammer etwa 3 m lang, 0,5 m breit und 0,225 m tief. Auch Mac Dougalls (S. 510) und Herreshoffs (S. 513) mechanische Öfen sind für diesen Zweck verwendet worden. Cowens Ofen (Fig. 152 u. 153 a. f. S.) besteht aus einer Reihe von tönernen Gasretorten

[1]) Engin. and Min. Journ. 1911, S. 1116 ff. — [2]) Zitiert in Chem. Ind. 1911, S. 11.

und ist ohne weitere Erklärung verständlich. Es sollen andere Fabriken den Gasschwefel in Öfen mit sehr engen Roststäben verbrennen, was aber nicht so vorteilhaft scheint.

Zuweilen wird die Masse in Ziegelform gebracht und in Stückkiesöfen gebrannt; sie brennt dann gut aus und die Asche fällt ohne weiteres durch die Roste hindurch, die man dabei möglichst wenig schütteln muß. Doch ist dieses Verfahren nicht so gut, wie die Verbrennung in Plattenöfen.

Fig. 151.



Die englische Sodafabriksinspektion [1]) empfiehlt, die (stets noch schwefelhaltigen und daher an der Luft SO_2 ausgebenden) Rückstände von der Verbrennung des Gasschwefels nicht vorn durch die Arbeitstüren auszuziehen, sondern sie in rückwärts angebrachte, mit Schiebern versehene Kammern zu stoßen, wo sie auskühlen können. Auch sollte man die Gase erst durch längere heiße Kanäle streichen lassen, um die salpeterfressenden Bestandteile (Teer und Ammoniak) zu zerstören.

Die Chemische Industrie-Akt.-Ges. und F. Wolf (D. R.-P. Nr. 248001) gewinnen den gesamten bei der Kohlendestillation freiwerdenden Schwefel dadurch, daß der an die Reinigungsmasse abgegebene Schwefel nach Umwandlung in schweflige Säure mit den Abgasen des Ofens gemischt wird, wodurch aus dem Gasgemisch die gesamte schweflige Säure gleichzeitig gewonnen wird. Es wird dadurch die Verarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmasse u. dgl. in Schwefelsäurefabriken überflüssig, da die Röstung derselben unmittelbar bei der Kokerei oder danach erfolgt.

Fig. 152.

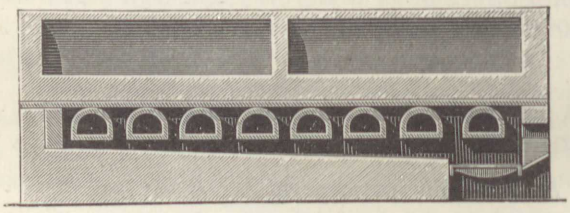
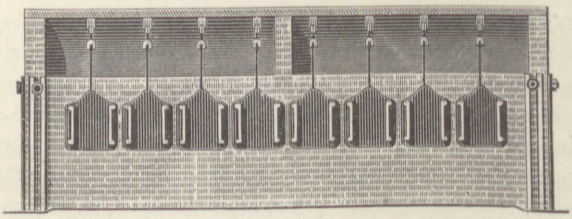


Fig. 153.



Mackenzie (Engl. Pat. 4770, 1913) stellt aus den im Leuchtgas enthaltenen Schwefelverbindungen Schwefelsäure her, indem man das vorher von Ammoniak befreite Gas durch Eisenoxyd streichen läßt, nach Sättigung desselben mit Schwefelverbindungen den Gasstrom abstellt, heiße Luft unter gleichzeitiger Erhitzung von außen durchleitet und das entstehende Gemisch von SO_2 und

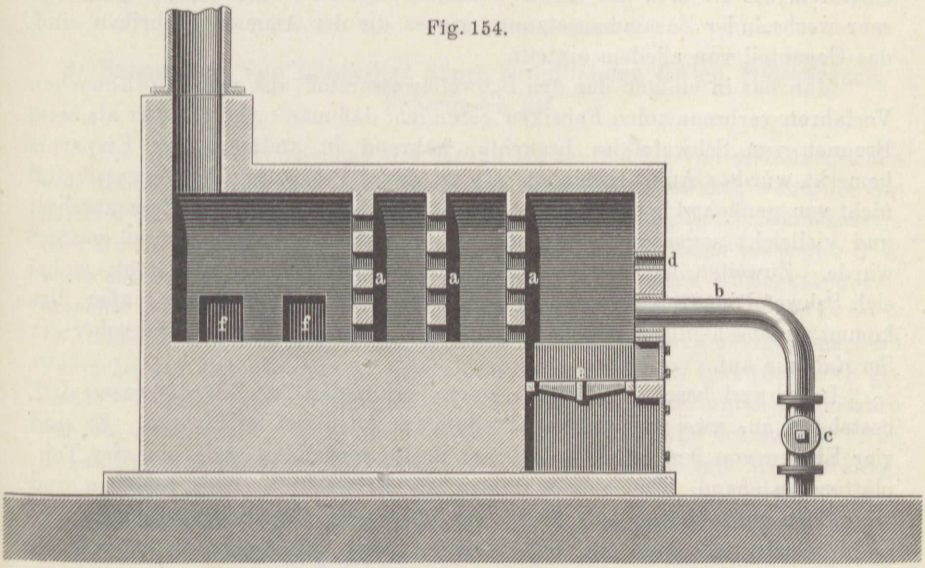
[1]) Alkali Report Nr. 38, S. 97.

SO_3 in einer Art Gloverturm durch einen Regen von Schwefelsäure und Stickstoffverbindungen vollständig in Schwefelsäure umwandelt. Das hier entweichende Gas geht noch in eine kleine Bleikammer und einen Gay-Lussacturm.

2. Öfen für Verbrennung von Schwefelwasserstoff.

Meist sind diese von sehr einfacher Form. Wie man aus Fig. 154 ersieht, bestehen sie aus einer mit mehreren Anprallwänden *a a* versehenen gemauerten Kammer. Das (fast immer mit einer großen Menge von indifferentem Gas, hauptsächlich Stickstoff, gemengte) Schwefelwasserstoffgas tritt durch ein Gußeisenrohr *b*, mit Regulierungsventil *c*, ein. Die Luft strömt zum Teil

Fig. 154.



rings um *b*, zum Teil durch eine besondere, mit Regulierungsschieber u. dgl. versehene Öffnung *d* ein. Die durch die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs erzeugte Hitze ist vollkommen ausreichend, um die Temperatur der Kammer auf Rotglut zu erhalten, so daß das Gas sich immer wieder von neuem entzündet, wenn die Flamme durch einen Zufall ausgegangen ist. Dies wird durch die Anprallwände *a a* befördert, welche sowohl zur Aufspeicherung von Hitze für den eben erwähnten Zweck, als auch zur besseren Mischung und Verbrennung der Gase dienen. Der (mit glühendem Koks bedeckte) Rost *e* wird nur bei Gasen von sehr unregelmäßiger Zusammensetzung gebraucht, wie sie z. B. bei der Sättigung der Gase aus Ammoniakblasen durch Schwefelsäure entstehen; besonders zum Wiederanzünden des Gases nach Stillständen. Bei regelmäßig zusammengesetzten und verhältnismäßig reichen Gasen, wie bei denen von Chances Schwefelregeneration, ist der Rost *e* ganz überflüssig, da sich diese Gase wie Leuchtgase entzünden lassen und fortbrennen. Die Türen *f f* dienen zum Einführen von Salpetertöpfen, wo man es nicht vorzieht, dafür eine rationellere Einrichtung anzuwenden (Kap. 5). Als Dimensionen der Kammer kann man 3 bis 4 m Länge, 1,2 bis 1,5 m Breite und 0,9 m Höhe annehmen. Man kann auch Schwefelsäurekonzentrationspfannen darauf setzen

und wird selbst dann noch genug Hitze in den Gasen zum Betriebe eines Gloverturmes übrig haben. Bei einigermaßen sorgfältiger Regulierung des Luftzutrittes tritt nie eine Sublimation von Schwefel ein. Ein besonderer Vorteil der Verbrennung von Schwefelwasserstoff ist der, daß dies ein vollkommen kontinuierlicher Vorgang ist, ein Gegensatz zu den nie fehlenden Schwankungen bei der Verbrennung von Rohschwefel oder Kiesen, selbst bei regelmäßiger Abwechselung in der Beschickung der Öfen. Der Luftzutritt braucht daher nur ein für allemal reguliert zu werden, die Prozentigkeit der SO_2 im Röstgas ist immer dieselbe, der Kammerprozeß ist viel regelmäßiger als mit Rohschwefel oder Kies und der Salpeterverbrauch ist daher kleiner. Alles dies kann freilich nur bei Gasen von konstanter Zusammensetzung eintreten, wie sie z. B. das Chance-Verfahren liefert, während bei Gasen von sehr wechselnder Zusammensetzung, wie es die der Ammoniakfabriken sind, das Gegenteil von alledem eintritt.

Man hat in einigen der den Schwefelwasserstoff aus dem Chanceschen Verfahren verbrennenden Fabriken gefunden, daß man mehr Salpeter als beim Brennen von Schwefelkies brauchte, während in anderen eine Ersparnis bemerkt wurde. Augenscheinlich war im ersten Falle der Schwefelwasserstoff nicht von genügend guter Beschaffenheit, jedenfalls ungleich im Prozentgehalt und vielleicht sogar kohlensäurehaltig, so daß der Kammerprozeß gestört wurde. Zuweilen hat man unvollständige Verbrennung beobachtet, wobei sich Schwefel im Gloverturm oder gar in den Kammern ablagerte; aber dies kommt augenscheinlich nur bei nachlässiger Arbeit vor und tritt bei gehöriger Sorgfalt nie auf.

Lombard beschrieb 1886 [1]) einen Plattenofen für Schwefelwasserstoff, bestehend aus zwei getrennten Abteilungen, 2,3 m tief im Lichten. Es sind vier Etagen von 2 m Länge und 0,4 m Breite vorhanden, jede aus vier Tonplatten bestehend. Die oberste Platte ist mit vielen Löchern versehen und nimmt die ganze Länge und Breite des Ofens ein; die anderen Platten sind nicht gelocht und lassen an abwechselnden Seiten Öffnungen von $0{,}3 \times 0{,}4$ m für die Gase. Jeder Ofen hat unten vier Brenner für H_2S und zwei Luftröhren, zusammen drei Reihen bildend, von denen die Luftröhren die mittlere einnehmen. Die Brenner bestehen aus Tonröhren von 2 m Länge, 4 cm lichter Weite und 10 mm Wandstärke, welche auf zwei Drittel ihrer Länge in den Ofen hineinragen und oben mit Löchern oder Schlitzen zur Verteilung des Gases versehen sind. Vorn sind sie durch ein gußeisernes Rohr mit Regulierungshahn verbunden. Das Luftrohr ist 6 cm weit und mit einem eisernen Drehring zur Regulierung des Zutrittes versehen. Die Röstgase treten in einen 45×60 cm weiten Zug auf der Decke des Ofens, dann in eine kleine Staubkammer und dann in einen Gloverturm. Gesamthöhe 1,77 m. Der Druck des Gases ist $=$ 4 cm Wasser. Der Ofen soll sehr gut arbeiten.

Simpson und Parnell (Engl. Pat. 14711, 1886) regulieren den Luft- und Gaszutritt in bestimmten Verhältnissen, um entweder freien Schwefel oder SO_2 zu erhalten, indem sie zwei Gefäße, jedes mit Ein- und Auslaßventil versehen, anwenden. Beide Gefäße werden gleichzeitig durch eine selbsttätige Vorrichtung gefüllt und entleert, wobei die beiden Gefäße so miteinander arbeiten, daß das in das eine ein- und daraus austretende Gas in bestimmtem

[1]) Mon. Scient. 1889, S. 1231.

Verhältnis zu der in das andere eintretenden und daraus entweichenden Luft steht. (Eine solche Vorrichtung kann für die Produktion von freiem Schwefel aus H_2S sehr günstig sein, ist aber wohl unnötig kompliziert, wenn das H_2S nur zur Schwefelsäurefabrikation dienen soll, wobei ja ein Luftüberschuß notwendig ist.)

Über die nur zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs, ohne Verwertung der SO_2, dienenden Vorrichtungen vgl. weiter unten S. 570.

Barth (D. R.-P. Nr. 235157) verwandelt den in den aus Gaswasser entwickelten H_2S dadurch in SO_2, daß er die Gase verbrennt und die Verbrennungsprodukte wieder mit den Rohgasen mischt, ehe er sie weiter in die Apparate führt, wo das Ammoniak in Form von Ammoniumsulfat zurückgehalten werden soll.

3. Behandlung von schweflige Säure enthaltenden Gasen, Hüttenrauch, Feuergasen usf.

Die Unschädlichmachung des sauren Hüttenrauches von metallurgischen und anderen Operationen bietet besondere Schwierigkeiten dar, wenn der Gehalt der Gase an Säure so gering ist, daß ihre Verwertung durch Kondensation oder durch Umwandlung in Schwefelsäure nicht mehr tunlich erscheint, d. h. wenn ihr Gehalt unter 4 Vol.-Proz. SO_2 sinkt. Der durch Hüttenrauch verursachte Schaden ist schon S. 301 ff. beschrieben worden.

Eine Aufzählung der vor einer Reihe von Jahren zu Stolberg gemachten Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauches ist von R. Hasenclever gemacht worden[1]). Die betreffenden Verfahren werden weiter unten beschrieben werden; sie haben den gemeinsamen Zug, daß sie alle zuviel kosten und ihren Zweck kaum je genügend erreichen. Wir verweisen auch auf Max Liebig, „Zink und Cadmium“ (1913), S. 268 ff.

Am weitgehendsten ist die Aufgabe, die ungeheuren Mengen des in gewöhnlichen Feuerungsgasen (Rauchgasen) entstandenen Schwefeldioxyds zu bewältigen, aber die ist kaum je ernstlich an die Hand genommen worden, da die Kosten und die Unbequemlichkeiten jedes für diesen Zweck denkbaren Verfahrens bisher ganz unerträglich erschienen sind; auch wird dies wohl in absehbarer Zukunft nicht anders sein. Das einzige praktisch brauchbare Mittel in diesem Falle, wie auch in vielen Fällen bei Hüttenrauch, ist die Verdünnung der Gase mit großen Luftmengen, indem man hohe Kamine errichtet und die Gase hoch über der Erdoberfläche in die Luft ausströmen läßt. Man hat solche Schornsteine bis zu 130 m Höhe gebaut. Im Falle der Salzsäure haben sie ihren Zweck durchaus verfehlt (vgl. Bd. II); bei schwefliger Säure ist die Verdünnung mit Luft wirksamer. Freytag nimmt an (allerdings einigermaßen willkürlicherweise), daß Rauch nur dann unschädlich ist, wenn er nicht über 0,003 Vol.-Proz. SO_2 enthält; da aber z. B. in Bleihütten der Gehalt an SO_2 im Hauptkanal, wo sich alle Feuer- und Rauchgase mischen, selten über 0,1 Proz. steigt, so wird, wenn diese Gase erst in einer Höhe von 60 m oder darüber oberhalb des Pflanzenwuchses in die äußere Luft entweichen können, wohl meist eine solche Verdünnung derselben eintreten, daß sie keinen Schaden mehr anrichten. Dies kommt daher, daß sich Schwefel-

[1]) Fischers Jahresber. 1881, S. 173; Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1291.

dioxyd ziemlich gleichmäßig in der Luft verteilt, während Salzsäure, Schwefelsäure und Salze, welche sichtbare Nebel bilden, gewöhnlich den Boden in wenig zerstreutem Strome erreichen und daher selbst durch sehr hohe Kamine nicht unschädlich gemacht werden können. In der Tat ist dies die einzige Erklärung dafür, daß die enormen Mengen von Schwefeldioxyd, die an manchen Orten von Bleihütten, Zinkhütten, Glashütten usw. in die Luft geschickt werden, nicht schon längst alles Pflanzenleben ringsherum zerstört haben, was doch notorisch nur in vereinzelten Fällen eingetreten ist. Aber da solche Fälle eben doch vorkommen und die Anforderungen der Gesundheitsbehörden immer strenger werden, so kann man die Abführung des Hüttenrauches durch hohe Kamine nicht als eine endgültige Lösung der Schwierigkeit ansehen, selbst da, wo es sich nur um Schwefeldioxyd handelt, um so weniger, als bei Regenwetter die aus den höchsten Kaminen entweichenden Säuren in ziemlich konzentriertem Zustande auf den Boden gelangen können.

H. Wislicenus[1]) behauptet, daß empfindliche Pflanzen, wie z. B. die Fichten, geschädigt werden, wenn auf 500 000 Raumteile indifferenter Gase auch nur 1 Tl. SO_2 (oder Gesamtsäuren als SO_2 berechnet) kommt und die Fichten über eine Vegetationsperiode dauernd von solchen Gasen bespült werden. Jene Grenze wird aber von den in Industriebezirken vorhandenen Gasen trotz aller bisher angewendeten Gegenmittel weit überschritten, und auch die an einigen Orten gebauten Riesenschornsteine haben, wie oben erwähnt, keinen Erfolg gehabt, während Wislicenus dies für seine „Dissipatoren" in Anspruch nimmt (s. unten). Die Schädigung durch saure Gase kommt hauptsächlich bei dem Chemismus der Assimilation zum Ausdruck; das Chlorophyll wird schon durch minimale Mengen von schwefliger Säure zerstört und das Protoplasma wird angegriffen.

In dem Sonderkataloge der Gruppe „Rauchschäden" der Internationalen Hygieneausstellung in Dresden 1911 gibt Wislicenus eine Zusammenstellung der Literatur über diesen Gegenstand, die einen ganz gewaltigen Umfang hat, und wovon seine eigenen Abhandlungen und besonderen Schriften einen sehr wichtigen Anteil bilden. Es werden dort auch die Ursachen der Rauchschäden, ihre Wirkung und Nachweis und die Maßregeln bzw. Vorschläge zu ihrer Abwehr und Verhütung behandelt. Es sei insbesondere auch auf seine Abhandlung über die Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen über Rauchschäden (Berlin, Paul Parey, 1908) verwiesen, worin er zu dem Schlusse kommt, daß für stark durch Verbrennungsgase verdünnte schweflige Säure das Waschen mit Wasser allein aussichtslos sei; eher würde das kombinierte Waschen in Kalktürmen oder -kammern mit Wasserberieselung zum Ziele führen, auf die er im näheren eingeht, die er aber als zu kostspielig ansieht. Insbesondere beschäftigt er sich mit der Unschädlichmachung der Rauchgase durch Verdünnung mit Luft oder anderen indifferenten, unschädlichen Gasen. Hierauf bezieht sich schon der von ihm zusammen mit Isachsen in dem D. R.-P. Nr. 124 900 gemachte Vorschlag, die gewöhnlichen Rauchgase so weit zu verdünnen, daß die in ihnen enthaltene Säure unschädlich wird. Man soll dies dadurch erreichen, daß man inmitten des Schornsteins einen zweiten, niedrigeren Schornstein aufführt, der mit auf- und absteigenden Röhren ge-

[1]) Vortrag über die Abgasfrage usw. 1912 und „Industrielle Chemie" von Escales, 1912.

gefüllt ist. In diesen inneren Kamin wird Luft eingeführt, die teils oben, teils durch die auf- und absteigenden Röhren entweicht und sich dabei innig mit den Rauchgasen mischt. — (Dieses Verfahren dürfte in der hier beschriebenen Form nur ausnahmsweise durchführbar sein; doch wird in England in der Tat zuweilen eine Verdünnung von Hüttenrauch durch gewöhnliche, am Fuße des Schornsteins eingelassene Luft bewerkstelligt, um auf das gesetzliche Maximum des SO_2-Gehaltes zu kommen; vgl. Alkali Report No. 38, p. 76.)

Die neuesten Abhandlungen von Wislicenus über diesen Gegenstand finden sich in „Rauch und Staub, Zeitschrift für ihre Bekämpfung", 1910, in den Mitteilungen des Sächsischen Ingenieur- und Architektenvereins vom Januar 1911, in der Verhandlung des Dresdener Bezirksvereins Deutscher Ingenieure vom 9. März 1911, in dem Bericht über die Versammlung des Sächsischen Forstvereins zu Freiberg 1911 und die oben erwähnten von 1912. In diesen befaßt er sich vor allem mit der von ihm selbst erfundenen Vorrichtung zur Verdünnung der Röstgase, die er als Gitterschornsteine oder Dissipatoren bezeichnet und durch viele Patente geschützt hat (D. R.-P. Nr. 228 922 und 229 070; verschiedene D. R.-G.-Musterschutze; Schweiz. Pat. 44 774; Franz. Pat. 397 953; Belg. Pat. 212 930; Engl. Pat. 16 609 von 1908; Amer. Pat. 988 920 von 1911; Norw. Pat. 19 003; Österr. Pat. 45 391).

Aus den Ausführungen von Wislicenus sei hier folgendes angeführt. Er weist darauf hin, daß die natürlichen Grundsätze der Bekämpfung von Rauchgasen zunächst dahin gehen, die Gase mit Luft zu verdünnen. Wo man dies technisch durchzuführen versucht hat, hat sich gezeigt, daß das Einblasen von Luft in die Schornsteine nicht tauglich ist; selbst die vollkommensten Apparate, durch welche man in die Rauchgase Luft einblasen kann, arbeiten zu kostspielig. Die Gebläse- und Saugzugvorrichtungen arbeiten sogar schon unwirtschaftlich, wenn sie nur den gewöhnlichen Zug, die unentbehrliche Verbrennungsluft, beschaffen sollen. Die modernen Einrichtungen für „künstlichen Zug" führen dabei $^1/_2$ bis höchstens $^3/_4$ der Abgasmenge an Luft in die Gase ein, verdünnen also nur etwa um 50 bis 75 Proz. der Abgasmasse oder auf rund $^2/_3$ des ursprünglichen Gehaltes. Das ist zu wenig, wenn auch jede Verdünnung an der Quelle sich beim Abströmen potenziert geltend macht.

Die weitere Auflösung in der freien Luft geht nun zweifellos so weiter, daß anfangs — solange die Gase noch wirbeln, d. h. solange sie Temperatur- und Bewegungsunterschiede gegenüber der Luft haben — eine rasche mehrfache Weiterverdünnung stattfindet. Aber wenn die Luftströmung sich gleichmäßig bewegt, so werden sehr rasch die Massenteile der Luft und der Abgase gleiche Geschwindigkeit, gleiche Temperatur und gleiche Richtung erlangt haben. Wo dann keine Unterbrechung durch Terrainerhebung, Häuser, Bäume usw. stattfindet, werden die Abgase noch ungenügend verdünnt weithin ziehen, und nach langem Wege durch die Luft sich auf die Erde und die Pflanzenbestände noch als giftige Schwaden herabsenken.

Dieses gleichmäßige Abströmen ohne Wirbelungstendenz muß besonders vermieden werden. Wir wissen aus Erfahrung, z. B. aus den Beobachtungen der Flieger oder Aviatiker, daß alle Talzüge starke Wirbelbildungen in den darüber ziehenden Luftströmungen veranlassen. Höher oben strömt der Wind gewöhnlich gleichmäßig. Es ist deshalb falsch, die Abgase in diese hohen, wenig wirbelnden Strömungen einzuführen. Schornsteine, die aus hygienischen Rücksichten viel höher errichtet werden, als ihre Zugleistung es erfordert,

sind daher unwirksam. Sie schützen allenfalls nur die nächste Umgebung. Es entsteht daher die Aufgabe, an der Rauchquelle selbst für möglichst gründliche Verdünnung und Wirbelbildung zu sorgen. Das ist nun auch das Grundprinzip der Gitterschornsteine oder Dissipatoren.

Die Wandung des oberen Schornsteinschaftes enthält konische Windkanäle, deren Anzahl von unten nach oben sich vermehrt. Dieser Gitterschaft läßt die Gase nicht kompakt aus den Öfen ausströmen, sondern sorgt dafür, daß schrittweise den Abgasen während der Zeit des Ausströmens möglichst viel Luft zugeführt wird, und zwar in der Weise, daß möglichst verschiedene Richtungen und Geschwindigkeiten der Abgas- und Luftteile erzielt werden. Anfangs haben einige Techniker gemeint, es sei ein Unsinn, einen Schornstein mit Löchern zu bauen. Demgegenüber betont Wislicenus, daß selbstverständlich ein ausreichender geschlossener Zugschaft vorhanden sein muß, wenn der Schornstein selbst die Zugleistung zu vollbringen hat. Es gibt aber bekanntlich auch manche Fälle, wo gar keine Zugleistung notwendig ist, wo vielmehr künstliche Einrichtungen (Ventilatoren, Exhaustoren usw.) den Zug zu erzeugen haben. Nur der „hygienische" Teil des Schornsteins, der oft eine sehr große Erhöhung desselben veranlaßt hat, soll durch einen niedrigeren, aber wirksameren Dissipator ersetzt werden. Es kommt auf Wirbelbildung und Luftbeimengung während des Ausströmens der Gase an. Durch die verschieden gerichteten Wandkanäle wird der verdünnende Wind mit verschiedener Geschwindigkeit und verschiedener Richtung auf der Windseite eingeführt. Auf der anderen, der „Leeseite", wird der Wind absaugend wirken. — In solchen Fällen, wo es sich nicht um hohe Schornsteine, sondern um Ausströmung aus Entwässerungsanlagen, Flugstaubkanälen usw. handelt, werden die Abgase durch einen „Doppelgitter-Verdünner" oder „Multidissipator" noch etwas stärker mit Luft verdünnt. — Die Abgase werden schrittweise aufgeteilt und verdünnt. Da aus der untersten Windkanalreihe nur ein geringer Bruchteil der Abgase entweichen kann, dem von der entgegengesetzten Seite noch Wind zuströmt, so muß die Hauptmasse noch höher aufsteigen und stufenweise mehr Luft aufnehmen. Es tritt also gleichzeitig eine mechanische und zeitliche Auflösungswirkung ein. — Bei Schornsteinen aus Blech können die Windkanäle in tangentialer Richtung eingeführt werden.

Anfangs wurden die Schornsteine immer so gebaut, daß das Gitter durch Aussparung zwischen den einzelnen Ziegeln erhalten wurde. Es hat das gewisse Nachteile, vor allen Dingen den Nachteil, daß die Fugen sehr viel mit sauren Gasen in Berührung kommen. Das hat den Erfinder schließlich veranlaßt, Lochsteine anzuwenden, bei denen der Windkanal durch das Fleisch des Steines geht und möglichst wenig Fugen mit den Abgasen in Berührung kommen. Man kann aber auch die Mörtelfugen durch Teeranstrich, Ton mit Teer oder durch Gips vor den Abgassäuren schützen. Die Lochsteine haben weiter den Vorteil, daß man eine noch größere Aufteilung der Gase durch das feine Sieb der zahlreichen kleinen Öffnungen erzielt.

In besonderen Steinen läßt sich auch der Windkanal in etwas tangentialer Richtung anbringen, so daß eine noch bessere Spiralwirbelbewegung entsteht. Solche Steine sind allerdings in der Praxis nicht ganz leicht herstellbar und sehr teuer.

Der Erfinder verwendet neuerdings in Gemeinschaft mit der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. ein ganz feines

siebförmiges Gitter von Lochsteinen. Etwa $^1/_3$ oder $^1/_4$ des Gitterschaftes befördert noch den Zug, wie aus praktischen Beobachtungen und theoretischen Überlegungen hervorgeht.

Es wurde allerdings nach dem erwähnten Vortrage von Wislicenus gegen seine „Dissipator"-Anlage von seiten eines praktischen Schornsteinbauers eingeworfen, daß die vielen Durchlochungen in dem oberen Schornsteinschafte dem Frost, Regen usw. stark ausgesetzt seien, so daß das Material stark leiden muß und öftere Reparaturen notwendig werden, worüber noch mehr Erfahrungen abzuwarten seien.

Nach Reuß [1]) kann bei schwach sauren Gasen und geringen Rauchmengen der aus hohen Schornsteinen entweichende Rauch bis zur Unschädlichkeit verdünnt sein, aber unter gewissen Umständen können hohe Schornsteine geradezu schädlich wirken, indem sie die Gase in viel weitere Entfernung tragen und eine viel größere Waldfläche bedrohen.

Berichte über die durch Rauch im rheinisch-westfälischen Industriegebiet verursachten Schädigungen machten Eicke in „Rauch und Staub" 1913, S. 162 ff. und Rippert in „Glückauf" **48**, 1992 ff. und 2026 ff. (1912) [2]).

Die Verwertung des bei der Glasfabrikation mit Glaubersalz abfallenden Schwefeldioxyds in der Schwefelsäurefabrikation ist von O. Schott vorgeschlagen worden [3]). Der Schwefelgehalt der Gase soll noch dadurch vermehrt werden, daß man in dem Glassatze den Kalk nicht, wie gewöhnlich, als Calciumcarbonat, sondern als Gips einführt, wobei auch noch der Schwefel des Gipses als Schwefeldioxyd gewonnen würde. Man soll Glaubersalz, Gips und Kohle mit Kieselsäure in den passenden Verhältnissen mischen und das Gemenge entweder in Muffelöfen oder vielleicht in geneigt liegenden elliptischen Tonhäfen bis zur hellen Rotglut erhitzen, bis das Schwefeldioxyd ausgetrieben ist. [Nach Scheurer-Kestner, Compt. rend. **114**, 296 (1892), würde bei diesem Vorgange primär freier Schwefel, und erst durch dessen Verbrennung SO_2 entstehen.] Der gesinterte Rückstand von Natrium- und Calciumsilikat solle zerkleinert und als „Rohglas" an die Glashütten abgegeben, dagegen sollen die Gase in Bleikammern geleitet und auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Dieses Verfahren dürfte bei seiner (wohl kaum praktisch versuchten) Einführung in die Praxis sehr großen technischen Schwierigkeiten begegnen, und ist namentlich die Verwertung von so verdünnten, mit sehr viel Kohlensäure gemischten Röstgasen faktisch bis jetzt unmöglich. Es muß daher auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Thirion (Franz. Patent vom 28. Februar 1874) [4]) macht ebenfalls den Vorschlag, Sulfat mit Kohle und Kieselsäure zu erhitzen, wodurch ein Gemisch von Schwefeldampf, Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd entwickelt wird. Das Natriumsilikat soll durch Kohlensäure in Soda verwandelt, oder wie es ist verwendet werden. (Für Fabrikation von freiem Schwefel oder Schwefelsäure ist dieser Vorschlag augenscheinlich ganz aussichtslos.)

Wir geben nun eine Zusammenstellung der verschiedenen Verfahren zur Behandlung des eigentlichen Hüttenrauches, mit besonderer Rücksicht auf die Entfernung von SO_2 und SO_3. Für Einzelheiten müssen wir auf die im Text angeführten Quellen und auf eine Monographie von C. A. Hering, „Die Ver-

---

[1]) „Rauch und Staub" 1914, S. 162. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 207. — [3]) Dingl. polyt. Journ. **221**, 142. — [4]) Fischers Jahresber. 1875, S. 391.

dichtung des Hüttenrauches" (Stuttgart 1888) und Schnabel, Metallhüttenkunde, II, 58 ff. verweisen; ferner auf Jurischs „Luftrecht", Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 393.

Kondensation durch Wasser scheint das einfachste und nächstliegende Verfahren zu sein, wenn man an die große Löslichkeit der Schwefligsäure und Schwefelsäure in Wasser denkt. Aber dieses Verfahren ist in Wirklichkeit nur dann durchführbar, wenn die Menge der Säure nicht allzu gering ist; verdünnter Hüttenrauch läßt sich nur mit Anwendung von verhältnismäßig ungeheuren Wassermengen auswaschen, und merkwürdigerweise ist die Kondensation von SO_3 auf diesem Wege noch schwieriger als diejenige von SO_2. Ganz sicher kann man die Verdichtung durch Wasser nur dann mit ökonomischem Vorteil betreiben, wenn die Gase ohnehin konzentriert genug sind, um sie in Bleikammern in Schwefelsäure umzuwandeln; es liegt daher im Interesse der Hüttenwerke, ihre Prozesse in solcher Art zu führen, daß die Säuren möglichst wenig mit indifferenten Gasen verdünnt werden. Wenn der Gehalt an SO_2 4 Vol-Proz. erreicht, so kann man sie nach dem Hänisch-Schröderschen Verfahren behandeln (s. unten), oder sie in Schwefelsäure umwandeln; bei diesem Gehalte wird man freilich kaum Gewinn ernten und sich mit Unschädlichmachung der Gase begnügen müssen. Wo aber noch weniger als 4 Proz. SO_2 in den Gasen vorkommt, da wird an ihre nützliche Verwertung kaum zu denken sein; die dünnen sauren Flüssigkeiten, die man durch Waschen des Rauches erhält, muß man fortlaufen lassen, was aber in den meisten Fällen nur einen neuen Übelstand ergibt und zu Konflikten mit den Behörden führt; auch kann man dann die SO_2 und SO_3 nicht vollständig aus den Gasen entfernen, und die Übelstände werden nur vermindert, aber nicht aufgehoben.

Auf alle Fälle muß man die Berührung des Absorptionswassers mit den sauren Gasen so innig wie möglich machen. Die für Salzsäure konstruierten und im zweiten Bande dieses Werkes beschriebenen Kondensationsapparate eignen sich nur für stärkere Gase; die schwach sauren Gase, die man hier behandeln muß, verlangen besondere Mittel, wie Schaufelräder oder andere einen Schaum verursachende Apparate, welche teuer in der Anlage und Unterhaltung, und doch von unvollkommener Wirkung sind.

Haworth (Amer. Pat. 268793 von 1882) will die aus Bleihütten entweichende SO_2 in Wasser absorbieren, durch Kochen wieder austreiben und in Bleikammern in Schwefelsäure umwandeln (was jedenfalls viel zu teuer ist).

Statt Wasser verwenden Freytag (D. R.-P. Nr. 9969, 14928, 15546) und Hasenclever (D. R.-P. Nr 17371) ziemlich konzentrierte Schwefelsäure in einem gewöhnlichen großen Koksturm. Diese hält Schwefelsäureanhydrid besser als Wasser zurück, so daß in manchen Fällen die Kosten des Verfahrens durch den Gewinn an Schwefelsäure gedeckt werden. Auch SO_2 wird teilweise zurückgehalten, aber nur dann, wenn die Gase gut abgekühlt worden waren. Die Notwendigkeit, dies auszuführen und auch den Flugstaub vorher zu beseitigen, was zuweilen nicht leicht ist, bildet einen großen Nachteil dieses sowohl wie der meisten anderen ähnlichen Verfahren. Freytags Verfahren, welches im besten Falle nur den kleineren Teil der schädlichen Gase des Hüttenrauches beseitigte, ist ziemlich bald wieder eingestellt worden[1]).

[1]) Hänisch und Schröder, Chem. Ind. 1884, S. 118.

Babé und Pape (D. R.-P. Nr. 187381; Engl. Pat. 19973 von 1906) lassen die vorher gekühlten und gewaschenen Gase durch eine unter 0° herab abgekühlte Kammer streichen; die Abkühlung kann von innen durch Eisklumpen, oder von außen durch die Verdampfung von flüssigem Ammoniak oder Schwefeldioxyd geschehen. Hier kondensiert sich der Wasserdampf und hält alle vorhandene SO_2 in Form einer gesättigten Lösung zurück. Nötigenfalls läßt man ein wenig mehr Wasser oder eine wässerige Lösung von solchen Salzen, die durch SO_2 nicht zersetzt werden, eintreten.

H. Howard (Amer. Pat. 889132) absorbiert das SO_2 aus verdünnten Gasen durch Wasser, treibt es durch Erhitzen aus, kühlt das konzentrierte Gas ab und absorbiert es in einer Sulfitlösung.

Borchers[1]) erhält technisch verwertbare Lösungen von SO_2 aus verdünnten Gasen durch wiederholte automatische Behandlung mit Wasser oder schwachen Lösungen von SO_2 in Absorptionstürmen.

Drewsen (Amer. Pat. 981625) verwertet arme SO_2-Gase durch Absorption in Wasser und Austreibung des SO_2 durch die Hitze der Röstgase.

Edmunds (Engl. Pat. 8006 von 1910) beschreibt einen hier für tauglichen Apparat.

Wedge (Amer. Pat. 1039464 und 1046915) läßt die Gase durch einen mit Wasser berieselten Turm streichen, der oben und in der Mitte je einen Gasauslaß hat. Oben findet eine maximale Lösung von SO_2 statt, und die Gase entweichen frei von SO_2. Beim Herabsteigen erwärmt sich das Wasser, und sein Lösungsvermögen für SO_2 nimmt ab, so daß an einem dazwischen liegenden Punkte die Menge des SO_2 in den Gasen ein Maximum hat und größer als beim Eintritt der Gase in den Turm ist. Der zweite Gasauslaß befindet sich an diesem Punkte.

Burbury (Engl. Pat. 2140 von 1911; Franz. Pat. 420596 und Zusätze) beschreibt einen Apparat zur Absorption von Schwefeldioxyd in Wasser, bei dem das Gas in innige Berührung mit dem Wasser kommt und eine konzentrierte Lösung von schwefliger Säure kontinuierlich abfließt.

Moscicki (D. R.-P. Nr. 256295) verwendet zur Absorption großer Mengen verdünnter Gase durch Flüssigkeit einen Apparat, in dem die Flüssigkeit durch in einem einzigen Raum enthaltenes und von den Gasen in horizontaler Richtung durchsetztes Füllmaterial fließt. Das Füllmaterial ist in zur Gasdurchströmungsrichtung senkrecht stehende Schichten abgeteilt, von denen wenigstens einzelne getrennt berieselt werden. Diese Teilung wird durch eine Anzahl gasdurchlassender Wände bewirkt, die den Übertritt der herunterfließenden Flüssigkeit aus einer Schicht zu den benachbarten verhindern, wobei aber eine Verschiebung der Berieselungsflüssigkeit mit zunehmender Konzentration gegen die der Gaseintrittsstelle nächstliegenden Absorptionsstellen hin erfolgt.

Flasche (D. R.-P. Nr. 271786) beschreibt ein Absorptionsgefäß mit tangential angeordneten Gaseinführungsröhren.

Die Absorption der Säuren durch Ätzkalk, meist in Form von Kalkmilch, ist eines der ältesten und bei richtiger Ausführung noch immer eines der besten Mittel zur Beseitigung des Hüttenrauches. Wo die Menge der Säuren nur gering und die Hauptfabrikation sonst rentabel ist, kann

[1]) Chem. Zentralbl. 1909, II, S. 1177.

dieses Verfahren noch jetzt angewendet werden, und entfernt bei richtiger Handhabung die Säure so gut wie vollständig. Die Kalkmilch muß mit den Gasen in fein verteiltem Zustande zusammentreffen, entweder indem man sie in passend eingerichteten Türmen herabfließen läßt, oder indem man sie durch Schaufelräder u. dgl. in einen Schaum verwandelt (Rayner und Crookes, Engl. Pat. 2678 von 1875). Daß man hierdurch selbst bei großen Mengen von SO_2, wie sie beim Rösten der Blende entweichen, zum Ziele kommt, hat sich in Oberschlesien im großen herausgestellt[1]). Aber leider sind die Kosten dieses Verfahrens da, wo große Gasmassen zu bewältigen sind, sehr hoch, ganz besonders deshalb, weil lange nicht aller Kalk ausgenutzt werden kann, und die Versuche, dabei doppeltschwefligsauren Kalk zu machen (Hasenclever, D. R.-P. Nr. 10710), sind erfolglos geblieben[2]).

Nach Jensch[3]) enthält der sich in den Kalkmilchtürmen bildende Absatz so viel freien Kalk, daß man ihn immer wieder verwenden kann und zuletzt ein Produkt mit 37,7 Proz. CaO, 38,4 SO_2, 2,8 SO_3, 4,2 CO_2 usw. enthält, das sehr gut als Zusatz zu tierischem Dünger behufs Fixierung des Ammoniaks verwendet werden kann, in welcher Beziehung er gleichwertig mit Gips ist.

Cl. Winkler und andere Beobachter haben gefunden, daß Schwefeldioxyd in Rauchgasen viel schädlicher für den Pflanzenwuchs ist, wenn zugleich viel Wasserdampf zugegen ist, z. B. in Ziegelofengasen. Spitta (D. R.-P. Nr. 110388) will SO_2 und Wasserdampf gleichzeitig dadurch absorbieren, daß er die Gase in mehreren Zügen auf und ab führt, in welche von oben staubförmiges Kalkhydrat eingeblasen wird. Unten wird dann das gebildete Calciumbisulfit entfernt.

Egestorffs Salzwerke (D. R.-P. Nr. 70896) beschreiben einen sehr wirksamen Apparat, bestehend aus einer Reihe von Kammern mit geneigten Böden, die mit Sammelbecken in Verbindung stehen. Die alkalische Absorptionsflüssigkeit wird nach dem Abfließen immer wieder aufgepumpt und durch Zerstäuber mit den Gasen in Berührung gebracht.

Kalkstein ist viel billiger als Ätzkalk, und ist beinahe ebenso wirksam, wenn man ihn in richtiger Weise anwendet, d. h. die sauren Gase mit einer großen Oberfläche von Kalkstein in Berührung bringt und es verhindert, daß diese Oberfläche sich mit einer Kruste von Sulfit bedeckt, indem man sie fortwährend mit Wasser abspült. Cl. Winkler hat zu diesem Zwecke eine besondere Einrichtung konstruiert (D. R.-P. Nr. 7174), welche in der Schneeberger Ultramarinfabrik ihren Zweck vollkommen erfüllte. Sie besteht aus drei gemauerten, mit Kalkstein gefüllten Kammern, bedeckt mit hölzernen, vielfach durchlöcherten Deckeln, durch welche fortwährend Wasser auf den Kalkstein auffließt. Die Absorption der SO_2 ist ausgezeichnet, aber da jedes Kilogramm Schwefel 3 kg Kalkstein erfordert und an eine Nutzbarmachung der Laugen nicht zu denken ist, so kommt auch dieses Verfahren für Hüttenzwecke meist noch zu teuer.

Kalksteintürme werden häufig bei der Ammoniumsulfatfabrikation angewendet, um den beim Auffangen der Gase in Schwefelsäure entweichenden Schwefelwasserstoff nach Verbrennung zu SO_2, das dann in Kalksteintürmen zurückgehalten wird, unschädlich zu machen. Dies wird häufig in den Berichten der englischen Alkali-Inspektoren erwähnt, und im 36. Berichte

[1]) Bernoulli, Fischers Jahresber. 1880, S. 184. — [2]) Vgl. Chem. Ind. 1884, S. 118. — [3]) Fischers Jahresber. 1889, S. 321.

(für 1899) S. 25 f. gibt der Generalinspektor Carpenter folgende Anweisung zur richtigen Ausführung dieses Verfahrens. Man muß in den Verbrennungsöfen genügenden Zug herstellen, sei es durch Saugung hinter dem Turme oder durch schwachen Überdruck (etwa durch einen Injektor) im Ofen, um Sublimation von Schwefel zu vermeiden. Die Gase müssen vor und hinter dem Ofen gut gekühlt werden (vorher, um den die Verbrennung hindernden Wasserdampf zu kondensieren, nachher aus dem gleich zu erwähnenden Grunde), anfangs in Gußeisenröhren, dann, wenn Kondensation von Flüssigkeit eintritt, in Bleiröhren. Wenn die Gase mit über 38° in den Turm eintreten, so bildet sich viel Gips, der den Kalkstein mit einer Kruste überzieht. Die Kalksteintürme soll man nicht aus Gußeisen bauen (an so ein Material kann wirklich nur ein englischer Gasingenieur denken!), sondern aus mit Feder und Nut verbundenen Holzbohlen, oder aus Mauerwerk und Zement. Die Wasserspeisung sollte bei Kalkstein gleichzeitig kontinuierlich und periodisch (durch Schaukeltröge) erfolgen. Bei Anwendung von Kreide kann man mit häufig erfolgender Schaukeltrogwirkung auskommen (vgl. die weit besseren, heutzutage bei Gay-Lussac- und Glovertürmen üblichen Methoden im 6. Kapitel).

Meist verläßt das Gas die Kalksteintürme noch mit einem Gehalt von 1 bis 2 Proz. SO_2, was einem Verluste von 10 Proz. der SO_2 entspricht; bei Anwendung von Zentrifugalventilatoren zur Beförderung des Zuges kann der Verlust an SO_2 bis auf 15 oder 20 Proz. steigen. Dies vermeidet man nach dem Amer. Pat. 1077243 dadurch, daß man die oberste Abteilung des Kalksteinturmes mit befeuchteten Blöcken von kalzinierter Magnesia beschickt. Die Magnesia geht nicht wie der Kalk in Hydrat über und absorbiert das SO_2 auch in verdünntester Form unter Bildung von Magnesiumsulfit und -Bisulfit viel leichter als der Kalk.

Precht (D. R.-P. Nr. 17100) verwendet zur Absorption der SO_2 aus Gasgemischen entweder Magnesiahydrat oder Tonerdehydrat, vorzugsweise das erstere. Man breitet es entweder auf Horden aus, unter Befeuchtung mit Wasser, oder bringt es im Zustande von Milch mit den vorher auf 100° abgekühlten Gasen zusammen, entweder in einem mit mechanischem Rührwerk versehenen Apparate, oder in einem Turme nach Art der Freiberger Türme zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen durch Schwefelwasserstoff (s. Kap. 10). Es bildet sich ein kristallinischer Niederschlag von Magnesiumsulfit und eine Lösung von Magnesiumsulfat. Beim Erhitzen des Magnesiumsulfits auf 200° spaltet sich die SO_2 ab und kann als solche kondensiert oder in Schwefelsäure verwandelt werden, während Magnesia, mit etwa 3 Proz. Magnesiumsulfat, zurückbleibt. Man erhitzt den Rückstand mit Kohle und verwandelt ihn dadurch ganz in MgO, während das entweichende Gemenge von SO_2 und CO_2 in Bleikammern nutzbar gemacht werden kann (Das wird kaum angehen!). M. Lyte[1]) beschreibt dieses Verfahren mit Zeichnungen im einzelnen. Es soll mehrfach angewendet worden sein, ist aber augenscheinlich im allgemeinen nicht vorteilhaft genug.

Tonerde ist in Prechts Patent eingeschlossen, ist aber nicht so wirksam wie Magnesia. Man hat zuweilen die sauren Gase durch Schichten von Tonschiefer streichen lassen, um schwefelsaure Tonerde zu bilden, aber dieses Verfahren hat augenscheinlich nur lokale Anwendbarkeit.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 165.

Peniakoff (Engl. Pat. 21476 von 1912; Franz. Pat. 459926) bringt die sauren Gase noch in heißem Zustande in Berührung mit Bauxit oder ähnlichen Substanzen, am besten in der Art, daß das Reinigungsmaterial sich in der entgegengesetzten Richtung wie die Gase bewegt. Der in diesen enthaltene Schwefel wird dadurch in Form von Tonerde- und Eisensulfat fixiert, die man durch Auslaugen gewinnt und entweder zu marktfähigen Salzen verarbeitet oder durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen in frei werdende Schwefelsäure und einen wieder als Absorptionsmittel dienenden Rückstand zerlegt.

In Saltlake City wird das in den Randgasen der Kupferwerte enthaltene SO_2 durch basische Schlacke absorbiert, die man zu einer Art Glaswolle zerbläst.

Zinkcarbonat oder Zinkoxyd wurde von Schnabel[1]) vorgeschlagen, nachdem er in der Lautenthaler Hütte viele andere Verfahren zur Behandlung des Hüttenrauches ohne genügenden Erfolg versucht hatte. Schließlich führte er ein Verfahren ein (D. R.-P. Nr. 16860), bei dem die Gase über mit Wasser benetztes basisches Zinkcarbonat geleitet werden. Es bildet sich Zinksulfit, welches beim Erhitzen, am besten in Mischung mit Kohle, Schwefeldioxyd abgibt, das man in Bleikammern in Schwefelsäure verwandelt, während ein poröses Gemisch von Zinkoxyd mit basischem Zinksulfat im Rückstande bleibt. — Schnabels Apparat ist ziemlich kompliziert, und die Ergebnisse doch nicht genügend; das Verfahren ist sehr lästig auszuführen und kostet viel mehr, als durch die erzeugte Schwefelsäure eingebracht wird.

Auch Vadner (Amer. Pat. 1110660) absorbiert die SO_2 aus Schmelzofengasen durch Zinkoxyd.

Fleitmann (D. R.-P. Nr. 17397) läßt die sauren Gase, gemischt mit etwas Luft, durch einen Schachtofen streichen, in dem sich ein Gemisch von Eisenoxyd und Kohle befindet. Letztere gibt durch ihre Verbrennung die nötige Hitze und reduziert gleichzeitig das Fe_2O_3 und SO_2, so daß sich FeS im geschmolzenen Zustande unten ansammelt (?).

Lihme (Amer. Pat. 1103522) reinigt die SO_2-haltigen Gase, insbesondere für Verwendung zu Kontaktverfahren, von Arsenwasserstoff durch Eisenoxyd bei 70 bis 90°.

Mackenzie (Engl. Pat. 4770 von 1913) stellt aus den Schwefelverbindungen des von Ammoniak befreiten Kohlengases Schwefelsäure her, indem er das Gas durch zwei mit Eisenoxyd gefüllte Türme leitet. Durch äußeres Erhitzen und Durchleiten von erhitzter Luft werden die Schwefelverbindungen in SO_2 umgewandelt und darauf in einem dritten Apparate in innige Berührung mit Pyritröstrückständen gebracht, wodurch das SO_2 in SO_3 umgewandelt wird. Dieser Kontaktofen steht in Verbindung mit einem Gloverturm, der mit einer Schwefelsäurekammer in einem Gay-Lussacturm verbunden ist.

Metallisches Eisen, befeuchtet mit Wasser, wurde von Winkler angewendet (D. R.-P. Nr. 14425), bewährte sich aber für verdünnte saure Gase nicht. Thorp (Engl. Pat. 8862 von 1889) empfiehlt ebenfalls Türme, gefüllt mit Brucheisen und berieselt mit Wasser oder Eisenvitriollösung, bei 49 bis 71°.

Metallisches Kupfer oder Zink in sehr fein verteilter Form wurde in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt an-

[1]) Fischers Jahresber. 1882, S. 266.

gewendet, aber ohne genügenden Erfolg. Dagegen wurde in derselben Fabrik das nächste zu beschreibende Verfahren ausgearbeitet.

Rößler[1]) zeigte, daß Gasmischungen, welche neben Luft so wenig SO_2 und SO_3 enthalten, daß an ihre Verwertung in Bleikammern oder in irgend einer anderen Weise nicht zu denken ist, sich von beiden genannten Gasen vollständig befreien lassen, wenn man sie mittels eines Körtingschen Injektors und eines durchlöcherten Schlangenrohres in eine Wassersäule einpreßt, welche Kupfer in Suspension und ein Kupfersalz in Lösung enthält. Das Kupfersulfat wirkt als Sauerstoffüberträger von der Luft auf die SO_2, und große Mengen Schwefelsäure bilden sich auf diesem Wege, so daß man sogar an deren Fabrikation auf diese Weise denken könnte. Man verfährt jedoch in Frankfurt so, daß die Lösung immer mit genügendem Kupferpräzipitat versehen wird, aus dem man durch dieses Verfahren kostenlos Kupfervitriol erhält. Rößler hat auch (D. R.-P. Nr. 22850) eine Kombination von Apparaten zur Behandlung von gewöhnlichem Hüttenrauch durch dieses Verfahren ersonnen.

Friese[2]) hat bei einer längeren ausgedehnten Versuchsreihe im Laboratorium einen ganz und gar negativen Erfolg mit diesem Verfahren gehabt. Eine Oxydation der SO_2 mit Luft zu SO_3 durch die katalytische Wirkung von Kupfersulfat konnte nicht nachgewiesen werden. SO_2 reduziert Kupfersulfatlösung in der Wärme unter intermediärer Bildung von schwefligsaurem Kupferoxyd bis zu metallischem Kupfer. Eine glatte und leichte Oxydation des schwefligsauren Salzes zu $CuSO_4$ findet nicht statt. Hiernach wäre das Verfahren unbrauchbar zur Darstellung von Kupfervitriol und noch viel mehr zur Fabrikation von Schwefelsäure.

Eine eigene Klasse von Verfahren bedient sich der Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, wobei entweder beide im Gaszustande sind, oder der letztere im naszierenden Zustande aus Sulfiden entwickelt wird. Die Reaktion in ihrer einfachsten Form ist:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S;$$

aber ganz abgesehen davon, daß durch sekundäre Reaktionen Polythionsäuren gebildet werden, ist auch die Reaktion bei verdünnten Gasen sehr unvollständig. Einzelheiten darüber werden in dem von der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückstand handelnden Kapitel, Bd. II, S. 823 ff. (der 3. Auflage von 1909), vgl. auch oben S. 39 ff., gegeben; hier mag es genügen, zu erwähnen, daß Landsberg (D. R.-P. Nr. 6364) die obige Reaktion bei der Röstung von Blende zu verwerten gesucht hat.

Bei Anwendung von Sulfiden sind die Reaktionen noch komplizierter, aber die Absorption der SO_2 kann vollständiger erreicht werden. Cl. Winkler[3]) beschreibt ein sehr interessantes Verfahren zur Behandlung der an SO_2 reichen Gase einer Ultramarinfabrik. Sie wurden in Berührung mit einer Lösung von Schwefelnatrium gebracht, das man durch Reduktion des dort abfallenden Natriumsulfats mit Kohle erhielt. Die SO_2 wird vollständig absorbiert, wobei sich Natriumthiosulfat oder, bei einer Abänderung des Verfahrens, freier Schwefel bildet; aber im großen entstand auch Natriumtetrathionat, das man durch Erhitzen in Natriumsulfat, SO_2 und S, umsetzen

[1]) Dingl. polyt. Journ. **242**, 278; Fischers Jahresber. 1881, S. 184. — [2]) Chem. Ind. 1895, S. 137. — [3]) Chem. Ind. 1880, S. 126.

mußte. Theoretisch wurde dabei nichts als Kohle verbraucht; aber augenscheinlich mußte bei den vielen Verdampfungen und Schmelzungen viel Brennmaterial verbraucht werden, und wurde zudem viel Arbeit aufgewendet, außer Verhältnis zum Werte der erhaltenen Produkte. Nachdem dieses Verfahren in den Jahren 1868 und 1877 ausgeübt worden war, wurde es zugunsten des oben beschriebenen, der einfachen Absorption durch mit Wasser berieselten Kalkstein, verlassen (s. S. 570).

Übrigens hatte Jacob schon im Jahre 1864 ein ganz ähnliches Verfahren mit Anwendung von Natrium- oder Calciumsulfid zu Münsterbusch ausgeführt[1]).

Schwefelcalcium (das schon vor vielen Jahren von Dumas zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden war) bildet auch die absorbierende Substanz in Kosmanns Verfahren (D. R.-P. Nr. 13123). Durch Reduktion von Gips mit Kohle und Auslaugen soll eine Lösung von Calciumsulfhydrat entstehen, welche im fein verteilten Zustande mit den Gasen in Berührung gebracht wird, wobei Schwefel und Gips gebildet werden:

$$5\,SO_2 + 2\,CaH_2S_2 + 2\,H_2O = 7\,S + 2\,CaSO_4,\,4\,H_2O.$$

Der Schwefel wird durch überhitzten Dampf aus der Mischung abdestilliert und der Gips kehrt wieder in den Kreislauf der Operationen zurück (was schwerlich angehen wird). Aus weiteren Mitteilungen Kosmanns[2]) ersieht man, daß das Absorptionsmittel später durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch zubereitet wurde (also „Schwefelleber!“) und daß das ganze Verfahren noch im Versuchsstadium war, in dem es wohl auch geblieben ist.

Schwefelbaryum, welches in Freiberg versuchsweise angewendet wurde, erwies sich als viel zu teuer.

Holzkohle wurde von Allen vorgeschlagen (Engl. Pat. 189 von 1879). Er läßt die von Staub befreiten Gase durch mit Schwefelsäure berieselte Türme und dann durch Türme streichen, welche mit vorher in einem Strome von Stickstoff ausgeglühter Holzkohle gefüllt sind. Hier wird die SO_2 zurückgehalten, während der Stickstoff entweicht. Die SO_2 wird dann durch eine Luftpumpe, oder durch Erhitzen auf 300 bis 400°, oder durch eine Vereinigung beider Methoden wieder ausgetrieben und verwertet. (Abgesehen von den unerschwinglichen Kosten, ist dieses Verfahren unbrauchbar, weil die betreffenden Gase stets eine große Menge Sauerstoff enthalten, der in den Poren der Holzkohle die SO_2 zum großen Teil in Schwefelsäure überführen wird.)

Nach einem amtlichen Berichte[3]) wurde im Jahre 1913 in den Vereinigten Staaten aus Hüttengasen Schwefelsäure im Werte von $17^1/_2$ Mill. ℳ dargestellt.

4. Verschiedene Verfahren zur Darstellung von Schwefeldioxyd auf anderen Wegen.

Aus dem „Bisulfat“ der Salpetersäurefabrikation (s. oben S. 217 ff.) erhält Bollée (Engl. Pat. 6898 von 1904) neutrales Sulfat und SO_2, indem er das Bisulfat mit 12 Proz. Holzspänen und 2 Proz. Koks mischt und das Gemisch in einer mit Rührwerk versehenen Retorte erhitzt.

Garroway (Engl. Pat. 11986 von 1906) zersetzt eine Lösung von Natriumbisulfit unter Druck durch Natriumbisulfat oder freie Schwefelsäure;

[1]) Fischers Jahresber. 1881, S. 181. — [2]) Ebend. 1882, S. 270. — [3]) Chem. Trad. Journ. **14**, 284 (1914).

das meiste SO_2 wird schon in der Kälte, das übrige durch Einleiten von Dampf ausgetrieben.

Elworthy (Franz. Pat. 352254) oxydiert ein Gemisch von Schwefelnatrium mit Calcium- oder Natriumsulfat mittels Luft in einem Bessemer-Konverter, wobei aller S als SO_2 erhalten werden soll.

Basset (Franz. Pat. 428019) erhitzt eine Mischung von Gips und Tonerde, am besten unter Zusatz von gepulverter Kohle auf hohe Temperatur. Die Reaktion ist:

$$3\,CaSO_4 + CaS = 4\,CaO + 4\,SO_2.$$

Schildhaus und Condrea (Amer. Pat. 956184) erhalten SO_2 aus der Reinigungssäure (dem Säureteer) von der Behandlung von Kohlenwasserstoffen, indem sie diese Säure in einer Retorte auf 200 bis 300° erhitzen und auf dieselbe Temperatur vorgewärmte Luft einleiten. Die in den entstehenden Dämpfen enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden kondensiert und die übrig bleibenden Gase werden gewaschen, zuerst mit saurem Kohlenwasserstofföl und schließlich mit Schwefelsäure. Der entstehende Koks wird kontinuierlich aus der Retorte entfernt.

T. G. und A. A. Blowski (Amer. Pat. 1010221) setzen zu dem Säureteer Wasser, wodurch verdünnte Schwefelsäure mit genügend organischer Substanz erhalten wird, um beim Erhitzen die Schwefelsäure zu zersetzen. Das dadurch frei werdende Schwefeldioxyd wird gereinigt und wieder in Schwefelsäure übergeführt.

Achenbach (D. R.-P. Nr. 252412) gewinnt SO_2 aus den Ablaugen von der Sulfitcellulose-Fabrikation dadurch, daß er die Lauge während ihres Abfließens aus dem Zellstoffkocher in einem geschlossenen Behälter durch ihren eigenen Druck zerstäubt und das sich dabei abspaltende SO_2 abfängt.

E. Darstellung von Schwefeldioxyd in reinem und flüssigem Zustande [1].

Früher wurde reines, von Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff freies Schwefeldioxyd nur für wenige gewerbliche Zwecke benutzt und nach verschiedenen Methoden dargestellt, am gewöhnlichsten durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer. Dies geht selbstverständlich nur dann an, wenn der entstehende Kupfervitriol verkäuflich ist, und eignet sich auch kaum für den Großbetrieb. Leichter und billiger ist das Verfahren der Erhitzung von konzentrierter Schwefelsäure mit Holzkohle, wobei man ein Gemisch von SO_2 mit CO_2 (und CO) bekommt:

$$2\,H_2SO_4 + C = 2\,H_2O + 2\,SO_2 + CO_2.$$

Das CO_2 und CO sind für die meisten Verwendungen der SO_2 unschädlich. Von anderen Gasen ganz freies Schwefeldioxyd stellt man durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Schwefel dar:

$$2\,H_2SO_4 + S = 2\,H_2O + 3\,SO_2.$$

Dies kann man so machen, daß man einen langsamen Strom von Schwefelsäure auf Schwefel laufen läßt, der in einer eisernen Retorte auf 400° erhitzt wird. Man muß jedoch bedenken, daß Gußeisen von schmelzendem Schwefel

[1] Eine Monographie „Flüssiges Schwefeldioxyd" von A. Harpf, Stuttgart 1900, beschreibt die Darstellung, Eigenschaften und Anwendungen dieses Körpers.

stark angegriffen wird; daher scheint ein anderes, dem Verfasser von kundiger Seite mitgeteiltes Verfahren besser. Man nimmt die Operation in einem eisernen Kessel vor, welcher sich oben in der Art erweitert, daß man ein Futter von säurefesten Ziegeln einsetzen kann. Hier kocht man konzentrierte Schwefelsäure mit Schwefel, der an der Oberfläche schwimmt und durch den säurefesten Ring an der Berührung mit dem Eisen gehindert wird, während der untere Teil des Kessels der vollen Wirkung des Feuers ausgesetzt ist.

Die Compagnie industrielle des procédés Raoul Pictet (D. R.-P. Nr. 22365) reinigte das auf solchem Wege hergestellte Schwefeldioxyd in einem eigenen Apparate mit Zugrundelegung der Tatsache, daß die Hydrate der SO_2 alle bei — 10° kristallisieren und gasiges SO_2 bei dieser Temperatur sein ganzes Wasser verliert. Wir beschreiben diesen ziemlich komplizierten Apparat nicht, da er durch viel einfachere Verfahren von Hänisch und Schröder zur Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd verdrängt worden ist.

P. Hart (Engl. Pat. 13950 von 1885) stellt reines Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure vom Volumgewicht 1,750 auf fein gemahlenes Schwefeleisen dar. Die Materialien werden in einer gußeisernen Retorte gemischt und auf über 200° erhitzt, worauf ein regelmäßiger Strom von fast reinem SO_2 abgegeben wird.

Ein altes und wohlbekanntes Verfahren zur Darstellung von reinem SO_2 ist die Erhitzung von Ferrosulfat mit Schwefel und ein wenig Luft, nach der Reaktion:

$$2\,FeSO_4 + 2\,S + 3\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2.$$

Dieses Verfahren ist als neu von Terrell patentiert worden (Engl. Pat. 5930, 1884), welcher es augenscheinlich besonders auf die Gewinnung einer guten Malerfarbe aus dem rückständigen Eisenoxyd absieht.

Ford[1]) (Amer. Pat. 363457) verbrennt einfach Schwefel in vorher durch Schwefelsäure getrockneter Luft und läßt die Gase durch eine Schlange gehen, wo durch Abkühlung und Druck flüssiges Schwefeldioxyd kondensiert wird. Es ist kaum einzusehen, worin die Neuheit des Verfahrens liegen soll.

Bergmann und Berliner (D. R.-P. Nr. 160940) stellen reines SO_2 durch eine von Gerland beobachtete Reaktion her, nämlich die Absorption des SO_2 durch Dicalciumphosphat, das beim Erhitzen auf 100° wieder das SO_2 abgibt. Dicalciumphosphat absorbiert SO_2 selbst aus sehr verdünnten Mischungen, wie Rauchgasen und Austrittsgasen von Säurefabriken, die man so verwerten kann, da das Absorptionsmittel immer wieder gewonnen wird. Die Reaktionen sind:

1. $2\,CaHPO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + Ca(HSO_4)_2$,
2. $CaH_4(PO_4)_2 + Ca(HSO_4)_2 = 2\,CaHPO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$.

Carpenter (Amer. Pat. 829765) erhält reine SO_2 aus Kiesbrennergasen durch allmählige Abkühlung, Befeuchtung mit Wasser zur Entfernung der mechanischen Verunreinigungen und Abkühlung auf 0°, wodurch sich das SO_2 als Lösung in Wasser kondensiert, während die anderen Gase fortgehen.

Marin (Franz. Pat. 374519) trocknet Gase, besonders SO_2, in einem senkrechten Zylinder, in dem sich metallische Einlagscheiben befinden, auf denen Chlorcalcium oder andere wasserentziehende Mittel ausgebreitet sind (?).

[1]) Chem.-Ztg. 1887, S. 721.

Hegeler und Heinz (Amer. Pat. 931868) mischen heiße Gase aus einem Schwefelbrenner mit etwa der gleichen Menge gekühlter Gase, um die Temperatur auf unter 100° zu bringen, lassen das Gemisch durch einen mit Wasser gespeisten Zylinder streichen, trocknen und filtrieren die Gase.

Nach Humphries (Engl. Pat. 10810 von 1912) soll man zur Gewinnung von Schwefeldioxyd sowohl die schwefelhaltigen Rohstoffe wie auch die Verbrennungsluft vor der Verbrennung trocknen und das SO_2 auch noch durch konzentrierte Schwefelsäure filtrieren.

Die Comp. ind. des Alcools de l'Ardèche (Engl. Pat. 9145 von 1909) läßt SO_2 enthaltende Lösungen gewaltsam an den Wandungen eines Kastens in etwas erhitztem Zustande anprallen. Dabei geht das SO_2 als Gas nach oben fort und das davon befreite Wasser fließt unten ab.

Moulin und Vandoni (Franz. Pat. 432431) kühlen SO_2-Gase, am besten solche aus Rohschwefelbrennern mit 10 bis 12 Proz. SO_2, durch einen Hitzaustauscher ab, komprimieren sie auf etwa 30 kg Druck, kühlen weiter auf 0° und lassen sie dann durch den Verflüssiger gehen, aus dem die Austrittsgase, nach Ausdehnung auf etwa 5,5 kg Druck, mit einer Temperatur von —70° entweichen und zur Abkühlung des Verflüssigers und des Hitzeaustauschers verwendet werden.

J. Blanc (Amer. Pat. 1034574) kühlt und trocknet das Gas unter Entfernung suspendierter fester Teilchen, läßt es durch ein Gemisch von Glycerin und einer alkalischen Lösung streichen und kühlt es dann wieder ab.

Nonnet (Franz. Pat. 450804, Engl. Pat. 26999 von 1912) setzt zu einem Gemisch von gleichen Teilen von alkalischem Bisulfit und in seinem Kristallwasser geschmolzenem Natriumthiosulfat 5 Proz. Gummi arabicum, dann die äquivalente Menge von wasserfreiem Natriumthiosulfat und granuliert die Masse, welche ein stabiles Pulver bildet, das bei Berührung mit Wasser sämtliches SO_2 ausgibt.

Bassett (Engl. Pat. 20667 von 1913) führt die Gase durch einen Staubsammler, einen Wärmeaustauschapparat und einen mit Wasser oder Kaliumcarbonat berieselten Turm. Diese aus diesem abfließende Lauge geht nach Vorwärmung durch einen Wärmeaustauschapparat in einen Kochkessel. Für die Wärmeaustauschapparate werden verschiedene Einzelheiten angegeben.

Das einzige, im großen in wirklicher regelmäßiger Anwendung stehende Verfahren zur Darstellung von reinem, flüssigem Schwefeldioxyd ist wohl das von Hänisch und Schröder, welches die Darstellung jener Substanz auf sehr billigem Wege aus Gasen mit bis zu 4 Vol.-Proz. SO_2 herab gestattet. Es ist kaum nötig zu sagen, daß reichere Gase sich dafür noch besser eignen. Durch dieses Verfahren ist flüssiges Schwefeldioxyd ein billiger Handelsartikel geworden, den man in vielen Fällen im großen anwenden kann, wo man früher nur gewöhnliches unreines Schwefligsäuregas anwenden konnte.

Das Verfahren von Hänisch und Schröder (D.R.-P. Nr. 26181, 27581, 36721) beruht darauf, das SO_2 durch Wasser in einem gewöhnlichen Koksturm zu absorbieren und es aus der entstehenden schwachen Lösung durch Erhitzen in der Art auszutreiben, daß die latente Wärme des Wasserdampfes vollkommen ausgenutzt und eine verhältnismäßig sehr kleine Menge Kohlen gebraucht wird. Es wurde von der Firma Wilhelm Grillo (später Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo) in ihrer Zink-

hütte zu Hamborn, Rheinpreußen, aufgenommen, die 1885 eine Versuchsanlage für 600 kg flüssiges Schwefeldioxyd errichtete, wobei 6proz. Gase aus dem Blenderöstofen von Julius Grillo (D. R.-P. Nr. 28458, ähnlich den Rhenania-Öfen, S. 537) zur Verwendung kamen. 1886 wurde dann eine größere Anlage für 8000 kg SO_2 zur Nutzbarmachung der Gase von vier Blenderöstöfen erbaut. Bald darauf folgten in Oberschlesien die Schlesische Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb zu Lipine und die Graf Guido Henckel von Donnersmarcksche Hütte zu Chropaczow (letztere später in eine Schwefelsäurefabrik umgewandelt); Ende der 90er Jahre eine Anlage zu Sound-Brook, N. J., in Nordamerika.

Beschreibungen des Verfahrens finden sich in Chem. Ind. 1884, S. 120 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 448. Die folgende Darstellung benutzt namentlich die letztere, wie auch die Patentbeschreibungen und schriftliche Mitteilungen von seiten der Patentinhaber aus 1902. Vgl. auch Harpf, a. a. O., S. 4.

Die Röstgase kommen in dem Kanal *aa*, Fig. 155, an und nachdem sie einen großen Teil ihrer Hitze an die Bleipfannen *ee* abgegeben haben, gehen sie in den Koksturm *b*, wo sie mit so viel Wasser behandelt werden, daß alle SO_2 ausgewaschen wird und nur O und N aus *c* hinausgehen, mit nur 0,05 Vol.-Proz. SO_2. Die Lösung der schwefligen Säure, enthaltend etwa 10 kg im Kubikmeter, läuft aus dem Rohre *d* aus und geht zunächst durch einen in Fig. 156 besonders gezeichneten Apparat, wo sie vorgewärmt wird, und dann der Reihe nach durch die bedeckten Bleipfannen *ee*, wo die Erhitzung durch die im Kanal *aa* ankommenden heißen Röstgase fortgesetzt wird. Der Apparat Fig. 156 dient zur Anwärmung der kalten, sauren Lauge durch die Hitze der in einem späteren Stadium des Prozesses entstehenden Abfallauge. Er ist aus einer Anzahl von übereinander gestellten Bleiplatten von 3 mm Dicke aufgebaut, welche eine große Oberfläche, entsprechend der Menge der zu behandelnden sauren Laugen, darbieten. Diese Platten sind in der Art miteinander verbunden, daß sie eine Anzahl von übereinander liegenden flachen Bleikammern von etwa 4 cm Tiefe bilden, welche in folgender Art miteinander kommunizieren. Die saure Lauge fließt durch *d* in die unterste Kammer von links nach rechts; durch eine Seitenverbindung *d'*, welche die ganze Seitenkante der Kammer einnimmt, tritt sie in die dritte Kammer, von da durch δ'' in Kammer 5 und so weiter in Kammer 7, 9 u. s. f., worauf sie bei δ^7 herauskommt. Die Kammern 2, 4, 6, 8 u. s. f. dienen in gleicher Weise zum Abwärtslaufen der in einem späteren Stadium des Prozesses erhaltenen heißen Abfallauge. Diese Lauge, welche bei *q* eintritt, fließt immer in rechtwinkeliger Richtung zu der in den abwechselnden Kammern aufsteigenden sauren Lauge, so daß die Verbindungen für die Abfallauge vorn und hinten in dem Apparat Fig. 156 angebracht sind. Um eine Durchbiegung der Bleiplatten zu verhüten, sind in jeder Kammer Bleistreifen angebracht, welche sie versteifen und welche in der Richtung des Flüssigkeitsstromes laufen. Da die dünnen Bleiplatten gute Wärmeleiter sind, so wird die in den Kammern 1, 3, 5, 7 usw. aufsteigende kalte saure Lauge allmählich angewärmt, während die heiße Abfallauge bei ihrem Herabfließen durch die dazwischen liegenden Kammern ihre Hitze abgibt. Natürlich muß immer ein gewisser Temperaturunterschied zwischen den beiden Laugen und daher ein Wärmeverlust bestehen, der von der Dauer der Berührung, der Tiefe der Flüssigkeitsschicht und der Schnelligkeit des Stromes abhängig ist. Bei Kammern von 4 bis 5 cm Tiefe,

Fig. 155.

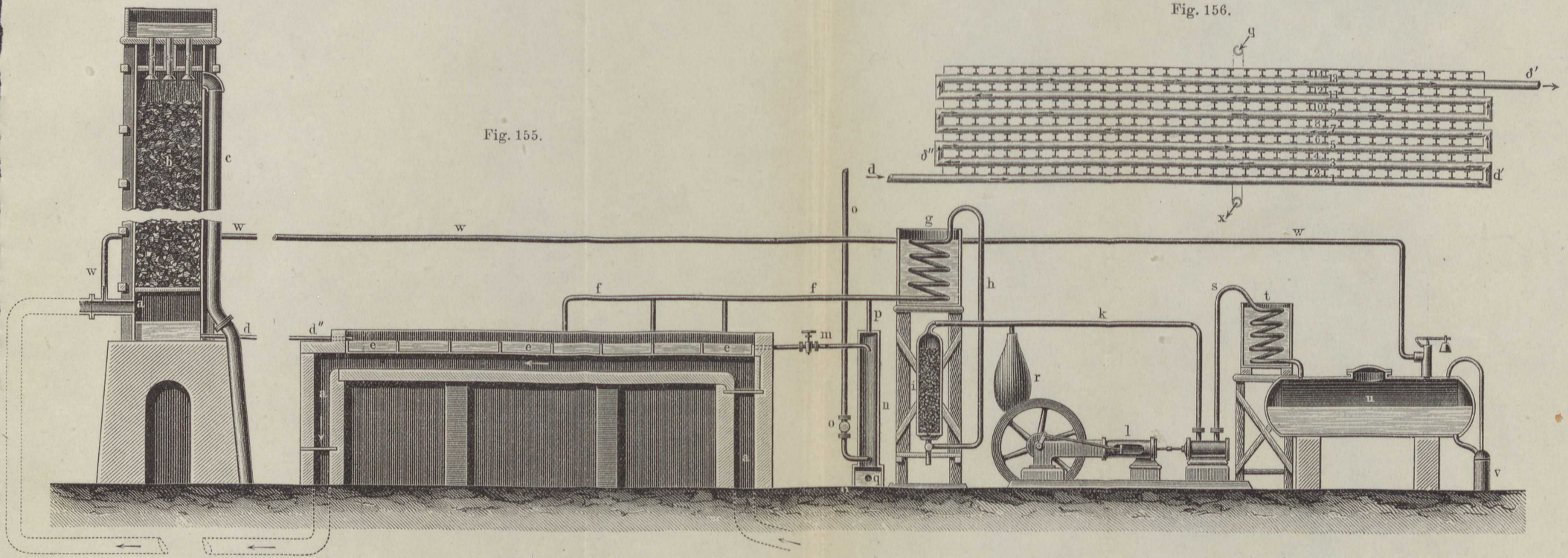


Fig. 156.

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

einem 10 bis 12 Minuten dauernden Gegenstrom und genügend großen Oberflächen wird der Temperaturunterschied etwa 10° sein, d. h. die kalte saure Flüssigkeit wird von 15 auf 85° angewärmt werden, während die heiße Abfallauge von 95 bis 25° abgekühlt wird. Man kann in der Praxis die wässerige Säure bis zu 90° erhitzen, während das Heizwasser mit 50° abläuft. Die kalte Abfallauge läuft durch *x* ab.

Seit etwa 1902 wird statt der flachen Bleikammern, bei denen Lecke schwer zu entdecken und zu reparieren sind, eine Batterie von kleinen Bleizylindern mit Gegenstromeinrichtung angewendet.

Die vorgewärmte saure Lauge strömt nun der Reihe nach durch die bedeckten Bleipfannen *e e*, wo die Erhitzung in früher erwähnter Weise fortgesetzt wird, so daß der Siedepunkt erreicht wird. Die hier abgegebenen Gase und Dämpfe werden durch das Rohr *f* in die mit Wasser gekühlte Schlange *g* und von hier durch das Rohr *h* in den Turm *i* geführt, wo die letzte noch übrigbleibende Flüssigkeit durch trockenes Chlorcalcium oder besser durch mit Schwefelsäure befeuchteten Koks herausgenommen wird. Von hier geht das trockene SO_2 durch das Rohr *k* in die Pumpe *l*. Die in den Pfannen *e e* zum Sieden erhitzte Lauge, welche noch immer etwas SO_2 enthält, strömt durch das Rohr *m* in die Kolonne *n*, wo der Wasserdampf durch Einspritzung von kaltem Wasser großenteils verdichtet wird, während fast trockenes SO_2 in *p* aufsteigt und so ebenfalls in die Schlange *g* und darauf zu der Pumpe *l* gelangt. Die Kolonne *n* soll hier mit größeren Einzelheiten gezeigt werden, wie sie in einem späteren Patent (Nr. 36721) beschrieben ist, und da diese Trennung einer Mischung von Wasserdampf und SO_2 von größerem Interesse ist, so sei das Verfahren ausführlicher erläutert. Es ist nicht leicht, große Mengen Wasserdampf von beigemengter SO_2 zu trennen. Indirekte Abkühlung durch äußere Anwendung von kaltem Wasser bedingt sehr große Bleiapparate und wirkt doch nur unvollkommen, da die Dämpfe ungehindert durch die mittleren Teile der Kühlschlangen oder anderweitig angewendeten Apparate streichen. Auch führt das verdichtete Wasser sehr viel SO_2 mit sich weg, wenn man nicht die Temperatur des Kühlapparates beinahe auf Siedehitze hält. Das neue Verfahren bewirkt die Abscheidung des Dampfes aus solchen Mischungen durch direkte Einspritzung von kaltem Wasser, welche allerdings zunächst viel SO_2 kondensiert. Wenn man aber die so gebildete saure Lösung der heißen Mischung von Wasserdampf und SO_2 im Gegenstrom begegnen läßt, so erhöht sich ihre Temperatur nach und nach und erreicht schließlich Siedehitze, und in gleichem Maße nimmt ihr Gehalt an SO_2 ab, so daß dieser bei 100° fast gleich Null ist. Folgende Tabelle zeigt die Verminderung des Gehaltes an SO_2 bei steigender Temperatur.

Gehalt der gesättigten Lösung an SO_2:

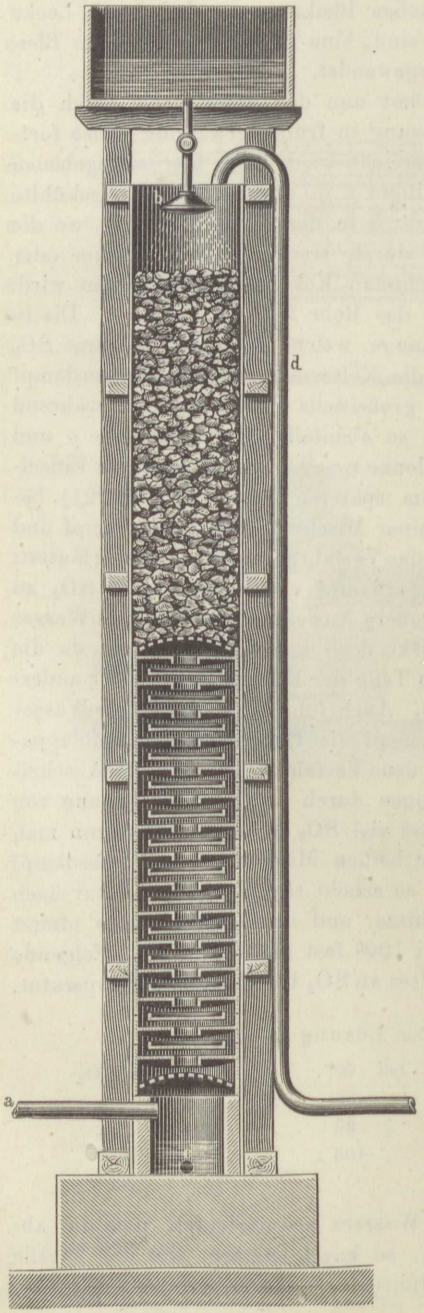
bei 20°	8,6 Proz. SO_2	bei 70°	2,6 Proz. SO_2
„ 30	7,4 „ „	„ 80	1,7 „ „
„ 40	6,1 „ „	„ 90	0,9 „ „
„ 50	4,9 „ „	„ 100	0,1 „ „
„ 60	3,7 „ „		

Wenn man die Einspritzung des Wassers so einrichtet, daß die abfließende Lauge 95 bis 100° warm ist, so kann letztere, wie die Tabelle zeigt, keine erhebliche Menge SO_2 wegführen. Wenn andererseits der Weg

lang genug ist, so muß der Wasserdampf durch das eingespritzte kalte Wasser vollständig verdichtet werden.

Dieses Verfahren wird in dem in Fig. 157 gezeigten Apparat ausgeführt, bestehend aus einer Bleikolonne, deren unterer Teil mit Steinzeugtellern, der obere Teil mit Koks ausgesetzt ist.

Fig. 157.



Das Gemisch von Wasserdampf und SO_2 tritt durch das Rohr *a* ein und steigt in dem Turm auf. Kaltes Wasser wird durch die Brause *b* eingespritzt; es kondensiert sowohl Wasser als SO_2 und fließt als wässerige Lösung von Schwefligsäure herab. Sowie diese in den unteren Teil gelangt, trifft sie immer neue Mengen von heißen Gasen und Dämpfen und kommt am Boden 100° warm an. Hierbei gibt sie die weiter oben absorbierte SO_2 wieder ab und unten führt das Rohr *c* sowohl das eingespritzte als das aus dem Dampf kondensierte Wasser ab. Nach einiger Zeit des Betriebes und bei richtig geregelter Speisung steigt die Temperatur des Wassers von oben nach unten ganz regelmäßig bis zum Siedepunkt und vermindert sich sein Gehalt an SO_2 in demselben Verhältnis; aber die Menge des SO_2 in dem oberen Teile ist so bedeutend, daß das eingespritzte Wasser sie nicht vollständig aufnehmen kann und somit das Rohr *d* einen kontinuierlichen Strom von gasförmigem, von Wasserdampf befreitem SO_2 abführt. Die Tellerform der Tonteile in der unteren Hälfte des Turmes hat den Vorteil, die herabfließende Lauge etwas aufzuhalten und sie dabei der Hitze des aufsteigenden Dampfes auszusetzen; aber statt dessen kann man auch durchweg Koks anwenden, wenn man den Turm hoch genug macht. Ein verbesserter Turm zum Kochen von Schwefligsäurelösungen ist von Hänisch patentiert worden (D. R.-P. Nr. 52025).

Wenn wir zu Fig. 155 zurückkehren, so sehen wir, daß das in der Schlange *g* kondensierte Wasser ebenfalls nach dem Turm *n* kommt und dort sein SO_2 abgibt. Die heiß erschöpfte Lauge läuft unten durch *q* ab

und wird, wie oben erwähnt, zur Vorwärmung der kalten sauren Lauge im Apparat Fig. 156 verwendet, wo der Eintritt des Rohres *q* sichtbar ist. Um die Kompression des gasförmigen SO_2 zu einer Flüssigkeit zu regulieren, ist der Taffetsack *r* in die Röhre *k* eingeschaltet und wird die Bewegung der Pumpe *l* nach der Größe dieses Sackes reguliert. Der Druck bei der Kompression hängt von der Temperatur des Kühlwassers ab; vgl. die Tabelle S. 579. Das komprimierte Gas tritt durch *s* in die Schlange *t* ein und wird dort verflüssigt; aus *t* läuft die Flüssigkeit in den schmiedeeisernen Kessel *u*, aus dem sie in die eisernen Flaschen *v* oder in Kesselwagen abgelassen wird. Um sich der stets mitgerissenen Mengen von Sauerstoff und Stickstoff zu entledigen, ist der Kessel *u* mit einem Abzugsrohr *w* versehen, das mit *u* durch ein Ventil verbunden ist; die Gase werden von hier in den Absorptionsturm *b* zurückgeführt. Eine verbesserte Kolonne zum Abtreiben des SO_2 wird von Hänisch im D. R.-P. Nr. 52025 beschrieben.

Im Jahre 1899 fabrizierte eine oberschlesische Fabrik nach diesem Verfahren 1266 t flüssiges Schwefeldioxyd; die Erzeugung der anderen (rheinischen) Fabriken ist nicht bekannt. Der Kostenpreis wird auf 40 ℳ, der Verkaufspreis auf 100 bis 110 ℳ von der Fabrik angegeben.

Carrier (Franz. Pat. 402810) beschreibt eine insbesondere zur Kompression von Schwefeldioxyd geeignete Pumpe.

Pacottet (Franz. Pat. 365224) beschreibt einen Apparat zur Abmessung von flüssigem SO_2, den er als „Sulphitometer" bezeichnet.

H. H. Niedenführ (D. R.-P. Nr. 254044) komprimiert gekühlte und gereinigte Röstgase, kühlt nochmals, unter möglichster Vermeidung der Verflüssigung von SO_2, um die vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, und läßt dann die Gase in einem Gefäß unter Expansion bei verhältnismäßig niedrigem Druck verflüssigen. Nach dem D. R.-P. Nr. 254362 saugt man einen Teil des flüssigen SO_2 an und benutzt das dabei gebildete gasförmige SO_2 zur Anreicherung der zu komprimierenden Gase, wodurch die Abscheidung von H_2SO_4 und SO_3 zwischen Kompressor und Abscheider erleichtert wird.

Moore und Wolf [Amer. Pat. 1091689][1]) beschreiben einen Apparat und Verfahren zur Herstellung von reinem Schwefeldioxyd. Das Luft und Stickstoff enthaltende schwefligsaure Gas beliebiger Herstellung wird in eine abgekühlte Chlorcalciumlösung geleitet, die das SO_2 zurückhält und woraus man es dann durch Einwirkung eines Vakuums in reiner Form wiedergewinnen kann. Der Vorteil der Anwendung von Chlorcalciumlösung gegenüber der üblichen Verwendung von Wasser besteht darin, daß die Chlorcalciumlösung weiter unter 0° abgekühlt werden kann, ohne zu erstarren, und daß ihr Siedepunkt höher als der des Wassers ist. Da der Siedepunkt des gelösten SO_2 in beiden Fällen der gleiche ist, so wird beim Austreiben des SO_2 aus der Chlorcalciumlösung weniger Wasser mitgerissen als aus einer wässerigen Lösung.

Versendung des flüssigen Schwefeldioxyds. Das flüssige Schwefeldioxyd wird in eisernen zylindrischen Flaschen von 50 oder 100 kg Inhalt oder in Kesselwagen von 10 t Inhalt versendet. Die ersteren sind in Fig. 158

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1914, S. 379.

und 159 gezeigt. Bei der Versendung ist das Auslaßventil durch eine Kappe *a* geschützt. Vor dem Gebrauch wird diese entfernt, ebenso auch die kleine Kappe auf dem Stutzen *b*. Wenn man nun die Spindel des Schraubenventils *c* mittels eines Schlüssels dreht, so entweicht das SO_2 in Gasform durch die Öffnung *b*. Die Stopfbüchse oder das ganze Ventil dürfen nicht abgenommen werden.

Fig. 158.

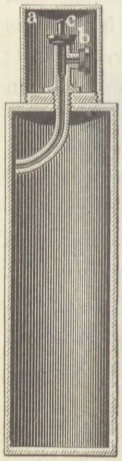
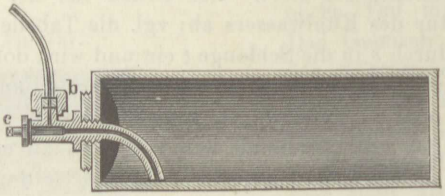


Fig. 159.



Nach einiger Zeit sinkt durch die Verdunstung von SO_2 die Temperatur auf -10^0, so daß kein Gas mehr entweicht, bis der Apparat wieder Wärme von außen aufgenommen hat.

Wenn man das Schwefeldioxyd in flüssiger Form abziehen will, so legt man die Flasche auf die Seite (Fig. 159) in solcher Stellung, daß der Stutzen *b* nach oben kommt. Der Dampfdruck preßt dann das SO_2 aus *b* heraus, und die gebogene Röhre im Inneren der Flasche gestattet, ihren ganzen Inhalt an flüssigem SO_2 abzugeben. Man kann diese Substanz durch ein an *b* angeschraubtes Bleirohr oder selbst durch einen Kautschukschlauch fortleiten. Die Flaschen werden auf 50 Atm. Druck geprüft, so daß ihre Versendung ohne irgend welche Gefahr geschehen kann, da die Dampfspannung der SO_2 beträgt:

0	Atm.	Überdruck	bei	-10^0
0,53	„	„	„	0
1,26	„	„	„	$+10$
2,24	„	„	„	$+20$
3,51	„	„	„	$+30$
5,15	„	„	„	$+40$

Immerhin ist es rätlich, die Flüssigkeit an einem Ort aufzubewahren, wo ihre Temperatur nicht über 40^0 steigen kann.

Boake und Roberts (Engl. Pat. 19789, 1892) haben gefunden, daß flüssiges SO_2 das Zinn oder Weichlot nicht angreift, und daß man daher diese Körper bei der Konstruktion von Versandgefäßen anwenden kann.

Soy (Engl. Pat. 12276, 1893) läßt sich die Verpackung von flüssigem SO_2 in vor dem Gebläse zugeschmolzenen Glasgefäßen patentieren, die man in den zu desinfizierenden Räumen mit dem Hammer zerschlagen soll.

Um eine Überfüllung der Gefäße angesichts der Ausdehnung der Flüssigkeit beim Steigen der Lufttemperatur zu vermeiden, darf man sie nur zu neun Zehntel füllen. Dies kann man, außer durch Nachwägen, auch dadurch feststellen, daß man an dem Ventil ein nach innen bis zu einem Zehntel der Tiefe des Gefäßes gehendes Rohr anbringt, aus dem beim Öffnen des Ventils nur Gas, keine Flüssigkeit austreten darf. Die Transportzylinder fassen meist 100 kg, ausnahmsweise 500 kg SO_2. Außerdem verwendet man Kesselwagen zu 10000 kg Ladefähigkeit, enthaltend drei geschweißte Eisenzylinder von etwa 7 m Länge und 0,7 m Durchmesser, geprüft auf 30 Atm. Druck.

Heylandt, Ges. m. b. H. (D. R.-P. Nr. 250263), patentiert ein Metallgefäß zum Aufbewahren und zum Transport flüssiger Gase, bestehend aus zwei konzentrisch angeordneten gleichgeformten Behältern mit eigentümlicher Konstruktion des dünnwandigen Halses des inneren Behälters.

A. C. Mather (D. R.-P. Nr. 261506) beschreibt einen Behälter für unter Druck stehende Flüssigkeiten oder Gase.

Die hauptsächlichsten Verwendungen des flüssigen Schwefeldioxyds sind: diejenige für Kältemaschinen nach Pictet u. a., für Sulfitcellulosefabrikation (um die Calciumbisulfitlaugen zu verstärken), zur Reinigung von Zuckersäften, zur Desinfektion, zum Bleichen, zur Fabrikation von Leim und Gelatine. Über diese Verwendungen sagen Dr. Schröders gefällige Mitteilungen an mich aus 1902 folgendes aus:

„Da, abgesehen von dem geringen Bedarf der Pictetschen Eismaschinen, die schweflige Säure im flüssigen Zustand fast gar keine Verwendung fand, so hatte die verflüssigte Säure an sich keinen besonderen Wert, sondern nur als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer schwefelhaltiger Produkte. Auch die später aufgefundene Eigenschaft der unter Druck befindlichen flüssigen schwefligen Säure, Öle und Fette und eine Reihe anderer organischer Stoffe im hohen Maße zu lösen, brachte ihr keine dauernde Verwertung, da sie neben manchen Vorteilen für diesen Zweck auch so große Nachteile besitzt, daß sie mit den gewöhnlichen Extraktionsmitteln, wie Benzin, Äther usw., nicht konkurrieren konnte.

Neuerdings hat die flüssige schweflige Säure, gestützt auf die Patente von Behrend und Zimmermann, noch als Medium zur Erhöhung der Wirksamkeit der Dampfmaschinen durch Nutzbarmachung der Hitze des Abdampfes zur Verdampfung der flüssigen SO_2 Verwendung gefunden. Die so erzeugten Hochdruckdämpfe werden zum Speisen eines Hilfszylinders benutzt und endlich, nachdem sie so Kraft erzeugt haben, wieder in einem Kaltwasser-Oberflächenkondensator verflüssigt und immer wieder benutzt. Da durch diese Verbindung eines Schwefligsäuremotors mit der Dampfmaschine eine erhebliche Kraft gewonnen wird, ohne daß weiterer Dampf nötig ist, so mag hierdurch eine Umwälzung in der Konstruktion von Dampfmaschinen herbeigeführt werden, welche auch auf den Bedarf an flüssiger schwefliger Säure nicht ohne Einfluß bleiben könnte.

Da somit die flüssige schweflige Säure ihrer eigenen Eigenschaften wegen eine Verwendung im größeren Umfange in der Technik bisher nicht gefunden hat, so konnte sie nur als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer schwefelhaltiger Produkte verwertet werden und mußte, da alle diese Produkte auch direkt aus Röstgasen herstellbar sind, mit sehr billigen Herstellungsmethoden in Konkurrenz treten, wobei ihr nur die Vorzüge zugute kommen, welche die größere Reinheit, die stärkere Konzentration der aus ihr erhaltenen Gase und ihre einfache Handhabung mit sich brachten. Von diesen Verwendungsarten war die wichtigste die Herstellung von Sulfitlaugen, welche von der Zellstoffindustrie in großen Quantitäten benötigt werden. Zahlreiche Zellstofffabriken haben die flüssige schweflige Säure für diesen Zweck in großen Posten verwendet, weil die Herstellung einer ausreichend starken Calciumsulfitlauge direkt aus Röstgasen anfänglich Schwierigkeiten bot und weil in der leichten Handhabung der flüssigen SO_2 und der großen Reinheit der aus ihr erhaltenen Laugen Vorteile erblickt wurden, welche die höheren

Kosten aufwiegen konnten. Da indessen eine möglichst billige Herstellung der Sulfitlaugen bei den erforderlichen großen Quantitäten für die Zellstofffabriken von Jahr zu Jahr wesentlicher wurde, so haben sie ihre Einrichtungen für die direkte Herstellung im Laufe der Zeit erheblich verbessert und die schweflige Säure hat trotz niedrigster Preisstellung einen Teil dieses Absatzgebietes wieder verloren, welches sie anfänglich mühsam erobert hatte. Dies war namentlich in allen denjenigen Fällen nicht zu verhindern, in welchen infolge großer Entfernung von der Erzeugungsstelle noch erhebliche Frachtkosten zu tragen waren. Zurzeit wird die flüssige schweflige Säure von einer Anzahl Fabriken namentlich noch zu dem Zweck benutzt, um den nach der direkten Methode hergestellten dünneren Laugen einen günstigeren SO_2-Gehalt zu geben, um die gebrauchten Laugen wieder anzureichern.

In anderen Industrien, bei welchen die Kosten infolge des verhältnismäßig kleinen Bedarfs nicht eine so große Rolle spielen — wie zur Saturation der Zuckersäfte, in der Bleicherei und in der Leimfabrikation usw. —, hat dagegen die Verwendung von flüssiger SO_2 zugenommen, weil hier die etwas größeren Kosten durch die bequemere Handhabung und sonstige Vorzüge aufgewogen werden.

Immerhin hat sich die Industrie der flüssigen schwefligen Säure bei dem ungenügenden Absatz zu ausreichenden Preisen nicht recht entwickeln können. Wollte man den erheblichen Bedarf der Zellstofffabriken decken, so müßte dies zu Preisen geschehen, die eine schlechtere Verwertung des Schwefelgehaltes der Röstgase bieten als die Fabrikation von Schwefelsäure. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, daß die SO_2-Anlage auf der Guidottohütte später durch eine Schwefelsäureanlage ersetzt worden ist, da der Bedarf an flüssiger SO_2 in Schlesien und den angrenzenden Ländern mehr als ausreichend durch die eine Anlage in Lipine gedeckt werden konnte."

(Die aus obigen Verwertungschwierigkeiten hervorgegangene Anwendung des reinen Schwefeldioxyds zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid wird im elften Kapitel angeführt werden.)

Im Deutschen Reiche wurden an verflüssigter schwefliger Säure gewonnen im Jahre 1909: 5804 t, 1910: 6951 t, 1911: 7456 t.

Über die Analyse von flüssigem Schwefeldioxyd vgl. oben S. 308 und Berl in Lunge und Berls Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden, 6. Auflage **1**, 638 und 643 (1910).

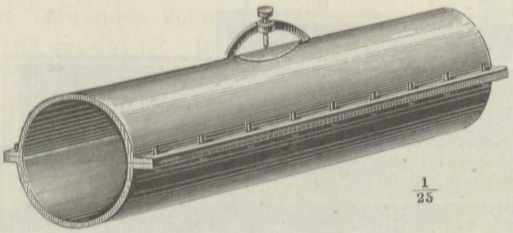
F. Die Leitungskanäle für die Röstgase von den Kiesöfen nach dem Gloverturm

oder den Kammern selbst können nur so weit aus Mauerwerk errichtet werden, als die Gase heiß genug sind, um eine Kondensation von Säure nicht befürchten zu müssen. In den Gaskanälen über den Kiesöfen, den aufrechten Schächten, den Flugstaubkammern, wird dies noch nicht der Fall sein. Weiterhin aber müssen die Leitungen aus Gußeisen und noch weiter aus Blei gemacht werden. Die Ableitung der Gase geschieht gewöhnlich in großen gußeisernen Röhren, denen man zweckmäßig die Form gibt, wie sie Fig. 160 zeigt, um die obere Hälfte unabhängig von der unteren auswechseln oder auch nur zum Reinigen ausheben zu können; zu letzterem Zwecke sind übrigens auch hier und da Mannlöcher angebracht.

Für eine Batterie von 12 bis 18 Öfen genügt ein Rohr von 60 cm lichtem Durchmesser; bei größeren Entfernungen oder für mehr Öfen muß man es weiter nehmen, und man findet sie 90 cm und darüber weit. Nur selten findet man die Röhren so viel weiter gegossen, daß man sie inwendig mit feuerfesten Ziegeln aussetzen kann, wie es Fig. 161 zeigt; die Abkühlung ist dann sehr schlecht und die Anlage ist viel teurer. Zuweilen, namentlich bei ganz großen und weiten Leitungen, findet man auch Kanäle von quadratischem oder oblongem Querschnitt, sei es von Schmiedeeisen oder Gußeisen, immer aber von Eisen, da gemauerte Kanäle gar zu schlecht halten. Nur für senkrechte Leitungen und für Flugstaubkammern wird Mauerwerk angewendet, und zwar aus mit Teer getränkten und mit Teer und Sand oder mit Asbest und Wasserglas vermörtelten Ziegeln.

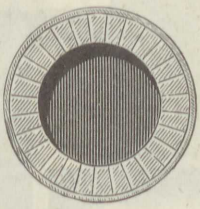
Tonröhren kann man auch nur nach ziemlicher Abkühlung der Gase anwenden (meist nur zur direkten Einführung in den Gloverturm).

Fig. 160.



$\frac{1}{25}$

Fig. 161.



$\frac{1}{25}$

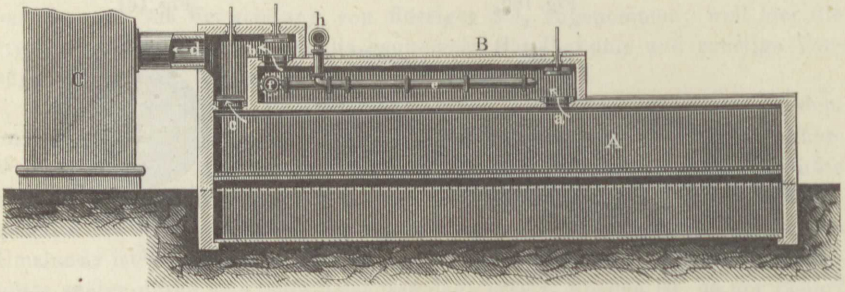
Senkrechte Röhren oder Schächte wirken als Kamine; wo also kein Gloverturm vorhanden ist, führt man solche Schächte bis an die Decke der ersten Kammer.

Das aus den Kiesöfen (oder auch den Schwefelbrennern) fortgehende Gas ist viel zu heiß, um direkt in die Kammern eingeführt zu werden; es sollte nicht über 60 bis 80° heiß sein und muß also abgekühlt werden. In manchen Fabriken wurde früher die nötige Abkühlung der Gase dadurch hervorgebracht, daß man den Kanal von den Öfen nach den Kammern sehr lang machte, bis auf 100 m; dies ist aber teuer und unbequem in der Anlage. In anderen Fällen bewirkte man Abkühlung durch Anbringung von Wasserbehältern auf den Röhren (welche dann besser eckigen Querschnitt haben), in anderen Bleizylinder mit eisernem Mantel und Wasserkühlung in dem ringförmigem Raume dazwischen. Auch noch kompliziertere Kühlvorrichtungen sind angewendet worden, aber es soll auf ihre Beschreibung hier nicht weiter eingegangen werden, weil es auf ihre spezielle Konstruktion wenig ankommt, und weil sie bei Anwendung eines Gloverturmes doch fortfallen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Gase namentlich der Kiesöfen durch ihren Gehalt an SO_3 und SO_4H_2, bzw. von Stickstoffsäuren, sehr korrosiv wirken, was aber nur bei ihrer Abkühlung hervortritt; gerade, wenn die Abkühlung recht gut ist, wird Metall und Mauerwerk am allermeisten angegriffen. Dieser Übelstand wird durch Anwendung des Gloverturmes völlig vermieden, während er bei Abkühlung durch Säuredampfpfannen noch existiert, da das Mauerwerk der Züge dann speziell von säurefestem Material sein muß, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden.

Die einzig rationelle Art der Gaskühlung ist jedenfalls die, daß man die Wärme der Gase nützlich verwendet, und zwar ist die am nächsten liegende und in allen besseren Fabriken durchgängig angewendete Verwendung die zur Konzentration der Kammersäure. Das kann durch verschiedene Mittel geschehen; teils durch auf die Kiesöfen und Gaskanäle gesetzte Bleipfannen, teils im Gloverturm. Das Nähere darüber gehört aber erst in folgende Kapitel.

Zuweilen wird aber noch eine anderweitige Verwertung der Wärme erreicht, wie z. B. in der Düngerfabrik von H. und E. Albert zu Biebrich a. Rh. [Engl. Pat. von Albert, Fellner und Ziegler, Nr. 15980][1]). Auf jedem Kiesofen A (Fig. 162) befindet sich eine Gaskammer B; die Röstgase treten durch mit Absperrventilen versehene Öffnungen a ein, und durch ähnliche Öffnungen b in die zum Gloverturm C führende Röhre d; eine dritte Öffnung c

Fig. 162.



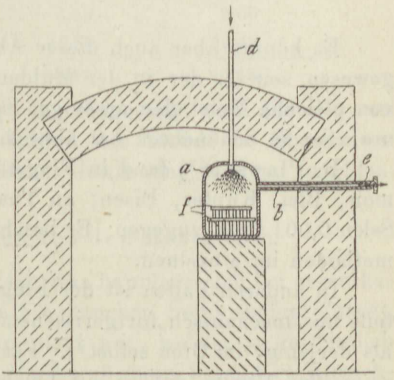
gestattet, die Gase direkt nach d und C zu leiten. In jeder der Kammern B befinden sich horizontale Gußeisenröhren e, die sich von einem Hauptrohr f abzweigen, in welches Luft durch einen Ventilator eingeblasen wird. Diese der Hitze der Röstgase ausgesetzte Luft wird selbst erwärmt und verläßt die Kammern, um durch das Hauptrohr h fortgeleitet und dann zum Trocknen von Superphosphat verwendet zu werden. In der Fabrik zu Biebrich wird die Luft auf 100° erwärmt; aber man kann sie weniger oder mehr (bis auf 135°) erwärmen, indem man die Schnelligkeit des Ventilators entsprechend reguliert. Das durch d in den Gloverturm C eintretende Gas ist noch heiß genug, um die ganze Konzentrations- und Denitrierungsarbeit auszuführen; die Glovertürme werden weniger überhitzt und brauchen weniger Reparaturen als früher; die Säure fließt aus ihnen nur mit 115 bis 120° ab, während sie sonst 140° warm war, und erfordert also weniger Kühlung für die Gay-Lussactürme. Die Ersparnis an Kohlen für die Trockentürme beläuft sich auf 5 t pro Tag.

Schlippenbach (D. R.-P. Nr. 225421) führt Kiesofengase von verschiedener Zusammensetzung, wie sie gleichzeitig an verschiedenen Stellen entstehen, in zwei getrennte Sammelplätze, so daß jeder von diesen einen ununterbrochenen Gasstrom von derselben Zusammensetzung erhält, worauf man diese beiden Gasströme in passender Weise mischt und den Bleikammern zuführt.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 287.

Die Tentelewsche Chemische Fabrik (D. R.-P. Nr. 244838) kühlt die Kiesröstgase durch einen oben mit Einlaß und unten mit Auslaß für die Gase versehenen Turm, der von einem Kühlmantel umschlossen ist und in dem Reihen von stehenden Hohlplatten, die in Verbindung mit dem Kühlmantel stehen, übereinander angebracht sind. Das englische Patent dafür ist von Eschellmann und Harmuth entnommen (Engl. Pat. 14670 von 1911). Durch die turmartige Anordnung der stehenden Kühlplatten wird erreicht, daß die heißen Röstgase ohne jegliche Vorbehandlung dem Kühler zugeführt werden können, da dieser sowohl die Abscheidung der Schwefelsäuredämpfe, als auch die Abscheidung des Flugstaubes zuläßt, ohne daß sich Betriebsstörungen ergeben.

Fig. 163.



Zur Gewinnung von Arbeitsdampf soll man die Wärme von Kies- oder Blendeofengasen nach Cellarius (D. R.-P. Nr. 263941) in folgender Weise verwenden können, wie es in Fig. 163 gezeigt ist. In dem Gaskanal der Öfen ist ein geschlossenes Gefäß *a* eingebaut, in welches von außen durch ein mit einem Zerstäuber versehenes Rohr *d* Wasser eingespritzt wird, während der gebildete Dampf durch einen Stutzen *b* nach außen abgeleitet wird. Es können auch zwei oder mehr Einspritzgefäße in den Gaskanal eingebaut sein, deren Dampfableitungen in ein gemeinsames Sammelgefäß münden und in die nacheinander in regelmäßiger Reihenfolge Wasser eingespritzt wird. Auch kann hinter das Gefäß *a* noch ein zweites Gefäß ohne Einspritzung geschaltet sein, in dem der in *a* gebildete Dampf bei seinem Durchgang überhitzt wird. Das Gefäß *a* kann aus Gußeisen mit Metallfutter bestehen und am Boden mit einer Schicht feuerfester Steinchen *f* bedeckt sein. Auf diesem Wege kann man die Kraft, welche für die mechanischen Röstöfen, Ventilatoren, Luftkompressoren usw. notwendig ist, teilweise oder ganz gewinnen.

Flugstaub.

In den Gaskanälen setzt sich immer Flugstaub ab, und zwar bedeutend mehr bei Anwendung von Erzklein als von Stückerz, namentlich bei solchen Öfen, in denen der Staub mechanisch bewegt wird. In solchen Fällen sind besondere Flugstaubkammern ganz unentbehrlich, wie es schon früher bei Beschreibung der betreffenden Öfen bemerkt worden ist. Aber auch bei Stückkies ist es von Zeit zu Zeit nötig, die Leitungskanäle und Röhren auszuräumen, weil sie sich sonst ganz verstopfen würden. In manchen Fabriken geschieht dies alle Monate, in anderen seltener. Zu lange sollte man es nie anstehen lassen, sonst verkittet sich der Absatz zu einer steinharten Masse, die ohne Unterbrechung des Betriebes gar nicht herauszubringen ist.

Die Zusammensetzung des Flugstaubes ist natürlich äußerst wechselnd, und selbst seine physikalische Natur wechselt von derjenigen trockenen,

leichten Staubes bis zu der eines dicken, stark sauren Schlammes. Solcher Natur muß z. B. der von Clapham analysierte Absatz gewesen sein[1]):

Sand usw.	2,333
Bleioxyd	1,683
Eisenoxyd	3,700
Kupferoxyd	Spur
Zinkoxyd	Spur
Arsenige Säure	58,777
Schwefelsäure	25,266
Salpetersäure	Spur
Wasser	8,000
	99,759

Es könnte aber auch dieser Absatz ähnlich dem von Reich gefundenen gewesen sein[2]), der in der Muldener Hütte einen kristallisierten Flugstaub von gleichen Molekülen arseniger Säure und Schwefelsäure fand. Dr. Reidemeister in Schönebeck hat ähnliche Absätze häufig beobachtet.

D. Playfair[3]) fand in Flugstaub von Pyritöfen wesentlich Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Eisen; an Thallium war 0,002 bis 0,05, an Tellur und Selen 0,001 Proz. zugegen. Er beschreibt die von ihm angewendeten Analysenmethoden im einzelnen.

In anderen Fällen ist der Flugstaub trockener Natur; er besteht großenteils aus mechanisch fortgerissenem Pyritstaub, der aber besser verbrannt ist, als derjenige im Ofen selbst[4]). Fast immer findet sich darin Arsenik, oft in so großer Menge, daß es mit Leichtigkeit als kristallinischer Gemengteil mit bloßem Auge bemerkt werden kann.

H. A. Smith[5]) fand darin 46,360 Proz. arsenige Säure neben einer großen Masse von Schwefel im klebrigen Zustande — letzterer natürlich durch Sublimation aus dem Pyrit bei schlechter Leitung des Betriebes entstanden.

Auch für Thallium ist der Flugstaub eine Hauptquelle (s. d.) und auch Selen findet sich in demselben, wo es in den Pyriten reichlicher vorkommt.

Der Flugstaub aus dem Kies von St. Mardy Tinto Santarossa (S. 79) enthielt S frei 0,18 Proz.; S als Sulfid 1,48 Proz., SO_3 frei und als Sulfate 16,31; As_2O_3 69,07 Proz.; Sb_2O_3 1,68 Proz.; CuO 0,14 Proz.; Fe_2O_3 2,03 Proz.; Sand 2,65 Proz.; Wasser usw. 6,51 Proz.

Wismut im Betrage von 3,5 bis 4 Proz. wurde im Flugstaub von Rio Tinto-Erz von E. Gibbon aufgefunden[6]). Er schlägt vor, das Wismut daraus durch Extraktion mit Salzsäure vom Vol.-Gew. 1,07 zu gewinnen; aus der durch Absitzen geklärten Säure soll man das Wismut als Oxychlorid, BiOCl, durch Wasser, Erwärmen und Rühren niederschlagen; das Oxychlorid wird durch Filterpressung und Waschen gereinigt.

Wright[7]) fand in den Gasen von mechanischen Kiesöfen, die eine kleine Flugstaubkammer mit einer Geschwindigkeit von 0,3 m in der Sekunde durchstrichen hatten, noch 0,28 g feste Bestandteile im Kubikmeter, und nach dem Durchgange durch einen Waschturm und ein langes Rohr immer noch 0,11 g.

---

[1]) Richardson und Watts, Chemical Technology, vol. I, part. III, p. 73. — [2]) Erdmanns Journ. **90**, 176. — [3]) Chem. News. **39**, 245. — [4]) Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 41. — [5]) Chemie der Schwefelsäurefabrikation, übersetzt von Bode, S. 9. — [6]) Chem. Trade Journ. **36**, 88 (1905). — [7]) Eng. Min. Journ. **90**, 111 (1910).

Der Flugstaub vom Rösten der Blende hat natürlich eine ganz andere Zusammensetzung, als der vom Rösten des Pyrits. Solcher Flugstaub enthielt nach Fischers Jahresber. 1882, S. 273:

	I.		II.	
Zinkoxyd, unlöslich	8,40	26,20	8,20	20,20
„ in löslichen Verbindungen	17,80		12,00	
Eisenoxydul, löslich	2,16		2,52	
Eisenoxyd, löslich	2,40		4,20	
Bleioxyd	3,38		4,26	
Schwefelsäure, unlöslich	6,46	26,89	8,04	26,88
„ löslich	20,43		18,84	
Wasser	6,59		9,00	
Rückstand (wesentlich Eisenoxyd)	31,80		32,42	
	99,42		99,58	

Auch Quecksilber kommt häufig im Flugstaub von Blende vor. Bellingrodt[1]) fand in Flugstaub vom Rösten der Blende in Oberhausen eine solche Menge von Quecksilber, daß dessen Gewinnung lohnend erschien.

Entfernung des Flugstaubes aus den Röstgasen.

Wo die Menge des Flugstaubes groß ist, was hauptsächlich bei arsenikalischen Erzen der Fall ist, aber auch sonst bei manchen Feinkiesöfen eintritt, reichen die gewöhnlichen Staubkammern nicht aus, welche ja gewöhnlich nur Erweiterungen des Gaskanales sind; man muß dann besondere Einrichtungen anwenden. Diese Sache ist in den Bleihütten und anderen Metallhütten gründlich durchprobiert, und sehr viele Apparate sind zu diesem Zweck konstruiert worden. Eine vollständige Zusammenstellung derselben ist in der Broschüre von C. A. Hering: „Die Verdichtung des Hüttenrauches“ (Stuttgart 1888), S. 8 bis 36 gegeben. Viele der in Bleihütten und dergleichen angewendeten Vorrichtungen sind für Kiesöfen nicht brauchbar, weil sie aus Eisen konstruiert sind. Aber die allgemeinen Prinzipien bleiben immer dieselben: Der Flugstaub muß zum Absetzen gebracht werden durch Abkühlung, durch Verminderung der Geschwindigkeit des Gasstromes und dadurch, daß man ihm große Oberflächen darbietet, an denen er anhaften kann. Alle diese Bedingungen werden mehr oder minder dadurch erfüllt, daß man die Gaskanäle genügend lang und weit macht, aber dies genügt nicht für schlimme Fälle, besonders bei arsenikalischen Erzen. Die Sache wird hier dadurch kompliziert, daß die Abkühlung der Gase dem Kammerprozeß schaden kann und daß die langen Kanäle, besonders die im Zickzack geführten oder mit Anprallwänden versehenen, den Zug sehr stören. Der letzterwähnte Nachteil ist sehr verringert worden, seitdem man erkannt hat, daß es nur in sehr schweren Fällen, z. B. bei mechanisch betriebenen Feinkiesöfen, erforderlich ist, die Gase in Kanälen, wie die in Fig. 164 und 165 (a. f. S.) skizzierten, zu führen (in der ersten Figur kann die Zeichnung nach Belieben für einen Grundriß oder einen Längsschnitt genommen werden), wo der Gasstrom fortwährend an feste Oberflächen anprallt, daß man vielmehr die Verdichtungsoberflächen in der Richtung des Stromes selbst anordnen kann, wo sie dem Staub Gelegenheit geben, sich daran anzusetzen, ohne doch den Zug zu stören. Fig. 166

[1]) Chem.-Ztg. 1886, S. 1039.

zeigt, wie dies in solcher Art geschehen kann, daß der Flugstaub ohne Unterbrechung des Prozesses ausgeräumt werden kann. Die durch *a* ankommenden Gase werden mittels Schieber entweder durch die Kammer *A* oder durch *B* geleitet. Im vorliegenden Falle sind die Schieber *bb* geschlossen, die Gase gehen also durch *A*. Jede Kammer ist durch dünne Wände *dd* in der Länge

Fig. 164.

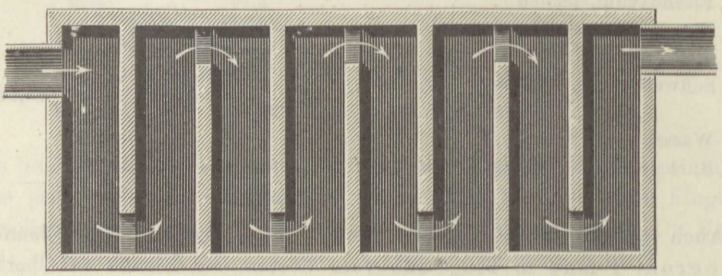


Fig. 165.

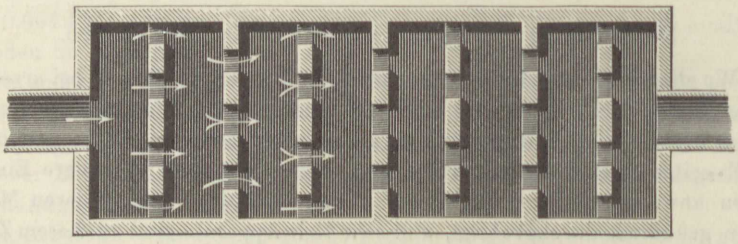
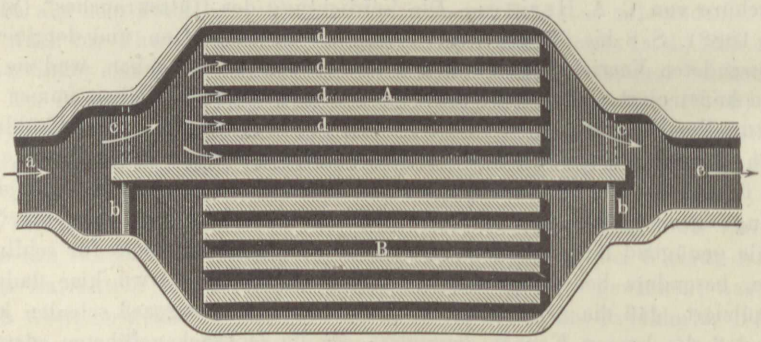


Fig. 166.



nach parallel laufende Kanäle geteilt; diese Wände können aus Mauerwerk, Tonplatten, Blei u. dgl. konstruiert sein. Das Gas wird in diesem Falle keine weitere Behinderung des Zuges als durch die unvermeidliche Reibung erleiden, und die Teilströme vereinigen sich wieder bei *e* in einen einzigen Hauptstrom. Wenn die Kammer *A* zu sehr mit Staub angefüllt ist, öffnet man die Schieber *bb*, schließt die Schieber *cc* und läßt nun die Gase durch *B* streichen, so daß man die Kammer *A* inzwischen von der Ansammlung von Flugstaub befreien kann.

Bei mechanisch betriebenen Feinkiesöfen muß man aber doch Flugstaubkammern mit gegen die Zugrichtung senkrecht gestellten Anprallwänden an-

wenden, wie sie z. B. in Fig. 124 und 125 auf S. 514 gezeigt sind, und kommt selbst damit noch nicht immer zum Ziele. Bei zu starker Zugbehinderung muß man dann mechanische Zugbeförderung anwenden, wie sie im 6. Kapitel beschrieben werden wird.

In vielen Fällen muß man zur Beseitigung des Flugstaubes die Gase auch noch künstlich abkühlen. Dies geschah früher zu Freiberg durch einen eigentümlichen, mit Wasserkühlung versehenen Kanal, der in Fig. 167 und 168 gezeigt ist, wovon die zweite einen Längsschnitt nach der Linie *AB*, die erste einen Horizontalschnitt nach *CD* vorstellt. Die Seitenwände des Kanals werden durch eine große Anzahl von flachen Röhren *aa* gebildet, welche mit

Fig. 167.

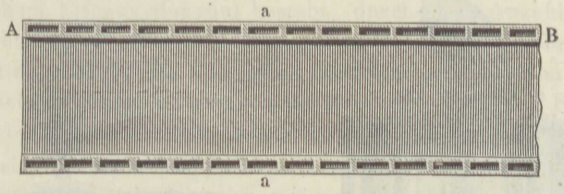
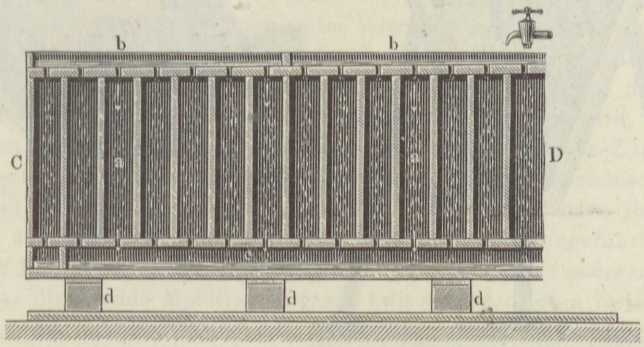


Fig. 168.

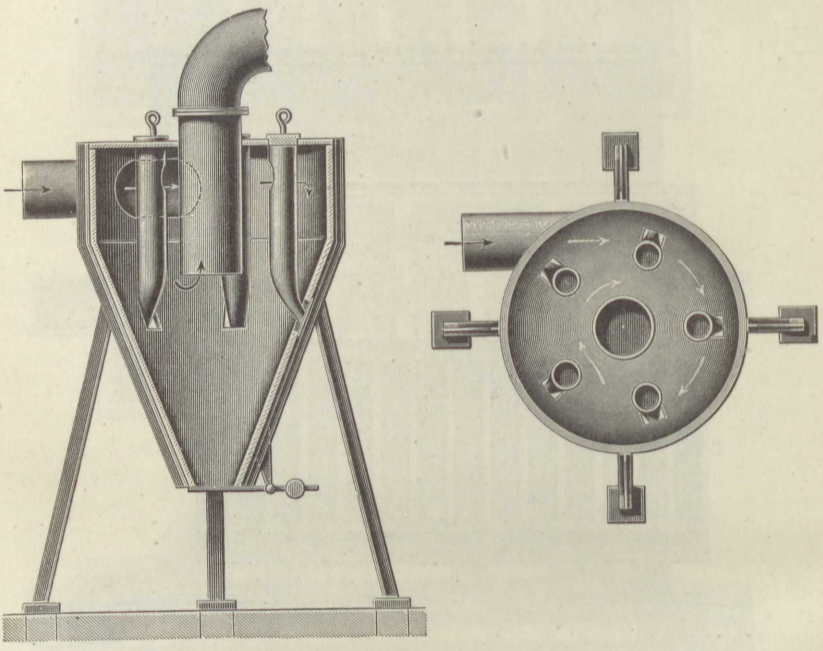


den Schmalseiten aneinandergelötet sind. Auf der Decke steht ein niedriger Trog *b*, der mit einem beständigen Strome von Wasser versehen ist, welches durch die in der Zeichnung gezeigten Löcher in die Räume *aa* und von diesen durch andere Löcher in den gemeinsamen Längskanal *c* fließt. Der Boden des Kanals hat keine Wasserkühlung, aber da er auf den Mäuerchen *dd* ruht, so ist er der Luftkühlung ausgesetzt. Diese Kanäle sind sehr kostspielig in der Anlage, verrichten aber ihre Dienste sehr gut und brauchen fast nie Reparaturen (Einzelheiten in dem Freiberger Jahrbuch 1879, S. 151, Taf. XII). Von den 2 bis 2,5 Proz. Arsen, welches im Durchschnitt in den Freiberger Erzen enthalten ist, werden 97 Proz. in diesen langen Kanälen verdichtet, wobei das Gas schließlich auf die äußere Lufttemperatur abgekühlt wird.

Im Jahre 1902 wurde mir jedoch aus Freiberg berichtet, daß man die langen wassergekühlten Kanäle wegen ihrer Kostspieligkeit nicht mehr verwende und sie durch einfache Bleikanäle, oder, wo die Hitze der Gase zu groß ist, durch gemauerte Kanäle ersetzt hat.

Nach Bauer[1]) sind zur Bewältigung des Hüttenrauches außer den neun Schwefelsäuresystemen mit 30 Bleikammern noch Flugstaubkanäle von 8037 m Länge und 3,8 qm Querschnitt vorhanden. In dem Flugstaub waren im Jahre 1893 etwa 1137 kg Silber, 1656 t Blei und 917 t Arsenik im Werte von 272000 ℳ enthalten. 80 Proz. des Flugstaubes werden gewonnen, 20 Proz. bisher noch verloren. Der jährliche Hüttenrauchschaden hat sich von 61000 auf 3600 ℳ vermindert. Zur Gewinnung der übrigen 20 Proz. Flugstaub werden Kanäle nach System Monier-Freudenberg angelegt. Zur Abkühlung der Gase um 1° C braucht man in geschlossenen Monier-Kanälen 8,3 m, in freiliegenden 4,5 m Länge, in Bleiblechkanälen 3 m, in gemauerten 6 m.

Fig. 169. Fig. 170.



Falding[2]) beschreibt einen von A. P. O'Brien konstruierten Staubfänger, der auf dem Zentrifugalprinzip beruht. Er arbeitet zusammen mit dem im 6. Kapitel beschriebenen gußeisernen Ventilator desselben Erfinders und empfängt das Gas von fünf Herreshoff-Öfen, von denen er 75 Proz. des Staubes zurückhält. Gleichzeitig dient er als Salpeterofen. Wie Fig. 169 und 170 zeigen, ist es ein trichterförmiger Körper, 2,4 m Durchmesser im zylindrischen Teile und 3,6 m hoch, mit 15 cm weiter Öffnung am Boden zum Austragen des Staubes. Er ist mit 100 mm starkem, feuerfestem Futter versehen. Das Gas kommt mit großer Geschwindigkeit (aus dem Ventilator) in dem Rohr oben an, bestreicht den Zylinder tangential und zieht durch ein Zentralrohr ab. Es nimmt dabei eine rotierende Bewegung an und läßt den schweren Staub fallen, welcher durch die Bodenöffnung automatisch entfernt wird. Sechs röhrenförmige Salpeterkessel sind rings herum angebracht, die

[1]) Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. in Sachsen 1894, S. 39. — [2]) Min. Ind. IX, 623.

von oben beschickt und seitwärts entleert werden. (Augenscheinlich muß ein solcher Apparat noch mit gewöhnlichen Staubkammern von der oben gezeigten Art kombiniert werden, wird diese aber sehr entlasten.)

Die Nichols Chemical Co. in New York (D. R.-P. Nr. 143740; die betreffende Erfindung ist von Herreshoff gemacht worden) verhindert das Mitreißen von Erzstaub durch die Röstgase in mechanischen (insbesondere den Herreshoffschen) Pyritöfen dadurch, daß das Erz von einem Herde zum anderen durch besondere, von den Gaswegen getrennte Öffnungen geleitet wird, oder durch mit der Welle bewegliche Latten oder Rutschen herabfällt (vgl. oben S. 516).

Morton und die United Alkali Co. (Engl. Pat. 17461, 1906) entfernen den Flugstaub, z. B. von Herreshoff-Öfen (S. 513), der hauptsächlich aus magnetischem Eisenoxydoxydul besteht, durch eine Anzahl von Platten aus magnetischem Metall, die nebeneinander in den Gaskanal eingesetzt sind; auf beiden Seiten münden die Pole eines Elektromagneten. Von Zeit zu Zeit wird der elektrische Strom unterbrochen, worauf der an den Platten angesammelte Staub in einen darunter angebrachten Trichter fällt.

Das Metallic Compounds Separation Syndicate (D. R.-P. Nr. 153641) kombiniert eine Anzahl von Kiesöfen mit einer gemeinsamen Kammer, in der der Staub sich in hin und her gehenden Kanälen absetzt.

Shields (D. R.-P. Nr. 180070 und 180071; Engl. Pat. 16353 und 16354 von 1904) führt die Kiesofengase unter oder in einen fortwährend erneuten Haufen von porösem oder körnigem Material, wie Koks, gekörnte Schlacke u. dgl., das nach Aufnahme des Staubes aus dem Boden des Haufens durch einen Transporteur weggenommen und einem Separator zugeführt wird, wo es von dem Flugstaube getrennt und dann wieder in reinem, heißem Zustande auf die Oberseite des Haufens zurückgeführt wird. Diese Filterkammer ist kegelförmig, mit der Spitze nach unten, gestaltet; die Gase werden ihr etwa in der Mitte durch ein Rohr unmittelbar unter einer Scheibe zugeführt, wodurch immer ein Hohlraum bleibt. Die Patente zeigen auch einen anderen Apparat, in dem das filtrierende Material langsam zwischen geneigten Zwischenböden herabsinkt, die in zylindrischer oder rechteckiger Form angeordnet sind.

Cellarins (Engl. Pat. 22080, 1905) reinigt die Ofengase von Flugstaub und von Stickstoffoxyden dadurch, daß er ihnen vor dem Eintritt in die Kammern und nach dem Austritt aus denselben eine Wirbelbewegung mitteilt und sie dann gegen eine feuchte Tonmauer oder feuchten Koks anprallen läßt.

Gilchrist hat eine sehr wirksame Einrichtung für Befreiung des Röstgases (aus mechanischen Röstöfen) von Flugstaub gemacht, die von Hartmann und Benker in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1188 ff. beschrieben wird.

Die Maschinenfabriken Augsburg und Nürnberg (D. R.-P. Nr. 169818) blasen die Gase wiederholt durch den Reinigungsapparat mittels einer kreisförmigen, mit kleinen Auslaßöffnungen versehenen Röhre.

Scheibe (D. R.-P. Nr. 184038) beschreibt eine besondere Art von Zentrifugalapparaten für die Trennung fester oder flüssiger Teilchen von Gasen.

Reese (Amerik. Pat. 989801) kühlt die Gase, wäscht sie mit Schwefelsäure und läßt sie dann durch ein trockenes Kalkfilter streichen.

Benker und Hartmann (Franz. Pat. 387456) lassen die Ofengase in horizontaler Richtung durch senkrechte Filter streichen, bestehend aus Schamottebrocken oder Steinen, die zwischen senkrechten, gelochten Platten aufgeschichtet sind. Der Boden der Filtriersäule ruht auf einer senkrechten, rotierenden Walze, die fortwährend ein wenig von dem Filtriermaterial wegführt und es einer rotierenden Trommel überliefert, in der es von dem darin angesammelten Staube befreit wird, worauf es in einen Behälter fällt und durch einen Transporteur auf die Spitze der Filtriersäule zurückgeführt wird.

Scherfenberg und Prager (D. R.-P. Nr. 203 948) verwenden Staubkammern mit Anprallwänden, wobei sämtliche Innenwände geriffelt sind.

Herreshoff (Amerik. Pat. 940595 und 940596) wäscht die Ofengase in Skrubbern, die mit schwefligsäurehaltigem Wasser gespeist werden, und läßt sie dann durch Filter gehen.

Derselbe Erfinder (Amerik. Pat. 955067 und 696868) wäscht Kiesofengase mittels einer ringförmigen Schicht Schwefelsäure; sie können auch bei ihrem Durchgange abgekühlt werden.

Brandenberg[1]) beschreibt einen Zentrifugal-Staubfänger ähnlich den im Hochofenbetrieb erprobten.

Geyer und Witter (D. R.-P. Nr. 227387) verwenden eine Kammer mit horizontaler Welle, die mit spiralig gestellten Schlagarmen ausgerüstet ist und sich mehrere hundertmal in der Minute umdreht; sie wird durch einen Sprühregen angefeuchtet. Die Gase treten unten ein und oben aus.

Heine (D. R.-P. Nr. 230182) bringt in der Staubkammer geneigte Platten an, die etwas mehr als halbwegs hindurch reichen und einen Raum von 3 bis 4 mm nach der Seite hin frei lassen, durch den ein wenig Gas hindurchgehen kann, so daß Wirbel entstehen. Andere Patente desselben sind D. R.-P. Nr. 271788, 273548 und 280688. Das letztere beschreibt ein mit durchbrochenem Boden und Deckel versehenes austauschbares Abscheideelement in Kastenform zur Reinigung von Gasen und Dämpfen, dessen Boden derartige Durchbrechungen enthält, daß er den Anprall des Gases zunächst mit seiner ganzen Fläche aufnimmt und es erst hierauf zum Richtungswechsel und zum Austritt aus den Durchbrechungen bringt.

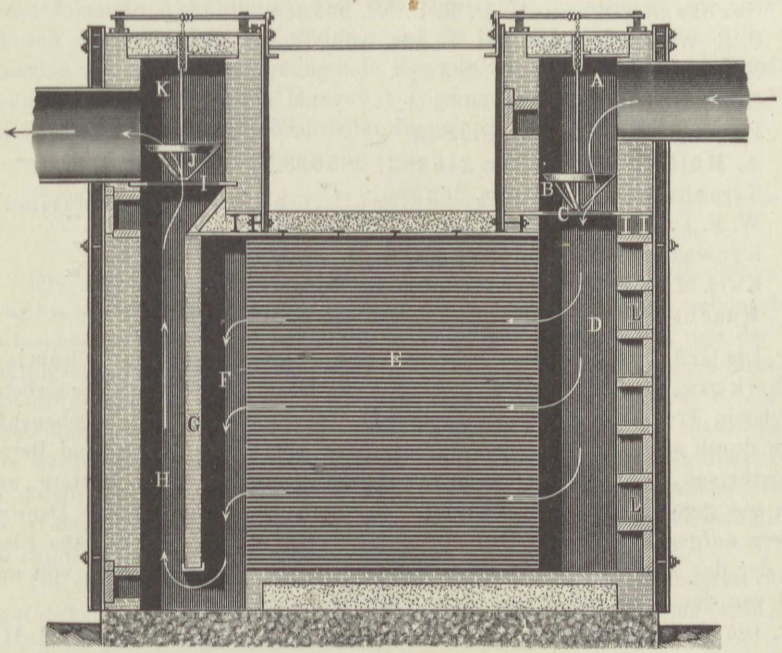
Howard [Amerik. Pat. 896111 und 1028880, übertragen an die General Chemical Company in New York, es wird auch von der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt verwendet) beschreibt einen Staubabscheider, der in Fig. 171 dargestellt ist. Er enthält eine große Anzahl von horizontalen Stahlplatten, zwischen denen die Gase von der einen Seite nach der anderen hindurchstreichen. *A* bedeutet den Ziegelkanal, durch den das Gas aus den Kiesbrennern eintritt; *B* ein gußeisernes, von außen her betätigtes Abschlußventil; *C* eine gußeiserne Ringplatte, die durch *B* abgeschlossen werden kann; D den senkrechten „Vorhof", aus dem das Gas zwischen allen Platten hindurchströmt; *E* horizontale Stahlplatten, 6 bis 8 cm voneinander entfernt; *F* Raum auf der anderen Seite, in dem sich die Gase von den Platten her sammeln; *G* Prellmauer, die den Durchgang der Gase zwischen den Platten gleichförmig macht; *H* Austrittskanal; *I* Ringplatte für das Gußeisenventil *J*, das von außen betätigt wird;

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 2490 ff.

K Ziegel-Austrittskanal; *L* Reinigungslöcher mit Türen. Alle Außenwälle sind 48,2 cm dick, mit einem isolierenden Luftraume von 2,5 cm Durchmesser. Alle Innenwände sind 30,5 cm dick.

Die Geschwindigkeit der Gase beim Durchgange zwischen den Platten wird durch die große Gesamtfläche der zwischen diesen bestehenden Öffnungen stark verringert, und da die Platten nur 6,8 cm voneinander entfernt sind, so brauchen die Staubteilchen nur diese kleine Höhe herabzufallen (statt 2 bis 3 m in den gewöhnlichen Staubkammern), um eine Oberfläche zu finden, an

Fig. 171.



der sie festhaften können. Unter gewöhnlichen Umständen braucht man die Platten nur einmal alle 30 bis 40 Tage zu reinigen. Zu diesem Zweck wird der Staub durch die Reinigungslöcher *L* entfernt.

Diese Staubabscheider werden auch für größere Erzröstungsmengen (10 bis 25 t im Tage) in zwei Abteilungen, für noch größere (30 bis 35 t) in drei Abteilungen gemacht. Sie werden in fünf Größen hergestellt mit einer Plattenoberfläche von 577 bis 1737 qm und einer Vertikalhöhe von 8,23 bis 9,45 m; erforderliche Grundfläche 5,18 bis 9,45 × 8,23 m.

Lütjens (D. R.-P. Nr. 255535) verwendet zur Reinigung von Röstofengasen für die Schwefelsäurefabrikation eine Flugstaubkammer mit aus beiderseits offenen Siebblechröhren oder dergleichen bestehenden Filtern und mit seitlichen Öffnungen für den Gaseinlaß und -auslaß, wobei die Siebblechröhren nur an der oberen Deckplatte dichtschließend aufgehängt sind und, von allen Seiten den Gasen frei zugänglich, über deren seitliche Eintritts- oder Austrittsöffnungen hinausragen. Sollten sich die Öffnungen der Siebmäntel zu stark zugesetzt haben, so daß eine Zughemmung entstehen könnte, so wird dies

dadurch verhindert, daß die Gase nach unten ausweichen und dann, dem Zuge folgend, durch die unteren offenen Rohrenden nach oben abziehen, wobei dennoch immer eine staubabsetzende Wirkung stattfindet, da die Gase sich an den inneren Rohrwandungen reiben. Es zeigt sich die mangelhafte Reinigung von selbst an und gibt dadurch das Zeichen zur Ausschaltung des Reinigers und Einschaltung eines Reservereinigers.

Andere Vorrichtungen dieser Art behandeln die Patente:

Asbrand (D. R.-P. Nr. 243787) beschreibt eine Zentrifugalturbine zur Reinigung der Industriegase von Flugstaub.

Gerdts und Strauch, D. R.-P. Nr. 257368.

C. S. Watson, Engl. Pat. 17384, 1912.

Neumark, D. R.-P. Nr. 263285.

Greding, D. R.-P. Nr. 263201.

Püning, D. R.-P. Nr. 262882.

A. Müller, D. R.-P. Nr. 216483; 265638.

Kirschner, D. R.-P. Nr. 268880.

W. F. L. Beth, D. R.-P. Nr. 245569.

Krowatschek, D. R.-P.-Anm. K, Nr. 45381.

Karl Michaelis, D. R.-P. Nr. 244206 und 257313.

Maschinenfabrik Buckau, D. R.-P. Nr. 244319.

Die Gräflich von Landsberg-Velen und Gemensche Chemische Fabrik usw. (D. R.-P. Nr. 256237) leitet die Röstgase für den Kammerbetrieb durch ein Trockenfilter, dann durch einen Denitrierturm und gegebenenfalls noch durch andere Glover, sowie durch eine Reihe von Wasch- und Berieselungstürmen, gespeist mit möglichst arsenfreier Säure, welch letztere, nachdem sie genügend Verunreinigungen aufgenommen hat, auf den Denitrierglover aufgegeben wird. Das Trockenfilter hat unten eine schräge Fläche, auf der das körnige Filtermaterial entlang gleitet; die Gase treten von unten und von der Seite her in das Filtermaterial ein.

Die Gewerkschaft Messel, Adolf Spiegel und Paul Meltzer (D. R.-P. Nr. 260415) entnebelt Gase und Dämpfe durch schneidende Drähte, die zwischen den beiden gelochten Böden eines in einem feststehenden Gehäuse rotierenden Zylinders axial ausgespannt sind. An der Gasaustrittsseite des ungelochten Teiles des Zylinderbodens sind Ventilatorflügel angebracht, wodurch in dem ringförmigen Spalt zwischen dem Gehäuse und dem rotierenden Boden ein Überdruck hervorgebracht wird, der dem zu reinigenden Gase nur den Weg durch die Schneidezone läßt, wo es durch die Drähte getroffen und zerschnitten wird.

Boubon (Engl. Pat. 15209 von 1911) führt die Gase unter Druck in einen rotierenden, mit Prellflächen versehenen Hohlzylinder, an dessen Peripherie sie durch Löcher entweichen. Der Staub wird hier durch Wasser oder eine andere Flüssigkeit ausgewaschen.

Liebrecht (D. R.-P. Nr. 265584) führt die Gase durch aus kristallinischem Material geformte Körper, zugleich mit Wasserdampf.

Fr. Curtius u. Co. (D. R.-P.-Anm. C, Nr. 23027). Die Gase werden gewaschen und filtriert. Ihre Temperatur wird so geregelt, daß sie im Waschturm eine zur Lösung oder Suspension der Verunreinigungen genügende Menge Wasser oder Säure aufnehmen, ehe sie auf das Trockenfilter kommen.

Man kann das Filter mit Zylindern, Rhomboedern, Kugeln, Kies, Schamottebrocken u. dgl. füllen oder es ganz leer lassen; eine Berieselung ist nicht erforderlich. Manchmal empfiehlt sich die Einschaltung eines weiteren Filters mit feinkörniger Füllung.

Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, A.-G. (Franz. Pat. 456 524) verwendet zur Filtration von Röstgasen u. dgl. ein säurefestes Material, hergestellt aus Baumwollgewebe von 350 g Gewicht pro Quadratmeter durch allmähliches Erhitzen in geschlossenen Gefäßen auf 300 bis 350° während einiger Minuten, oder auf 200 bis 250° während einiger Tage und darauf folgende Abkühlung. Der Gewichtsverlust beträgt 68 bis 76 Proz., während die Festigkeit von 2300 kg auf 30 bis 35 kg pro Meter fällt, aber immerhin der Faser noch genügende Biegsamkeit beläßt. Das carbonisierte Produkt enthält erhebliche Mengen von chemisch gebundenem Wasserstoff und Sauerstoff und ist ein Nichtleiter für die Elektrizität.

Chemische Reinigung der flugstaubhaltigen Gase. Entfernung und Gewinnung des Arsens.

Die Entfernung von flüssigen und gasförmigen Verunreinigungen aus Kiesofengasen wird bis zu einem gewissen Grade schon durch die mechanische und kühlende Wirkung der Flugstaubkammern und der Verbindungsröhren herbeigeführt, aber in vielen Fällen müssen doch noch besondere Mittel für diesen Zweck angewendet werden, wie z. B. für die Darstellung von Schwefeltrioxyd durch Kontaktverfahren. Auf diese Spezialfälle werden wir in den betreffenden Kapiteln näher eingehen; an dieser Stelle behandeln wir nur die Reinigung der Kiesofengase für gewöhnliche Zwecke, das ist den Bleikammerbetrieb, die Fabrikation von flüssigem Schwefeldioxyd, von Sulfiten usw.

Die mechanischen Verunreinigungen werden an vielen anderen Stellen angeführt, insbesondere auch in Verbindung mit dem Gloverturm, und werden in erster Linie schon durch die Staubkammern entfernt (s. oben). Aber für manche Zwecke genügt dies nicht, und es muß auch noch eine chemische Reinigung der Gase hinzukommen.

Die Metallurgische Gesellschaft in Frankfurt a. M. (D. R.-P. Nr. 161 017) beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen, gleichzeitig mechanischen und chemischen Reinigung von Röstgasen. Sie verwenden dazu einen mit Wasser berieselten Turm mit inwendigen Querwänden; etwa in der Hälfte der Höhe, wo auch nicht viel Schwefelsäure von dem oben einlaufenden Wasser aufgenommen worden ist, befindet sich ein Behälter. Bis dahin hat das Wasser hauptsächlich eine Kühlwirkung und eine mechanische Reinigung auf die Gase ausgeübt; aus dem eben erwähnten Behälter läuft es durch einen Überlauf heraus und wird teilweise, nach erfolgter Abkühlung, wieder oben in den Turm zurückgeführt. Ein anderer Teil desselben wird behufs chemischer Reinigung des Gases in den unteren Teil des Turmes eingespritzt. Die hier eingeführte Menge Wasser wird so reguliert, daß es auf etwa 70° kommt, bei welcher Temperatur es kaum irgend welche SO_2 absorbiert und nur Schwefelsäure und Eisenoxydschlamm wegführt.

Girod (Engl. Pat. 17 157, 1910) reinigt die Gase insbesondere von Arsen und Eisen durch gründliche Filtration zwischen den Kiesöfen und dem

Gloverturm, wozu mehrere hintereinander geschaltete Filter verwendet werden; die mit einem säurebeständigen Material, wie Granit oder vulkanischer Lava, in Teilchen von verschiedener Abstufung der Feinheit gefüllt sind. Zur völligen Entfernung der schädlichen Verunreinigungen dienen mit Schwefelsäure von 30 bis 40° Bé berieselte Waschtürme. Der durch den Gloverturm fließenden nitrosen Säure wird Salpetersäure zugesetzt, um die arsenige Säure zu Arsensäure zu oxydieren, die nicht flüchtig ist und größtenteils schon im Gloverturm vollständig, aber in den auf diesen folgenden Waschtürmen zurückgehalten wird. Die von den letzteren abfließende Säure geht mit anderer Säure durch die Glovertürme.

Blanc (Amer. Pat. 1034574) beschreibt eine Vorrichtung zur Reinigung von Schwefligsäuregas zur Vertilgung von Ungeziefer.

Die Soc. Belge Koerting (Belg. Pat. 251637) baut in die Gaskanäle Injektoren ein, in denen durch zerstäubtes Wasser Nebel gebildet werden, welche die Verunreinigungen niederreißen.

Projahn (D. R.-P. Nr. 221847) entfernt aus den Röstgasen das Arsen, dadurch, daß er sie bei hoher Temperatur über eine poröse Masse von Aluminiumsulfat, wie sie durch Erhitzen von wasserhaltigem Sulfat entsteht, streichen läßt. Diese Masse wird hinter den Kies- oder Blendöfen verwendet und hält nicht nur Arsen, sondern auch Selen und Flugstaub zurück, faktisch so gut wie kostenfrei.

Herreshoff und die General Chemical Company (Amer. Pat. 969868) kühlen und reinigen das Röstgas dadurch, daß sie zwischen den Wänden und dem Gase ein Häutchen von Flüssigkeit erzeugen, die auch die Metallwand gegen Zerstörung schützt.

Düron (Engl. Pat. 9869 von 1910) entfernt zuerst die gröbsten Verunreinigungen, wie Eisen und Arsen, mittels Filtration der Gase durch eine passende, Ferrisulfat enthaltende Masse unter Abkühlung, kühlt dann die Gase weiter durch Einspritzung von Schwefelsäure von etwa 30° Bé, läßt sie in einem mit Wasser berieselten Turm aufsteigen, dann durch mit inertem Material gefüllte Filtrierkammern streichen und bringt sie dann auf die für den Kammer- oder Kontaktprozeß erforderliche Temperatur mittels eines innerhalb des gewöhnlichen Gasreinigers angebrachten und durch die heißen, später zu reinigenden Gase selbst erhitzten Wärmeaustauschapparates.

Nach Elton[1]) wurde in den Vereinigten Staaten Arsentrioxyd aus metallurgischen Prozessen gewonnen im Jahre 1907 1010 t, im Jahre 1912 2926 t.

Entfernung anderer Verunreinigungen aus den Röstgasen.

1. Schwefelsäure. Zur Darstellung von Sulfitcellulose sollte die schweflige Säure nicht nur von Flugstaub, sondern auch von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd möglichst frei sein. Man muß daher sehr gute Flugstaubkammern anwenden und das Gas auch besonders abkühlen, z. B. durch gußeiserne Röhren von 75 cm Durchmesser, die 15 oder 20 m auf- und

[1]) Bull. Amer. Min. Eng. 1913, S. 1497; Zeitschr. f. angew. Chem., Ref. 1914, S. 88.

ebenso viel absteigen; unten endigt diese Leitung in einem mit Blei gefütterten und mit Mannloch versehenen Rohre, das mit Eisenbohrspänen gefüllt ist. Hier sammelt sich die bei der Abkühlung kondensierte Schwefelsäure und wird von den Eisenspänen zurückgehalten. Die sich bildende Lösung von Eisenvitriol wird entfernt und die Eisenspäne nach Bedarf erneuert (Abbildung in Papierzeitung 1894, S. 2099 und 2180). Ein wirksamer Apparat zur Entfernung von SO_3 und H_2SO_4 ist der von Nemethy (D. R.-P. Nr. 48285), bei dem die Röstgase durch eine große, mit Eisenbohrspänen u. dgl. beschickte Kammer hindurchstreichen, ehe sie in den Kühlapparat gelangen (vgl. S. 446).

Collett und Eckardt (D. R.-P. Nr. 244841) reinigen die Röstgase unter gleichzeitiger Nutzbarmachung des darin enthaltenen Schwefeltrioxyds, indem sie die Gase, deren Sauerstoffgehalt entsprechend geregelt wird, auf schwefligsaures Ammoniak unter Erwärmen einwirken lassen. Bei wiederholter Verwendung der Laugen kann man den ganzen Gehalt derselben an Ammoniumsulfit in praktisch reines Ammoniumsulfat umwandeln.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (Franz. Pat. 414387) entfernt das SO_3 aus Pyritröstgasen durch Reduktion zu SO_2 mittels Koks u. dgl. bei Temperaturen über 425°.

Messel (D. R.-P. Nr. 226331; Engl. Pat. 22672 von 1909; Franz. Pat. 414387; Amer. Pat. 1078937) entfernt das SO_3 aus SO_2haltigen Röstgasen durch Erhitzen derselben, zweckmäßig unter Anwendung reduzierender Stoffe, wie Koks, um es ebenfalls in SO_2 überzuführen, in Fällen, wo das SO_3 störend wirkt, z. B. als Träger von Kontaktgiften bei dem Kontaktverfahren (vgl. Kap. 11).

Brunner u. Co. (D. R.-P. Nr. 269539) beschreiben eine Vorrichtung zur Abscheidung von Flüssigkeiten aus Gasen und Dämpfen mit einem Einbau aus Stabelementen.

2. Fluor (das in Gegenwart von Flußspat im Pyrit in das Röstgas gelangen und dann die Türme und Kammern schädigen kann) entfernt Klencke (D. R.-P. Nr. 219400; Franz. Pat. 408417) durch Behandlung der Gase mit denitrierter Schwefelsäure in einem leeren Turm und darauf durch Behandlung mit nitroser Schwefelsäure in einem mit gelochten Bleieinsätzen versehenen Turm.

3. Sublimierenden Schwefel entfernt bzw. verbrennt H. H. Niedenführ (D. R.-P. Nr. 249330) dadurch, daß die Gase aus Schwefelöfen, Kiesöfen usw. gemeinsam mit überschüssiger, zweckmäßigerweise erhitzter Luft durch heiße, metallische Rohre geleitet werden, wobei durch Wärmeaustausch die Entstehung einer zu hohen Temperatur verhütet wird. Auch kann man den Rost der Kiesöfen aus Röhren herstellen, durch welche das Gemisch der abgehenden Gase mit Luft hindurchgeleitet wird.

4. Das Selen hatte man früher wegen seiner stets sehr geringen in der Schwefelsäure vorkommenden Menge für eine unwesentliche Verunreinigung derselben gehalten. Nach Klason und Mellquist[1]) kann es aber nicht nur die Rotfärbung verursachen, die sowohl die Glover- wie die Kammersäure durch kolloidales Selen erhalten (das meiste in den Röstgasen enthaltene

[1]) Papierztg. 1912, S. 767.

Selen geht durch den Turm hindurch und gelangt in die Kammer), sondern wirkt in viel schlimmerer Weise im Kochprozeß der Sulfitcellulosefabriken, wie es sich bei Anwendung von Faluner Kies gezeigt hat. Wie in Arkiv for Kemi 4, Nr. 1 gezeigt, kann ein geringer Bruchteil von 1 mg Selen im Liter der Kochsäure diese dadurch vollständig zerstören, daß die schweflige Säure in Schwefelsäure und Schwefel übergeführt wird; eines der auffälligsten Beispiele von katalytischer Wirkung. Auch für Tellur ist die Kochsäure empfindlich, aber dies kann man wegen der Schwerflüchtigkeit des Metalles und seiner Oxyde außer Betracht lassen. Diese schädigende Wirkung des Faluner Kieses hat mehrere der schwedischen Sulfitcellulosefabriken veranlaßt, statt dessen Rohschwefel zur Herstellung ihrer Sulfitlaugen zu verwenden. Nach dem Schwed. Pat. 35177 der Obigen soll man das Selen durch ein dichtes Filter aus Asbest u. dgl. entfernen und es daraus durch Erhitzen oder mittels eines Lösungsmittels gewinnen.

5. Chlor. Die Tentelewsche Chemische Fabrik (D.R.-P. Nr. 194176) reinigt die Ofengase von Chlor, wozu sie zuerst eine Staubkammer und einen Wasserkühler durchstreichen; der Schwefelsäurenebel und die letzten Anteile von Flugstaub werden durch ein Koksfilter weggenommen und schließlich das Chlor durch eine Alkalilauge oder Kalkmilch entfernt. Eine besondere Einrichtung für diesen Zweck ist im D. R.-P. Nr. 230585 beschrieben.

Reichling (D. R.-P. Nr. 277323) beschreibt eine Vorrichtung zur Abscheidung von festen und flüssigen Bestandteilen aus Gasen und Dämpfen mittels schräg gestellter Fangflügel und Abführung der Abscheidungen im spitzen Winkel der Fangflügel.

G. Die Zusammensetzung der Röstgase[1]).

1. Röstgas von Rohschwefel.

Atmosphärische Luft enthält rund 21 Vol.-Proz. Sauerstoff und 79 Proz. Stickstoff (Argon usw.). Könnte man allen Sauerstoff in Schwefeldioxyd umwandeln, so würde das Volumen unverändert bleiben, da 1 Mol. O_2 auch 1 Mol. SO_2 gibt.

Wenn wir Sulfitcellulose fabrizieren wollen, so brauchen wir ein möglichst wenig überschüssigen Sauerstoff enthaltendes Röstgas. Aber um Schwefelsäure zu fabrizieren, müssen wir in den Ofen genügend Sauerstoff einführen, um späterhin Schwefelsäure zu bilden und außerdem noch einen gewissen, praktisch als nötig erkannten Überschuß. Schon für den ersten Zweck müssen wir die Menge des Sauerstoffs um 50 Proz. vermehren, da $2\,SO_2$ noch O_2 zur Umwandlung in $2\,SO_3$ brauchen; das theoretische Maximum von SO_2 im Röstgase würde dann 14 Proz. betragen, mit 7 Proz. O und 79 Proz. N. Aber in der Praxis müssen wir einen solchen Überschuß von Sauerstoff geben, daß im Austrittsgase noch etwa 5 Proz. O mit 95 Proz. N auftritt.

---

[1]) Ein Teil der hier folgenden Ausführungen ist den in den früheren Auflagen wörtlich gegebenen Berechnungen von Schwarzenberg entnommen. Wo von Stickstoff die Rede ist, ist darunter auch Argon, Helium und die anderen in der Atmosphäre neu entdeckten Gase mit verstanden, welche ebenso indifferent für den Schwefelsäureprozeß wie der atmosphärische Stickstoff sind.

Bezeichnen wir nun das noch unbekannte Volumen dieses überschüssigen, auf je 100 Vol. des nach der Theorie zusammengesetzten Gasgemenges nötigen Sauerstoffs mit x, so müssen mit demselben $\frac{79}{21} x$ Vol. Stickstoff zugeführt werden. Dazu kommen 79 Vol. Stickstoff, welche mit den zur Bildung von 14 Vol. Schwefelsäure und dessen Umwandlung in Schwefelsäure erforderlichen 21 Vol. Sauerstoff eintreten. Das Volumen des gesamten Stickstoffs und dasjenige des außerdem zur Schwefelsäurebildung nötigen überschüssigen Sauerstoffs, welche für je 14 Vol. Schwefeldioxyd in die Bleikammern eingeführt werden und wieder aus denselben austreten, beträgt also zusammen

$$79 + \frac{79}{21} x + x = 79 + \frac{100}{21} x.$$

x soll aber 5 Proz. oder $^1/_{20}$ dieses Volumens ausmachen. Wir haben also die Gleichung:

$$x = {}^1/_{20} \left(79 + \frac{100}{21} x\right) = \frac{79}{20} + \frac{5}{21} x.$$

Daraus folgt:

$$x - \frac{5}{21} x \text{ oder } \frac{16}{21} x = \frac{79}{20},$$

also

$$x = \frac{79 \times 21}{20 \times 16} = 5{,}18 \text{ Vol.},$$

das heißt: es sind außer den oben angegebenen theoretischen Gasmengen noch als Überschuß 5,18 Vol. Sauerstoff nebst den zugehörigen $5{,}18 \cdot \frac{79}{21} = 19{,}50$ Vol. Stickstoff nötig. Das Gasgemenge, welches in die Bleikammern eingeführt bzw. im Schwefelofen gebildet wird, soll demnach enthalten:

	auf je 14,00 Vol.	Schwefeldioxyd	
7 +	5,18 = 12,18	„	Sauerstoff und
79 +	19,50 = 98,50	„	Stickstoff
	Summa 124,68 Vol.		

Daraus berechnet sich für 1 Liter dieses Gasgemenges folgende Zusammensetzung:

0,1123	Liter	Schwefeldioxyd
0,0977	„	Sauerstoff
0,7900	„	Stickstoff
Summa 1,0000	Liter.	

Das heißt: Die normale Menge SO_2 im Röstgas von Schwefelöfen ist 11,23 Vol.-Proz.

Diese normale Menge kann bei genügender Sorgfalt wirklich erreicht werden, aber meist bleibt man in der Praxis darunter.

Neben dem SO_2 wird bei der technischen Verbrennung des Rohschwefels stets auch etwas SO_3 gebildet, das für manche Verwendungen des Röstgases schädlich sein kann. Über die Bestimmung des SO_3 neben SO_2 vergleiche man oben S. 308.

2. Röstgase von Schwefelkies.

Hier ist eine ganz andere Luftmenge erforderlich. Wir werden sie für das Eisenbisulfuret oder den reinen Schwefelkies berechnen. Dieser enthält in 100 Tln. $46^2/_3$ Tle. Eisen und $53^1/_3$ Tle. Schwefel. Wenn auch bei der Verbrennung von dichtem Schwefelkies nicht immer alles Eisen bis zu Eisensesquioxyd (Fe_2O_3) oxydiert wird, indem sich zuweilen etwas magnetisches Eisenoxyd (Fe_3O_4) bildet, so müssen wir doch in der Rechnung die vollständige Verwandlung des Eisens in Eisensesquioxyd als das normale Verhältnis voraussetzen, welches zu erstreben ist, um den Schwefel so viel als möglich auszunutzen. Demnach erfordern 2 Mol. oder 240 Tle. Eisenbisulfuret: 3 At. oder 48 Tle. Sauerstoff zur Oxydation des Eisens und weitere 8 At. oder 128 Tle. Sauerstoff zur Verwandlung ihrer 4 At. oder 128 Tle. Schwefel in Schwefeldioxyd. Im ganzen sind also 11 At. oder 176 Tle. Sauerstoff zur Verbrennung nötig. Außerdem müssen noch 4 At. oder 64 Tle. Sauerstoff zur Verwandlung der gebildeten 4 Mol. oder 256 Tle. Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zugeführt werden. Aus Vorstehendem berechnet sich, daß auf je 1000 Tle. Eisenbisulfuret

200	Tle.	Sauerstoff	zur	Oxydation des Eisens,
$533^1/_3$	„	„	„	Bildung des Schwefeldioxyds,
$266^2/_3$	„	„	„	Verwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure,
zusammen 1000	Tle.	Sauerstoff	nötig	sind.

Nun ist aber ein Überschuß von Sauerstoff anzuwenden, der etwas größer als bei der Arbeit mit Schwefel sein und etwa 6,4 Vol. auf je 93,6 Vol. des aus den Bleikammern abziehenden Stickstoffs, oder 6,4 Vol.-Proz. vom Gemenge beider Gase in trockenem Zustande betragen mag. Bezeichnen wir nun das unbekannte Volum des überschüssigen Sauerstoffs, der auf je 1000 g in Form von Eisenbisulfuret verbrauchten Schwefels einzuführen ist, mit x Liter, so beträgt das Volum des Stickstoffs, von dem er begleitet ist, $\frac{79}{21}x$ Liter. Beide Gasmengen und die 4933,3 Liter Stickstoff, welche mit dem für die Verbrennung und Schwefelsäurebildung nötigen Sauerstoff eingeführt werden, bilden zusammen das austretende Gasgemenge, dessen Volum also

$$4933{,}3 + x + \frac{79}{21}x = 4933{,}3 + \frac{100}{21}x$$

beträgt.

x soll aber $\frac{6{,}4}{100}$ dieses Volums betragen.

Wir haben also die Gleichung:

$$x = \frac{6{,}4}{100}\left(4933{,}3 + \frac{100}{21}x\right).$$

Daraus folgt:

$$x = 454{,}1.$$

Es sind demnach auf je 1 kg Schwefel, der in Form von Eisenbisulfuret verbrannt wird, außer den oben nach der Theorie berechneten 6244,7 Litern

Luft noch als Überschuß 454,1 Liter Sauerstoff nebst den zugehörigen

$$\frac{454{,}1 \cdot 79}{21} = 1708{,}4 \text{ Liter Stickstoff,}$$

d. i. 2162,5 Liter Luft, also im ganzen 8407,2 Liter Luft von 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck einzuführen.

Während für je 1 kg freien zu verbrennenden Schwefel 6199 Liter Luft von 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck nötig sind, erfordert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie in Form von Eisenbisulfuret verbrannt wird,

$$\frac{8407{,}2}{6199} = 1{,}356 \text{ mal}$$

so viel Luft, als wenn man sie in freiem Zustande verbraucht.

Das vorstehende Verhältnis ändert sich für die Gasmengen, welche in die Bleikammern eintreten. Denn bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret bleibt ein Teil des Sauerstoffs mit dem Eisen zurück, während bei der Verbrennung von Schwefel die gesamte Luftmenge in die Bleikammern gelangt und bei gleicher Temperatur und Spannung ihr Volum beibehält, weil Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Schwefel zu Schwefeldioxyd sein Volum nicht ändert.

Die oben gefundenen 8407,2 Liter Luft, welche für je 1 kg in Form von Eisenbisulfuret benutzten Schwefels in den Brenner einströmen, liefern folgende, auf 0^0 Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnete Gasmengen in die Bleikammern, nämlich:

699,4	Liter	Schwefeldioxyd, die aus dem gleichen Volum Sauerstoff entstanden sind,
349,7	„	Sauerstoff, die zur Verwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure nötig sind, und
454,1	„	Sauerstoff als Überschuß, ferner
4933,3	„	Stickstoff, die mit dem nach der Theorie nötigen Sauerstoff einströmen, und
1708,4	„	Stickstoff, die mit dem überschüssigen Sauerstoff einströmen,

zusammen	8144,9	Liter, die	699,4	Liter	Schwefeldioxyd,
	349,7 + 454,1	=	803,8	„	Sauerstoff und
	4933,3 + 1708,4	=	6641,7	„	Stickstoff enthalten.

Für den in Form von FeS_2 verbrannten Schwefel muß also $\frac{8144{,}9}{6199}$ = 1,314 mal so viel Gas einströmen, als wenn der Schwefel im freien Zustande verbrannt würde.

Hiernach besteht das normale Gasgemenge bei der Röstung von Schwefelkies, welches in die Bleikammern einströmen soll, aus:

8,59	Vol.-Proz.	Schwefeldioxyd,
9,87	„	Sauerstoff,
81,54	„	Stickstoff,
100,00	Vol.-Proz.	

In den meisten Fabriken beträgt das Schwefeldioxyd weniger als 8,59 im Durchschnitt und es sinkt sogar zuweilen unter 6 Vol.-Proz. des Gasgemenges herab. Es versteht sich von selbst, daß sich dann die Produktion

für einen bestimmten Kammerraum entsprechend vermindert, wenn man die Schwefelsäurebildung nicht durch vermehrten Verbrauch von Salpetersäure beschleunigt. Wir werden im 7. Kapitel hierauf zurückkommen.

Um Calciumbisulfit für Sulfitcellulose-Fabrikation zu machen, sind von den obigen abweichende Bedingungen zu beachten. Natürlich braucht man hier nicht den zur Bildung von SO_3 nötigen und den außerdem im Überschuß für den Bleikammerprozeß erforderlichen Sauerstoff; im Gegenteil soll die Bildung von SO_3 möglichst beschränkt werden. Wenn man die durch die Gleichung $2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2$ erfordernde Sauerstoffmenge genau anwenden könnte, so würde das Röstgas 16 Vol.-Proz. SO_2 haben. Praktisch soll man nicht über 11 Proz. SO_2 hinausgehen, weil sonst die Brenner zu heiß gehen, wodurch Sublimation von Schwefel und Sauenbildung eintritt. Harpf gibt im Wochenbl. f. Papierfabr., Biberach 1901, Nr. 23, 25, 27 einige Berechnungen für diesen Fall, welche nichts Wichtiges enthalten.

Dorenfeldt[1]) beschreibt die Verwendung der Gase von Pyritkleinöfen zur Fabrikation von Sulfitcellulose.

Nach L. T. Wright[2]) ist der von Scheurer-Kestner, Bode und Lunge bemerkte Mangel an Sauerstoff bei den Analysen von Pyrit-Röstgasen um so größer, je verdünnter das Gas ist, was darauf hindeutet, daß außer der bekannten Absorption von Sauerstoff durch die Bildung von Schwefeltrioxyd und von Metallsulfaten noch eine andere Ursache für jenen Mangel vorhanden sein müsse, wie etwa ein konstanter Fehler bei den Analysenmethoden. Jedenfalls kann auch bei völligem Verbrauche des Sauerstoffs der Gehalt der Röstgase nicht 12 Proz. SO_2 im Maximum übersteigen, wie auch seine Versuche in der Praxis nachgewiesen haben.

Vergleichung von Rohschwefel und Schwefelkies (bzw. Blende) als Material für die Schwefelsäurefabrikation.

Die Vergleichung der für die Röstgase gefundenen Prozentziffer an Schwefeldioxyd zeigt sofort, daß man bei Anwendung von Rohschwefel reichere Gase als bei der von Schwefelkies oder Blende erhalten kann, und zwar ist das Verhältnis nach obiger Berechnung 1 : 1,314; d. h., unter sonst gleichen Verhältnissen nehmen die beim Rösten des Schwefelkieses entstehenden Gase einen 1,314mal größeren Raum ein, als wenn dieselbe Menge Schwefel als Rohschwefel angewendet worden wäre. Daraus folgt unmittelbar, daß sie auch einen ebenso viel größeren Kammerraum beanspruchen, und es wird dies wohl auch nicht abzuleugnen sein. Es müssen also für die gleiche Produktion von Schwefelsäure die Kammern um ein Drittel größer sein, wenn man mit Kies oder Blende, als wenn man mit Schwefel arbeitet. Gewöhnlich nimmt man an, daß im gleichen Verhältnisse auch der Mehrverbrauch an Salpeter stehe; es wird darüber später, unter den Betriebsresultaten, Näheres bemerkt werden; es soll aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei richtiger Anlage der Gay-Lussacsche Koksturm als ein nahezu vollständiger Salpetergasaufhalter dient und es auf

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 591. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 111.

eine nicht übertriebene Vergrößerung des Volumens der durch ihn streichenden Luft nicht wesentlich ankommen kann. Man erreicht in der Tat heutzutage in den bestgeleiteten Fabriken bei Verbrennung von Kiesen einen Minimalverbrauch von Salpeter, wie er früher selbst bei Schwefel gar nicht durchgesetzt wurde. Es dürfte also dieser Vorwurf gegen den Schwefelkies nicht stichhaltig sein.

Es bleiben zugunsten des Schwefels sprechend, wenn wir vom Salpeter absehen, ein etwas höheres Ausbringen an Schwefelsäure (s. 10. Kapitel), etwas geringere Anlagekosten, und geringere Schwierigkeiten, die etwa in Unordnung gekommenen Öfen wieder in richtigen Gang zu bringen; ferner und vor allem viel größere Reinheit der Schwefelsäure, namentlich in bezug auf Eisen und Arsen, was freilich nur bei demjenigen Teile derselben, der für den Verkauf bestimmt ist, in Anschlag kommt[1]). Wenn man Rohschwefel zu dem gleichen Preise wie den Schwefel in Kies oder Blende beziehen könnte, so würde man sich keinen Augenblick bedenken, den ersteren vorzuziehen; selbst einen mäßigen Mehrpreis desselben würde man sich noch gefallen lassen; aber wo der Schwefel in den Kiesen oder Blenden, wie das in den meisten Industrieländern der Fall ist, nur die Hälfte bis ein Fünftel des Rohschwefels kostet, da muß die Anwendung des letzteren, mit Ausnahme derjenigen für ganz reine Säure, aufhören, und auch diese läßt sich bei großem Preisunterschiede billiger aus Pyrit als aus Schwefel machen.

Es ist mithin kein Wunder, daß die Fabrikation von Schwefelsäure aus Schwefel in Europa sich auf kleine Fabriken beschränkt, welche speziell reine (arsenfreie) Säure für Bleicher usw. darstellen.

Es ist übrigens eigentümlich, daß in England doch noch eine Anzahl von Fabriken der Art besteht, wenn auch von kleinerem Umfange, während im übrigen Europa gewiß sehr wenig Rohschwefel mehr auf Schwefelsäure (allerdings ziemlich viel auf Sulfitcellulose) verarbeitet wird. Noch im Jahre 1912 wurde in Irland eine große Fabrik zur Verarbeitung von Rohschwefel erbaut[2]). Übrigens ist die meiste in England als „brimstone-acid" verkaufte Säure gar nicht aus Rohschwefel gemacht, sondern aus Schwefelkies, und ist nur von Arsen gereinigt, oder aber höchstens aus Gasschwefel dargestellt. Im 41. Bericht der englischen Sodafabrikinspektion wird von einem der Inspektoren angeführt, daß in seinem Distrikte, in dem im Jahre 1884 noch 21 Fabriken mit Rohschwefel bestanden, im Jahre 1903 nur noch zwei solcher vorhanden waren. In Schottland wurden 1908 nur 2878 t Rohschwefel, gegenüber 104481 t Pyrit, verbrannt. In Amerika wurde früher sämtliche Schwefelsäure aus sizilianischem Schwefel bereitet; doch haben wir S. 82 gesehen, daß der Verbrauch von Pyrit in Amerika bedeutend zugenommen hat. Während in England das Fortbestehen der Säurefabrikation aus sizilianischem Schwefel ausschließlich durch die große Nachfrage nach arsen- und eisenfreier Säure erklärt wird, kann man für Amerika diesen Grund nur zum kleineren Teile gelten lassen; zum größeren Teile erklärt er sich durch den dort vorhandenen geringeren Preisunterschied zwischen Rohschwefel und Pyrit, daneben aber auch in vielen Fällen nur durch

[1]) Steele (Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, S. 1142) fand übrigens in einem Rohschwefelbrenner einen Absatz von kristallisiertem Arsensulfat, was aber doch wohl eine seltene Ausnahme bilden wird. — [2]) Alk. Insp. Rep. Nr. 38, S. 50.

geringere Erfahrung der Fabrikanten. Seit 1890 scheint sich auch dort ein allgemeinerer Übergang zum Schwefelkies zu vollziehen.

Man findet oft die Behauptung ausgesprochen, daß Bleikammern beim Betrieb mit Rohschwefel viel länger (nach Knapp dreimal so lange) als beim Betrieb mit Schwefelkies dauern. Es ist nicht unmöglich, daß ein gewisser Unterschied in dieser Beziehung wirklich besteht, namentlich (wie man annimmt) bei Anwendung von stark arsenhaltigen Kiesen; aber selbst dies ist nicht ganz gewiß, und auf alle Fälle ist der Unterschied in der Lebensdauer der Kammern zwischen Schwefel und Schwefelkies lange nicht so groß als man früher annahm und kann bei der Kalkulation des Gestehungspreises der Säure nicht in Rechnung gezogen werden (vgl. 5. Kapitel).

Sjöstedt[1]) behauptet, daß Gas aus Kiesbrennern bis auf 14 Vol.-Proz. SO_2, mit nur 2 Vol.-Proz. freiem Sauerstoff, gebracht werden könne und sich für die Fabrikation von Sulfitcellulose viel besser als das Gas aus Rohschwefel eigne (was doch sehr zweifelhaft erscheint!).

3. Röstgas von Zinkblende.

Die folgenden Berechnungen sind nach Hasenclever[2]) gegeben.

Reine Blende, ZnS, besteht aus 63 Gew.-Tln. Zn + 32 Gew.-Tln. S. Zur Verbrennung derselben in ZnO + SO_2 gehören $3 \times 16 = 48$ Tle. Sauerstoff, zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 nochmals 16 Tle. Sauerstoff, zusammen für 95 ZnS (mit 32 S) : 64 O. Dies bedeutet, daß jedes Kilogramm Schwefel der Blende 2 kg Sauerstoff, oder 1398,7 Liter von 0° und 760 mm, mit 5258,0 Liter Stickstoff = 6656 Liter Luft verbraucht. Außerdem braucht man einen Überschuß von Sauerstoff im Austrittsgase, den man bei Annahme von 6,4 Proz. O in diesem Gase durch folgende Formel findet:

$$n = \frac{6{,}4}{100}\left(5258 + \frac{100}{21}n\right) = 484{,}0 \text{ Liter Sauerstoff,}$$

wozu nun kommt 1820,7 „ Stickstoff,

2304,7 Liter Luft.

Folglich besteht das Röstgas von 1 kg Blende aus:

699,4	Liter	SO_2,
349,7	„	O zur Bildung von SO_3,
484,0	„	O im Überschuß,
5258,0	„	N als Begleiter des theoretisch notwendigen Sauerstoffs,
1820,7	„	N „ „ „ überschüssigen Sauerstoffs,
8611,8	Liter	Gas.

Oder 100 Vol. des Blenderöstgases enthalten:

8,12	Vol.	SO_2,
9,69	„	O,
82,19	„	N.

Wie aus Hasenclevers Berechnung ersichtlich ist, steht das stärkste der Theorie nach aus Blende erhältliche Röstgas dem aus Schwefelkies erhältlichen (S. 603) nur wenig nach. Aber abgesehen davon, daß hier ebenso

[1]) Eng. Min. Journ. 1906. — [2]) Chem. Ind. 1884, S. 79.

wie bei der Verbrennung von Schwefel und Kies die theoretischen Zahlen durch die Bildung von Schwefelsäureanhydrid abgeändert werden, besteht bei den älteren Blendeöfen ein weit gewichtigerer Grund dafür, daß in der Praxis der Prozentgehalt der Blendegase weit unter dem Theoretischen bleibt. In jenen Öfen wurde nur die Hälfte oder höchstens zwei Drittel des Schwefels als SO_2 (wohl auch mit etwas SO_3) erhalten; die andere Hälfte bzw. ein Drittel blieb im Zustande von $ZnSO_4$ zurück, während doch der allen vier Atomen O des $ZnSO_4$ entsprechende Stickstoff in das Röstgas überging. Daher mußte es früher für sehr günstig angesehen werden, wenn Blenderöstgas 5 oder höchstens 6 Proz. SO_2 enthielt, während bei neueren Öfen allerdings bessere Gase erhältlich sind, welche den Kiesöfenröstgasen wenig nachgeben.

Nach Berichten aus 1902 enthalten die Blenderöstgase bei normalem Betriebe auch bei armen Erzen selten unter 6 Proz., durchschnittlich 6 bis 7,5 Proz. SO_2; daneben auch viel SO_3 (vgl. S. 608).

Schwefeltrioxyd im Röstgase.

Bei der Röstung im Pyritofen bildet sich neben dem Schwefeldioxyd noch stets Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid). Diese Tatsache ist schon längst bekannt, und 1852 von Wöhler und Mahla, dann von Plattner[1]) durch viele Versuche in der Weise erklärt worden, daß sehr viele Körper, zu denen unter anderen auch das im Kiesofen in Menge vorhandene Eisenoxyd gehört, das Schwefeldioxyd dazu disponieren, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen; wie wir es jetzt ausdrücken: durch katalytische oder Kontaktwirkung. Wie wir schon früher gesehen haben, und im 11. Kapitel ausführlich sehen werden, wird diese Reaktion geradezu zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzt. Eine andere naheliegende Erklärung ist die, daß sich im Kiesofen an kälteren Stellen Sulfate des Eisens bilden, welche an den heißeren Stellen sich wieder in Eisenoxyd und Anhydrid spalten. Diese Erklärung reicht aber nicht zu für Fortmanns Versuche[2]), wonach die weißen Nebel von Anhydrid schon im ersten Moment der Entzündung der Kiese auftreten. Scheurer-Kestner erklärt[3]) jenen Vorgang aus der längst bekannten Tatsache, daß Eisenoxyd durch allmähliche Abgabe und Wiederaufnahme von Sauerstoff als oxydierender Körper wirken könne. Wir müssen aber bedenken, daß selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel etwas SO_3 entsteht (s. unten).

Nach Fortmanns im kleinen Maßstabe angestellten Versuchen (a. a. O.) würde bei der Röstung von Schwefelkies sogar viel mehr Schwefeltrioxyd als Dioxyd entstehen, nämlich nach einem Versuche viermal so viel, nach einem anderen im Verhältnisse von 5 : 3. Seine Versuche sind augenscheinlich ganz irrig, infolge der von ihm angewendeten unrichtigen Analysenmethode. Scheurer-Kestner (a. a. O.) fand bei direkten Versuchen nur 2 bis 3 Proz. des ganzen Schwefeldioxyds in Trioxyd verwandelt, aber allerdings ein noch größeres Defizit im Sauerstoffgehalt der Gase, als dieser Bildung entspricht, und auch durch die spätere Diskussion zwischen Bode[4]) und Scheurer-Kestner[5]) wurde die Sache nicht weiter aufgeklärt.

[1]) Die metallurgischen Röstprozesse, 1856. — [2]) Dingl. polyt. Journ. **187**, 155; Wagners Jahresber. **14**, 167 (1868). — [3]) Bull. de la Soc. Chim. **23**, 437 (1875). — [4]) Dingl. polyt. Journ. **218**, 325. — [5]) Ebend. **219**, 512.

Um die Frage der Bildung des Schwefeltrioxyds beim Rösten von Pyrit durch genauere Methoden zu entscheiden, als früher angewendet worden waren, namentlich von Fortmann, stellte Lunge mit Salathe eine Reihe von Versuchen an[1]). Es stellte sich heraus, daß man das Schwefeltrioxyd nicht, wie Scheurer-Kestner es getan hatte, durch Chlorbaryumlösung auffangen und bestimmen konnte, weil auch chemisch reines Schwefeldioxyd mit Chlorbaryumlösung bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft sofort ein Niederschlag von Baryumsulfat gibt. Dagegen konnte man, wie durch Kontrollversuche festgestellt wurde, völlig genaue Resultate erhalten, wenn man die Gase durch titrierte, im Überschuß befindliche Jodlösung leitete, den nicht verbrauchten Teil der letzteren mit Natriumarsenit zurücktitrierte und in einem anderen Teile der Flüssigkeit die sämtliche gebildete Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmte. Durch das Zurücktitrieren erfuhr man die Quantität des aufgenommenen Schwefeldioxyds, durch Subtraktion der entsprechenden Zahl von der Gesamtschwefelsäure diejenige des Trioxyds. Es ergab sich in zwei Versuchen beim Rösten von feingepulvertem, spanischem, kupferhaltigem Schwefelkies mit 48,62 Proz. Schwefel, in einer Glasröhre im Luftstrome:

	I.	II.	
Schwefel erhalten als SO_2	88,02	88,78	Proz.
„ „ „ SO_3	5,80	6,05	„
„ „ im Rückstand	3,43	5,17	„
„ -Verlust	2,75		

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	I.	II.	
als SO_2	93,83	93,63	Proz.
„ SO_3	6,17	6,37	„

Zwei andere Versuche wurden in der Art angestellt, daß in dem Glasrohre noch 50 g von völlig ausgeglühten Röstrückständen desselben Kieses in Stücken von Erbsengröße vorgelegt wurden. Man fand dann:

	III.	IV.	
Schwefel als SO_2	79,25	76,90	Proz.
„ „ SO_3	16,02	16,84	„
Rückstand und Verlust	4,73	6,26	„

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	III.	IV.	
als SO_2	83,18	82,00	Proz.
„ SO_2	16,82	18,00	„

Im großen wird das Verhältnis nicht so günstig für die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sein, als bei den letzten beiden Versuchen, weil dabei die Röstgase durch verhältnismäßig viel weniger glühendes Eisenoxyd als bei unseren Versuchen streichen.

Weitere in meinem Laboratorium angestellte Versuche[2]) zeigten, daß bei der Verbrennung von Schwefelkies im Luftstrome 5,05 Proz., beim Durchleiten der Gase durch eine Schicht von glühenden Kiesabbränden aber 15,8 Proz. des Gesamtschwefels als SO_3 auftrat, was obige Ergebnisse durchaus

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1824. — [2]) Chem.-Ztg. 1883, S.29.

bestätigt. Selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel für sich fanden sich noch 2,48 bis 2,80 Proz. desselben in SO_3 umgewandelt, und diese Menge steigerte sich auf 9,5 bis 13,1 Proz., wenn die Gase durch rotglühende Pyritabbrände geleitet wurden.

Auch Hempel[1]) fand bei Verbrennung von Schwefel unter gewöhnlichem Atmosphärendruck 2 Proz. desselben in SO_3 umgewandelt; bei Verbrennung unter einem Drucke von 40 bis 50 Atm. jedoch ging etwa die Hälfte alles Schwefels in SO_3 über.

Scheurer-Kestner untersuchte späterhin mehrmals Röstgase aus Pyritöfen in dieser Richtung[2]). Wir geben hier einige der von ihm zu verschiedenen Zeiten gefundenen Zahlen, A. von einem Stückkiesofen, B. von einem Malétraschen Feinkiesofen.

	Vol.-Proz. SO_2	SO_3 in Proz. des Gesamtschwefels	
A. Stückkiesofen	7,3	2,8	Durchschnitt 3,1.
	7,5	5,8	
	6,5	1,2	
	6,6	1,0	
	8,3	0,0	
	9,9	2,8	
	6,2	8,4	
B. Feinkiesofen	8,2	3,0	Durchschnitt 3,5.
	9,0	6,8	
	7,6	0,4	
	11,3	0,8	
	7,7	1,0	
	8,7	2,5	
	8,7	9,3	
	7,6	4,1	

Die hier gefundene Menge von SO_3 ist also sehr unregelmäßig, zwischen 0 und 9,3 Proz. des Gesamtschwefels schwankend; der Durchschnitt ist geringer als bei meinen Laboratoriumsversuchen mit Schwefelkies[3]).

F. Fischer[4]) gibt folgende Resultate, welche zugleich die Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase von verschiedenen Etagen eines Malétra-Ofens zeigen (s. Tab. a. f. S.).

Die von ihm angewendete Methode, wobei der von ihm abgeänderte Orsat-Apparat in Anwendung kam (vgl. unten S. 618), gestattet sehr schnelles Arbeiten, aber keine große Genauigkeit, woraus die im Verhältnis zu SO_2 auffällig große Menge von SO_3 sich erklären mag.

In Blende-Röstgasen kommt, nach Auskunft der Chemischen Fabrik Rhenania aus 1902, sogar bis zu 25 Proz. [doch wohl nur selten!] des Gesamtschwefels in Form von SO_3 vor, bestimmt nach meiner Methode (vgl. S. 608).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 1455. — [2]) Bull. Soc. Chim. **43**, 9; **44**, 98. — [3]) Harpf (Dingl. polyt. Journ. **301**, Heft 2) hat Scheurer-Kestners Resultate ganz irrig ausgelegt, wie ich ebend. (Heft 4) gezeigt habe. — [4]) Ebend. **258**, 28.

		SO_2 Proz.	SO_3 Proz.	O Proz.
A. Etagenofen	Zweite Platte von unten . .	0,96	0,44	18,4
	Vierte „ „ „ . .	1,52	0,68	16,6
	Sechste „ „ „ . .	3,81	0,97	12,5
	Sammelkanal	8,26	1,34	5,9
	„	7,53	1,27	7,5
B. Etagenofen	Sechste Platte von unten . .	8,43	3,17	3,9
	„ „ „ „ . .	4,92	0,68	10,7
	Zweite „ „ „ . .	2,48	1,42	14,8
	Vierte „ „ „ . .	2,62	0,78	16,0
	Sammelkanal	5,80	0,65	10,6
C. Stückkiesofen . .		Bis 9,3	2,1	5

Wenn die Röstgase nicht noch heiß in den Gloverturm gehen und nach alter Art abgekühlt werden, so kondensiert sich das meiste SO_3 als Schwefelsäure, da mehr als genügend Wasser dafür in der Luft und dem Pyrit enthalten ist. Gehen die Gase aber in einen Gloverturm, so hält dieser natürlich alles in den Röstgasen enthaltene SO_3 in Form von H_2SO_4 zurück. Dies ist eine sehr wichtige Tatsache zur Beurteilung des Ganges der Schwefelsäurefabrikation, wie wir später sehen werden.

Die konstante Anwesenheit von SO_3 in verschiedenen Verhältnissen im Röstgase ist natürlich, wie wir später sehen werden, ein die Reichsche Probe (S. 613) stark beeinflussender Umstand, da diese nur SO_2 anzeigt. Auch verursacht sie Mangel an Sauerstoff und Überschuß von Stickstoff in den Gasanalysen. Bisher hat sich bei den vielen Analysen von Röstgasen aus Kiesöfen kein zufriedenstellendes Verhältnis zwischen den gefundenen Beträgen von SO_2, SO_3, O und N auffinden lassen, wie sich aus den Streitigkeiten zwischen Scheurer-Kestner und Bode herausstellt (vgl. S. 607); ebensowenig bei Büchners Analysen[1]) und bei den eben angeführten von F. Fischer. Die Abweichungen der berechneten von der gefundenen Menge Sauerstoff sind sehr bedeutend.

Die oben erwähnten Resultate haben zu folgendem Versuche einer Verbesserung des Röstprozesses geführt. Collet und Eckardt (Norw. Pat. 20273; D. R.-P.-Anm. C., Nr. 20125) vermehren den Gehalt der Röstgase an Schwefeltrioxyd dadurch, daß sie die Gase, nach Mischung mit überschüssiger Luft, über den heißesten Teil des Röstrückstandes leiten, wodurch ein großer Teil des SO_2 in SO_3 umgewandelt wird. Der Pyrit und die Luft treten in den Brenner nicht, wie sonst üblich, in entgegengesetzten Richtungen, sondern im Parallelstrome ein, und das Röstgas kann auf das abgeröstete Erz noch längere Zeit einwirken. Dadurch kommt so viel SO_3 hinein, daß man dieses Gas zur direkten Darstellung von Ammoniumsulfat verwenden kann.

Wirklicher Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd.

Eine weitere Ursache der Verdünnung der Röstgase, die man kaum quantitativ verfolgen kann, ist der Umstand, daß der Röstrückstand nicht reines Eisenoxyd bildet, sondern daß darin auch Sulfate des Eisens bleiben.

[1]) Berl. Ber. 7, 1665.

Diese werden immer mehr Sauerstoff zurückhalten als Eisenoxyd, Fe_2O_3, und daher muß sich der diesem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Stickstoff in den Röstgasen vorfinden.

Auf der anderen Seite wird freilich etwas Stickstoff von der berechneten Menge in Abrechnung kommen müssen, wenn im Röstrückstande Eisenmonosulfuret, FeS, vorhanden ist, und werden die Gase im Verhältnis dazu reicher sein, was freilich höchst wenig betragen wird.

Schließlich muß man auch in den Fabriken, welche mit Salpetermischung gleich hinter den Brennern arbeiten, die dadurch entstehende Verdünnung der Röstgase in Betracht ziehen. Die berechnete Dampfdichte der Salpetersäure ist nach Gmelin-Kraut = 2,17823, und der Einfachheit wegen wollen wir nur diese in Rechnung ziehen, da die Salpetersäure jedenfalls bei weitem den größten Teil der aus der Salpetermischung abgegebenen Gase ausmacht. Sie weicht also nur unbedeutend von derjenigen des Schwefeldioxyds ab, die 2,2109 beträgt, und wir werden bei den kleinen Mengen, um die es sich handelt, keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir beide gleich setzen. Nun verbraucht man bei normalem Betrieb und bei Anwendung eines Salpetergasaufhalters sicher nicht über (meist erheblich unter) 5 Proz. von dem verbrannten Schwefel an Salpeter, was 3,7 Proz. an Salpetersäurehydrat (NHO_3) entspricht, und auf das Schwefeldioxyd gerade die Hälfte = 1,85 Proz. ausmacht. Es wird also auf eine Gasmischung, welche ohne die Salpetersäure 8,59 Vol.-Proz. SO_2 enthält, noch $\frac{1,85 \times 8,59}{100}$ Salpetersäuredampf kommen, was ihr Volum nur auf 100,1589 bringen und den Prozentgehalt an Schwefeldioxyd in dem Gesamtvolum auf 8,576 vermindern würde: eine minimale, gar nicht durch die Analyse wahrzunehmende Größe. Selbst wenn man die Salpetersäure nicht als solche, sondern teilweise als NO_2 oder N_2O_3 in den Röstgasen enthalten annimmt, hat sie noch keinen merklichen Einfluß auf die Analysen, und selbst dann nicht, wenn man die Gasprobe an einer Stelle entnimmt, wo die vom Gay-Lussacturm herkommende „Nitrose“ ebenfalls schon in den Kreislauf übergegangen ist.

Immerhin stimmen fast alle genannten Umstände dahin überein, daß sei den Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd etwas vermindern, und man muß daher die S. 601 und 603 dafür angeführten Zahlen, nämlich

11,23 Vol.-Proz. bei Verbrennung von Schwefel,
8,59 „ „ „ „ Schwefelkies

als Maximalzahlen ansehen, denen man in der Praxis nur nahe kommen, welche man aber wohl kaum je genau erreichen wird, und welche man nie überschreiten sollte, um dem Kammerprozeß nicht zu schaden.

Wenn man das Schwefeldioxyd in den Röstgasen bestimmt, so drückt dies den Charakter der Röstung schon hinreichend aus, da der Sauerstoffgehalt des Gases notwendigerweise im umgekehrten Verhältnis zu dem Schwefeldioxyd stehen muß, obwohl nicht genau, da hier die Schwefeltrioxydbildung usw. ins Spiel kommt. In der Praxis findet man meist 11 bis 13 Proz. Sauerstoff in guten Röstgasen.

Die unzähligen praktischen Beobachtungen, welche über den Gehalt der Röstgase in den chemischen Fabriken angestellt worden sind, haben ergeben, daß man sich bei sehr gutartigen Schwefelkiesen obigen Maximalziffern sehr

nähern kann, während man bei anderen, schwerer brennenden oder andere Metallsulfurete enthaltenden Sorten nur auf 7 bis 7½ Proz. SO_2 im Röstgase kommt (vgl. z. B. Büchner, Dingl. polyt. Journ. **215**, 557). Natürlich wird man, bei der Schwierigkeit, die Gasentwickelung völlig gleichmäßig zu halten, bei verschiedenen im Laufe eines Tages gemachten Beobachtungen manchmal mehr, manchmal weniger als die obigen Zahlen erhalten (z. B. Scheurer-Kestner, nach Dingl. polyt. Journ. **219**, 517, an einem Tage: 6,5 — 6,5 — 6,0 — 8,0 — 9,0 — 8,7), und die letzteren gelten nur für die Durchschnittsprozentigkeit der Röstgase. Als Minimalziffer, unter welche die Gase bei wirklichem Schwefelkies sicher nie kommen sollten, kann man wohl 6, als gewöhnliche Durchschnittsziffer 7 bis 8 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd annehmen. Findet man weniger, so beschränkt man den Zug, findet man mehr, so läßt man mehr Luft zu.

Nach Lewis T. Wright[1]) bilden etwa 12 Proz. SO_2 das praktische Maximum für Pyritröstgase; die Analysen gaben 6,6 bis 8,6 SO_2, 8 bis 5,5 O_2 und 85 bis 86,1 N_2.

Crowder[2]) gibt eine Menge von in seiner Fabrik angestellten Röstgasanalysen, wobei jedoch gar keine Rücksicht auf die darin enthaltene SO_3 genommen ist. Das Erz ist 50proz. spanischer Kies. Folgendes sind die Grenzwerte seiner Beobachtungen, die allerdings ziemlich niedrige Zahlen zeigen:

	SO_2	Sauerstoff
Stückkiesöfen	4,97 bis 6,33	9,60 bis 11,21 Proz.
Etagenöfen, ältere	6,03 „ 7,02	9,10 „ 10,00 „
„ anderes Erz .	6,34 „ 7,43	7,78 „ 8,82 „
Neue Etagenöfen	4,86 „ 7,03	8,98 „ 10,68 „

Die Temperatur der Gase aus den Stückkiesöfen war beim Eintritt in den Gloverturm zwischen der Schmelzhitze des Zinks (412°) und derjenigen des Antimons (432°); diejenige des Gases aus den Etagenöfen, welche einen längeren Weg durch Flugstaubkammern zu machen hatten, überschritt nicht Bleischmelzhitze (326°).

Röstgase von ärmeren Erzen. Die obigen Angaben beziehen sich auf eigentlichen Schwefelkies, d. h. solchen, welcher nur wenige Prozente von anderen Metallsulfureten enthält. Wenn man die letzteren allein rösten muß, also z. B. als Vorbereitung zur metallurgischen Verwertung, so kann man nur ärmere Gase erzielen, teils weil mehr Sulfate im Rückstande bleiben, für welche entsprechender Stickstoff in die Gase eingeht, teils weil man sie überhaupt mit mehr Überschuß an Luft rösten muß (vgl. jedoch über Zinkblende oben S. 606).

Nach Bode (Gloverturm S. 88) geben z. B. zu Oker arme Erze mit 27 Proz. Schwefel, wovon aber nur 22 Proz. an Eisen gebunden, der Rest als Zinkblende und Baryumsulfat vorhanden ist, Röstgase mit 5 Vol.-Proz. SO_2. Bleistein gibt Gase mit 5 bis 5½ Vol.-Proz.; Kupferrohstein mit 34 Proz. Cu, 28 Proz. Fe und 28 Proz. S: 5½ Vol.-Proz. SO_2.

Nach Wunderlich[3]) und Bräuning[4]) enthalten die Röstgase zu Oker 5 bis 7 Vol.-Proz. SO_2; die Temperatur derselben beträgt bei schwefelreichen Erzen über 360°, bei schwefelärmeren etwa 230°.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 111. — [2]) Ebend 1891, S. 298. — [3]) Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe **1**, 74. — [4]) Preuß. Zeitschr. f. Berg- usw. Wesen 1877, S. 140.

In Stolberg kommen die Gase aus den Blenderöstöfen meist über 300°, zuweilen 400° warm im Gloverturm an. (Auskunft von 1902.)

Bei Kiesofengasanalysen wird häufig der Umstand übersehen, daß ohne Reduktion der Gasvolumina auf 0° und 760 mm erhebliche Fehler begangen werden, wenn man, wie bei Reichs Methode, die abgelesenen Raumteile mit einer bestimmten, natürlich auf 0° und 760 mm reduzierten Menge SO_2 vergleicht. Die Bestimmungen des SO_2 fallen dadurch meist zu niedrig aus.

Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Gehalt von 4 Vol.-Proz. SO_2 in dem in die Bleikammer eintretenden Gasgemisch der geringste ist, bei dem man noch Schwefelsäure ohne direkte ökonomische Einbuße machen kann. Hiervon kann es natürlich lokale Ausnahmen geben. In Freiberg nimmt man das Minimum, bei dem man noch ohne Geldverlust arbeiten kann, zu 4 bis $3^1/_2$ Proz. SO_2 an; man röstet dort sehr verschiedenartige, schwefelarme und stets arsenreiche Erze und Hüttenprodukte als Vorbereitung für Schmelzprozesse und erhält doch durchschnittlich Röstgase mit 5 bis 7 Proz. SO_2.

Oben (S. 606) haben wir die Behauptung von Sjöstedt erwähnt, wonach man Pyritröstgase bis auf 14 Vol.-Proz. SO_2 bringen kann, um sie für die Fabrikation von Sulfitcellulose zu verwenden.

Die chemische Untersuchung der Röstgase.

1. Quantitative Bestimmung des Schwefeldioxyds. Hierzu wird meist die Methode von Reich[1]) angewendet, bei der man das Gas durch ein gemessenes Volumen von Jodlösung, der etwas Stärkelösung zugesetzt ist, so lange durchsaugt, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist; aus dem Volumen des durchgesaugten Gases im Verhältnis zu der angewendeten (konstanten) Jodmenge kann man den Prozentgehalt an SO_2 berechnen. Die hierbei eintretende Reaktion ist:

$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

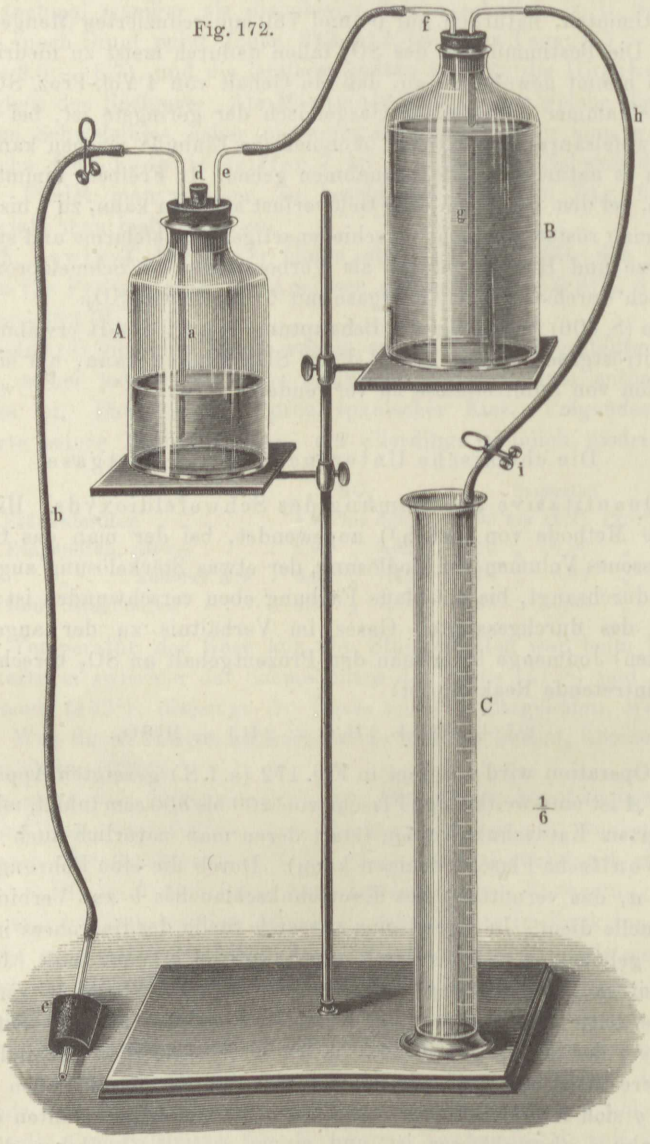
Die Operation wird mit dem in Fig. 172 (a. f. S.) gezeigten Apparate ausgeführt. *A* ist eine weithalsige Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt, mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen (statt deren man natürlich auch eine dreihalsige Woulfsche Flasche nehmen kann). Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr *a*, das vermittelst des Kautschukschlauches *b* zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In irgend eine passende Stelle des Gasrohres ist nämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf *c* genau paßt. Die zweite, etwas weitere Durchbohrung ist mit dem kleinen Pfropf *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, welches mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 Liter haltenden Flasche *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem das bis zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukschlauch *h* fortsetzt, der unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ist und einmal gefüllt als Heber dient. Der Meßzylinder *C* ist am bequemsten ein 250 ccm-Zylinder.

Zur Vornahme einer Bestimmung von SO_2 in einer Gasmischung steckt man den Kork *c* in ein passendes Loch des Gasrohres. Vorher hatte man schon das Gefäß *A* durch *d* etwa zur Hälfte und *B* fast ganz mit Wasser

[1]) F. Reich, Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauches bei den fiskalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858.

angefüllt. Zu dem Wasser in A setzt man ein wenig Stärkelösung und eine gewisse Menge, gewöhnlich 10 ccm, von $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Nachdem man den Quetschhahn auf dem Kautschukschlauch b geschlossen hat, so daß keine Luft in A eintreten kann, öffnet man den Hahn i, wodurch Wasser aus-

Fig. 172.



läuft und die Luft in B und A verdünnt wird, bis ihr Druck so weit unter den der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, daß die in B vorhandene Wassersäule getragen wird; dann hört das Wasser zu fließen auf. Es ist sehr wichtig, sich durch diesen Versuch zu überzeugen, daß alles luftdicht schließt, denn wenn irgendwo Luft nach A oder B von außen eindringen könnte, so würde das Ausfließen des Wassers nicht aufhören.

Hat man sich von dem guten Verschlusse des Apparates überzeugt oder diesen, wo nötig, hergestellt, so schließt man den Hahn *i*, öffnet den Hahn auf *b* und öffnet nun *i* so weit, daß das Wasser nur langsam ausfließt und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald das beigemengte Schwefeldioxyd in das Wasser gelangt, verwandelt es das freie Jod in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit entfärbt, was zuletzt sehr schnell vor sich geht und sehr genau beobachtet werden kann. Man verschließt, sowie die Entfärbung eintritt, den Hahn *i*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der ganzen Zuleitungsröhre mit dem zu untersuchenden Gase, so daß man bei dem nachherigen Meßversuche keine fremde Beimischung desselben zu fürchten hat.

Man öffnet nun bei *d* und gibt ein gemessenes Volumen Jodlösung in das Gefäß *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt. Nachdem man *d* verschlossen hat, öffnet man vorsichtig *i* und läßt so viel Wasser einfließen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *a*, die daselbst beim Öffnen von *d* wieder zum Niveau der äußeren gestiegen war, bis an die Spitze der Röhre herabgedrückt wird, um erst das in *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem man nachher beobachtet; dann schließt man schnell *i*, gießt alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Meßgefäß *C* unter. Hierauf öffnet man *i* und saugt langsam durch das ausfließende Wasser so lange Gas durch *A*, bis wieder Entfärbung eintritt, worauf man den Hahn *i* schließt und das Volumen des ausgelaufenen Wassers in dem Meßzylinder abliest.

Bei dieser Operation entweicht keine unabsorbierte SO_2, wenn man die Flasche *A* fortwährend schüttelt, man tut dies am besten mit einer Hand, während man den Quetschhahn *i* mit der anderen öffnet und ihn in demselben Augenblicke wieder gehen läßt, also zuschließt, wo die Farbe fast ganz verschwunden ist, was dann bei weiterem Schütteln vollständig zu geschehen pflegt.

Nach Cl. Winkler ist es rätlich, der Jodlösung etwas Natriumbicarbonat zuzusetzen, um die Absorption zu befördern.

Will man einen neuen Versuch machen, so kann man ohne weitere Änderung wieder eine Menge frische Jodlösung eingeben und sogleich wieder beginnen. Hat man das aber einige Male wiederholt, so bemerkt man, daß die entfärbte Flüssigkeit in *A* sich nach einiger Zeit von selbst wieder blau färbt, weil alsdann ihr Gehalt an Jodwasserstoffsäure so groß geworden ist, daß diese sich beim Stehen von selbst zersetzt und Jod frei werden läßt. Man muß dann die Flüssigkeit von *A* ausgießen und dieses Gefäß mit frischem Wasser, dem man etwas Stärke zugesetzt hat, füllen.

Ein solcher Versuch kann, wenn das zu untersuchende Gas reich an Schwefeldioxyd ist, in wenigen Minuten beendigt sein.

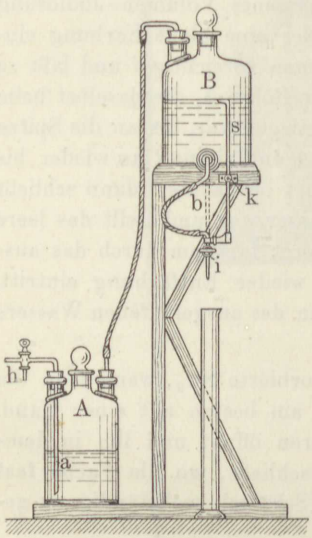
Ljungh[1]) beschreibt eine zweckmäßige Anordnung des Reichschen Apparates, wobei erforderliche Druckkorrektionen (wenn mit Röstgasmischungen unter Druck gearbeitet wird) in einfacher Weise vorgenommen werden können.

[1]) Chem.-Ztg. **33**, 14 (1909).

Das Abflußrohr *b* (Fig. 173) wird durchschnitten und die Enden so gebogen, daß sie durch einen dickwandigen Gummischlauch wieder vereinigt werden können. Das jetzt frei bewegliche Rohrstück mit dem Abflußhahn *i* wird am unteren Ende einer senkrecht angebrachten Metallstange *s* mit horizontal abgebogener Spitze mittels einer Klammer angebracht. Die Spitze dient zur Einstellung auf das veränderliche Wasserniveau der Flasche. Mittels der Klemmschraube *k* kann das Feststellen in beliebiger Höhe erfolgen.

Eine SO_2-Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: Durch Öffnung des Hahnes *h* wird das Zuleitungsrohr mit frischem Gase gefüllt; gleichzeitig wird in die Flasche *A* eine abgemessene Menge Jodlösung eingefüllt. Nach Verschluß der Flasche wird Hahn *i* geöffnet und die Spitze der Stange *s* auf das bald ins Gleichgewicht sich einstellende Wasserniveau der Flasche *B* eingestellt. Nun wird durch Drehung von *h* der Gasstrom durch das enge Rohr *a* in die Jodlösung eingeleitet. Der nicht absorbierte Gasanteil geht in die Flasche *B*; das von ihm verdrängte Wasser wird aufgefangen. Im Momente der Entfärbung der Jodlösung wird *h* geschlossen; bald darauf hört der Wasserabfluß aus *B* auf. Man stellt nun die Spitze *s* wieder auf das Wasserniveau ein, wobei etwas Wasser abfließt, und ermittelt nun das Volumen des verdrängten Wassers.

Fig. 173.



Eine Verbesserung des Reichschen Apparates beschreibt H. Rabe (D. R.-G.-M.). Die einzelnen Teile: Ansaugevorrichtung, Absorptionsgefäß, Wasserablaufgefäß und Meßzylinder sind sämtlich oberhalb des Analysenstriches aufgebaut und mit Hähnen so verbunden, daß die einfache Umstellung derselben zur Handhabung des Apparates genügt. Das Gestell ist mittels eines Tragriemens transportierbar. Der Apparat wird von der Firma Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW 6, vertrieben.

Die Berechnung ist folgende. Da der Prozeß nach der Gleichung $2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,JH + SO_4H_2$ verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm $^1/_{10}$n-Jodlösung (= 0,12692 g J) 0,032035 g SO_2. Die Rechnung ergibt, daß diese Gewichtsmenge von Schwefeldioxyd gleich ist 10,95 ccm SO_2 bei 0° und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbierbaren Gases. Im ganzen wurden demnach $128 + 10{,}95 = 138{,}95$ ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprozente SO_2:

$$\frac{10{,}95 \times 100}{138{,}95} = 7{,}88 \text{ Proz.}$$

Folgende Tabelle macht diese Berechnung überflüssig.

Hierbei ist keine Rücksicht auf Temperatur und Barometerstand genommen; will man diese beobachten, so reduziert man das abgelesene Volumen in bekannter Weise auf 0° und 760 mm und sucht es dann in der

Kubikzentimeter ausgefloss. Wasser	Gehalt des Röstgases an Vol.-Proz. SO_2	Kubikzentimeter ausgefloss. Wasser	Gehalt des Röstgases an Vol.-Proz. SO_2
80,3	12	126,0	8
84,3	11,5	135,1	7,5
88,6	11	145,5	7
93,3	10,5	157,6	6,5
98,6	10	171,6	6
104,4	9,5	188,2	5,5
110,8	9	208,1	5
117,9	8,5		

Tabelle auf. (Die Addition der 10,95 ccm ist beim Gebrauch der Tabelle nicht mehr erforderlich.)

Die Reichsche Methode ist in dieser Form nur bei Gegenwart geringer Mengen Stickstoffsäuren anwendbar. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure verbraucht man ein größeres Gasvolumen, um eine Jodlösung von bestimmtem Gehalt zu entfärben, d. h. der Schwefeldioxydgehalt der Gase wird zu klein gefunden. Der Grund liegt in dem Umstande, daß der bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoff durch die salpetrige Säure zu Jod oxydiert wird und dadurch neue Mengen SO_2 zur Reduktion verbraucht werden. Um den Gehalt der Bleikammergase und der Austrittsgase aus der Bleikammer an Schwefeldioxyd zu ermitteln, fügt Raschig[1]) zur Füllung des Reichschen Apparates, — 10 ccm $^1/_{10}$n-Jodlösung, 100 ccm Wasser und etwas Stärke — noch 10 ccm einer kalt gesättigten Natriumacetatlösung. Man verfährt bei der Bestimmung wie S. 613 ff. beschrieben, sorgt aber dafür, daß keine Tröpfchen Schwefelsäure zur Jodlösung treten, indem man die Gase durch ein Röhrchen mit Glaswolle streichen läßt. Die Nachbläuung tritt dann nicht ein, da das aus salpetriger Säure (bzw. dem molekularen Gemisch $NO + NO_2$) entstandene Natriumnitrit und das gebildete Natriumsulfit aufeinander nicht einwirken.

Diese Reaktion ermöglicht, neben der Bestimmung der schwefligen Säure noch die der nitrosen Gase durchzuführen, indem man nach der Bestimmung der schwefligen Säure einen Tropfen Phenolphtalein zur entfärbten Probe gibt und mit $^n/_{10}$-Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Von der gefundenen Anzahl Kubikzentimeter sind 10 ccm für die Jodwasserstoffsäure aus der $^1/_{10}$n-Jodlösung, ferner weitere 10 ccm für die entstandene Schwefelsäure nach

$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

in Abzug zu bringen. Der Mehrverbrauch an $^1/_{10}$n-Natronlauge über diese 20 ccm zeigt Salpetersäure oder salpetrige Säure an.

2. Bestimmung der Gesamtsäuren in Röstgasen. Diese wird gewöhnlich nach der Methode von Lunge[2]) ausgeführt. Die Methode ist eine Übertragung der Reichschen Probe, welche nur das Schwefeldioxyd bestimmt und das recht wichtige Schwefeltrioxyd ausläßt (vgl. S. 607 ff.), auf die Bestimmung der Gesamtsäuren im Röstgase. Man kann dies natürlich nach der späterhin für die Analyse der Endgase zu beschreibenden Methode

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1182 (1909). — [2]) Ebend. 1890, S. 563.

ausführen, was freilich einen verhältnismäßig großen Apparat und längere Zeit erfordert, oder auch nur mit irgend einer der Modifikationen von Gasbüretten, dem Orsat-Apparat u. dgl. Doch ist letzteres nicht zu empfehlen, weil Wasser als Sperrflüssigkeit bei Abmessung des Gases natürlich vollständig ausgeschlossen ist und auch Mineralöle nach den Erfahrungen des Verfassers bei SO_2 und SO_3 noch erhebliche Irrtümer verursachen können. Dies fällt weg, wenn man bei Reichs Prinzip bleibt, das Röstgas zuerst mit der Absorptionsflüssigkeit zusammenzubringen und nur das rückständige, vom Wasser nicht mehr veränderliche Volumen über Wasser aufzufangen, wobei zugleich das letztere Volumen die Daten für die Analyse selbst gibt. Als Absorptionsflüssigkeit ist hier eine alkalische Flüssigkeit, etwa $^1/_{10}$ n-Natronlauge, von selbst gegeben. Als Indikator für deren Sättigung mit Säuren ist in diesem Falle nur Phenolphtalein brauchbar, denn nur dieses übt auf Schwefligsäure und Schwefelsäure genau denselben Einfluß aus, während bei Methylorange die Neutralität für SO_2 schon bei Bildung des sauren Sulfits, $NaHSO_3$, eintritt und Lackmus überhaupt ganz unsichere Resultate gibt. Ich habe mich überzeugt, daß diese Methode genügend genaue und durchaus brauchbare Resultate gibt, und sie wird an vielen Orten regelmäßig ausgeübt. Man nimmt 10 ccm einer $^1/_{10}$ n-Natronlösung, färbt sie mit Phenolphtalein rot und verdünnt auf 100 bis 200 ccm. Das Gas wird langsam durchgesaugt, wie bei Reichs Probe, wobei man fortwährend schüttelt; besonders gegen das Ende muß man jedesmal, nachdem man einige Kubikzentimeter Gas durchgesaugt hat, etwa eine halbe Minute schütteln und die Farbe der Flüssigkeit auf einer weißen Unterlage beobachten, um sich zu überzeugen, ob völlige Entfärbung eingetreten ist. Besser als mit dem eigentlichen Reichschen Apparat arbeitet man mit einer Flasche, Fig. 174, deren Gaseinführungsrohr am Ende geschlossen und das unter dem Flüssigkeitsspiegel mit vielen kleinen Löchern durchbohrt ist, so daß das Gas nicht in einer großen Blase, sondern in vielen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit streicht. Die Berechnung wird genau wie bei Reichs Probe gemacht, indem man alle Säure als SO_2 rechnet, wobei stets erheblich mehr als beim Durchsaugen durch Jodlösung herauskommt, eben wegen der Gegenwart von SO_3. Die Gewichtsanalyse (Bestimmung als Baryumsulfat) zeigt, daß die Ergebnisse genau sind, und eine solche ist also für die gewöhnlichen Fabrikproben unnötig. Selbstverständlich werden auch hier die Ergebnisse erheblich zu niedrig ausfallen, wenn man das im Aspirator angezeigte Volumen nicht auf 0° und 760 mm korrigiert; doch ist dies weniger wichtig, wenn der Apparat immer an demselben Orte bei ungefähr gleichbleibender Temperatur steht und es sich nur um vergleichende Betriebskontrolle handelt. Natürlich kann man SO_2 neben SO_3 bestimmen, wenn man erstens die Reichsche und gleichzeitig oder gleich darauf die eben beschriebene Probe macht.

Es muß übrigens darauf aufmerksam gemacht werden, daß schon früher Vorschläge gemacht worden sind, den bei der Reichschen Probe gemachten Fehler zu vermeiden. So hat Ferd. Fischer[1]) vorgeschlagen, die Gesamtsäuren des Röstgases dadurch zu bestimmen, daß man das Gas in einem mit Mineralöl gefüllten Orsat-Apparat auffängt, die Säuren durch Kalilauge absorbiert und die Volumenverminderung beobachtet. A. Frank[2]) wendet

[1]) Dingl. Journ. 258, 28. — [2]) Papier-Zeitung 1887, Nr. 60.

zuerst die Reichsche Probe an und titriert dann die Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ n-Normalnatron aus; der Betrag des letzteren, welcher über die verwendete Jodmenge hinaus gebraucht wird, zeigt die Menge des neben SO_2 vorhandenen SO_3 an.

Im englischen Inspektionsbericht für Sodafabriken Nr. 34 (1897), S. 22 ist eine Absorptionsflasche beschrieben, welche auch für die schlimmsten Fälle, nämlich bei der Behandlung von Säurenebeln, gute Dienste leistet und die des Zusammenhanges wegen hier beschrieben werden möge, obwohl sie wegen der Anwendung von Kautschuk für Jodlösung gar nicht brauchbar ist, wohl aber für die Lungesche Probe, für Salzsäuregase und viele andere Fälle. Das Gas tritt (Fig. 175, welche $^1/_3$ Naturgröße besitzt) durch das unten geschlossene 8 mm weite, unten mit einigen kleinen Löchern versehene Rohr *a* zunächst in ein unten offenes Kugelrohr *b*, dessen obere Kugel mit kleinen Abschnitten eines Kautschukröhrchens angefüllt ist. Diese Kautschukringe werden durch den Gasstrom in Bewegung erhalten und das Gas wird dadurch in gründlichste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit gebracht. Es kommt hierbei auf die richtigen Abmessungen an. Die untere Öffnung von *b* hat einen Durchmesser von 6 mm, die untere Kugel einen solchen von 15 mm, die obere einen solchen von 18 mm; die obere Mündung, durch welche das Rohr *a* hindurchgeht, ist 13 mm weit. Aus *b* tritt das Gas in die Flüssigkeit durch einige kleine Löcher und schließlich aus der Flasche durch ein unten verengertes, oben zylindrisch erweitertes Rohr *c* aus; der untere engere Teil von *c* ist ebenfalls mit Kautschukringen, der weitere obere Teil mit Glaswolle gefüllt. Bei der Verwendung zur Absorption von Säuredämpfen wird das Ausgangsrohr mit durch Methylorange gefärbtem Wasser benetzt erhalten und dient dadurch als Index für die vollständige Absorption in der Flasche selbst.

Fig. 174.

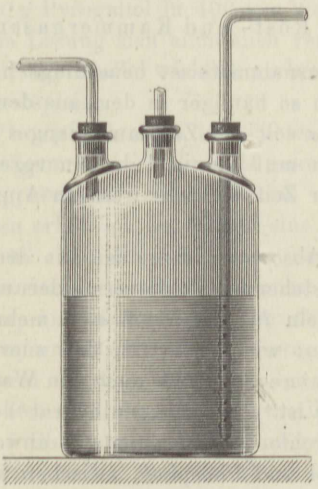
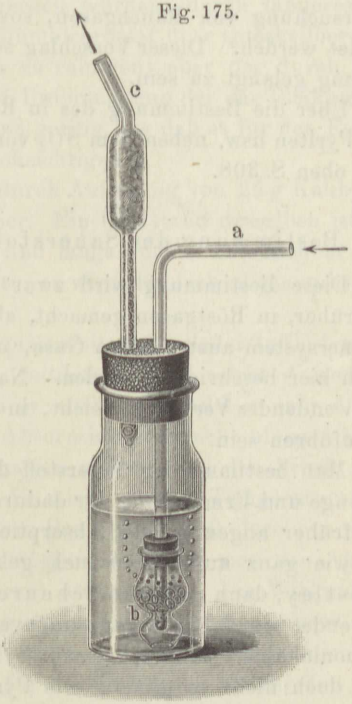


Fig. 175.



Lunge[1]) hat die Anregung gemacht, den Gehalt der Röstgase an Säuren durch ihr Volumgewicht zu ermitteln, was man sogar zu einer kontinuierlichen graphischen Kontrolle des Röstprozesses ausbilden könnte. Unterschiede von 1 Vol.-Proz. SO_2 würden sich in der zweiten, solche von 0,1 Proz. SO_2 in der dritten Dezimale der Gasdichte zeigen. Man könnte dies vielleicht durch eine Umbildung der bekannten Luxschen Gaswage erreichen, die freilich in ihrer jetzigen Gestalt nicht für die Behandlung von sauren Gasen geeignet ist, oder mit Hilfe des Verfahrens von Friedrich C. G. Müller zur Bestimmung von Gasdichten[2]). Auch der bekannte „Ados"-Apparat zur Untersuchung von Rauchgasen, sowie der „Autolysator" könnten hier verwendet werden. Dieser Vorschlag scheint aber bis jetzt nirgends zur Durchführung gelangt zu sein.

Über die Bestimmung des in Röstgasen von Rohschwefel und besonders von Pyriten usw. neben dem SO_2 vorhandenen Schwefeltrioxyds vergleiche man oben S. 308.

Bestimmung des Sauerstoffs in Röst- und Kammergasen.

Diese Bestimmung wird zwar nur ausnahmsweise, neuerdings häufiger als früher, in Röstgasen gemacht, aber um so häufiger in dem aus dem Bleikammersystem austretenden Gase, und sie soll des Zusammenhanges wegen gleich hier beschrieben werden. Natürlich muß ein in Fabriken regelmäßig anzuwendendes Verfahren leicht, in kurzer Zeit und mit wenigen Apparaten auszuführen sein.

Man bestimmt den Sauerstoff durch Absorption desselben aus dem Gasgemenge und Ermittelung der dadurch entstehenden Volumverminderung. Von den früher angewendeten Absorptionsmitteln für Sauerstoff sind mehrere so gut wie ganz außer Gebrauch gekommen, wie Stickoxyd, das zuerst von Priestley, dann noch von Scheurer-Kestner[3]), später auch von Wanklyn verwendet wurde, aber ganz unzuverlässig ist[4]); Eisenoxydulhydrat[5]) u. a. m. Ammoniakalisches oder salzsaures Kupferchlorür sind ganz gut anwendbar, aber doch nicht so günstig wie Pyrogallol und Phosphor, zwischen welchen beiden die Wahl nur schwanken kann.

Eines der besten Absorptionsmittel für Sauerstoff ist die alkalische Lösung von Pyrogallol, welche schon 1820 von Chevreul dazu vorgeschlagen, aber erst beinahe 20 Jahre später von Justus Liebig praktisch angewendet worden ist. Zwar hat Calvert behauptet[6]), daß bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallol auf Sauerstoff Kohlenoxyd entstehe, also dieses Reagens kein zuverlässiges sei; aber er experimentierte mit reinem Sauerstoff, während Poleck gefunden hat[7]), daß eine CO-Bildung bei Gasgemischen mit etwa 20 Vol.-Proz. Sauerstoff nicht eintritt. Man kann diese Methode mit der Winklerschen Gasbürette oder dem bekannten Orsatschen Apparat ausführen, oder auch mit dem von Max Liebig konstruierten Apparat[8]), der ein außerordentlich rasches Arbeiten (eine Bestimmung in drei Minuten) ermöglicht. Der Apparat (welcher von

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 567 (1890). — [2]) Ebend. S. 513 (1890). — [3]) Compt. rend. **68**, 608. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 78. — [5]) Vogt, Dingl. Journ. **210**, 103. — [6]) Proceedings Manchester Lit. and Phil. Society 1863, S. 184. — [7]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869, S. 451. — [8]) Dingl. Journ. **207**, 37; Wagners Jahresber. f. 1873, **19**, 239.

Dr. Geissler in Bonn angefertigt wird) läßt sich bei Anwendung anderer Absorptionsmittel auch für andere Gase benutzen, z. B. mit Kalilauge gefüllt für Kohlensäure. Er arbeitet schneller als die Winklersche Gasbürette, erlaubt aber nicht, wie diese, eine vollständige Analyse eines Gases mit derselben Probe anzustellen. Für diesen Zweck hat allerdings Liebig einen zweiten Apparat erdacht, in bezug auf welchen jedoch auf die Quelle [1]) verwiesen werden muß.

Es ist öfters vorgeschlagen worden, das Gas von etwa vorhandenem Schwefeldioxyd oder Oxyden des Stickstoffs, welche (außer N_2O) ebenfalls von dem alkalischen Pyrogallol absorbiert werden würden, durch längeres Zusammenbringen mit einer Lösung von Kaliumbichromat über Quecksilber oder wenigstens durch Behandlung mit Wasser zu reinigen; aber der durch diese sauren Gase verursachte Fehler ist bei der Untersuchung der das Bleikammersystem verlassenden Gase auf Sauerstoff zu gering, als daß es für den Fabrikgebrauch irgend nötig wäre, ihn zu berücksichtigen [2]).

Man stellt das Reagens gewöhnlich durch Auflösung von 25 g Kalihydrat und 10 g Pyrogallol in 400 ccm Wasser her. Ein Übelstand desselben ist der, daß die Lösung sich allmählich verdickt und lange vorher unbrauchbar wird, ehe alles Pyrogallol wirklich verbraucht ist; es wird dadurch etwas unbequem und kostspielig.

Phosphor, eines der ältesten Absorptionsmittel für Sauerstoff, ist wieder sehr allgemein in Gebrauch gekommen, seitdem die Art seiner Anwendung gehörig studiert worden ist und seitdem er auch im Handel in sehr dünnen Stangen erhältlich ist, welche eine große Absorptionsoberfläche bieten. Natürlich muß man ihn mit Wasser bedeckt halten und nur bei der Arbeit selbst dem zu analysierenden Gase aussetzen. Er wirkt nur bei Temperaturen von 16° an, am besten etwas darüber. Diese Bedingung muß durchaus erfüllt werden, was aber auch im Winter leicht möglich ist, wenn man den Apparat an einem warmen Orte (bei den Kammern) aufbewahrt. Die Wirkung des Phosphors auf Sauerstoff wird allerdings durch Dämpfe von gewissen organischen Substanzen gestört, aber solche kommen im Kammergas nicht vor. Übrigens werden doch die Gase, sowohl für das Pyrogallol als für den Phosphor, oft durch Waschen mit Kalilauge u. dgl. von Säuren befreit, was man aber meist ohne großen Fehler unterlassen kann. Die Wirkung des Phosphors auf den Sauerstoff gibt sich sofort durch Bildung eines weißen Nebels zu erkennen; man muß einige Minuten warten, bis dieser Nebel verschwunden ist, um sicher zu gehen, daß die Absorption des Sauerstoffs beendigt ist. Ein einmal mit Phosphorstängelchen beschickter Apparat reicht für viele Hunderte von Analysen aus; doch sollte der Phosphor durch Umwickelung des Gefäßes mit schwarzem Papier u. dgl. vor der Einwirkung des Tageslichtes geschützt werden, weil sonst unwirksamer roter Phosphor entsteht.

Die Anwendung beider Reagenzien kann in einem Orsatschen oder einem Liebigschen Apparat (s. oben), einer Winklerschen, Hempelschen oder Bunteschen Bürette oder jedem ähnlichen Apparate geschehen; vgl. darüber unter anderen Lunge und Berls Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie 1914, S. 124 ff. und derselben Verfasser: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1910, I, S. 247 ff. und S. 412 f.

[1]) Dingl. Journ. **207**, 44. — [2]) Bode, ebend. **208**, 222.

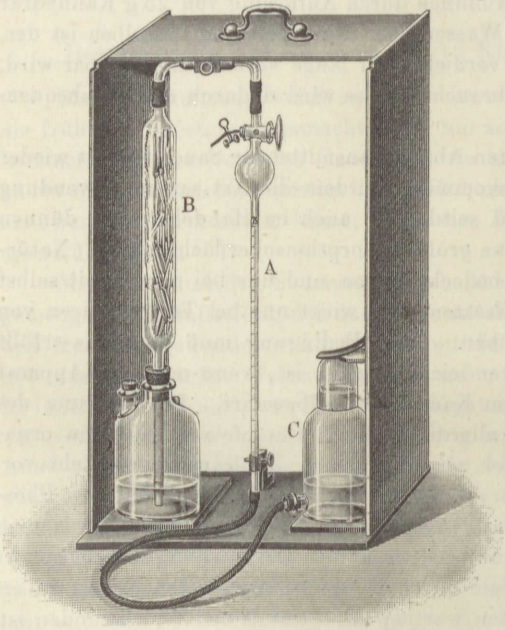
Von Lindemann ist ein speziell für Phosphor dienlicher Apparat konstruiert worden[1]), s. Fig. 176. Die Meßröhre *A* trägt oben einen Dreiweghahn; sie hält 100 ccm, wovon die untersten 25 ccm in dem zylindrischen Teile enthalten sind, der in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist. *B* ist das mit dünnen Phosphorstängelchen gefüllte Absorptionsgefäß, *C* die Niveauflasche. Die Handhabung ist genau wie beim Orsat-Apparat, von dem in der Tat der vorliegende nur ein Abschnitt ist.

Verbesserte Formen des Orsat-Apparates beschreibt Dennis[2]).

Bestimmung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs im Röstgas.

Das Röstgas kann diese Substanzen enthalten, wenn man den Salpeter gleich in oder direkt hinter den Kiesöfen zersetzt, wie in England üblich. Man bestimmt jedoch nur selten die Stickstoffoxyde und Säuren im Röstgas und nicht einmal häufig im Kammergas; man kann sich letzteres ersparen, weil die Farbe des Kammergases auf der einen Seite und die Untersuchung der Tropfsäuren auf der anderen Seite (vgl. 7. Kapitel) genügende Handhaben für die Führung des Prozesses geben.

Fig. 176.



Bei guter Betriebsaufsicht werden jedoch die Austrittsgase regelmäßig untersucht, und zwar nicht nur auf ihren Gesamtgehalt an Säuren, sondern auch auf denjenigen an Stickstoffsäuren. Man kann dies nach den von dem englischen Sodafabrikantenverein niedergelegten Regeln tun, die wir im 7. Kapitel wiedergeben werden. Stickoxyd ist dabei nicht mit eingeschlossen, doch werden wir sehen, daß sich dies leicht bestimmen läßt. An dieser Stelle geben wir nur einen kurzen Abriß der von Lunge und Naef in ihren ausführlichen Untersuchungen über den Bleikammerprozeß[3]) angewendeten Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoffoxyden und Schwefeldioxyd. Man teilt den von den Kammern abzusaugenden Gasstrom durch ein Schenkelrohr in zwei Zweige, welche mit besonderen Reihen von Absorptionsröhren in Verbindung stehen. Ein Zweig geht durch drei U-Röhren mit konzentrierter Schwefelsäure, welche N_2O_3 und N_2O_4 zurückhält, und ein viertes U-Rohr mit angesäuertem Chamäleon (zur Ab-

[1]) Winkler, Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 106. — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. 1912, S. 898. — [3]) Chem. Ind. 1884, S. 5.

sorption von NO). Der andere Zweig des Schenkelrohres führt zuerst in ein langes, mit Baumwolle oder Glaswolle gefülltes Rohr, wo mechanisch übergerissene Schwefelsäuretröpfchen zurückgehalten werden, und dann in zwei U-Röhren mit reiner Natronlauge zur Bestimmung der SO_2. (Dies ist nicht ganz einwandfrei, weil ein wenig SO_2 in dem Verbindungsrohre selbst zu H_2SO_4 oxydiert und darin zurückgehalten werden kann, aber der dadurch verursachte Fehler kann nur sehr gering sein, und eine bessere Methode ist eben noch nicht bekannt.) Am Ende jeder Reihe von U-Röhren befindet sich ein Aspirator, bestehend aus einer Zwanzigliterflasche, eingeteilt in einzelne Liter, verbunden durch einen Bodenhahn oder mit Hahn versehenen Heber mit einer anderen Flasche von gleicher Größe, so daß man die Menge des durch jede der beiden Reihen von Absorptionsapparaten abgesaugten Gases messen kann. Das im Aspirator zurückbleibende Gas wird auf seinen Gehalt an Sauerstoff untersucht (näheres im 7. Kapitel); Stickstoff ergibt sich aus dem Unterschiede. Das Schwefeldioxyd findet man durch Behandlung der Natronlauge mit Bromwasser und Niederschlagung der aus dem SO_2 entstandenen Schwefelsäure mit Chlorbaryum. In der Schwefelsäure werden Stickstofftrioxyd und Tetroxyd in der im 3. Kapitel (S. 426 und 432) beschriebenen Weise bestimmt, indem man sie sowohl mit Chamäleon titriert als auch im Nitrometer analysiert. Das mit Chamäleon gefüllte Absorptionsrohr soll das Stickoxyd zurückhalten, welches man dadurch bestimmt, daß man titrierte Ferrosulfatlösung zusetzt und mit Chamäleon zurücktitriert. Für Gase, welche sehr viel SO_2 enthalten, läßt sich diese Methode nicht anwenden; man muß dann darauf Verzicht leisten, das N_2O_3 und N_2O_4 gesondert zu bestimmen und muß nach den im 7. Kapitel für Analyse der Austrittsgase beschriebenen Methoden arbeiten.

Stickoxydul kann in den Kammergasen in sehr kleinen Mengen vorkommen. Für seine Bestimmung verweisen wir auf die im 7. Kapitel beschriebenen Methoden zur Untersuchung der Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturm. Es konnte früher nie direkt in Kammergasen nachgewiesen werden, obwohl schon die Wahrscheinlichkeit dafür spricht, daß es in kleinen Mengen darin vorhanden ist. Die früher bekannten Methoden zu seiner Nachweisung und Bestimmung versagen ebenso vollständig in Gegenwart anderer Stickstoffoxyde. Vielleicht ist dazu Knorres Methode anwendbar [1]), nämlich Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff in einer Drehschmidtschen Platinkapillare, oder aber die von Pollack [2]) gefundene Methode, wonach man das Gas, gemischt mit reinem Kohlenmonoxyd, in einer hellrotglühenden Drehschmidtschen Kapillare verbrennt, die Kontraktion mißt und das gebildete Kohlendioxyd bestimmt. Die Kontraktion für NO ist $= \frac{NO}{2}$; 2 Vol. NO + 2 Vol. CO = 1 Vol. N_2 + 2 Vol. CO_2. Dagegen gibt N_2O bei der Verbrennung mit CO gar keine Kontraktion, denn 1 Vol. N_2O + 1 Vol. CO = 1 Vol. N_2 + 1 Vol. CO_2. In beiden Fällen ist das Volumen des entstandenen und durch Absorption in Kalilauge zu messenden CO_2 gleich dem von NO + N_2O. Man erhält daher das Volumen des Stickoxyduls durch Abzug des doppelten Volumens der ersten Kontraktion von dem Volumen der Kohlensäure.

[1]) Berl. Ber. **33**, 2136. — [2]) Inaug.-Diss., Prag 1902, S. 52.

Hempel[1]) bestimmt sehr kleine Mengen von Stickoxydul, wie sie in Kammergasen vorkommen können, durch Abkühlung des Gases mittels flüssiger Luft, wodurch das N_2O zu einer Flüssigkeit kondensiert wird, Zusatz von elektrolytisch erhaltenem Knallgas ($H_2 + O$) und Explosion in einer Explosionspipette. Die Zunahme des Volumens des auf diesem Wege erhaltenen Gases entspricht der Hälfte des ursprünglich vorhandenen Stickoxyduls. Er fand auf diesem Wege in den Austrittsgasen der Freiberger Fabrik 0,063 bis 0,073 Proz., in solchen der Außiger Fabrik 0,11 bis 0,14 Proz., in einem sehr schlechten Kammergase 0,25 Proz. N_2O.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 600 ff.

Fünftes Kapitel.

Die Konstruktion der Bleikammern.

Im 1. Kapitel, S. 5, ist schon erörtert worden, in welchen Stadien sich die Konstruktion desjenigen Apparates herausgebildet hat, in dem bis auf die neuere Zeit sämtliche Schwefelsäure des Handels, mit Ausnahme des rauchenden Vitriolöles, erzeugt wurde und auch noch heute zum größeren Teile erzeugt wird, nämlich der Bleikammern. Die Veranlassung zu ihrer Erfindung lag darin, daß bei der Bildung der Schwefelsäure der Luftsauerstoff durch Vermittelung von Stickstoffsäuren unter Einbeziehung von Wasser auf Schwefeldioxyd übertragen wird:

$$SO_2 + O + H_2O = SO_4H_2,$$

und daß hierzu große Räume erforderlich sind, weil SO_2 und O, mit dem den letzteren begleitenden N, Gase sind. Auch braucht die Reaktion eine gewisse Zeit, indem die als Sauerstoffüberträger dienenden Stickstoffoxyde sich oftmals reduzieren und wieder oxydieren müssen, und die Gase und Flüssigkeiten nur allmählich in so innige Mischung miteinander geraten, daß sie wirklich in Reaktion treten können, wofür eben ein entsprechend großer Raum vorhanden sein muß. Aus den auf S. 600 und 602 angestellten Berechnungen folgt, daß auf jedes im Rohschwefel enthaltene Kilogramm Schwefel 6199 Liter und bei Verbrennung von Pyriten auf jedes Kilogramm Schwefel 8145 Liter Gase, auf 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck reduziert, in Reaktion treten müssen, und diese Zahlen werden durch die höhere Temperatur, den Wasserdampf usw. noch erheblich vergrößert. Es müssen also ganz bedeutende Räumlichkeiten hergestellt werden, um diese großen Gasmengen zu beherbergen. Da man es nun aber mit den stärksten Säuren in gasförmiger und flüssiger Form zu tun hat, so kommen die meisten sonst zum Bau von Apparaten verwendeten Materialien als unmöglich außer Betracht, und da von den hier verwendbaren das Glas, Porzellan u. a. m. durch die erforderliche Größe der Apparate ausgeschlossen sind, so bleibt in der Tat nur ein Material übrig, welches billig und zugleich tauglich für den vorliegenden Zweck ist, nämlich das Blei. Die Nachteile dieses Metalles: seine große Schwere, seine Weichheit und geringe Festigkeit, seine Leichtschmelzbarkeit, sein verhältnismäßig immer noch hoher Preis müssen zurückstehen vor den Vorteilen für diesen Zweck, welche unter den unedlen Metallen kein einziges mit ihm teilt. Diese sind: seine große chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber den sauren Gasen und der am Boden sich ansammelnden flüssigen Säuren; seine Dehnbarkeit, welche es erlaubt, es in große Tafeln zu walzen, seine außerordentliche Biegsamkeit und Zähigkeit, durch deren Hilfe man ihm leicht alle möglichen Formen geben kann, und

schließlich gerade seine Leichtschmelzbarkeit, welche es erlaubt, die Ränder zweier Tafeln durch Zusammenschmelzen mit einem Bleistreifen so vollständig zu vereinigen, daß sie für alle praktischen Zwecke ein Ganzes bilden, und es daher möglich ist, Gefäße von beliebig großen Dimensionen und beliebiger Form herzustellen, wenn man nur dafür sorgt, daß die Wände des Gefäßes von außen unterstützt werden und nicht durch ihr eigenes Gewicht zusammensinken können.

Einen ganz besonderen Vorteil gewährt die Anwendung des Bleies dadurch, daß man selbst nach einer Reihe von Jahren, wenn die Kammern vollständig unbrauchbar geworden sind, den größeren Teil ihres Wertes durch Umschmelzen des Materials wiedererhalten kann; selbst der bleihaltige Schlamm kann noch zugute gemacht werden.

In Deutschland bestanden im Jahre 1911 86 Betriebe mit Bleikammern und 17 Betriebe mit Blei- und Kontaktkammern.

In Belgien bestanden im Jahre 1911 26 Fabriken mit Bleikammern von zusammen etwa 400 000 cbm Inhalt.

Versuche, die Schwefelsäurekammern aus anderen Materialien als Blei herzustellen, sind völlig fehlgeschlagen. Dahin gehören die Vorschläge von Leyland und Deacon[1]), sie aus hartgebrannten Tonsteinen, Schiefer, Sandstein, Basalt usw., mit einer Mischung von geschmolzenem Schwefel und Kiessand als Mörtel, zu bauen. Vulkanisierter Kautschuk oder Guttapercha sind ebensowenig verwendbar; Krafft hat gefunden[2]), daß in einer Schwefelsäurekammer Guttapercha über sechsmal mehr als Blei dem Gewichte nach und beinahe $1^1/_2$mal mehr der Oberfläche nach verliert. Übrigens wäre Guttapercha schon darum untauglich, weil es bei der Kammertemperatur schon erweicht und dann von den Gasen gewiß viel schneller angegriffen wird. Simons Zeiodelit[3]), ein Gemenge von 19 Schwefel mit 42 Glaspulver, in halbzölligen Tafeln anzuwenden, ist sicher nie praktisch für diesen Zweck angewendet worden. Ebensowenig Glastafeln u. dgl., die man auch vorgeschlagen hat (Wilson).

Wir wenden uns also zunächst zur Beschreibung des Baues der Bleikammern.

Die Kammern werden immer in einiger Höhe über dem Boden angebracht; man findet sie wohl nirgends mehr auf der Hüttensohle selbst oder auf so niedrigen Fundamenten ruhend, daß man nicht mindestens unter ihnen herumgehen könnte; fast immer aber sind sie bedeutend höher angebracht, als für den eben erwähnten Zweck an sich nötig wäre. Der erste Zweck davon ist freilich nur der, daß man sich immer davon überzeugen könne, ob die Kammern dicht halten; wenn ihr Boden nicht ganz leicht zugänglich ist, so kann es vorkommen, daß sehr große Mengen von Schwefelsäure in den Erdboden einsickern, ehe man etwas davon gewahr wird, und dies bedeutet nicht allein einen Verlust von Schwefelsäure, sondern, was noch schlimmer ist, die Fundamente werden dadurch untergraben und zerstört und das ganze Gebäude kann plötzlich zusammenstürzen. Die Kosten für die höhere Fundamentierung der Kammern auf Pfeilern u. dgl. sind ja nicht verloren, denn man gewinnt dann den ganzen Raum unter ihnen entweder als Magazin, welches im Winter

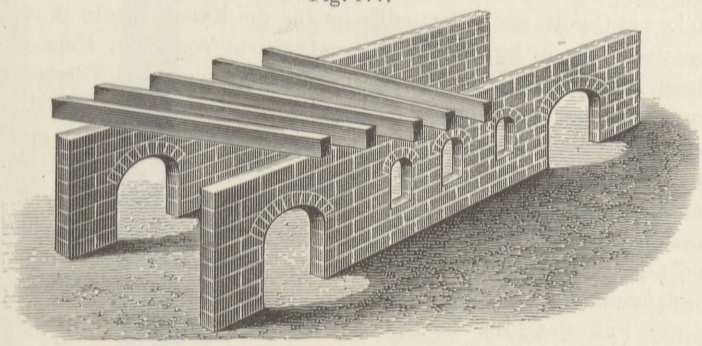
---

[1]) Patente vom 10. September und 2. Dezember 1853; Wagners Jahresber. 1855, S. 48. — [2]) Wagners Jahresber. 1859, S. 137. — [3]) Dingl. Journ. **155**, 100.

durch die Kammern immer auf einer mäßig hohen Temperatur erhalten wird, oder kann ihn sogar, wenn man Höhe genug hat, zum Aufstellen der Kiesöfen u. dgl. benutzen. Früher fand man Fabriken, welche wegen Raummangels sogar Sulfatöfen, Sodaöfen u. s. f. unter den Kammern angelegt hatten; diese stehen dann freilich, damit ihr Bodengebälk nicht durch die strahlende Wärme der Schmelzöfen Schaden leidet, 9 bis 11 m hoch über dem Boden; wenn nur die Kiesöfen, welche nicht so heiß werden, darunter stehen, kommt man mit 5 bis 6 m aus; für Lagerzwecke allein genügt meist schon 3 m Pfeilerhöhe.

Wie auch immer die Kammern gebaut sein mögen, so muß man sich zunächst davon überzeugen, daß das Erdreich ein gutes Fundament abgibt; denn wenn sich der Baugrund an einer Stelle mehr als nach der anderen senkt, so muß die Kammer aus dem Lot und ihr Boden aus der Wage kommen,

Fig. 177.



was bei der Füllung des Bodens mit Säure und der Instabilität der Kammerwände große Unannehmlichkeiten zur Folge hat. Kiesiger oder steiniger Baugrund ist der beste, nächstdem sandiger oder toniger; ein mergeliger oder kalkiger Baugrund sind schlecht, weil denn doch durch Zufall Säure verschüttet werden kann, welche ihn angreift, und selbst bei manchen Lehmsorten ist dies schon bedenklich. Man muß sich in solchen Fällen dadurch helfen, daß man den ganzen Boden unterhalb der Kammern asphaltiert, um ihn zu schützen.

Die Pfeiler, auf welche die Kammer zu stehen kommt, müssen selbstredend bis auf den „gewachsenen" Boden herabreichen, wie bei gewöhnlichen größeren Hochbauten. Ist dieser zu tief unter Ackerkrume, Schutt u. dgl. vorhanden, so daß es zu kostspielig sein würde, bis zu der Tiefe, wo man ihn findet, auszuschachten und aufzumauern, so muß man nach bekannten baulichen Regeln Pfähle einschlagen und auf diesen bauen.

Die Pfeiler selbst können aus Mauerwerk, Stein, Gußeisen oder Holz bestehen. Bisweilen findet man statt einzelner Pfeiler ganze Mauern, nämlich zwei Längsmauern, welche durch Querschwellen verbunden sind, und welche durch Fenster, Türen usw. unterbrochen sein können, wie es die Skizze in Fig. 177 zeigt.

Solche Längsmauern erfordern viel Material und machen den Raum unter den Kammern dunkel, trotz der Fenster. Sie sind nur zweckmäßig, wo man die Kammern ungewöhnlich hoch anlegt, um Öfen darunter anzubringen, und wo man Pfeiler nicht für stark genug für die große Höhe hält. Bis 8 m wenigstens wird man Pfeiler vorziehen.

Die Pfeiler sind am billigsten, wenn sie aus Holz oder Ziegeln hergestellt sind; viel seltener finden sie sich aus Steinen gemauert; dagegen bestehen sie häufig aus dem zwar teureren, aber viel dauerhafteren und solideren Eisen. Wenn man sie aus Holz macht, so muß man dazu gute Stämme oder kantig behauenes Holz von mindestens 0,25, besser 0,30 m Seite nehmen. Man wendet fast immer Nadelholz an, meist Kiefernholz; doch ist das amerikanische Fichtenholz (Pechkiefer, Pitch-pine) oder das Holz der Weimutskiefer (yellow pine), wie sie beim Schiffsbau angewendet werden, trotz des höheren Preises wegen der viel größeren Dauerhaftigkeit dem Kiefernholze vorzuziehen. Dies gilt übrigens nicht nur von den Fundamentpfeilern, sondern noch viel mehr von dem Gerüst der Kammer selbst; aber es dürften diese Holzarten im Inneren kontinentaler Länder oft zu schwer erhältlich und auch zu teuer sein. Je nach der Höhe der Pfeiler und dem darauf liegenden Gewichte (das man auf 580 kg pro Quadratmeter Grundfläche für die Kammersäure in einer vollen Kammer und auf 730 kg für das Gesamtgewicht von Blei, Holz und Säure anschlagen kann) muß ihre Dicke, ihr Abstand und ihre Verstrebung verschieden sein; aber wenn man als Durchschnittsdimension eine Höhe von 3 bis 4 m rechnet (höher wird man hölzerne Pfeiler nicht leicht machen), so werden sie nicht weiter als 3 bis höchstens 3,8 m von Mitte zu Mitte voneinander abstehen dürfen. Jedenfalls sind sie auf einer steinernen Schwelle fundamentiert, welche aus dem Boden herausragen sollte, damit keine Feuchtigkeit und noch weniger Säure an das untere Ende des Pfostens kommen kann; der Fundamentstein hat oben eine Aushöhlung von 15 bis 25 mm Tiefe, in welche der Fuß des Pfostens genau einpaßt und davon festgehalten wird; zuerst gießt man aber ein wenig Teer oder Asphalt hinein.

Oft findet man gemauerte Pfeiler. Auch diese macht man nicht gern über 4 m Höhe, obwohl sie bis 5 m vorkommen; man gibt ihnen mindestens 0,45, besser 0,60 m im Quadrat. Sie werden aus gewöhnlichen Mauerziegeln, am besten mit sehr kalkarmem Mörtel, gemacht. Die gemauerten Pfeiler sind in vielen Fabriken durch gußeiserne ersetzt worden, weil sie beim Überfließen von Säure sehr leiden, und namentlich oben, wo die Balken aufliegen, morsch werden.

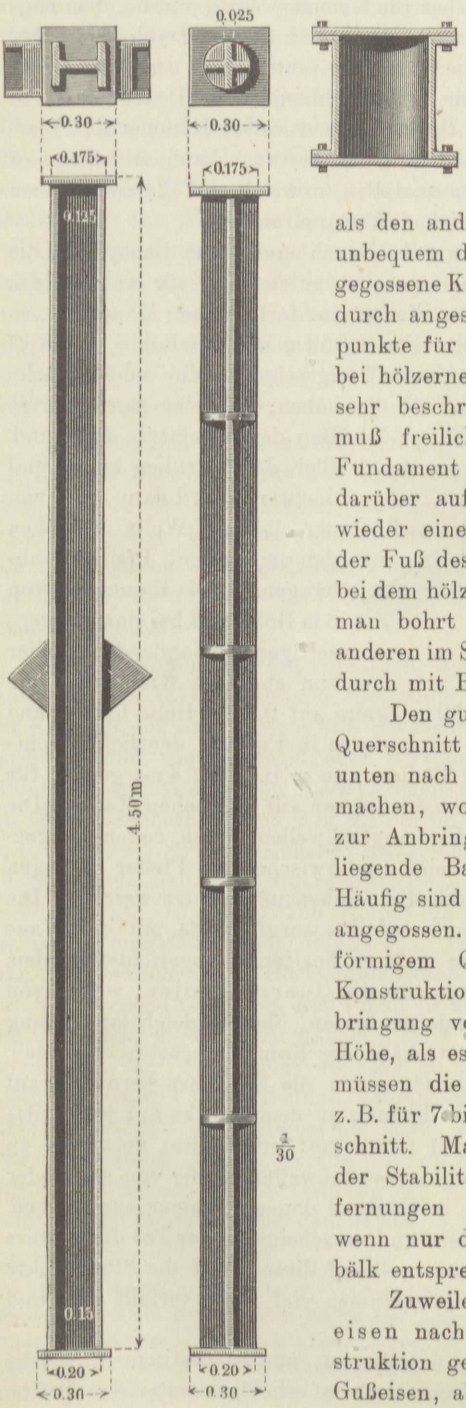
Auf dem Kontinent, wo man für kältere Winter und heißere Sommer Sorge tragen muß, als in England, und demnach die Kammern in ein ganzes Haus einschließen muß, kann man die Pfeiler für die Kammern gleich an die Seitenmauern des Hauses anschließen; besser jedoch hält man sie ohne Verband mit den letzteren, weil sie sich in verschiedener Weise von diesen senken.

Bei breiteren Kammern (7 m und darüber) findet man auch kombinierten Bau, nämlich Mauerpfeiler für die beiden Längsseiten und hölzerne Säulen zur Stütze des Zentrums.

Steinerne Pfeiler dürften wohl nur selten für Säurekammern angewendet werden. An Bruchsteine kann man gar nicht denken, wenn man nicht die Pfeiler ganz außerordentlich groß und plump machen will, und Quadersteine sind an den meisten Orten viel zu teuer. Im übrigen sind natürlich steinerne Pfeiler äußerst solid und fast unverwüstlich, außer wenn die Steinsorte sehr weich und mürbe ist. Selbst Kalkstein, wenn er gut geteert ist oder durch Keßlers Fluosilikate säurefest gemacht wird, könnte noch allenfalls angewendet werden; besser vermeidet man ihn natürlich.

Von den größeren Fabriken werden neuerdings, trotz der größeren Anschaffungskosten, fast allgemein gußeiserne Pfeiler für die Fundamentierung der Kammern angewendet. Man kann diese bis 9 oder selbst 11 m hoch machen; sie nehmen sehr wenig Raum weg und sind so gut wie unverwüstlich, wenn sie hin und wieder angestrichen werden. Man kann ihnen bedeutend höhere Lasten zumuten als den anderen Pfeilern, außer wenn man diese unbequem dick nimmt, und kann sie durch angegossene Konsole oder Schuhe oder selbst später durch angeschraubte Stücke zugleich als Stützpunkte für viele andere Zwecke benutzen, was bei hölzernen oder gemauerten Pfeilern nur in sehr beschränktem Maße der Fall ist. Man muß freilich ein gemauertes oder steinernes Fundament bis zur Erdbodenhöhe oder etwas darüber aufführen, und in dem obersten Stein wieder eine Vertiefung ausarbeiten, in welche der Fuß des eisernen Pfeilers paßt, wie es oben bei dem hölzernen beschrieben worden ist. Oder man bohrt Löcher in den Stein, entsprechend anderen im Säulenfuße, und stellt die Verbindung durch mit Blei vergossene Krampen u. dgl. her.

Fig. 178. Fig. 179. Fig. 180.



Den gußeisernen Pfeilern gibt man oft den Querschnitt eines H und verjüngt sie etwas von unten nach oben. Fig. 178 wird dies deutlicher machen, wobei auch auf jeder Seite ein Schuh zur Anbringung von Streben für das darauf liegende Balkenwerk angegossen gezeigt ist. Häufig sind solche Schuhe auf allen vier Seiten angegossen. Eine andere Konstruktion mit kreuzförmigem Querschnitt zeigt Fig. 179. Diese Konstruktionen sind besser geeignet zur Anbringung von Konsolen u. dgl. Bei größerer Höhe, als es in der Zeichnung angenommen ist, müssen die Pfeiler entsprechend stärker sein, z. B. für 7 bis 8 m Höhe unten 0,30 m im Durchschnitt. Man kann solche Pfeiler, unbeschadet der Stabilität der Kammern, bis zu Entfernungen von 6 m voneinander anbringen, wenn nur das darauf liegende horizontale Gebälk entsprechend stark ist.

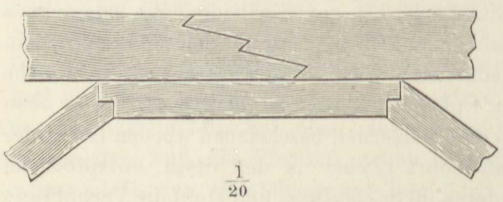
Zuweilen werden die Pfeiler aus Schmiedeeisen nach der Fig. 180 gezeichneten Konstruktion gemacht, die zwar etwas teurer als Gußeisen, aber zuverlässiger und haltbarer ist.

In ausgedehnter Weise geschieht die Verwendung von Schmiedeeisen beim Kammerbau bei dem weiter unten zu beschreibenden „System Moritz".

In den meisten Fabriken werden die Pfeiler so gestellt, daß sie gerade unter das Seitengerüst kommen, welches die Kammerwände und bei dem englischen System auch die ganze Decke zu tragen hat. Dies ist jedoch nur für sehr schmale Kammern genügend; bei breiteren (von 6 m an) muß man eine mittlere Pfeilerreihe hinzufügen, um ein Durchbiegen der Bodenbalken zu verhüten. Da aber das Gewicht der Säure in einer vollen Kammer das Vierfache von dem des Bleies und Holzes zusammen betragen kann, so scheint es richtiger, die Pfeiler mehr nach innen zu stellen, in welchem Falle zwei Reihen selbst für eine Kammer von gewöhnlicher Weite zureichen.

Über den Pfeilern liegen nun zunächst, nach englischem Bausystem, die den längsten Dimensionen der Kammer parallel laufenden Längsschwellen. Wenn die Kammer statt der einzelnen Pfeiler eine fortlaufende Mauer hat, so genügt eine Abdeckung derselben mit einer 0,050 m starken Bohle; wenn es dagegen einzelne Pfeiler sind, so muß die Längsschwelle eine solche Stärke haben, daß der ganze übrige Bau der Kammern, Holz und Blei, darauf ruhen kann, und die Stärke wird dann noch von der lichten Weite zwischen den einzelnen Pfeilern abhängen. Bei Kammern von 6 m Höhe und bei einem gegenseitigen Abstande der Pfeiler von ebenfalls 6 m sollten die Längsschwellen nicht weniger als 0,30 m Breite auf 0,35 m Höhe haben, und außerdem durch Streben unterstützt sein, wie es in Fig. 181 deutlich ersichtlich ist. Bei engerem Abstande der Pfeiler, also z. B. 3 bis 4 m, genügt für die Längsschwellen Holz von 0,23 × 0,30, immer auf der hohen Kante. Die Stöße der einzelnen Balken, welche die Längsschwellen bilden, sollen gut verbunden sein, z. B. wie dies Fig. 181 zeigt, und zwischen die Pfeiler zu liegen kommen, da, wo sie von unten durch die Streben unterstützt werden. Die obere Fläche der Längsschwellen muß auf das sorgfältigste mit der Wage von einem Ende der Kammer bis zum anderen horizontal abgerichtet werden.

Fig. 181.



Über die Längsschwellen kommen nun die Querschwellen, welche von einer Längsseite der Kammer zur anderen laufen, aber zugleich lang genug gemacht werden, um nicht nur das Gebälk des Kammergerüstes zu tragen, sondern auch auf beiden Seiten einen Gang um die Kammern herum darauf anbringen zu können. Übrigens braucht man zu dem Zwecke nur jede dritte oder selbst vierte Schwelle hinreichend (1,5 m auf jeder Seite) vorstehen zu lassen. Auf dem Kontinent macht man diese Schwellen häufig von ganz oder beinahe quadratischem Querschnitt, in England dagegen immer aus starken, auf der hohen Kante stehenden Bohlen, und es scheint in der Tat die letztere Konstruktion den Vorzug zu verdienen, weil auf diese Weise die Stützpunkte für den Kammerboden für gleiches Holzvolumen viel mehr verteilt sind und der Bau dadurch stärker wird.

Auch hier kommt es auf die Spannweite an, um zu bestimmen, welche Stärke das Holz haben muß. Bei Kammern von erheblich unter 6 m Breite,

die man wohl neuerdings nicht häufig findet, kann man ohne Mittellängsschwelle auskommen und die Querschwellen 0,075 × 0,225 m und von entsprechender Länge nehmen; wenn dagegen die Kammer 6 m und darüber breit ist, so kann man nicht gut ohne eine Mittelreihe von Pfeilern und Längsschwellen auskommen, und kann dann, wenn es Schwierigkeiten macht, so lange Bohlen zu bekommen, ohne Anstand zwei Längen davon anwenden, welche auf der Mittelschwelle und je einer Randschwelle aufruhen. Der Horizontalabstand der Bohlen ist gewöhnlich 0,30 m von Zentrum zu Zentrum. Manche Fabriken nehmen sie 0,075 × 0,275 m stark. Die Länge der Querschwellen wird gleich der Breite der Kammern + der Stärke des Kammergerüstes + der Weite des Umganges um die Kammern.

Die Querschwellen werden nun mit einer Dielung von 0,025 m Stärke belegt, welche ebenfalls völlig horizontal nach allen Seiten hin gelegt werden muß. Dem Werfen der Dielen, dem sie durch die spätere Erwärmung sehr ausgesetzt sind, muß man nach bekannten Regeln der Zimmerkunst vorzubeugen suchen. Die Kanten der Dielenbretter sind abgestoßen, so daß ein vollkommen ebener Boden mit nicht fühlbaren Ritzen entsteht.

Es findet sich übrigens auch, namentlich häufig in kontinentalen Fabriken, ein anderes Bausystem für den Unterbau der Kammern. Es werden dabei zunächst von Pfeiler zu Pfeiler quer über die Breite der Kammer starke Querschwellen gelegt; auf diese kommen Längsschwellen in großer Anzahl, ähnlich den Bodenbalken eines gedielten Fußbodens, und darüber die Dielung wie gewöhnlich, so daß also die Dielenbretter wieder quer über die Breite der Kammern laufen.

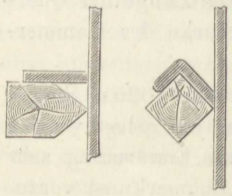
Darüber kommt nun das eigentliche Kammergebälk, welches zur Unterstützung und Aufhängung der Bleiwände dient. Es besteht für jede Wand der Kammer aus einer Boden- und Deckschwelle, die durch eingezapfte Ständer vereinigt und durch Riegel oder Streben weiter verbunden werden. Die Ständer sind entweder von quadratischem Querschnitt, und dann gewöhnlich bei einer Kammerhöhe von 6 m 0,15 m im Quadrat, oder oblong, z. B. 0,175 × 0,075 m, die Schwellen ebenso stark, aber flach liegend, die Ständer so in sie eingezapft, daß ihre längere Seite quer über die Schwelle kommt, also sie gerade deckt. In den Ecken greifen die Schwellen übereinander, wobei sie ineinander eingefalzt sind. Wenn man keine Querriegel anwendet, so gibt man den Ständern 1 m Horizontalabstand voneinander; wenn man sie aber durch Querriegel verbindet, kann man sie eher einige Zentimeter weiter stellen. Die Querriegel sind 0,08 × 0,05 m stark, werden nur wenig in die Ständer eingelassen, um diese nicht zu sehr zu schwächen, und kommen etwa alle 1,2 m bis 1,4 m Vertikalabstand voneinander; zugleich erreicht man es auf diese Weise, daß das Kammerblei etwas von den Ständern absteht; dies ist sehr zweckmäßig, weil es gerade da, wo es nicht von der Luft berührt und abgekühlt wird, am meisten Neigung hat, von der Säure angegriffen zu werden; auch können Insekten aus dem Holze in dasselbe eindringen [1]). Es kommt

[1]) Ich habe in Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 527 einen solchen Fall beschrieben, wo die betreffenden Käfer den Arten Tetropium luridum und Hylotrupes bajolus angehörten. Beobachtungen derselben Art sind gemacht worden 1891 von Hartmann, dann von Scheurer-Kestner, von W. B. Hart (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, S. 456) und anderen. Die Firma Gebr. Schnorf in Uetikon am Zürichsee

sogar häufig vor, daß man die Querriegel in speziellen Formen schneidet (Fig. 182 und 183), damit sie das Blei nur in einem Punkte berühren. Beinahe dieselbe Wirkung kann man durch Anwendung von Rundhölzern erreichen.

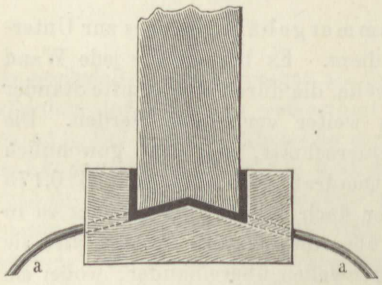
Die beste Holzart für diesen Zweck, wie auch für alle anderen Eälle, wo es sich um Säuren handelt, ist die Pechkiefer (Pinus Australis, pitch-pine), vgl. S. 628, oder auch Weimutskiefer (Pinus Strobus, Yellow pine); aber da diese teuer sind, so nimmt man doch auch oft gewöhnliches Kiefernholz. Es ist gut, dieses gegen die Wirkung der Säure durch einen Kalkanstrich zu schützen, der zugleich einen gewissen Schutz gegen Feuersgefahr bietet. Ein anderer Schutz in ersterer, wenn auch nicht in letzterer Beziehung, besteht im Anstreichen des Holzwerkes mit Steinkohlenteer oder noch besser mit „präpariertem Teer", d. h. einer Auflösung von Teerpech in schweren Steinkohlenteerölen (vgl. Lunge und Köhlers Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., I, S. 533). Der „präparierte Teer" dringt besser in die Poren des Holzes ein und läßt beim Trocknen nicht so viele Risse; er ist dem rohen Teer überhaupt zum Anstrich von Holz, Eisen und Mauerwerk vorzuziehen und kommt dabei kaum teurer.

Fig. 182. Fig. 183.



Der Anstrich des Holzwerkes sollte zweimal gemacht werden, und zwar ehe das Blei angebracht ist, so daß man mit dem Pinsel überall hinkommen kann.

Fig. 184.



Besonders sorgfältig muß man verhüten, daß Säure in die Löcher kommt, wo die Ständer in die Schwellen eingezapft sind. Hier darf kein leerer Raum vorhanden sein, in den Säure eindringen könnte; vielmehr müssen alle Fugen mit Teerpech u. dgl. ausgefüllt sein. Zuweilen schneidet man den Fuß des Ständers und den entsprechenden Teil des Zapfloches in der Bodenschwelle sattelförmig aus, wie es Fig. 184 zeigt. Zwei kleine Bleiröhren *aa* führen alle irgend in die Fugen gelangende Säure in den niedrigsten Punkten ab.

In Frankreich werden zuweilen die Ständer gar nicht in die Bodenschwelle eingezapft, sondern stehen einfach auf derselben und werden nur durch Reibung festgehalten.

Sei es, daß man Querriegel anwendet oder nicht, so muß man doch jedenfalls noch diagonale Streben anbringen, um dem ganzen Gerüst Stabilität zu geben. Es ist ziemlich gleichgültig, wie diese Streben angebracht werden, solange dies nach den bekannten Regeln der Zimmerkunst geschieht.

Wenn die Kammern unter freiem Himmel stehen, wie es in England das allgemein Übliche ist, so macht man eine Längsseite des Gerüstes etwa 0,30 m höher als die andere, damit das Regen- und Schneewasser einen Ablauf von

besitzt eine Bleitafel, die durch den Angriff einer Wespe, Sirex gigas, stark beschädigt worden ist. Viele solche Wespen stecken noch in den von ihnen gemachten Löchern, da sie natürlich augenblicklich eingehen, sowie sie glücklich das Blei durchbohrt haben und dadurch in Berührung mit den Kammergasen kommen.

der Kammer hat, und an der niedrigeren Seite bringt man dann eine Wasserrinne an, welche so konstruiert sein muß, daß das Regenwasser nicht an der Kammerwand hinunter in die Kammersäure am Boden laufen kann.

Zuweilen konstruiert man das Kammergerüst aus Winkeleisen. Dies gibt natürlich einen sehr dauerhaften, netten und reinlichen Bau, bei dem der Nachteil einer Überhitzung des Bleies gar nicht auftreten kann. Doch sind solche Gerüste etwas kostspielig in der Anlage und müssen auch oft durch Anstriche geschützt werden; die Befestigung der Laschen ist auch schwieriger als bei Holzgerüsten. Daher trifft man doch eiserne Kammergerüste nur selten, viel weniger als bei Gay-Lussac- oder Glovertürmen. In einer von mir besuchten Fabrik, wo sich solche sehr gut bewährt haben, bestehen die Seitengerüste aus Schienen von schwachem Winkeleisen, die senkrechten 2,9 m, die wagerechten 2,13 m voneinander entfernt. Eiserne Nägel sind gar nicht vorhanden; die Bleilaschen sind einfach um die Schienen herumgebogen und halten auch so sehr gut. Die Decke ist in ganz ähnlicher Weise an Winkeleisen aufgehängt.

Weiter unten beschreiben wir den Bau von Kammern durch Aufhängung der Bleitafeln an wagerechten Eisenstangen unter Verwendung eines besonderen Kammergerüstes.

Man ist jetzt so weit, um die Kammer selbst aufbauen zu können, und wir betrachten daher jetzt das Kammerblei. Man läßt sich dazu die Bleitafeln in der größten Breite, welche das Walzwerk liefern kann, und von passender Länge walzen, um so wenig als möglich Nähte zu haben. Die Stärke des Bleies wird in England mindestens zu 6 Pfund auf den Quadratfuß genommen, was auf das Quadratmeter 29,22 kg ausmacht, und einer Dicke von 2,6 mm entspricht. Hin und wieder findet man siebenpfündiges Blei (= 34 kg per Quadratmeter oder 3,03 mm Dicke) für die schmalen Seitenwände und die Decke angewendet, oder auch für die erste Kammer eines ganzen Systems.

Obige Dicke genügt vollkommen, um bei rationeller Behandlung die Kammern erst nach zehn oder mehr Jahren erneuern zu müssen; gerade der Boden, den man früher aus stärkerem Blei machen zu müssen glaubte, hält unter gewöhnlichen Umständen am längsten, weil er nicht so heiß wird wie die Wände und die Decke, und weil er durch den sich sammelnden Schlamm von Bleisulfat sehr geschützt wird; nur bei grober Vernachlässigung, wenn flüssige Salpetersäure mit ihm in Berührung kommt, kann er sehr schnell unbrauchbar werden, sei er von dickerem oder dünnerem Blei. Doch hat sich in Stolberg (Auskunft von 1902) gezeigt, daß bei Anwendung von Zinkblende in der Tat der Kammerboden am meisten leidet und deshalb aus stärkerem Blei gemacht werden muß, ebenso wie die Kopfwand der Kammer. Besonders zeigt sich jene Erscheinung am Rande der Kammer, wo sich das Quecksilber (das die schnelle Abnutzung herbeiführt) mehr als in der vom Bleischwamm geschützten Mitte ansammelt und zuweilen in Kügelchen sichtbar ist. Schon nach drei Jahren war manchmal das Blei hier durchgefressen, besonders da, wo das nach innen umgeschlagene Seitenblei das Bodenblei überdeckt. Deshalb wird jetzt der Boden am Rande noch stärker als in der Mitte gemacht und wird dort mit säurefesten Steinplättchen überdeckt. Der Angriff des Quecksilbers ist neuerdings mehr als früher hervorgetreten, weil man mit heißeren Röstgasen arbeitet und so mehr Quecksilber in die Kammer selbst gelangt.

In Amerika ist die gewöhnliche Dicke des Bleies nur 5 Pfund per Quadratfuß, ja zuweilen nimmt man nur 4 Pfund Blei[1]); aber dies ist wohl eine sehr übel angebrachte Sparsamkeit und ist jedenfalls nur bei Anwendung von Rohschwefel möglich.

Andererseits wird in einigen der besten englischen Fabriken nicht nur siebenpfündiges Blei für alle Kammerwände verwendet, sondern an den am meisten der Abnutzung ausgesetzten Stellen, nämlich der Vorder- und Hinterwand der ersten Kammer und einigen Fuß der daran grenzenden Längsseiten derselben, nimmt man neunpfündiges Blei. Es kommt auch vor, daß man die Seitenplatten oben und unten auf je 0,6 m etwas dicker walzt, weil diese Teile auch mehr leiden. Bei möglichst rationellem Bau dieser Art können Kammern mehr als 20 Jahre dauern.

Auf die Qualität des Bleies kommt natürlich viel an. Wir haben schon im dritten Kapitel (S. 356 ff.) gesehen, daß man früher durchaus nicht einig darüber war, ob reines oder unreines Blei der Wirkung der Schwefelsäure besser Widerstand leistet. Nach den Untersuchungen von Lunge und E. Schmid (S. 357) ist aber ohne alle Frage reines (weiches) Blei am besten, im Gegensatz zu der Ansicht vieler Fabrikanten, daß „hartes Blei" sich für Bleikammern besser als Weichblei eigne. An jener Stelle[2]) sind folgende Analysen von für Kammern bestimmtem Blei angeführt: 1. Weichblei der Muldener Hütte 0,001 Proz. Cu, 0,044 Bi, 0,0004 Sb, 0,0005 Fe, 0,0004 Sn 0,0005 Ag, As = 0; 2. Weichblei von Wilh. Leyendecker u. Co. in Cöln: 0,0034 Proz. Cu, 0,0019 Bi, 0,0029 Sb; Spur Fe, 0,0047 As, 0,00025 Cd, Spur Ni und Co, 0,0010 Ag, 0,0002 Zn, 0,0024 O.

G. E. Davis[3]) gibt folgende Analysen von „chemischem Blei", ohne Angabe der Herkunft. Ich gebe sie in abgekürzter Form, da die im Original angegebenen zehnmillionenstel Teile weit über die wirkliche Genauigkeit der Analysen hinausgehen. Die folgenden Zahlen bedeuten Milligramm pro Kilogramm des Bleies.

	A	B	C	D
Antimon	17	19	64	32
Kupfer	21	13	14	19
Silber	22	14	39	16
Eisen	3	2	12	2
Cadmium	1	1	1	2
Wismut	4	2	22	4
Zink	2	1	2	3
Schwefel	1	2	2	1

Nach Eng. and Min. Journ., 8. März 1902[4]), wird in Missouri eine besondere Sorte Blei als „chemisches hartes Blei" bezeichnet, das etwas Kupfer und Antimon enthält, aber nicht von bestimmt festgehaltener Zusammensetzung. Dieses Blei gilt gewöhnlich 5 Cents pro 100 Pfund (= etwa 20 Pfg. pro 45 kg) mehr als gewöhnliches Missouriblei.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 27. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 642. — [3]) Chem. Eng. I, S. 142. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 510.

Mühlhäuser[1]) gibt Analysen von drei Weichbleisorten aus Chicago und St. Louis.

Leyendecker (Engl. Pat. 2756 von 1901) patentiert für chemische Zwecke den Zusatz von 0,1 bis 0,5 Proz. Kupfer oder 0,1 bis 0,5 Proz. Kupfer und 0,1 bis 0,3 Proz. Antimon zu Blei. (Es ist kaum verständlich, was ein solches Patent gegenüber den S. 356 f. erwähnten, von Hochstetter und dann von mir mit E. Schmid vor vielen Jahren veröffentlichten Untersuchungen, auf denen es ganz und gar basiert, bedeuten soll. Ein einzelner darf sich doch nicht einfach die Früchte von Arbeiten aneignen wollen, die ein anderer im Interesse der Gesamtheit gemacht und veröffentlicht hat.)

Durch Herrn Dr. R. Hasenclever empfing ich folgende in Stolberg gemachte Analysen eines gewöhnlichen Weichbleies und eines Obigem entsprechenden Blei „Extraqualität" von W. Leyendecker u. Co. in Cöln-Ehrenfeld (März 1901).

	Weichblei Proz.	Extraqualität Proz.
Bi	0,005 01	0,000 05
Cu	0,017 87	0,066 83
Cd	0,000 04	0,000 03
As	Nichts	0,000 02
Sb	0,000 39	0,050 25
Fe	0,000 89	0,000 74
Zn	0,000 82	0,001 22

Von Antimon ist in der „Extraqualität" so wenig enthalten, daß es seinen nach meinen Untersuchungen geradezu schädlichen Einfluß gegenüber dem überwiegend günstigen des Kupfers nicht zeigen kann. Vermutlich ist aber auch die außerordentlich geringe Menge des Wismuts ($^1/_{100}$ von dem sonst öfters im Weichblei enthaltenen) hier wichtig. Das von Graffweg u. Co. in Düsseldorf empfohlene Blei für die Krellschen Säurekonzentrationsapparate (vgl. 9. Kapitel) dürfte etwas ganz Ähnliches sein.

Im Chem. Trade Journ. **38**, 91 (1906) finden sich folgende Analysen von „gutem chemischen Blei":

	a	b
Wismut	0,0023	0,0139 Proz.
Eisen	0,0021	0,0021 „
Antimon	0,0016	0,0011 „
Kupfer	0,0008	0,0006 „
Cadmium	Spur	Spur
Silber	„	„
Zink	0,0009	0,0005 Proz.

Die Qualität des für Verdampfpfannen zu verwendenden Bleies wird im 9. Kapitel behandelt werden.

R. E. Robinson[2]) probiert „chemisches Blei" dadurch, daß er ein Stück von 2,5 × 2,5 cm in einem Becherglase mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und mit einem Thermometer umrührt. An einem gewissen Punkt tritt eine heftige Reaktion ein und das Metall verschwindet in etwa 2 Minuten.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 758. — [2]) Chem. Trade Journ. **43**, 82.

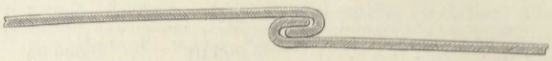
Bei für chemische Arbeit tauglichem Blei tritt diese Reaktion bei 220 bis 240° ein, bei dazu nicht tauglichem Blei schon bei 180° und darunter.

Es empfiehlt sich, alle Bleitafeln vor dem Gebrauche durch „Plätten“ von allen zufälligen Unebenheiten und beim Transport entstandenen Einbiegungen zu befreien. Zu diesem Zwecke wird das Blei um eine 15 cm dicke Holzwalze eng herumgerollt und während der ganzen Zeit mit einem Holzhammer platt geschlagen.

Bakema[1]) empfiehlt, das Blei nach der Errichtung der Kammern mit schwarzer Farbe anzustreichen, um die Abkühlung durch Ausstrahlung zu befördern. Die von ihm gegebene Kurve zeigt keine sehr starke Wirkung in dieser Richtung.

Bleilötung. Das Zusammenfügen der Bleitafeln geschah in der ersten Zeit durch das gewöhnliche Zinnbleilot (Schnellot), welches zwar in der Anwendung sehr bequem ist, aber die äußerst unangenehme Eigenschaft hat, durch die Säure bald zerfressen zu werden, indem sich ein galvanischer Strom

Fig. 185.



bildet. Außerdem sind mit Zinnbleilot gelötete Stellen viel spröder als das Blei selbst, und springen leicht. Solange man also noch darauf angewiesen war, die Kammern auf diese Weise löten zu müssen, war man zu unzähligen Reparaturen genötigt.

Eine andere, in dieser Beziehung weniger tadelhafte Methode, welche aber viel Blei kostet und nur bei geraden Nähten gut anzuwenden ist, ist das Umfalzen. Es werden alsdann die Ränder zweier Bleitafeln in der Weise umgebogen, wie es die Fig. 185 zeigt, ineinander geschoben und mit dem Schlägel auf einer glatten Unterlage vollkommen platt geschlagen. Solche Nähte halten vollkommen gasdicht, und sind in England mehrfach angewendet worden.

Die heute allgemein übliche Art der Lötung ist aber die mit Blei selbst, vermittelst Schmelzung durch eine mit Luft angeblasene Wasserstoffflamme. Dadurch werden die beiden Flächen so innig miteinander vereinigt, daß bei sauberer Arbeit die Verbindungsstelle, wegen ihrer größeren Dicke, eher stärker als die Tafeln selbst ist; bei ungleichmäßiger, unebener Arbeit lagern sich aber leicht in den Rauhheiten fremde Substanzen ab, durch welche eine Beschädigung eintreten kann.

Die Lötung mit Blei selbst (Soudure autogène) ist nach gewöhnlicher Annahme von dem Belgier Debassayns de Richemond im Jahre 1838 erfunden worden[2]). Man braucht dazu zwei Apparate, deren Konstruktion durch die Fig. 186 u. 187 deutlich gemacht wird. Fig. 186 zeigt den Wasserstoffapparat, der einem gewöhnlichen Laboratoriumsgasometer vollkommen ähnlich, aber aus Blei, häufig mit Holzverkleidung, gemacht ist. Das untere Gefäß A enthält einen bleiernen Rost KL, auf dem Zink (gekörntes oder

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1446. — [2]) Nach E. v. Lippmann (Chem.-Ztg. 1912, S. 437) wäre das Löten von Blei mit metallischem Blei allein doch schon im Mittelalter bekannt gewesen und vielleicht in letzter Linie auf eine Tradition aus dem Altertum zurückzuführen.

Blechschnitzel) liegt. Das obere Gefäß *B* enthält verdünnte Schwefelsäure. Das Verbindungsrohr mit dem Hahn *f* gestattet dem Gase, durch die Öffnung *C* zu entweichen, nachdem es sich vorher in einem Wassergefäße gewaschen hat. Statt dessen findet sich übrigens meist eine einfache Ausströmungsöffnung dicht über dem Hahne *f*. In jedem Falle ist an diese Öffnung ein langer Kautschukschlauch angesetzt, durch den das Gas auf beliebige Entfernungen fortgeleitet werden kann. Das Rohr *G* dient zum Einlassen der Schwefelsäure aus *B* nach *A*. Sie wird nur in dem Maße einfließen können, als man durch Öffnung des Hahnes *f* Gas ausströmen läßt, und mithin einen kontinuierlichen Gasstrom geben. Die Öffnungen *D*, *F* und *E* dienen zum Einbringen von Säure und Zink und zum Ablassen der Zinkvitriollösung.

Fig. 186.

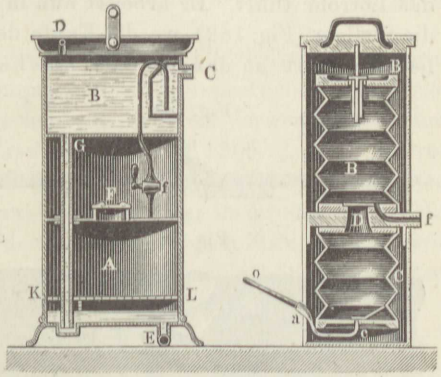
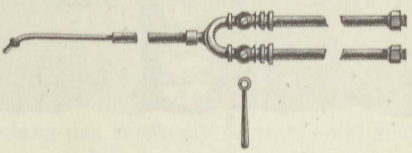


Fig. 187.

Der zweite Teil des Apparates, den Fig. 187 zeigt, ist ein tragbarer Schmiedeblasebalg von zylindrischer Form, dessen Hebel *oac* von einem Knaben in Bewegung gesetzt wird; die Luft wird durch das Ventil *D* aus dem Teile *C* nach dem geschlossenen Windkasten *B* gepreßt und entweicht durch die Öffnung *f*, an welche ein langer Kautschukschlauch angesetzt wird. Zuweilen wird man statt dessen komprimierte Luft aus einer vorhandenen Luftleitung entnehmen können. Die beiden Gasleitungen werden nun durch das Lötrohr (Fig. 188) vereinigt und die Mischung zum Entzünden gebracht. Die beiden Schenkel des Lötrohres sind mit Hähnen versehen, und der Bleilöter vermag durch Stellung der Hähne entweder mehr Luft oder mehr Wasserstoffgas zuzulassen, und dadurch eine Flamme von beliebigem Umfang und Länge hervorzubringen. Jedenfalls aber muß die Flamme eine nicht oxydierende sein. Das Mundstück des Lötrohres ist häufig (nicht immer) selbst wieder durch ein kurzes Gummirohr mit dem schenkelförmigen Stücke verbunden, um ihm mehr Beweglichkeit zu geben. Statt des gewöhnlichen, in ein einfaches Loch von 1 mm endenden Mundstückes hat man auch, für den Fall stärkeren Windes, solche vorrätig, welche ein Messingschildchen darüber haben, um die Flamme ruhig zu erhalten. Die Gase vereinigen sich erst dicht vor dem Ausströmen, und die Flamme kann daher nicht zurückschlagen. Man bekommt mit Hilfe des Luftgebläses eine spitze, äußerst heiße Wasserstoffflamme, welche das Blei an der Stelle, welche es trifft, zwar in sehr geringem Umfange, aber augenblicklich bis auf gewisse Tiefe schmilzt, und das Löten besteht darin, daß Stellen von zwei Platten zusammen von der Flamme getroffen und geschmolzen werden, und beim Erkalten zu einem Ganzen erstarren.

Fig. 188.



Das Bleilöten selbst ist eine viel Übung erfordernde Arbeit, weil der Löter es im Gefühl haben muß, die Flamme nicht einen Augenblick zu kurz oder zu lange wirken zu lassen. Tut er das erstere, so ist die Schmelzung

nicht vollständig und die Naht wird nicht dicht; tut er das letztere, so brennt er ein Loch in das Blei. Wenn es irgend tunlich ist (regelmäßig beim Bau der Bleikammern), so stößt man nicht zwei Tafeln stumpf aneinander, wie man es häufig angegeben findet, sondern man legt den Rand der einen einige Zentimeter (etwa fünf) über den Rand der anderen, gerade als ob man sie zusammennieten wollte, wie es Fig. 189 u. 190 zeigt, wo jedoch der Überstand nur zu einem Fünftel der wirklichen Größe angegeben ist, während die Naht beinahe in natürlicher Größe gezeichnet ist. Sie wird immer mit Hilfe eines besonderen Bleistreifens von etwa 0,015 m Breite und 0,005 m Dicke gemacht, welchen der Löter in der einen Hand hält, während er mit der anderen das Lötrohr führt. Er arbeitet nun in der Art, daß er mit der Lötrohrflamme die Stelle *a* (Fig. 189), wo die Kante der einen Bleitafel auf der anderen aufliegt, berührt, so daß die Oberfläche des (vorher mit dem Kratzeisen ganz rein geschabten) Bleies gerade schmilzt, ohne daß seine Hinterseite zum Schmelzen kommt; zugleich hält er in die Flamme den oben erwähnten Bleistreifen, so daß Tropfen von diesem auf die eben geschmolzene Stelle der Bleitafeln herabfallen, und das Ganze sich zu einem Wulste *b* vereinigt, in dem alles zu einer einzigen Masse zusammengeflossen ist. Durch eine kleine Bewegung des Handgelenkes entfernt der Löter die Flamme einen Augenblick, und das nur eben zum Schmelzen gebrachte Blei erstarrt sofort; in einer Sekunde ist die Flamme schon wieder auf das Blei gerichtet und ein neuer Tropfen fließt teilweise noch mit über den ersten, so daß schließlich die ganze Naht die in Fig. 190 angedeutete Form annimmt.

Fig. 189.

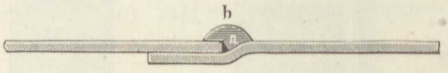
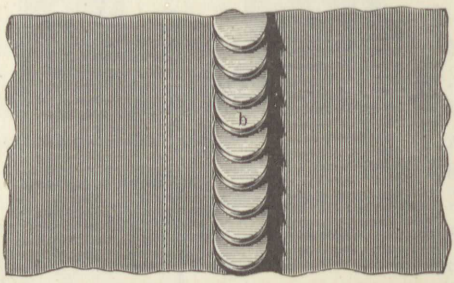


Fig. 190.



Obwohl alles dies sich viel leichter beschreiben als mit Erfolg praktisch ausführen läßt, so ist doch die Lötung horizontaler Nähte nach verhältnismäßig kurzer Zeit zu erlernen, und kann von einem geübten Arbeiter sehr schnell ausgeführt werden. Sehr viel schwieriger ist die Lötung vertikaler Fugen, und selbst in den Händen des geübtesten Arbeiters erfordert sie wenigstens dreimal soviel Zeit für eine gegebene Nahtlänge, als horizontales Löten, und ist bei alledem nie so solid als die letztere. Es ist dies auch sehr leicht verständlich, denn während das geschmolzene Blei auf einer horizontalen Fläche ruhig liegen bleibt, fließt es beim vertikalen Löten sofort ab, und man kann dies nur dadurch hindern, daß man erstens nur ganz genau bis zum Schmelzen erhitzt und die Flamme augenblicklich entfernt, bis die Naht erstarrt ist, und daß man zweitens immer von unten nach oben lötet, so daß der Nahtwulst die Bleitröpfchen etwas aufhält. Auch kann man in diesem Falle die Hilfe des Bleistreifens zur Verstärkung der Naht nicht oder nur sehr wenig in Anspruch nehmen.

Ein geübter Bleilöter kann in einer Arbeitsstunde bis 3 m vertikale oder $7\frac{1}{2}$ m horizontale Fugen mit dem Gebläse löten, doch werden diese Beträge

wohl nur bei Stückarbeit erreicht. Bei windigem Wetter kann man nur schwer, bei Regenwetter gar nicht im Freien arbeiten.

Neuerdings wird das Bleilöten auch mittels einer reinen Knallgasflamme bewirkt, wobei sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff im komprimierten Zustande angewendet werden. Man kann auf diesem Wege viel schneller arbeiten. Die Sauerstofffabrik, Berlin O., verkauft dazu passende Brenner. Natürlich sind sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff in „Bomben" enthalten und werden durch eigene Sparmischbrenner voneinander getrennt; beim Weglegen derselben drosselt sich die Flamme von selbst. Wo man Wassergas in der Fabrik hat, kann man damit ohne Gebläse direkt löten, muß aber die durch den hohen Kohlenoxydgehalt verursachte Giftigkeit dieses Gases bei der Arbeit beachten.

Die Chemische Fabrik Griesheim verkauft elektrolytisch erzeugten Wasserstoff, der auf 150 Atm. komprimiert und in eisernen Flaschen versandt wird; dieser eignet sich, abgesehen von anderen Verwendungen, auch vorzüglich zum Bleilöten. Wie E. Wiss in Chem. Ind. 1905, S. 375 ff. hervorhebt, verhütet die Verwendung des komprimierten Wasserstoffs nicht nur jede Gefahr einer Arsenvergiftung (s. unten), sondern dieser im großen hergestellte Wasserstoff ist auch viel billiger als der im kleinen durch Zink und Schwefelsäure dargestellte. Er kann ohne Verwendung von Druckluft durch besondere, von der Griesheimer Fabrik gelieferte Brenner verbrannt werden.

Vergiftungserscheinungen beim Bleilöten. Es ist vorgekommen[1]), daß bei Bleilötern Vergiftungserscheinungen durch Arsenwasserstoff eingetreten sind, der entweder von unreinem Zink oder von unreiner Schwefelsäure herstammen kann. Man kann den Wasserstoff davon befreien, wenn man an dem Apparat eine Waschflasche mit Kupfervitriollösung anbringt, oder bei Vorhandensein des Waschgefäßes in Fig. 186 dieses damit füllt. Das Arsen wird dann als Arsenkupfer niedergeschlagen.

Salzsäure sollte nie zur Entwickelung des Wasserstoffs verwendet werden, selbst wenn sie arsenfrei ist; die Arbeiter erkranken dabei nach kurzer Zeit.

Die den Arbeitern durch die Verwendung von arsenhaltigen Materialien beim Bleilöten verursachten Gefahren werden von Lunge auf Grund von Versuchen von R. Robertson erörtert[2]). Er gibt die Daten zur Berechnung der Gesamtmenge von As_2O_3, die dem von einem Bleilöter im Laufe eines Tages verbrauchten im Zink und in der Schwefelsäure entsprechen, = 0,141 g an. Akute Vergiftungssymptome zeigen sich, wenn im Laufe eines Tages 0,078 g As_2O_3 von einem Manne aufgenommen werden; aber dies kann unmöglich der Fall sein, wenn die Gesamtmenge der in dieser Zeit in die Luft gelangenden As_2O_3 nur = 0,141 g ist. Daher besteht faktisch keine Gefahr in dieser Richtung; aber dies könnte eher durch arsenhaltigen Staub eintreten, wenn dieser sich in größeren Mengen ansammeln kann. Man kann jede Gefahr dieser Art durch häufige Lufterneuerung und Beseitigung von Staubansammlungen an der Arbeitsstelle vermeiden. Es sollte auch vorgeschrieben werden, zur Leitung des Gases nur intakte, dichte Kautschukröhren zu verwenden. Das sicherste Mittel zur Entfernung von Arsenwasserstoff ist die Waschung des Wasserstoffs mit 5 proz. Lösung von Kaliumpermanganat, was sicherer als diejenige mit Kupfersulfat (s. oben) ist. Ganz sicher geht man

[1]) Wagners Jahresber. 1875, S. 365. — [2]) Chem.-Ztg. 1904, S. 1169.

auch nach Lunge bei Verwendung des elektrolytisch bereiteten komprimierten Wasserstoffs (s. oben).

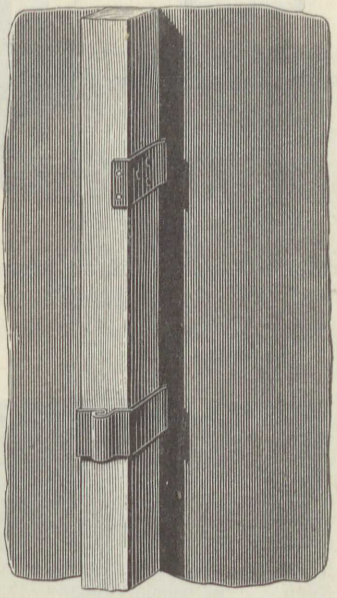
Die Errichtung der Bleikammern wird an verschiedenen Orten verschieden ausgeführt. In England ist das Verfahren fast allgemein das folgende. Man beginnt immer mit den Seiten, für welche man die Tafeln von der größten möglichen Breite (die meisten Walzwerke liefern sie bis 2,35 m breit, manche noch darüber) und von einer solchen Länge walzen läßt, daß man 0,10 m mehr als die Höhe der Kammer hat, wobei in England (vgl. S. 628), wo die Kammern unter freiem Himmel stehen, darauf Rücksicht genommen wird, daß die eine Längsseite der Kammer 0,30 m höher als die andere wird. Man rechnet nämlich 0,15 m zum Überschlag über die Deckschwelle; dagegen läßt man die Seitenwände nur bis 0,05 m vom Boden gehen, weil man auf die Ausdehnung des Bleies durch die Kammertemperatur (40 bis 60°) rechnet.

Es wird nun auf dem gedielten Boden, welcher S. 631 erwähnt worden ist, eine ebene Bretterwand gefertigt, welche auf der Rückseite mit Bohlen zusammengehalten ist, auf der Oberseite dagegen vollständig glatt sein muß. Sie bekommt die Breite je zweier oder auch dreier Bleitafeln (also z. B. 4,7 oder 7 m) und die Höhe der Kammer, was also natürlich nur in dem Falle angeht, wo die Kammer mindestens ebenso breit wie hoch ist; der gegenteilige Fall wird nur sehr selten vorkommen. Die Bleitafeln werden nun auf dieser Unterlage flach aufgerollt nebeneinander gelegt, wobei die eine, nach der oben angeführten Regel, etwa 0,050 m über die andere hinüberragt, und der Rand derselben wird mit der anderen zusammengelötet; zugleich lötet man auch an die Tafeln sämtliche Bleilaschen an, über deren Anordnung unten ein Näheres gesagt werden wird; dies geht an, weil die obere Seite der Bleitafel nach dem Aufrichten die äußere wird. Den obersten Rand derselben biegt man über den Rand der Unterlage herum, um sie daran festzuhalten, und wenn alles fertig ist, windet man diesen Rand mit einem Flaschenzuge in die Höhe, so daß sich die Unterlage mit den Bleitafeln aufrichtet und an die eine Seite des Kammergerüstes anlegt. Man biegt nun sofort den oberen Bleirand über die Deckschwelle des Kammergerüstes und nagelt ihn an diesem, sowie die Laschen an ihren betreffenden Stellen fest. Man bedient sich dazu nicht der geschnittenen oder Drahtnägel, sondern geschmiedeter Nägel mit breitem Kopfe, etwa 0,040 m lang, deren Köpfe sämtlich (mehrere auf einmal) durch Eintauchen in geschmolzenes Blei mit einem sie später vor der Säure schützenden Überzuge versehen worden sind. Wenn die Bleiwand vollständig an ihrer Stelle befestigt worden ist, so läßt man die Unterlage wieder herab, rückt sie um ihre eigene Breite fort, macht ein zweites Stück Wand auf ihr fertig, und geht so vom einen bis zum anderen, bis man um die ganze Kammer herum ist. Nur für die Ecken zieht man es vor, einzelne Bleitafeln anzuwenden, welche die Ecken bilden, aber in derselben keine scharfe Kante, sondern eine sanfte Abrundung zeigen; sie sind so viel stärker. Der Zweck obigen Verfahrens ist der, das vertikale Löten auf ein Minimum zu reduzieren, und es ist dem früher üblichen Verfahren bei weitem vorzuziehen, wonach jede einzelne Bleirolle in die Höhe gewunden, ihr Rand über die Oberschwelle gelegt und die Tafel durch ihre eigene Schwere aufgerollt wurde; dann mußte jede einzelne Tafel mit ihren Nachbaren vertikal zusammengelötet und die Laschen in ebenso unbequemer Weise aufgelötet werden. Wenn es irgend angeht,

richtet man die Nähte so ein, daß sie nicht hinter die Ständer fallen, damit man bei etwaigen Reparaturen leichter daran kommen kann; auch schon aus diesem Grunde ist es sehr empfehlenswert, das Kammergerüst wie in Fig. 193, 194 usw. zu konstruieren, wo die Ständer überhaupt nicht das Blei berühren.

Die Laschen der Seitenwände müssen sich nach der Bauart des Gerüstes richten. Wenn dieses nur aus Vertikalständern (natürlich zwischen Ober- und Unterschwellen eingezapft), aber ohne horizontale Querriegel besteht, so müssen die Laschen aus senkrecht stehenden Bleilappen bestehen, welche seitlich an die Ständer angenagelt werden (mit je fünf überbleieten Nägeln). Besser ist es schon, wenn die Lasche lang genug ist, um etwas über die Kante des Ständers herumgebogen werden zu können, wo dann zwei der Nägel nach vorn hin kommen (s. Fig. 191). Solche Laschen kommen abwechselnd auf die eine und die andere Seite des Ständers, und zwar je eine auf 1,3 m Entfernung.

Fig. 191.



$\frac{1}{50}$

Bei beiden Einrichtungen kann die Kammerwand sich nicht der Temperatur entsprechend ausdehnen und zusammenziehen; dies bewirkt leicht Verziehen der Wände und Abreißen der Laschen, und es ist daher eine Einrichtung vorzuziehen, welche dies ermöglicht. Es wird dann nämlich nur die oberste Lasche in dieser Weise festgenagelt; statt der unteren dienen zu beiden Seiten des Ständers angelötete, etwas längere Bleistreifen, welche sich vorn über dem Ständer treffen und daselbst durch Falzen vereinigt sind (siehe Fig. 191 und 192). Ein Annageln findet gar nicht statt, und es gestattet diese Einrichtung der Wand, sich an dem Ständer herauf und hinab zu bewegen, während doch die Steifigkeit der Wand noch erhöht wird, da sie an zwei Stellen festgehalten wird, was bei der ersten Einrichtung nur an einer Stelle geschieht. Dies kostet freilich etwas mehr Blei und Arbeit, als die einfachen angenagelten Laschen. In beiden Fällen ist die Höhe der Laschen etwa 0,20 m.

Der Zweck, das Blei von dem Holze entfernt zu halten und ihm zugleich genügende Beweglichkeit für Temperaturänderungen zu geben, wird bei der in Fig. 193 und 194 gezeigten Anordnung gut erreicht. Der Ständer *a* ist mit einer seiner Kanten nach dem Blei zu gestellt, aber etwas von diesem abstehend. Die Lasche *b* geht um die nächste Kante von *a* herum und ist an das Holz nicht mit gewöhnlichen Nägeln angenagelt, sondern mit einem breitköpfigen Stifte *c*, welcher durch einen 5 cm hohen Schlitz in dem Blei hindurchgeht. Dieser gestattet dem Blei, nach der Ausdehnung und Zusammenziehung der Kammerwände aufwärts und abwärts zu gleiten.

Wenn das Kammergerüst mit horizontalen Querriegeln gebaut ist, so bringt man nur einige wenige (in manchen Fabriken gar keine) Vertikallaschen

an, sondern nur horizontale, welche sich um den Querriegel herumbiegen und an ihm festgenagelt sind, wie es Fig. 195 zeigt, und zwar immer je zwei für jedes Feld, 0,15 m lang. Diese Art der Befestigung der Bleiwände schützt sie bedeutend mehr vor Verziehen als die vertikalen Laschen, und überträgt das Gewicht in rationellerer Weise auf das Gerüst; dies wird auch durch Auskunft der Chemischen Fabrik Rhenania (1902) bestätigt. Außerdem gestattet sie auch, das Blei von dem Holz weiter entfernt zu halten, da die Laschen etwas (nicht über 0,012 m) freien Raum zwischen der Bleiwand und den Riegeln lassen können, ohne ihrer Tragkraft zu sehr zu schaden; in der Zeichnung ist dies auch angedeutet.

Fig. 192.

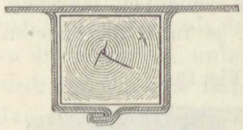


Fig. 193.

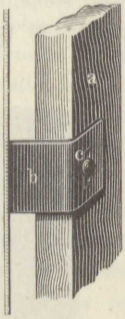
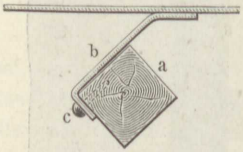


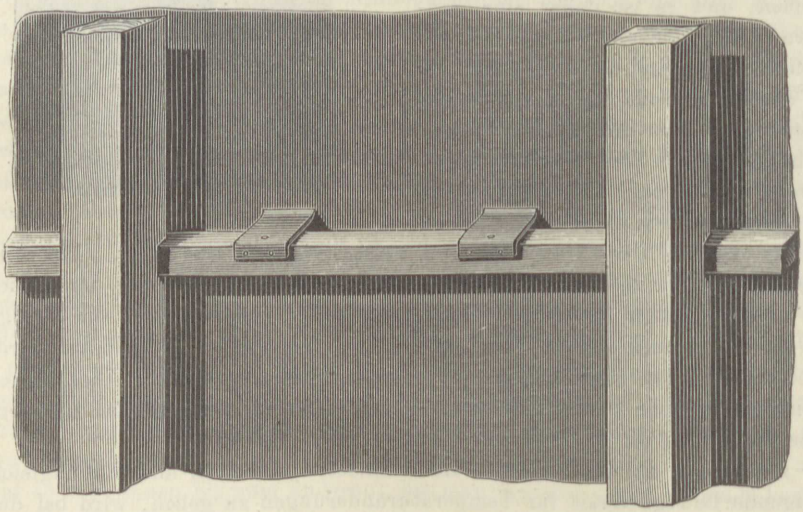
Fig. 194.



Owe[1]) empfiehlt ebenfalls die horizontale Aufhängung der Bleitafeln gegenüber der lotrechten.

Man kann auch[2]) die Kammerseiten aus horizontalen Bleiplatten aufbauen, wobei der Überstand dann an Stelle der Laschen auf die horizontalen Querschwellen aufgenagelt wird, wie es Fig. 196 zeigt; man muß aber erst die ganze Höhe der Kammer fertig machen, das Ganze auf ein rundes Holz rollen und von der Höhe herab sich

Fig. 195.



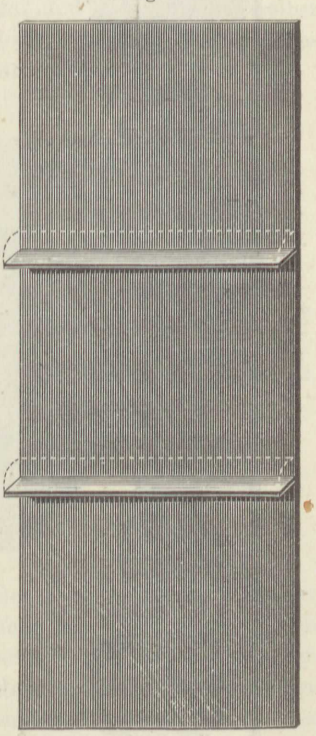
aufrollen lassen. Dabei wird nicht so viel Zug auf die Nähte ausgeübt, als wenn man dasselbe System auf der Länge nach herunterhängende Bleiplatten ausübt, indem jede Platte gerade an der Stelle unterstützt ist, wo der Zug eintreten würde, und es scheint dieses System vieles für sich zu haben; es erspart das Blei und die Arbeit für sämtliche Laschen und gibt der Kammerwand eine sehr solide Unterstützung.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 2523. — [2]) Nach Scheurer-Kestner in Wurtz, Dict. d. Chim. 3, 146.

Mindestens ebenso solide ist das System, nach welchem die Bleikammern in Aussig gebaut sind. Dort sind gar keine Seitenlaschen vorhanden, sondern jeder Säule des Kammergerüstes entspricht ein der ganzen Höhe der Kammer nach an diese angelöteter Bleistreifen (wohl der nach außen gerichtete Überstand), welcher seitlich an die Säule angenagelt ist; zwischen der letzteren und der Kammerwand befindet sich noch eine kleine Holzleiste, um den Luftzutritt zu dem Kammerblei möglichst zu vermehren. Fig. 197 zeigt dies deutlicher (im Horizontaldurchschnitt).

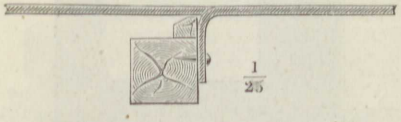
Benker empfiehlt durchbrochene Laschen (Fig. 198 bis 200 a. f. S.). Fig. 198 zeigt im Durchschnitt von oben die Kammerwand *a*, die Ständer *b*, Riegel *c*, Holzleisten *d* und Laschen *e*; Fig. 198 ist ein Aufriß. Das Kammerblei ist 5 bis 6 cm vom Holz entfernt und die Löcher in den Laschen verursachen einen aufsteigenden Luftstrom, welcher das Blei kühlt und weniger Staubansammlung gestattet. Dieses System eignet sich namentlich für den in Frankreich oft ausgeübten „Intensivbetrieb".

Fig. 196.



Kalinowsky (D. R.-P. Nr. 260991) beschreibt eine Form von Traglaschen, die von

Fig. 197.



den an die Bleiwand angelöteten Bleilaschen fest umfaßt werden, und die mittels Hakenschrauben an tragenden Rundeisen oder Röhren verschiebbar und drehbar festgeklemmt werden, während diese Rundeisen oder Röhren ihrerseits in mit Schlitzen versehenen Balken oder Schiebern verschiebbar gelagert sind.

F. A. Neumann (D. R.-P.-Anm. Nr. 14024 und 14025) hängt die Kammerwände mittels wagerechter Bleilaschen an wagerechten Eisen auf, die an senkrechten Ankern befestigt sind, welche von den außerhalb und zwischen den Bleikammern angeordneten Stützen unter Zwischenschaltung von Hängegliedern, aber Ausschaltung der Dachkonstruktion (was sehr wichtig ist) getragen werden. Auch können die senkrechten Anker durch Traversen miteinander verbunden werden. Hierbei wird die Decke zugänglicher als bisher und es sind weniger Stellen vorhanden, an denen Eisen mit Blei in Verbindung kommt und durch Säure angefressen werden kann.

Kammerdecke. Gewöhnlich lötet man nur etwa 1 m der einzelnen Nähte, und zwar deren obersten Teil, zusammen, zu dem Zwecke, um lieber erst die Kammer abdecken und dann den übrigen Teil auch bei ungünstigem Wetter in Muße vollenden zu können. Man geht also zunächst zur Konstruktion der Kammerdecke über. Dazu benötigt man ein auf Rollen oder einfachen Holzwalzen bewegliches Baugerüst aus hohen, der Quere nach verbundenen Holzböcken,

welches die Höhe und Breite der Kammer hat und in der Länge mindestens der Breite zweier, besser dreier Bleitafeln entspricht. Es wird innerhalb der Kammer zusammengesetzt, indem man durch Zurückbiegen einer Wandtafel Raum zum Einbringen der Balken gewinnt. Dieses fliegende Gerüst wird oben wieder mit einer ganz ebenen Dielung versehen und darauf werden

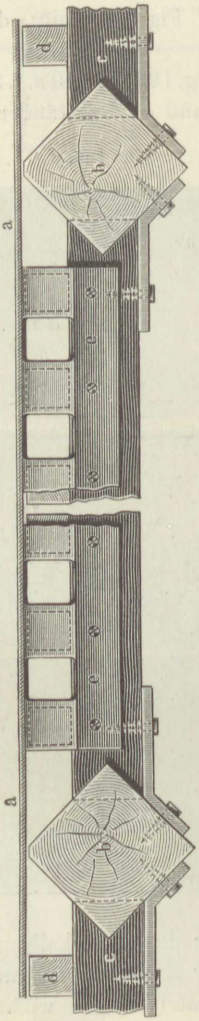


Fig. 198.

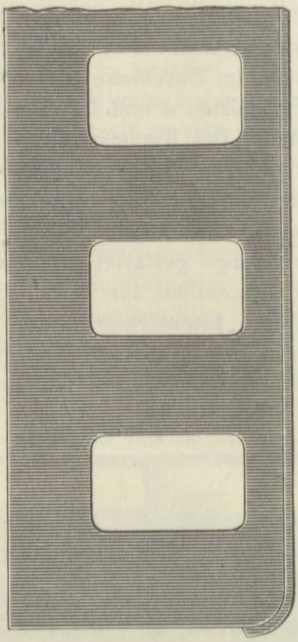


Fig. 200.

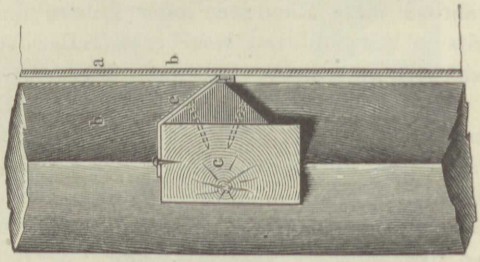
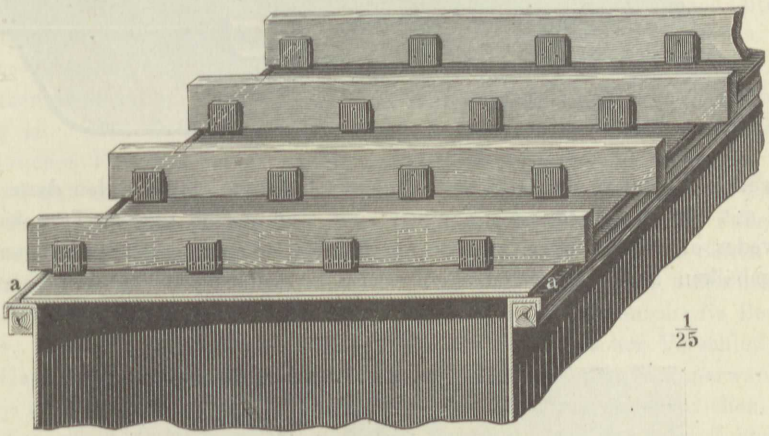


Fig. 199.

nun die zur Kammerdecke dienenden Tafeln ausgebreitet. Diese haben zur Länge etwas mehr als die Kammerbreite, so daß sie an jeder Seite etwa 0,075 m überstehen. Sie reichen also nicht ganz so weit als der Überstand der Seitenwände (0,15 m), und es bleibt wieder eine zur Lötung passende Fuge, Fig. 201, welche recht stark verlötet wird. Alsdann werden die Fugen der Tafeln selbst verlötet und die Decklaschen sämtlich angelötet. Diese dienen dazu, um die Kammerdecke von oben an die tragenden Deckquerschwellen zu befestigen. Die letzteren sind bei einer Kammerbreite von 6 bis 8 m 0,075 bis 0,110 m dick und 0,275 bis 0,30 m hoch, und liegen in Abständen von

0,37 bis 0,45 m von Zentrum zu Zentrum. Ihre Länge ist mindestens so groß, daß sie an die Außenseite der Deckschwellen des Seitengerüstes reichen, um mehr Auflage zu haben; eher sollen sie noch etwas hervorragen. Die Laschen selbst werden von Bleilappen von 0,15 bis 0,18 m im Quadrat gebildet, welche in Abständen von 0,45 m und zwar abwechselnd auf beiden Seiten der Querbalken stehen (d. h. auf jeder Seite 0,90 m voneinander entfernt). In anderen Fabriken nimmt man weniger, aber längere Lappen. Sie werden senkrecht aufgebogen und an die mit der hohen Kante darüber gelegten Deckschwellen mit je fünf überbleieten Nägeln angenagelt, und zwar so, daß ein wenig Luft zwischen der Bleidecke und dem Holze bleibt. Wenn alles dies fertig ist, so trägt die oberste Balkenlage, also die Deckschwellen, mit Hilfe der Laschen das Blei der Kammerdecke, und die Schwellen selbst ruhen wieder ihrerseits auf dem Seitengerüst, obwohl von unmittelbarer Berührung mit diesem durch den Überstand der Kammerwände getrennt.

Fig. 201.

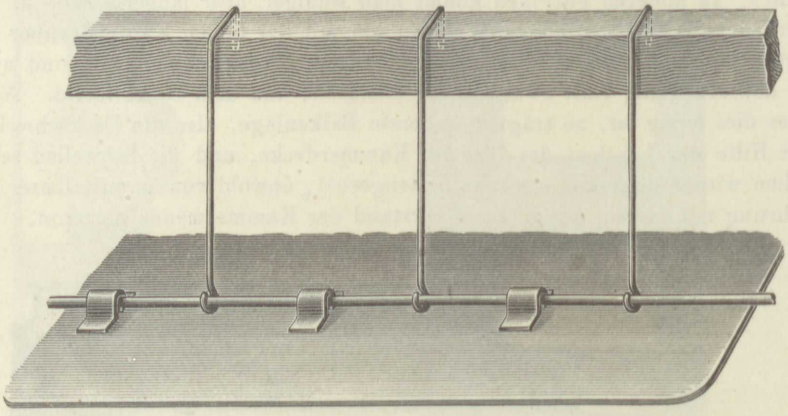


In Griesheim wendet man folgende Art der Errichtung der Kammern an. Auf einem Gerüste von der ganzen Grundfläche der Kammer, aber oberhalb derselben, werden zuerst die Endwände der Kammer angefertigt, darüber, ohne die ersteren zu entfernen, erst die eine, dann die andere Seitenwand, und zuletzt werden die die Decke bildenden Tafeln aufgelegt und zusammengelötet. So liegen also fünf Lagen Blei übereinander. Zuletzt werden die Decklaschen angelötet und an die Deckbalken angenagelt, welche an ihre richtigen Plätze kommen. Die ganze Bleimasse wird nun an sechs Differentialflaschenzügen aufgehängt und das Gerüst entfernt. Sowie dies geschieht, fallen die End- und Seitenwände in ihre Plätze herunter und brauchen nur noch an den Ecken miteinander verbunden zu werden, was im stumpfen Winkel geschieht. Bei diesem Verfahren geschieht fast alles Löten in horizontaler Richtung, also viel schneller, billiger und solider.

Die Deckbalken selbst werden, um nicht umzukanten, durch einige darüber genagelte Bretter miteinander verbunden, welche zugleich Gänge über den Kammern bilden. In den Fabriken, welche ihre Kammern unter Dach haben, legt man meist wieder starke Längsschwellen darüber, verbindet die Deckbalken durch eiserne Krampen damit und hängt das Ganze an dem entsprechend stark zu konstruierenden Dachstuhl auf.

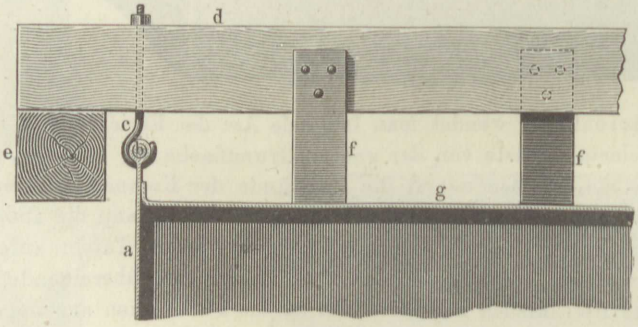
Wo die Breite der Kammer zu groß ist, als daß man einfache Deckquerschwellen anwenden könnte, muß man zwei Längen derselben miteinander verkämmen und durch ein Sprengwerk nach den Regeln der Zimmerkunst absteifen; dabei können dann die nach Art von Hängewerken versprengten Trägerbalken quer über die Kammbreite laufen, und die eigentlichen Deck-

Fig. 202.



schwellen, an denen das Deckblei selbst mit Laschen hängt, laufen dann parallel mit der Längsseite der Kammer und sind in die queren Tragebalken entweder eingezapft oder, was stärker ist, sie ruhen in gußeisernen, an die Tragebalken angebolzten Schuhen. Dies ist jedoch nur bei unter freiem

Fig. 203.



Himmel stehenden Kammern nötig, und ist nicht gerade sehr angenehm, wegen großer Belastung des Kammergerüstes. So breite Kammern haben sich überhaupt nicht bewährt (vgl. unten S. 662).

Ganz verschieden von dem beschriebenen System der Kammerdeckenkonstruktion ist ein anderes, welches sich oft in kontinentalen Fabriken findet. Es sind dabei gar keine hölzernen Deckschwellen vorhanden, sondern an Stelle derselben dünne Stangen von Rundeisen, etwa 13 mm im Durchmesser, an welchen durch einen an beiden Seiten verlöteten, fast die ganze Stange bedeckenden Bleiüberzug die Decke der Kammer befestigt ist. Diese horizontalen Stangen selbst sind in kurzen Abständen durch noch dünnere vertikale Stangen (7 mm dick) an dem Dachgebälke aufgehängt, welches

natürlich zu diesem Zwecke hinreichend stark genug konstruiert sein muß. Bei unbedachten Kammern ist dieses System natürlich nicht möglich; Fig. 202 erläutert dasselbe deutlich.

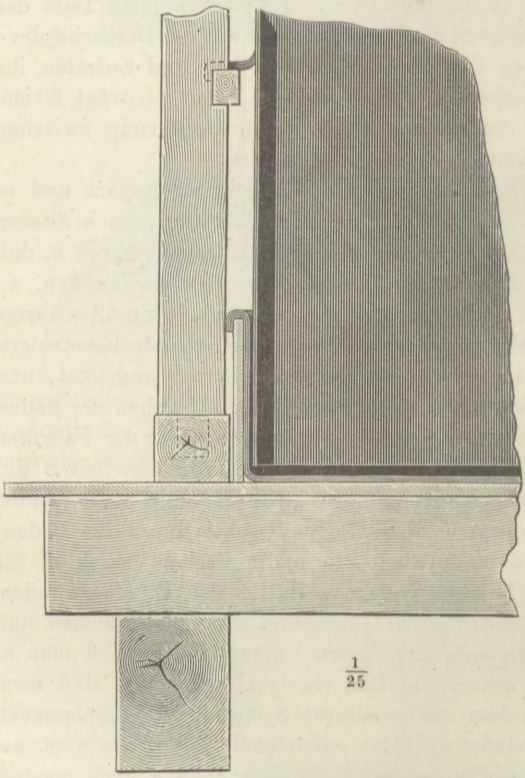
Ein anderes System, das man nach Belieben mit dem Dachgebälk verbinden kann oder nicht, ist in Fig. 203 gezeigt. Die Kammerwand *a* ist etwas in die Höhe verlängert und biegt sich um eine 20 mm starke Eisenstange *b*, wobei das um das Eisen herumgebogene Ende an das andere Blei wieder angelötet ist. Hier und da sind Löcher für den Durchgang der Haken *c*, welche an starke Tragbalken *d* angebolzt sind. Letztere können Teile des Dachgebälkes bilden, oder aber ganz unabhängig davon auf der Deckschwelle *e* liegen. Die Laschen *ff* halten die Kammerdecke *g* fest und verhüten ihr Einsinken; der Spielraum zwischen der Unterseite von *d* und *g* beträgt 20 cm. Der Zweck dieser sehr guten Anordnung ist der, jede Berührung zwischen Holz und Blei selbst an der Kammerdecke zu vermeiden.

Der Boden der Kammer wird immer bis zuletzt aufgespart und es kommt wohl selten mehr vor, in England niemals, daß man, nach älteren Vorschriften, ihn zuerst fertig macht und dann mit Brettern, Stroh u. dgl. gegen Beschädigung durch die inneren Gerüste, die Werkzeuge usw. zu schützen sucht, statt ihn eben einfach erst dann anzulegen, wenn alles übrige fertig ist. Man findet den Boden nicht in allen Fällen gleich konstruiert. In manchen Fabriken ist er an die Seitenwände ringsherum angelötet, und es sind nur an einzelnen Stellen passende Öffnungen zum Abziehen der Säure, zum Entnehmen der Proben usw. vorhanden. In der Mehrzahl der Fabriken (allgemein in England und Frankreich) ist der Boden von den Seiten unabhängig und bildet einen enormen Trog oder „Schiff“ mit aufstehenden Rändern, in welches die Seitenwände hinabhängen, wobei durch die Bodensäure, in welche die letzteren eintauchen, ein hydraulischer Verschluß für das Gas gebildet wird. Das letztere System gestattet den Kammerwänden, sich je nach der Temperatur beliebig auszudehnen und zusammenzuziehen, und macht zugleich die Bodensäure auf allen Seiten zugänglich, so daß man es meist trotz des größeren Aufwandes an Blei vorzieht. Übrigens sind doch neuerdings viele Fabriken zu dem ersterwähnten System der verschlossenen Böden übergegangen. Sehr häufig wird der aufstehende Rand, den man, um genügenden Raum für die Säure zu haben, nicht unter 0,35 m hoch machen sollte, aus einem doppelt so breiten Bleistreifen durch Aufbiegen gemacht, wobei dann 0,35 m Breite horizontal zu liegen kommen und schon einen Teil des Bodens bilden; der letztere wird dann durch Zusammenlöten mit anderen Bleiplatten vollends fertig gemacht. Dies ist für die Löter etwas bequemer, als die Platten ganz über die Breite der Kammer einschließlich des Aufstandes zu nehmen und letzteren im ganzen aufzubiegen. Es ist ungemein zu empfehlen, den Aufstand oben nicht lose zu lassen, wobei er sich sehr leicht durch den Seitendruck der Säure ausbaucht und senkt, sondern rings um den Kammerboden ein 0,025 m dickes Brett zu stellen, über dessen Rand der Aufstand herumgebogen und außen mit überbleieten Nägeln festgenagelt wird. Dies zeigt Fig. 204. Statt eines ganzen Brettes nimmt man noch besser nur horizontale oder senkrechte Leisten, welche Luftkühlung des Bleies zulassen.

In Stolberg wird der Aufstand und das Brett um den unteren Kammerrand herum bis zu 75 cm hoch gemacht, das Brett dann aber entsprechend verstärkt, um dem Seitendruck der Säure Widerstand zu leisten.

In manchen Fabriken wird der Boden durch angelötete Scheidewände, welche die ganze Höhe des Aufstandes haben müssen, in mehrere (zwei bis vier) Teile geteilt, um bei etwa vorkommenden Reparaturen des Bodens die Kammer nicht ganz von Säure entleeren zu müssen. In den meisten Fällen tut man dieses nicht, denn jene Einrichtung hindert die freie Zirkulation der Säure und ist darum nicht nötig, weil der Boden der Kammer gerade derjenige Teil ist, welcher am allerwenigsten leidet und bis zu Ende aushält, ausgenommen den Fall einer groben Verletzung durch Salpetersäure u. dgl., der überhaupt nicht vorkommen sollte.

Fig. 204.



Falding[1]) gibt Einzelheiten der Kammerkonstruktion nach dem in England und Amerika meist üblichen System. Fig. 205 zeigt einen Teil der Kammerseite im Aufriß. Die Pfeiler *a a* sind aus Holz 0,556 × 0,356 m; die Sattelhölzer *b b* 0,356 × 0,356 × 0,127 m; die Langschwellen *c* 0,356 × 0,356 m; die Querbalken *d* 0,076 × 0,381 m und 0,406 m von Mitte zu Mitte; Fischgrätenspreizen 0,076 × 0,051 m; Seitengänge mit Querbalken 0,051 × 0,305 m. Das Kammergerüst selbst besteht aus Grundschwelle *f* 0,152 × 0,254 m, mit einem Dübel für jeden Pfeiler und einem Fußnagel für jeden Zwischenständer. Die Hauptständer *g g* messen 0,152 × 0,152 m, 4,22 m von Mitte zu Mitte; die Zwischenständer *h h* 0,152 × 0,051, 0,838 von Mitte zu Mitte; die Versteifungen *i i* 0,152 × 0,051 m, mit Übergreifschrauben für jeden Hauptständer und Bolzen für jeden Zwischenständer. Die Oberschwelle *k* mißt 0,152 × 0,254 m, mit Übergreifschraube für jeden Hauptständer und Fußnagel für jeden Zwischenständer. Die Deckenquerbalken *l l* sind 0,076 × 0,381 m, 0,356 m von Mitte zu Mitte, verbunden durch drei Brückengänge von 0,052 × 0,305 m Brettern.

Fig. 206 zeigt einen Teil der Kammerdecke von oben gesehen, Fig. 207 und 208 dieselbe im Querschnitt, in größerem Maßstabe. Man sieht daraus, wie das Kammerblei *m* an der Decke an die Seiten *n* angelötet und über die Oberschwelle *k* hinübergebogen ist, und wie die Laschen *o o* (0,610 m von

[1]) Min. Ind. VII, S. 679 ff.

Mitte zu Mitte) die Decke an den Querbalken *ll* aufhängen. Fig. 209 zeigt, wie die Laschen aus einem Streifen Walzblei herausgeschnitten werden.

Fig. 210 gibt einen Horizontalschnitt durch eine Kammerecke, Fig. 211 einen Längsschnitt durch den unteren Teil einer Kammer, woraus man sieht,

Fig. 205.

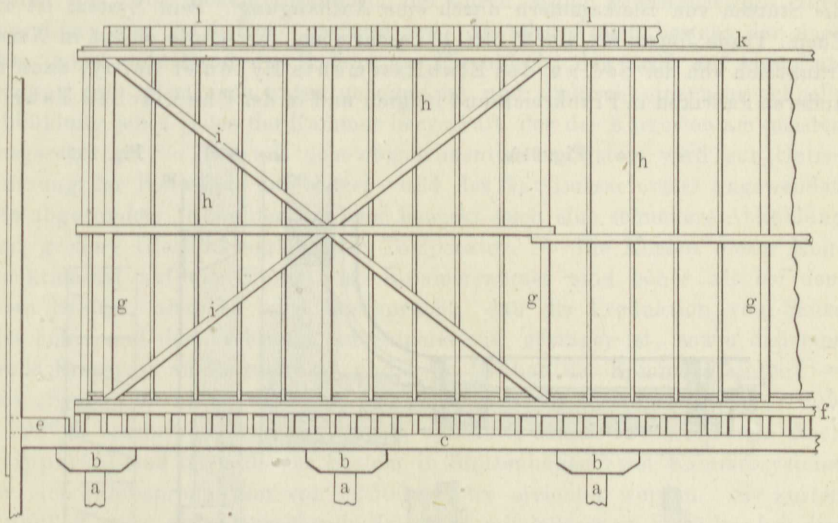


Fig. 206.

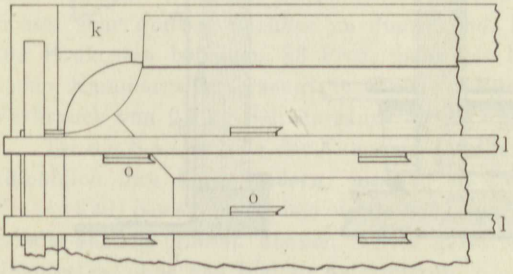


Fig. 207.

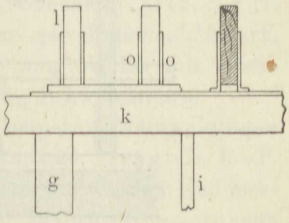


Fig. 208.

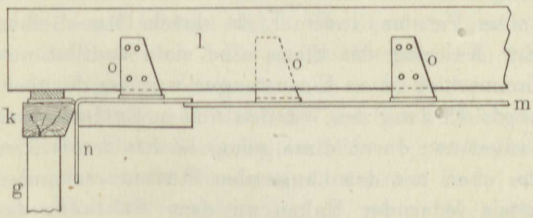
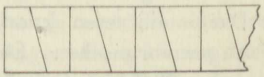


Fig. 209.



wie die Laschen *rr* an den Ständern *gh* befestigt sind und wie das Seitenblei *m* und das Schiff *p* von diesen abstehen. Fig. 212 zeigt, wie die Seitenwand *p* des Schiffes über die Leiste *s* (0,051 × 0,025 m) hinübergebogen ist und am Boden durch eine andere Leiste *t* (0,076 × 0,051 m), die an die Bodenschwelle festgebolzt ist, gehalten wird.

Besondere Arten des Baues von Bleikammern gewöhnlicher Art[1]).

René Moritz (Engl. Pat. 11128 von 1909 und 13175 von 1912; Amer. Pat. 981103; Franz. Pat. 395094 und 444474; D. R.-P. Nr. 235800) ersetzt die Stützen von Bleikammern durch eine Aufhängung. Sein System ist im Chem. Trade Journ. **49**, 493 ff. (1911) beschrieben. Es wurde zuerst in Nordfrankreich von der Soc. an. des Etablissements Eyken et Leroy, dann in anderen Fabriken in Frankreich und Belgien und in der Chemischen Fabrik

Fig. 210.

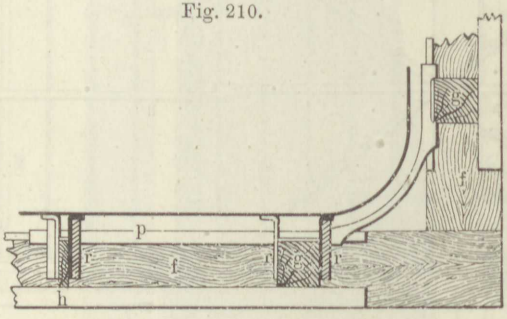


Fig. 211.

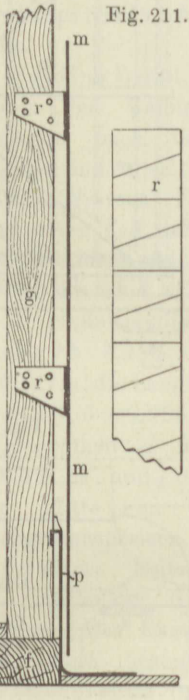
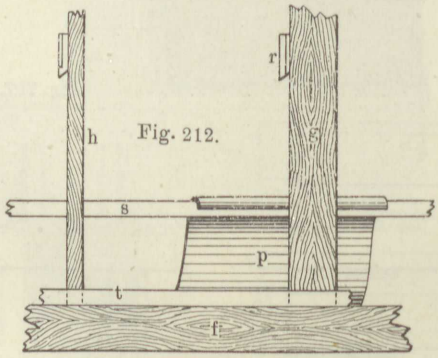


Fig. 212.



Union in Elberfeld eingeführt. Die Kammern sind durch ein starkes Eisengerippe gehalten, mit einem Ziegeldach und Außenwänden von stehend übereinander liegenden Ziegeln, ohne Fenster, indem Licht durch Glasscheiben im Dache eintreten kann. Zur Kühlung des Bleies sind viele Ventilationsöffnungen vorgesehen. Das Kammerblei ist an Eisenstangen von den darüberliegenden T-Schienen aufgehängt. Entlang den Wänden sind in Entfernungen von 80 cm vertikale Laschen angelötet; durch diese gehen leichte runde oder flache Eisenstäbe hindurch, die oben mit den hängenden Stützen verbunden sind, während sie unten mittels federnder Haken an dem Aufstande des Kammerbodens befestigt sind. Sie geben der Kammer ein geripptes Aussehen und vergrößern die Kühlfläche. Indem sie eine gewisse Absteifung verursachen, gestatten sie doch der gewöhnlichen Kontraktion einzutreten.

[1]) Wir besprechen hier nur die gewöhnliche Form der Kammern; die Beschreibung abweichender Formen wird weiter unten erfolgen (S. 658 ff.).

Zahlreiche Horizontalverbindungen bestehen mit dem Gerippe der Kammer mittels Eisenstangen. Die Kammerdecke ist in ähnlicher Weise konstruiert. Alle exponierten Eisenteile sind durch einen passenden Anstrich gegen Korrosion geschützt. Die Kammerdecke hat die Form eines Halbzylinders, um eine Anhäufung von Staub zu vermeiden. Der Bleiboden ruht auf einem Boden von 5 mm dickem Eisenblech, der durch Säulen aus Mauerwerk, Holz oder Eisen von 2,4 m Höhe gestützt ist. In allen Fällen besteht der nach oben gekrümmte Rand des Bodens aus Eisenblech, das noch auf eine Entfernung von 25 cm nach unten gebogen ist und dadurch eine sehr schnelle Abkühlung jenes Teiles der Kammer hervorruft, der der Korrosion am meisten ausgesetzt ist. — Ein mit dem obigen identisches System wird zur Unterstützung der Bleiwände des Glover- und des Gay-Lussacturmes angewendet. Die abgerundete Decke der Kammer bewirkt auch eine schnellere Abkühlung und größere Gleichförmigkeit der Temperatur. — Die Kosten dieser Konstruktionsart auf die Einheit des Kammerraumes sind höher als bei dem alten System, aber es wird beansprucht, daß die Produktion von Säure viel höher und der Verbrauch an Salpeter viel geringer ist, sowie daß eine große Ersparnis an Reparaturen und beim Neubau der Kammern eintritt. — Das „System Moritz“ wird von Barth in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1937 ff. beschrieben und abgebildet; vgl. auch ebend. 1911, S. 1446. Nach Klippert[1]) sind nach diesem System in Stolzenhagen zwei Kammersysteme für eine Jahresproduktion von 12500 t Säure errichtet worden. Sie kosten 50000 ℳ mehr als entsprechende Kammern mit hölzernem Gebälk, aber dies soll durch die Verringerung der Feuersgefahr aufgewogen werden. Vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1345 ff. Auch T. H. Norton berichtet sehr günstig darüber im Journ. Ind. Engin. Chemistry 1912, S. 532. Die Baukosten betragen 33 Proz. mehr als bei der gewöhnlichen Bauart; 1 cbm Kammerraum erzeugt in Stettin 7 kg Säure von 50° Bé, mit einem Verbrauch von 0,5 kg Salpetersäure 36° Bé auf 100 kg Schwefelsäure.

Da die Seitenwände der Kammern infolge der Temperaturschwankungen allmählich ihre Form ändern, machen sie Petersen und Ising (D. R.-P. Nr. 218726) beweglich, indem sie sie auf Lagern aufhängen, die dem Kammergebälk entlang gleiten können. Dies gestattet den Temperaturänderungen einzutreten, ohne das Blei zu deformieren.

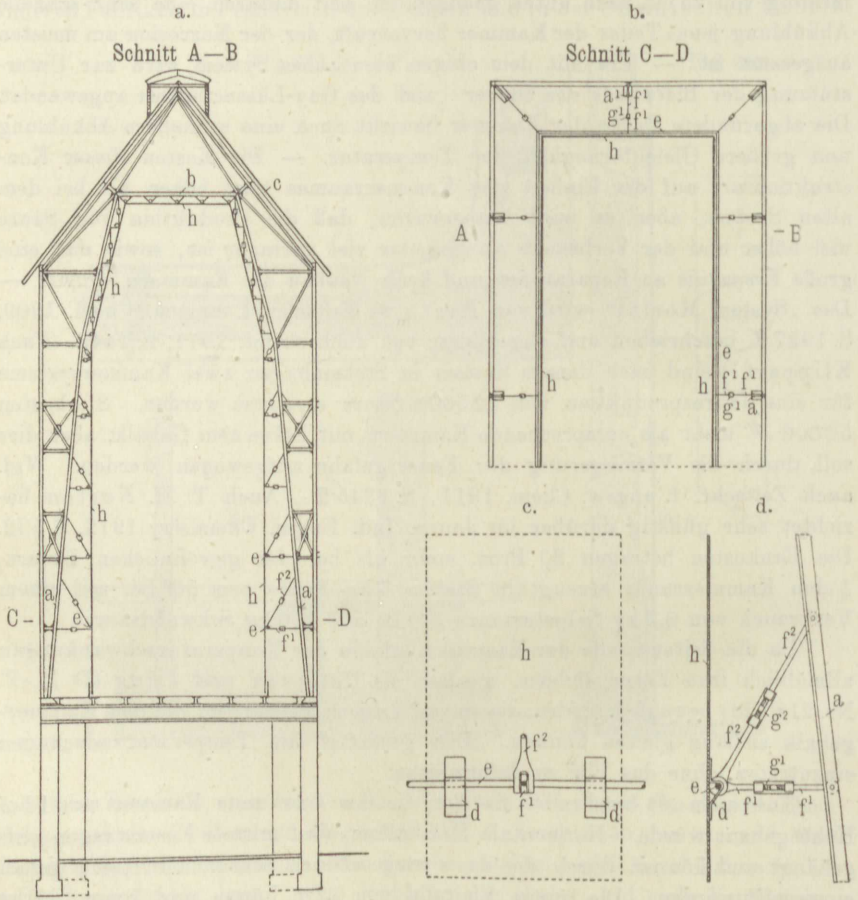
Guttmann[2]) beschreibt die Art, in der eine neue Kammer von 12 m Höhe gebaut wurde. Horizontale Holzbalken sind mittels Eisenstangen aufgehängt und können durch die dazu vorgesehenen Schraubenmuttern genau eingestellt werden. Die ganze Bleitafel von 12 m Länge und 3 mm Stärke ist in folgender Weise an nur zwei Stellen aufgehängt: Eine 13 mm dicke Eisenstange ist horizontal an das Blei angelehnt und wird durch Bleistreifen an ihrem Platze festgehalten. Ein doppelter Haken aus 6 mm starkem Rundeisen umfaßt die Eisenstange an einem Ende, während das andere Ende an einem Holzbalken aufgehängt ist, wo sie flachgehämmert und festgenagelt ist. Die Haken sind in Entfernungen von 50 cm voneinander angebracht, so daß jeder Haken nur 100 kg Blei zu tragen hat. Diese Konstruktion ist sowohl einfach als auch billig. Das Blei kann sich frei ausdehnen und da die Haken elastisch sind, so entsteht keine ungleichmäßige Spannung, wie dies bei der

[1]) Chem.-Ztg. 1911, S. 649. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 667.

Verwendung von Laschen häufig eintritt. Die Seitenwand der Kammer hängt faktisch wie ein Vorhang herab und gibt selbst dem Winddruck nach, während sie keine Falten wirft. Eine solche Kammer muß in einem Gebäude stehen, da sie im Freien kaum stabil sein würde, besonders bei starken Winden.

Awe[1]) stellte Untersuchungen über die Aufhängung von Bleiwandungen an, um diese möglichst vor Spannungen zu bewahren, was bei ihrer geringen

Fig. 213.



Festigkeit sehr wichtig ist. Die vertikale Aufhängung zeigt gegenüber der horizontalen wesentliche Nachteile, nämlich eine ungünstige Beanspruchung des Bleies, dadurch häufigere und schwierigere Ausbesserungsarbeiten, und dazu die Notwendigkeit für ein schwereres Eisengerüst.

E. Hartmann (vormals E. Hartmann und F. Benker), G. m. b. H., beschreibt im D. R.-P. Nr. 271 926 die Befestigung der an wagerechten Stangen u. dgl. hängenden Bleitafeln in Schwefelsäurekammern, unter Vermeidung eines besonderen Kammergerüstes, indem die Bleiwände mittels Zugstangen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 2523.

an der Kammergebäudekonstruktion unabhängig vom Dache und der Gegenwart eines solchen angehängt sind. Das Engl. Pat. ist 17035 von 1912. Die Patentbeschreibung lautet wie folgt:

„Die bisher bekannten Formen von eisernen Kammerkonstruktionen, die es ermöglichen, die Bleiwände und -decken einer Kammer zur Herstellung von Schwefelsäure frei, d. h. ohne eigentliches Kammergerüst, aufzuhängen, waren an die Gegenwart eines Daches gebunden, da dieses zum Halten sämtlicher Aufhängevorrichtungen benutzt wurde. Es können Verhältnisse eintreten, die es erforderlich oder angeraten sein lassen, die Wahl der Form des Daches und seiner Stärke vollständig unabhängig von der die Bleitafeln tragenden Eisenkonstruktion zu treffen oder sogar das Dach vollkommen fehlen zu lassen, wie es in Gegenden mit bestimmten klimatischen Verhältnissen gebräuchlich ist, und wo trotzdem der Vorzug der freien Aufhängung der Bleitafeln, also ohne Ausführung eines eigentlichen Kammergerüstes, nicht fallen gelassen werden soll. Dies wird durch die in Fig. 213 a, b, c, d (a. v. S.) gezeigte Konstruktion ermöglicht.

Das Kammergebäude besteht aus einer Konstruktion, die durch gitterförmig oder in anderer Weise ausgeführte Böcke *a* gebildet wird. Diese Böcke bestehen am besten aus Eisen; indessen ist anderes Material, z. B. Holz, auch verwendbar. Diese Böcke *a* werden an ihren oberen Enden durch Versteifungen *b* in der richtigen Stellung gehalten. Auf den Böcken ruht dann das Dach *c* des Gebäudes; es kann aber auch wegfallen.

Die Bleitafeln *h* der Kammer sind mit Laschen *d* versehen, durch die wagerechte Stangen *e* hindurchgehen.

Patentanspruch: Befestigung der an wagerechten Stangen od. dgl. hängenden Bleitafeln von Schwefelsäurekammern od. dgl. unter Vermeidung eines besonderen Kammergerüstes, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiwände (*h*) mittels Zugstangen od. dgl. (f^1 und f^2) an der Kammergebäudekonstruktion unabhängig von der Form und der Gegenwart eines Daches angehängt sind.

Nach den mir gemachten Mitteilungen der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A.-G. in Frankfurt a. M., welche diese Erfindung schon in ganz großartigem Maßstabe ausgeführt hat, ermöglicht sie, hohe Kammern mit allen ihren Vorzügen zu bauen. Ein besonderer Vorteil ist es, daß man Reparaturen an dem Blei an jeder Stelle vornehmen kann, da es überall zugänglich ist. Sollte ein Teil der eisernen Aufhängungsvorrichtung schadhaft werden, so kann man diese Teile während des Betriebes durch neue ersetzen. Die eigentliche Gebäudekonstruktion ist dem zerstörenden Einflusse der Schwefelsäure entzogen. 1 cbm Kammerraum erfordert bei dieser Konstruktion 32 kg Eisenkonstruktionsmaterial und kostet 7 ℳ, bei Systemen von etwa 800 cbm Gesamtkammerraum. Bei erheblich kleineren Systemen wird das Gewicht pro Kubikmeter Kammerraum etwas größer.

Nemes (Engl. Pat. 24223 von 1913) will sowohl die Seiten als auch das Schiff der Bleikammern durch Unterstützung des Bleies mittels eiserner Armaturen verstärken, wobei diese so angeordnet sind, daß irgend welche in dem Schiffe, insbesondere an den Ecken auftretende Lecke sofort entdeckt werden, ehe sie das Eisenblech durchgefressen haben. Die bleiernen Befestigungslaschen für die Kammerwände umfassen die senkrechten Säulen

des eisernen Rahmenwerkes und ruhen auf Vorragungen, die in Zwischenräumen auf diesen Säulen angebracht sind. Das bleierne Schiff der Kammer, anstatt von außen durch Eisenblech verstärkt zu werden, ruht auf einem mit den Säulen verbundenen Rahmenwerk aus Flacheisen und Winkeleisen, wodurch das Schiff gekühlt und in allen Teilen zugänglich gemacht wird. Der Kammerboden ruht auf einem Holzboden, was das Lecken von Säure leicht zu erkennen gestattet.

Hartmann und Benker[1]) bauen die Kammern, um sie so kühl wie möglich zu halten, mit einem Gerüst ohne Querriegel und hängen die Kammerdecke und Seitenwände mittels auf Rundeisen angebrachter Bleilappen auf. Die Fußböden der Gänge zwischen den Kammern sind aus Latten hergestellt, durch deren Zwischenfugen die Luft frei zirkulieren kann. Zur Beförderung dieses an den Bleiwänden ständig emporstreichenden Luftstromes ist das Kammergebäude mit einem auf seine ganze Länge verlaufenden Dachreiter versehen.

Ein D. R.-P. Nr. 271 926 von Hartmann beschreibt die von dieser Firma neuerdings angewendete Bauart der Bleikammern.

Außengebäude für Bleikammern. In England, wo das Klima auch im Winter verhältnismäßig milde ist, werden die Bleikammern fast nie unter Dach aufgestellt, sondern, wie S. 632 erwähnt, so gebaut, daß der Regen von ihnen ablaufen kann. Es muß aber auch dann der Zwischenraum zwischen je zwei Kammern mit einem leichten Dache versehen und um das Ganze ein leichtes Bretterhaus errichtet werden, hauptsächlich, weil sonst bei heftigem Winde die Kammerseitenwände von dem Gerüste abgerissen werden würden und eine Kammer ganz niedergeworfen werden könnte. Man versieht diese Bretterhäuser mit Fenstern oder mit nach dem Winde stellbaren Jalousieöffnungen. Sie werden in den dem Winde ausgesetzten Gegenden immer zuerst gebaut, sobald die Kammerfundamente und das Holzgerüst fertig sind, aber ehe noch das Blei an die letzteren befestigt wird, weil während des Baues die unvollendete Kammer noch viel mehr dem Umreißen durch einen Windstoß ausgesetzt ist als nach ihrer Vollendung.

Bei der englischen Einrichtung sind also die Kammerdecken der Sonnenhitze im Sommer und dem Schnee im Winter ausgesetzt; man kann dies dort ohne Gefahr tun, weil beides höchst selten im übermäßigen Grade vorkommt. Auch die Seiten der Kammern sind in den dem Winde weniger ausgesetzten Gegenden daselbst öfters ohne Schutz vor dem Wetter, aber nie in gut eingerichteten Fabriken. Im November 1911 wurden die Säurekammern der Great Lever Chemical-Werke in Bolton durch einen heftigen Sturmwind vollständig zerstört, obwohl sie an einer Seite durch einen Windschirm geschützt waren.

In Südfrankreich werden umgekehrt die Kammerdecken immer durch ein Dach vor der Sonne und dem Regen geschützt; dagegen sind die Seiten meist frei, was sie der brennenden Sonne aussetzt und gewiß nicht gut ist. In Nordfrankreich, Belgien und Deutschland findet man die Kammern stets in Gebäuden, meist sehr leichter Konstruktion, völlig eingeschlossen.

Niedenführ empfiehlt, die Kammern auf Ziegelpfeiler zu stellen und die Zwischenräume außen mit einer dünnen Mauer auszufüllen. Die Kammern

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 136.

selbst versieht er mit hölzernen Umfassungswänden und einem leichten Dache mit Dachpappenbedeckung. Er rechnet die Kosten eines solchen Gebäudes, einschließlich des Kammergerüstes, auf 3 bis 4,50 *M*.

Erneuerung der Kammern.

Am meisten Abnutzung erfährt die erste Kammer, besonders an ihrem Vorderende und nach der Ansicht mancher noch mehr am Hinterende und den unmittelbar daran stoßenden Teilen der Seitenwände (vgl. S. 633 und 634). Daher macht man die erste Kammer oft aus stärkerem Blei als die übrigen. Außerdem bemerkt man, daß die Ecken und Winkel sich schneller als die geraden oder abgerundeten Teile abnutzen. Senkrechte Ecken werden daher stets abgebrochen oder abgerundet; dagegen ist dies bei der horizontalen Oberkante nicht gut möglich. Aus diesem Grunde machen einige das Blei an dieser Stelle stärker; andere (s. u. S. 658) geben der Kammerdecke ein gebrochenes oder abgerundetes Profil, was ebenfalls eine scharfe Kante vermeidet. Der in die Säure eintauchende, abwechselnd dieser und der Luft ausgesetzte Teil nutzt sich ebenfalls schneller ab. Darüber ist man allgemein einig, daß die heißer werdenden Stellen des Bleies sich schneller abnutzen, was man daher beim Bau des Holzgerüstes berücksichtigen muß (S. 633 und 641).

Wir haben im obigen Gewicht darauf gelegt, daß das Blei, wo irgend möglich, nicht mit Holz in Berührung stehen sollte, sowohl weil es dann durch die Luftkühlung länger vor Abnutzung geschützt bleibt, als auch, weil es dann für Reparaturen zugänglich ist. Aber diese Bedingung läßt sich natürlich nur für die Seitenwände und die Decke, nicht für den Boden herstellen. Zum Glück leidet dieser, welcher durch die Säure und eine Schicht von Bleisulfatschlamm geschützt ist, weniger. Kommt aber dennoch hier ein Leck vor, so ist die Reparatur schwierig. Zuweilen kann man sich helfen, indem man den Abstand des Leckes von den Seiten mißt, in die Kammerdecke ein Loch schneidet und dann einen Eimer Gips, oder besser eine Mischung von frischem Pyritstaub und Abbränden hineinschüttet, welche schnell erhärtet und den Leck auf Jahre hinaus verstopfen kann. Gelingt dies nicht, so bleibt nichts übrig, als die Kammer außer Betrieb zu setzen und zu entleeren, um dann durch das Mannloch an den Boden zu gelangen.

Eine Kammer wird sehr viel länger dauern, wenn das Gerüst so solide gemacht ist, und die Laschen so gut angelötet und angenagelt und so zahlreich sind, daß kein Abreißen derselben eintreten kann. Sollte ein solches vorkommen, so müssen sie sofort wieder repariert werden; nirgends wohl kommt das englische Sprichwort so zur Geltung: „A stitch in time saves nine“, d. i. „Ein Stich zur rechten Zeit erspart neun“. Wenn man mit der Reparatur zu lange wartet, so faltet sich das Kammerblei, durch sein eigenes Gewicht gezogen, unregelmäßig zusammen, und die Kammer wird dann viel früher arbeitsunfähig. Ganz besonders muß man aber auch darauf achten, daß die am meisten dem Angriff der Säure ausgesetzten Teile des Gerüstes sorgfältig nachgesehen und nötigenfalls sofort ausgebessert oder erneuert werden, ehe die davon abhängigen Teile der Bleikammer selbst ihren Halt verloren haben und zusammengesunken sind. Dies wird am meisten nötig sein an den

Ein- und Austrittsstellen der Verbindungsröhren, an den Stellen, wo Säure abgehebert wird usw. Vor allem ist es auch nötig, sich gegen den Wind zu schützen, und etwa defekte Stellen in der bretternen Behausung und dem Dache der Kammern prompt auszubessern; ein heftiger Sturm kann die Laschen von einer ganzen Kammerseite auf einmal abreißen bzw. das ganze Gerüst schief drücken (vgl. das auf S. 654 erwähnte Unglück in Bolton). Um immer gut nachsehen und reparieren zu können, soll man mit der Breite der Gänge um und zwischen den Kammern nicht zu sehr geizen; 1,5 m wird dazu wohl immer ausreichen.

Unter normalen Umständen nahm man in England früher an, daß eine Kammer durchschnittlich acht bis zehn Jahre dauert, wobei sie natürlich in den letzten Jahren schon viel Reparaturen durchzumachen haben wird. Seitdem man jedoch die Kunst des Baues und vor allem der Behandlung der Kammern besser versteht, ist ihre Lebensdauer bedeutend verlängert worden. Auf dem Kontinent, wo man sie gewöhnlich nicht so sehr wie in England anstrengt, dauern die Kammern gewöhnlich weit länger, als oben angegeben, nämlich 20 bis 30 Jahre; aber auch in England trifft man dies in manchen Fabriken an, wo die Kammern mit mehr Rücksicht auf Dauer als auf Ersparnis bei der ersten Anlage errichtet sind.

Ohne allen Zweifel dauert unter sonst gleichen Umständen eine Kammer um so länger, je weniger heiß sie geht; weniger infolge der Hitze selbst, als durch die Intensität der inwendig vor sich gehenden Reaktionen, die eben die Hitze hervorbringen; dann aber auch dadurch, daß in der Wärme alle chemischen Einflüsse auf die Kammer viel stärker einwirken. Es ist nur eine andere Ausdrucksweise für diese Tatsache, wenn wir sagen, daß eine Kammer um so kürzere Zeit dauert, je mehr Salpeter wir hineinschicken und je mehr Säure wir darin machen.

Bei im Freien befindlichen Kammern pflegt die Decke zuerst schadhaft zu werden (vgl. jedoch Davis, unten S. 657), dann die in die Bodensäure eintauchenden Ränder und schmalen Seiten; der Boden bleibt bis zuletzt dicht, außer wenn Salpetersäure an ihn gekommen ist; letzteres kann bei fehlerhaftem Betriebe gerade auch in der letzten Kammer vorkommen, wo bei zu großer Verdünnung sich Salpetersäure neu bilden kann.

Wenn eine Kammer so viel Reparaturen und neue Flecke kostet, daß es nicht mehr lohnend erscheint, und namentlich wenn man trotz alledem das Entweichen von Gas daraus nicht mehr hindern kann, weil der Löcher und Risse zu viele sind, dann ist es eine sehr schlecht angebrachte Sparsamkeit, sie nicht sofort abzureißen, denn das Ausbringen an Säure wird darin ebenfalls sehr schlecht sein. Man stellt dann eine vorübergehende Verbindung zwischen den beiden sie auf beiden Seiten einschließenden Apparaten her, arbeitet zunächst alle in der Kammer befindliche Säure auf, soweit sie auslaufen will, schneidet ein Loch in ihre Seite und läßt durch mit Gummistiefeln versehene Leute den auf ihrem Boden befindlichen Bleischlamm auf eine Stelle zusammenschaufeln, wobei noch gewöhnlich eine ziemliche Menge von Säure aus ihm ablaufen wird. Darauf schafft man den Schlamm heraus; am einfachsten, wenn der Raum unterhalb der Kammer frei ist, indem man einen durch Lehmdämme abgegrenzten Raum herstellt, ein Loch in den Kammerboden schneidet und den Schlamm herunterkehrt. Geht dies nicht an, so muß

man ihn in viel mühsamerer Weise seitlich aus der Kammer herausschaffen, wobei man ihn gewöhnlich erst mit Sägespänen verdickt, wohl auch mit Wasser etwas abwäscht und die resultierende verdünnte Säure irgendwie verwendet. Jedenfalls wird der Schlamm dann in einem Flammofen getrocknet, zuweilen mit Zusatz von etwas Kalkhydrat, um das Entweichen von sauren Dämpfen zu verhindern. Gewöhnlich verbreitet die Operation trotzdem einen sehr unangenehmen Geruch, wohl von Arsen, Selen usw. Der getrocknete Schlamm, dessen Hauptbestandteil Bleisulfat ist, wird entweder in einem kleinen Schachtofen mit Koks auf metallisches Blei verschmolzen, oder, was sich meist besser lohnen wird, an Bleihütten abgegeben.

Nach dem Herausschaffen des Bleischlammes wird das Kammerblei von dem Gerüst abgelöst und die besser erhaltenen Stücke werden als Walzblei für spätere Verwendung zusammengerollt; das dazu nicht taugliche wird in einem eisernen Kessel geschmolzen und nach Abschäumen des Gekrätzes in die gewöhnlichen Formen gegossen und an die Bleiwalzwerke abgegeben. Bei Zusammenrechnung des erhaltenen Bleies, Gekrätzes und Bleisulfates wird man ungefähr $^9/_{10}$ oder noch mehr des ursprünglichen Kammergewichtes wieder erhalten; der Rest ist mit der fabrizierten Säure in einer oder der anderen Gestalt fortgegangen.

Wenn das Kammergerüst sehr solide gebaut war, so verträgt es gewöhnlich, mit einigen Ausbesserungen und Auswechselungen schadhafter Balken, die Errichtung einer zweiten, manchmal sogar einer dritten Bleikammer. Natürlich wäre es auch hier sehr verwerflich, falls man irgend einen Zweifel hegt, ob das Gerüst auch lange genug dauern wird, wenn man Gefahr laufen wollte, eine Kammer vor ihrer Zeit, also ehe das Blei abgenutzt ist, nur der Abnutzung des Gerüstes wegen abreißen zu müssen.

Abnutzung der Kammern. Spezielle Beobachtungen über die Abnutzung von Kammern sind von Burgemeister gemacht worden[1]). Ein System von zwei Kammern war $23^3/_4$ Jahre in Arbeit gewesen, während welcher Zeit die größere Kammer 32 Monate mit Schwefel und 178 Monate mit Pyrit (zuerst westfälischem, dann Rio Tinto) gearbeitet und 75 Monate stillgestanden hatte. Die Bleidicke war anfangs 2,57 mm gewesen; am Schluß der Periode betrug sie durchschnittlich nur 1,88 mm, also 0,69 mm oder 26,8 Proz. Verlust. Der in die Säure eintauchende Teil der Seiten war am meisten abgenutzt; nächstdem die Stellen, wo das Blei doppelt lag oder wo es durch Holzwerk gegen Abkühlung geschützt war. Daher erscheint es am besten, die Fugen auswendig zusammenzulöten, weil in diesem Falle der innere Teil des Überstandes zuerst weggefressen wird, ohne die Lötnaht zu beschädigen; macht man die Naht inwendig, so ist der Überstand auswendig lose, und sowie der innere Teil weggefressen ist, muß die Kammer lecken. Der Kammerboden leidet am wenigsten. Eine kleine, zwischen dem Gloverturm und der großen Kammer stehende Kammer, welche heißer ging (von 65 bis 90°), hatte in 120 Betriebsmonaten schon 17,65 Proz. der Bleidicke verloren.

G. E. Davis (Privatmitteilung) ließ nach siebenjährigem Intensivbetriebe eines Systems von drei Kammern (jede 6,1 × 5,5 × 36,5 m) die beiden ersten abbrechen. Sie waren aus siebenpfündigem Blei erbaut gewesen; die Decken zeigten noch fünf bis sechs Pfund, der Boden zwei bis drei Pfund; die

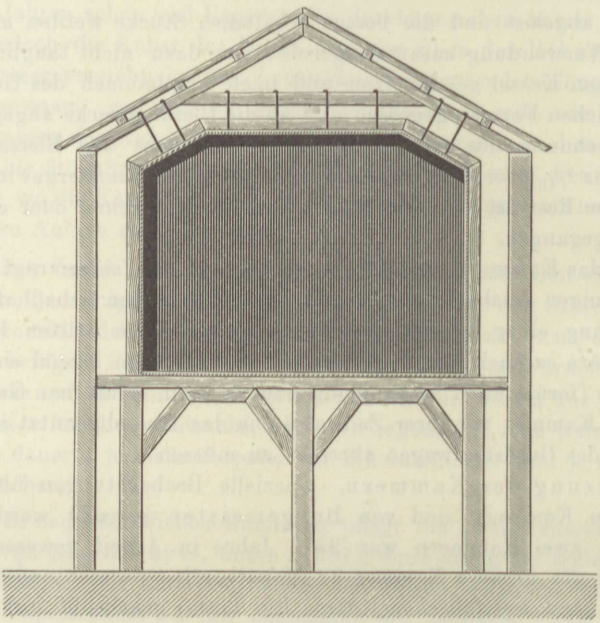
[1]) Chem.-Ztg. 1889, S. 1633.

Seiten waren völlig abgenutzt und mußten schon während des Betriebes erneuert werden, während der Boden nur wenig und die Decke gar keine Reparaturen brauchte. In der ersten Kammer fand sich Bleisulfat im Betrage von 19 t metallischem Blei, in der zweiten im Betrage von 16 t Blei.

Abweichende Formen von Kammern.

Die gewöhnliche, im obigen beschriebene Form der Kammern ist die eines langen Kanals von annähernd quadratischem Querschnitt. An einigen Orten hat man, um Blei zu sparen, die Kammern bis 18 m weit gemacht; aber dies

Fig. 214.



ist durchaus nicht zu empfehlen. Es verursacht Schwierigkeiten bei der Konstruktion des Kammergebälkes; was aber schlimmer ist, das Ausbringen an Säure in solch weiten Kammern ist nicht so gut wie bei der gewöhnlichen Weite von 6 bis 9 m. Man versteht dies auch leicht, da bei so großem Querschnitt die Gase sich nicht genügend mischen, und nicht genügende Berührungs- und Abkühlungsoberfläche vorhanden ist.

Um Blei zu sparen, sind die Kammern der Chemischen Fabrik Rhenania in der in Fig. 214 dargestellten Weise erbaut, d. h. mit Abschneidung der oberen Kanten, so daß sie dem Dachwinkel folgen. Dies gestattet, die größte mögliche Kammerhöhe in einem Gebäude unterzubringen, und es wird auch behauptet, daß die „toten Winkel“ gewöhnlicher Kammern dadurch vermieden würden. Auch ist die Abnutzung hier geringer als bei scharfen Kanten (vgl. oben S. 655).

Die gewöhnliche Breite von Bleikammern ist selten unter 6 m oder über 9 m; ihre Höhe schwankt meist zwischen 5,3 und 7,5 m. Die Länge von Hauptkammern ist selten unter 30 m, kann aber auf 60 oder 90 m steigen. Nebenkammern (tambours) sind weit kürzer.

H. A. Smith versuchte in einer 1873 erschienenen Schrift über die Chemie der Schwefelsäurefabrikation zu beweisen, daß der obere Teil der Schwefelsäurekammern gar keine Arbeit leiste, und daß Kammern von 0,9, 1,8 oder höchstens 2,4 m Höhe die besten Ergebnisse liefern würden. Seine Versuche und Schlüsse sind in der 1. Aufl. dieses Werkes **1**, 260 bis 263 als irrig nachgewiesen worden. Im Gegenteil werden wir annehmen müssen, daß gerade im oberen Teile, wo Luftkühlung herrscht, die Schwefelsäurebildung stärker als im Zentrum sein wird, was freilich für die Gestalt der Kammer auf denselben Schluß führen könnte, wie ihn Smith aus irrigen Prämissen zog. Ein zu Oker gemachter Versuch mit Smithschen Kammern hat keinen Erfolg gehabt. In direktem Widerspruch mit seiner Theorie steht der Erfolg der Kammern nach dem unten zu beschreibenden System von Falding, wobei die Kammern in horizontaler Richtung dieselben Dimensionen wie sonst haben, aber viel höher sind.

Eine ganz eigentümliche Kammerform ist die von E. und T. Delplace beschriebene (Engl. Pat. 5058, 1890). Sie teilen die aus dem Gloverturme kommenden Gase von vornherein in zwei Ströme und lassen diese dann in eine ringförmige Kammer strömen, in welcher durch die fortwährende Zugänderung die Gase sich gut durchmischen. Heberartige Röhren auf beiden Seiten der Kammer sollen eine bessere Zirkulation und Mischung der Gase hervorbringen. Nach Angabe der Erfinder sollen sie pro Kubikmeter 6 kg Säure von 52° B = 3,7 kg H_2SO_4 produzieren, was gar kein übermäßig großer Betrag selbst für gewöhnliche Kammern ist (s. unten), und um so weniger imponiert, als diese Kammern eine größere Grundfläche und teurere Nebenkonstruktionen als gewöhnliche Kammern beanspruchen. Einige wenige solcher Kammern sind in Frankreich und England gebaut worden. Nach dem 28. Jahresbericht der englischen Sodafabriksinspektion für 1891, S. 55 scheint die wirklich (in einer Fabrik in England) eingeführte Form dieses Apparates ziemlich verschieden von der im Patente beschriebenen zu sein und sich gewöhnlichen Kammern bedeutend mehr anzunähern. Die Kammern sind 10 m hoch und die erste derselben hat den Grundriß eines umgekehrten J, wobei die Gase aus dem Gloverturm in den kurzen Schenkel eintreten und aus dem langen Schenkel in eine gewöhnliche viereckige Kammer austreten. Eine Reihe von Mischungsröhren führt das Gas von der Mitte der Decke an den Boden der Seitenwände. Zur Zeit des Berichtes hatte der Apparat noch nicht lange genug im Betriebe gestanden, um über das Prinzip desselben ein endgültiges Urteil gewinnen zu können.

Nach der mir gegebenen Auskunft eines Fabrikanten wird in solchen Systemen in der Tat nicht mehr als in gewöhnlichen Kammersystemen von gleichem Kubikinhalt produziert.

Th. Meyers Tangentialkammern (D. R.-P. Nr. 101 376) haben kreisförmigen oder polygonalen Horizontalquerschnitt. Das Gaseintrittsrohr ist am oberen Teil der Seitenfläche in tangentialer Richtung eingeführt, wodurch die Gase eine Spiralbewegung nach der Mitte zu erhalten, von wo sie durch das Ausführungsrohr entfernt werden (in der Patentbeschreibung ist dieses Rohr in der Kammerdecke gezeigt, bei der wirklichen Ausführung aber am Boden angebracht). Die Gase müssen daher einen längeren, anfangs schnelleren, dann langsameren Weg in der Kammer machen und werden viel besser als sonst gemischt. Weitere Einzelheiten gibt der Erfinder in Chem.-Ztg. 1899,

S. 296; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 656 und ebenda 1900, S. 739. Sein System ist an verschiedenen Orten wirklich ausgeführt worden, z. B. in der Norddeutschen Chemischen Fabrik Harburg und der Chemischen Düngerfabrik Rendsburg. Die Kammern sind dort 10 m im Durchmesser und 8 m hoch, je drei derselben verbunden mit einem Glover- und Gay-Lussacturm. Der Zug ist sehr gut, das Ausbringen 92,5 bis 95,2 der Theorie (291 H_2SO_4 aus 100 verbranntem Schwefel); pro Kubikmeter Kammerraum 3,66 bis 3,87 kg H_2SO_4, mit Verbrauch von 1,34 bis 1,44 Salpetersäure 36° B (= 1,0 bis 1,07 $NaNO_3$) auf 100 H_2SO_4, d. i. etwa 3 $NaNO_3$ auf 100 verbrauchten Schwefel.

Hess[1]) produzierte in solchen Kammern im Januar 6,2 kg, im August 5 kg Säure von 50° Bé; für je 100 kg solcher Säure brauchte er im Januar 0,43, im August 0,64 Salpetersäure von 36° Bé. (Das ist eine ganz gute Produktion, steht aber nicht nur hinter dem französischen „Intensivbetrieb", sondern auch hinter demjenigen einiger deutscher Fabriken mit gewöhnlichen Kammersystemen zurück.)

Weiterhin[2]) hat Meyer seine Kammern dadurch verbessert, daß er in der ersten, wärmsten Kammer eine Kühleinrichtung anbrachte, bestehend aus 43 Bleiröhren von 50 bis 65 mm Weite, die in Wasserschlüssen von der Kammerdecke um die Peripherie derselben 2,5 bis 3 m tief in die Kammer hineinhängen. Sie sind an beiden Enden geschlossen; oben treten in sie dünne Bleiröhren ein, die fast bis auf ihren Boden reichen und das Kühlwasser einleiten, wie man aus Fig. 215 sieht. Das Ganze gibt eine Kühlfläche von 28 qm, d. h. 7 Proz. der Kühlfläche der Seiten und der Decke der Kammern. Das Wasser, wovon 8,5 cbm täglich gebraucht wird, kommt mit einer Temperatur von 67° heraus. Die im Prozeß der Umwandlung von SO_2, O und H_2O in H_2SO_4 freiwerdende Wärme, soweit dies in der Kammer selbst vor sich geht, wird auf $2^1/_2$ Mill. WE. pro 24 Stunden berechnet, wovon $^1/_2$ Mill. = 20 Proz. durch das Kühlwasser entfernt werden. Dies macht sich nicht an den Kammerthermometern kenntlich, da der Verlust an Wärme durch die durch den chemischen Prozeß freiwerdende ersetzt wird, sondern durch die vermehrte Produktion von Schwefelsäure, wie sie je nach den (später zu erwähnenden) Theorien von Lunge und Sorel zu erwarten ist. Die Röhren dauern lange Zeit und lassen sich durch Ausheben aus den Wasserverschlüssen sofort erneuern. Das heiße Wasser läßt sich zum Kesselspeisen verwerten.

Lunge hat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 151 gezeigt, daß die durch Meyers System zu erreichenden Vorteile nach seiner eigenen Beschreibung nicht sehr bedeutend sind. Es ist sehr zweifelhaft, ob für gleiche Bleigewichte seine Tangentialkammern überhaupt mehr als gut geführte gewöhnliche Bleikammern produzieren. Dies kommt auch bei den von Falding angestellten Berechnungen heraus (s. unten, S. 667).

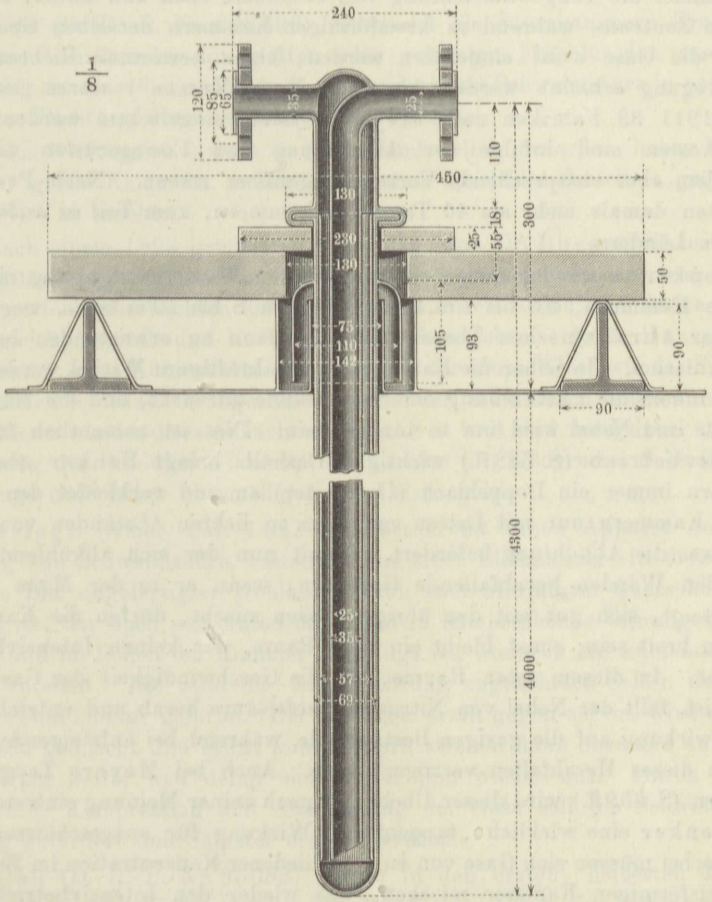
In einem späteren Aufsatze[3]) gibt Meyer zu, daß Lunges (weiter unten beschrieben) Plattentürme die Aufgabe am besten lösen, die Nebelteilchen, welche in der Kammer schweben, zur gegenseitigen Wirkung zu bringen, und er empfiehlt daher solche Plattentürme mit seinen Tangentialkammern zu kombinieren.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 376. — [2]) Ebend. 1900, S. 742. — [3]) Ebend. 1901, S. 1245.

Später beschreibt Meyer in seinem D. R.-P. Nr. 186164 folgende Verbesserungen der „Tangentialkammern“. Zwei oder mehr tangentiale Röhren werden an verschiedenen Stellen der Kammerwände angebracht, mit Querschnitten, die im Verhältnis zu der künstlich gesteigerten Geschwindigkeit der Gase verringert sind[1]). Nach seinem D. R.-P. Nr. 226792 soll man den Umstand, daß um das Austrittsrohr am Boden der Kammer herum eine

Fig. 215.



Stagnation der Gase stattfindet, dadurch vermeiden, daß man an diesem Orte ein besonderes Auslaßrohr anbringt und die Gase wieder tangentiell in die Kammer zurückführt. Im Jahre 1910 sollen seine Kammern in etwa 40 Anlagen in verschiedenen Ländern ausgeführt worden sein.

Meyer erörtert sein System ausführlich in einer 1904 in Offenbach veröffentlichten Broschüre: „Das Tangential-Kammersystem“, die in Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 477 rezensiert wird.

Guttmann berichtet im Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1332, daß Meyers zylindrische Kammern einen großen Erfolg erzielt haben. Er habe

[1]) Fischers Jahresber. 1907, S. 331.

sich überzeugt, daß ihre Produktion die von Meyer gegebene Garantie erreiche, nämlich ein Maximum von 11,6 Kubikfuß Kammerraum pro Pfund (engl.) verbrannten Schwefels, mit einem Maximalverbrauch von 2,7 Pfd. Salpeter pro 100 Pfd. Schwefel. Meyer selbst[1]) und W. Hess[2]) verteidigen das System gegen die ihm von Hartmann und Benker[3]) gemachten Vorwürfe. Beskow[4]) untersuchte experimentell den Weg, auf dem die Gase in Meyers Kammern streichen. Danach herrscht in der Tat im größten Teil der Kammer die Tangentialrichtung vor, besonders oben und unten, beinahe bis zum Zentrum, während in kreisförmigen Kammern derselben Größe, in welche die Gase axial eingeführt werden, keine bestimmte Richtung der Gasbewegung erkannt werden konnte. Nach Nemes[5]) waren bis zum Jahre 1911 39 Fabriken nach Meyers System eingerichtet worden. Die Anlagekosten sind infolge der Anwendung von Eisengerüsten ziemlich hoch, dem aber entsprechende Vorteile gegenüber stehen. Nach Precht[6]) arbeiteten damals mehr als 40 Tangentialkammern, zum Teil in außereuropäischen Ländern.

Benker verwendet immer, schon wegen der Wasserzerstäubung, ziemlich schmale Kammern, 5,5 bis 6 m breit, dagegen 8 bis 10 m hoch, wegen der nach der Abrahamschen Theorie (Kap. 7) dann zu erwartenden besseren Gaszirkulation. Je höher die Kammern, desto kräftigere Wirbel werden entstehen, indem die Luftkühlung der Seitenwände mitwirkt, und die Mischung der Gase und Nebel wird um so inniger sein. Dies ist namentlich für den Intensivbetrieb (S. 688 ff.) wichtig. Deshalb bringt Benker über den Kammern immer ein Doppeldach (Dachreiter) an und verkleidet den Gang um die Kammern nur mit Latten von 6 cm in lichten Abständen von 4 bis 5 cm, was die Abkühlung befördert. Damit nun der sich abkühlende und längs den Wänden herabfallende Gasstrom, wenn er in der Mitte wieder heraufsteigt, sich gut mit den übrigen Gasen mischt, dürfen die Kammern nicht zu breit sein; sonst bleibt ein toter Raum, der keinen Intensivbetrieb gestattet. In diesem toten Raume, wo die Geschwindigkeit der Gase sehr gering ist, fällt der Nebel von Nitrosylschwefelsäure herab und entzieht sich der Einwirkung auf die gasigen Bestandteile, während bei aufsteigenden Gasströmen dieses Herabfallen verzögert wird. Auch bei Meyers Tangentialkammern (S. 659 ff.) wird dieser Übelstand nach seiner Meinung eintreten, obwohl Benker eine wirklich „tangentiale“ Wirkung für ausgeschlossen hält; aber hierbei müssen sich Gase von zu verschiedener Konzentration im Zentrum der kreisförmigen Kammer mischen, was wieder den Intensivbetrieb ausschließt. Nach Benker würde man dem zwar durch Anwendung einer größeren Zahl von kleinen, runden Kammern abhelfen können, was aber viel zu große Baukosten und entsprechende laufende Kosten für Zinsen usw. verursacht.

Grosse-Leege (D. R.-P. Nr. 162218) beschreibt eine zylindrische Kammer mit tangentialer Einführung der Gase, die gegen das Gasantrittsrohr hin verengert ist, welches Rohr seitlich angebracht ist, so daß die Gase entlang der Kammerwand streichen müssen. Dampfinjektoren sind in solcher Art vor-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 926. — [2]) Ebend. 1905, S. 376. — [3]) Ebend. 1904, S. 554. — [4]) Ebend. 1908, S. 2312 ff. — [5]) Ebend. 1911, S. 392. — [6]) Ebend. 1913, S. 561.

handen, daß der Dampf tangential zur Richtung des Gasstromes ausströmt. Kühlwasser kann auf die Außenfläche der Kammer durch eine die Oberseite der Kammer umgebende, durchbohrte Rinne laufen.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 189834) beschreibt eine zylindrische Kammer mit spiralig laufenden massiven oder durchbrochenen inneren Scheidewänden, welche die Gase zu einer dementsprechenden Bahn zwingen. Nach ihrem D. R.-P. Nr. 241894 verwendet man Scheidewände von spiraliger Form.

Fels (D. R.-P. Nr. 228696) verwendet als Säurekammern Trommeln, in denen Ventilatoren mit glatten oder gelochten Flügeln eine energische Mischung der Gase hervorbringen, während nitrose Schwefelsäure in entgegengesetzter Richtung über den Boden hinwegläuft.

Nach Guttmann[1]) wäre es in England üblich geworden, lieber kleinere als sehr große Kammern anzuwenden, und die Höhe derselben größer als ihre Weite zu machen.

Nach einem 1893 gemachten Vorschlage von Dr. Burgemeister (briefliche Mitteilung) soll man in der ersten Kammer eine Anzahl von 40 bis 50 cm weiten Bleischächten als Kühlschächte durch Boden und Decke führen, die zugleich Anprall- und Kondensationsflächen geben. Nach Hartmann[2]) ist es besser, diese Kühlschächte am Boden in derselben Weise wie das Kammerschiff durch hydraulisch abgeschlossene Ränder, statt durch Löten zu dichten. Hartmann nimmt diese Schächte 1,5 × 1,8 m weit und fand dabei eine Vergrößerung der Produktion auf 0,9 bis 1,0 cbm pro Kilogramm Schwefel, was allerdings noch keine übermäßig große Leistung ist.

Meiggs (Amer. Pat. 1022493) beschreibt einen Apparat zur Herstellung von Schwefelsäure, bestehend aus einer Bleikammer, in deren Mitte ein aus Blei angefertigter Hohlkörper von rautenförmigem Querschnitt eingebaut ist, der oben und unten offen und in entsprechende Öffnungen in der Decke und im Boden der Kammer eingefügt ist, wodurch ein kühlender Luftstrom entsteht. Die zwei der Stromrichtung zugekehrten Seiten des Hohlkörpers sind konkav geformt. Der Gasstrom prallt gegen sie an, wird dadurch energisch gemischt und etwas komprimiert, streicht dann über und unter dem Hohlkörper weiter und dehnt sich hinter ihm wieder aus. Durch die abwechselnde Kompression und Ausdehnung der Gase soll die Schwefelsäurebildung gefördert und Salpeter erspart werden.

Blau (D. R.-P. Nr. 95083) spritzt in den ersten, heißesten Teil des Systems kalte Schwefelsäure in zerstäubter Form ein, um eine Kühlung hervorzurufen, und heiße Säure in den hinteren Teil des Systems, um dort die zu träge Reaktion wieder zu beleben. Wenn die Gase dadurch zu sehr erhitzt werden, soll man sie wieder durch zerstäubte kalte Säure abkühlen, ehe sie in den Gay-Lussacturm eintreten.

(Diese Vorschläge fußen auf dem von Lunge 1888 aufgestellten und begründeten Prinzipe, wonach die Reaktion in der Kammer durch Verflüssigung von Dämpfen befördert werden muß.)

Pratt (Amer. Pat. 715142 vom 2. Dez. 1902) kühlt die Kammern, Türme, Verbindungsröhren usw. ohne direkte Berührung der Gase mit dem kühlenden

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1332. — [2]) Chem.-Ztg. 1897, S. 877.

Medium; ebenso die warmen, unverbundenen Gase, die er dann wieder in die Kammer einführt.

Fromont (D. R.-P. Nr. 191728; Engl. Pat. 4861 von 1907) will die Reaktionswärme entfernen und dabei Wasser oder verdünnte Säure kondensieren dadurch, daß er die Kammerwände aus gewelltem Bleiblech herstellt, dessen Metallglanz durch Erzeugung einer rauhen Oberfläche entfernt worden ist. Auch werden die Kammern mit inwendigen Prellplatten versehen, die im rechten Winkel zu den Seiten angelötet sind; zu demselben Zwecke ist die Kammerdecke elliptisch gestaltet, und Scheidewände sind in der Kammer zur Vergrößerung der Oberfläche angebracht.

Eliel (Amer. Pat. 860968) beschreibt Bleikammern, die etwa dreimal so lang als breit sind. Das von dem Gloverturm kommende Rohr tritt im Mittelpunkt der Vorderwand in die erste Kammer ein, in etwa $^1/_3$ der Höhe vom Boden, und ist im Inneren der Kammer konisch verengert. Weiter unten in derselben Endwand führen zwei Röhren die Gase heraus und in die nächste Kammer ein, nachdem sie sich zu einem gemeinsamen Rohre vereinigt haben, das in der zweiten Kammer konisch endet, gerade wie das vom Gloverturm kommende Gasrohr in der ersten Kammer. Genau in derselben Weise werden die Gase aus der zweiten in die dritte Kammer und aus dieser in den Gay-Lussacturm geführt, so daß also alle Eintritts- und Austrittsröhren in derselben Endwand der Kammern, nur in verschiedenen Niveaus, liegen. Alle Eintrittsröhren sind im Zentrum mit Dampfröhren versehen.

Lüttgen (D. R.-P. Nr. 244402) will Decke und Boden der Kammern halbkreisförmig oder polygonal gestalten und den Boden mit Löchern versehen, wodurch er dauernd frei von Säure gehalten wird. Der Gaseintritt erfolgt tangential, der Austritt ebenso oder zentral, immer aber dem Eintritt entgegengesetzt. Der Gasstrom soll sich dabei schraubenförmig von vorn nach hinten fortbewegen, um schließlich wieder tangential auszutreten.

Wentzki (D. R.-P. Nr. 238739) verwendet zylindrische Kammern mit mechanischen Vorrichtungen.

Höfling (D. R.-P. Nr. 277640; Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, II, S. 26) beschreibt oblonge Kammern, deren Schmalseiten kreisförmig oder polygonal ausgebildet sind, wobei das Gaseintrittsrohr (oder zwei solche) an der Schmalseite der Kammer nach dem Säureschiff geneigt angebracht ist, wodurch Gasspiralen entstehen und die Säure am Boden der Kammer vollkommen denitriert wird.

Rabe (D. R.-P. Nr. 246240) wendet sein im D. R.-P. Nr. 237561 (S. 692) beschriebenes Verfahren zur Erzeugung einer Gasspiralbewegung mittels zerstäubter Luft auch auf die zylindrischen Tangentialkammern an, in die er an vielen Stellen Wasser, Schwefelsäure oder Salpetersäure mittels Kammergasen verstäubt.

Kalinowski (D. R.-P. Nr. 265640) bringt in der Kammerlängsachse Querschnittseinschnürungen an, die beiderseits, unter Vermeidung toter Ecken, allmählich wieder in den vollen Kammerquerschnitt überleiten und mit durchbrochenen Einbauten ausgesetzt sind, welche mit Reaktionsflüssigkeit berieselt werden.

Mills, C. T. Packard und E. Packard u. Co. (Engl. Pat. 12067 von 1913; Amer. Pat. 1112546) bauen die Kammern in Form eines abgestumpften Kegels, mit Wasserberieselung vermittelst ringsum angebrachter Tröge, die zugleich als Stützen dienen.

Ising (D. R.-P. Nr. 267513) will durch seine Erfindung die schnelle Zerstörung der Bleikammerwandungen verhindern. An den Kammerwänden schlägt sich stets ein Teil der gebildeten Säure nieder, vermischt sich dort mit Bleischlamm und fließt nach unten, wodurch ein schneller Verschleiß der Bleiwandungen herbeigeführt wird, um so mehr, je größer die Menge der niedergeschlagenen Säure und je höher die Kammerwände sind. Diese Nachteile kann man vermeiden oder erheblich verringern, wenn man im Inneren der Kammern rings um die Wandungen Tropfleisten anbringt, die aus Blei u. dgl. bestehen und an den Wänden durch Anlöten oder in sonst geeigneter Weise in bestimmten Abständen befestigt. Man bringt z. B. bei einer Kammer von 12 m Höhe die erste Leiste 2 m, die zweite 4 m unter der Kammerdecke an und so fort in je 2 m Abstand, so daß die unterste Leiste 2 m über dem Boden ist. Die Leisten sind so geformt, daß die angesammelte Flüssigkeit nach unten abläuft und in die Bodensäure tropft. Um dies zu erreichen, kann man die Leisten abrunden und so verlaufen lassen, daß sie in einer Spitze enden, die nach dem Inneren der Kammer gerichtet ist. Die Breite der einzelnen Leisten wählt man so, daß die sich darauf ansammelnde Säure abtropfen kann, ohne die darunter liegenden Leisten zu treffen. Bei fünf Leisten wird man demnach die oberste 5 cm, die folgenden 4, 3, 2 cm und die unterste 1 cm breit machen. In der Zeichnung Fig. 216 ist ein Querschnitt der Vorrichtung gegeben. *a* ist die Wandung der Bleikammer, *b* die oberste Leiste, *c*, *d* die folgenden Leisten. Die Säure kann stets nur an den Wandungen zwischen je zwei Leisten herabrieseln und die Menge derselben, die mit den Wandungen in Berührung kommt, ist daher viel geringer als bei den gewöhnlichen Kammerwänden. Dieses Verfahren wird namentlich beim Intensivbetrieb (unten S. 680 ff.) gute Dienste tun.

Fig. 216.

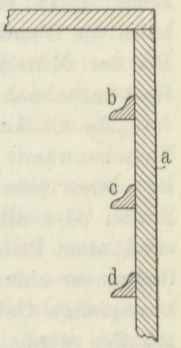
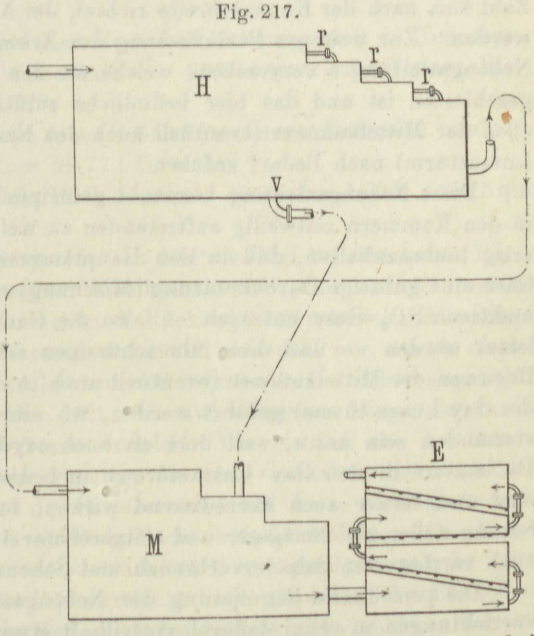


Fig. 217.



Littmann (D. R.-P. Nr. 271077; Franz. Pat. 462668; Österr. Pat. 60969) beschreibt eine Form der Bleikammern, die in Fig. 217 skizziert ist.

Die Hauptkammern *H* und Mittelkammern *M* werden von vorn nach hinten derartig niedriger gestaltet, daß je nach den Größenverhältnissen, von der Hälfte oder vom letzten Drittel angefangen, die Kammerdecken stufenförmig niedriger ausgebildet werden, um durch die Verjüngung des Querschnittes im Sinne der abnehmenden Aktivität der Gase einer zu großen Separation entgegenzuarbeiten, ferner schon im Verlaufe der Kammerlänge (und nicht erst an der Hinterwand), durch Anprall (Oberflächenkondensation), sowie durch Kühlung die Reaktion zu befördern. Bei der Hauptkammer kann die Oberfläche und Abkühlung durch die Rohre *r* vergrößert werden. Bei der Mittelkammer hingegen können die Abstufungen, der progressiven Reaktionsabnahme Rechnung tragend, schon im Vorderteil beginnen.

Die Endkammer *E* ist eine Kammer, welche durch diagonal angebrachte Zwischenwände in mehrere miteinander kommunizierende Abteilungen geteilt ist, deren jede sich vom Eintritt der Gase gegen den Austritt zu durch Stufen oder allmählich verjüngt. Der Eintritt der Gase erfolgt laut vorerwähntem Prinzip an der höheren, der Austritt an der niedrigen Stirnwand. Gegenüber einer normalen Endkammer zeigt sich der Vorteil darin, daß ohne kostspielige Gebäudevergrößerung ein langer Weg in kleinen Räumen geschaffen wird, was die endgültige Aufarbeitung der letzten und sehr verdünnten Reste von SO_2 (Endgase) wesentlich befördert.

Bei abnormalen Umständen, z. B. extremen Außentemperaturen, oder bei zeitweiligem Intensivbetrieb oder Betriebseinschränkungen, kann durch entsprechende Einstellung der Regulierschieber der Verbindungsrohre *r*, deren Zahl sich nach der Kammerbreite richtet, der Arbeitsprozeß beliebig reguliert werden. Zur weiteren Beeinflussung des Arbeitsganges ist eine regulierbare Nebengasleitung *v* vorgesehen, welche an den Boden der Hauptkammer angeschlossen ist und das hier befindliche sulfitische Gas entnimmt und von oben der Mittelkammer (eventuell auch den Endkammern, ja sogar dem Gay-Lussacturm) nach Bedarf zuführt.

Diese Nebengasleitung bezweckt prinzipiell, die schädlichen Folgen von in den Kammern zeitweilig auftretenden zu weit gehenden Separationen derartig hintanzuhalten, daß in den Hauptkammern durch Abwärtsziehen der Gase eine günstige Durchkreuzung (Mischung) erfolgt, die unten vorwaltenden inaktiven SO_2-Gase entzogen — also die Hauptkammern diesbezüglich entlastet werden — und diese überschüssigen schwefligen Gase in die oberen Regionen der Mittelkammer (eventuell auch in die Endkammer oder selbst in die Gay-Lussactürme) geführt werden, wo andererseits deswegen Inaktivität vorhanden sein kann, weil dort zu hoch oxydierte Gase vorwalten können. Da letztere in den Gay-Lussactürmen in bedeutendem Maße unabsorbierbar sind und ferner auch korrodierend wirken, so erfolgt durch die Nebengasleitung außer gleichmäßiger und zeitgerechter Ausnutzung des Gesamtsystems auch verringerter Salpeterverbrauch und Schonung der Apparatur.

Die periodische Regulierung der Nebengasleitung wird außer Schiebervorrichtungen in praxi dadurch vorteilhaft erreicht, daß man im Verlauf derselben einen Zwischenturm einschaltet, der mit kalter Kammersäure berieselt wird; durch die Menge dieser Säure läßt sich der Auftrieb der Gase und somit auch deren Quantum regulieren. Der mit Bleimantel versehene Turm besitzt eine säurefeste Ziegelausfüllung, welche zu so vielen vertikalen Schächten ausgebildet ist, als man Hinterkammern (Mittel-, Endkammer usw.)

zu beschicken gedenkt. Das „Nebengas“ tritt unten ein und verteilt sich in diese vertikalen Schächte, um oben alle vorhandenen Hinterkammern einzeln oder, wenn nötig, auch gleichzeitig mit SO_2-Gas versorgen zu können.

Nach Mitteilung des Erfinders vom März 1914 bewähren sich diese „Stufenkammern“ im Verein mit der mehrfach geteilten Endkammer hauptsächlich bei mechanischen Öfen mit falschem Zuge und lassen auch die verdünntesten Gase, mit 10 bis 11 Proz. Sauerstoff im Austrittsgase, ganz normal verarbeiten. Man braucht dafür nur einen Ventilator am Ende des Systemes, wodurch die Staubentwickelung der Öfen wesentlich vermindert und der Betrieb einfacher gestaltet werden kann, mit geringem Salpeterverbrauch. Besonders ökonomisch wirkt diesbezüglich die sehr einfach zu handhabende Nebengasvorrichtung, durch die man auch eine bedeutende Gleichmäßigkeit des Kammerbetriebes bewirken kann.

Faldings Kammern. Eine neue Bauart der Kammern ist von F. J. Falding in 55 Broadway, New York, eingeführt worden (D. R.-P. Nr. 241 599; Engl. Pat. 26 452 von 1909; Franz. Pat. 410 550; Amer. Pat. 932 771), worüber im Engin. and Min. Journ. 1909, S. 441 ff. und Journ. Soc. Chem. Ind. 1909, S. 1032 berichtet wird. Ausgehend von Betrachtungen über die Erzeugung der Wärme in dem Prozeß und den dadurch herbeigeführten Störungen der Gase baut er die Kammern viel höher, als es bis dahin geschah, bis zu 21 m, mit einer Horizontalfläche von 15 × 15 m. Er macht die folgende Vergleichung der für eine und dieselbe Leistung bei allen Bauarten erforderlichen Oberfläche von Kammerblei (vom Gewicht von 7 Pfund pro Quadratfuß):

1. Von ihm selbst erbaute Kammern bei Pittsburg und in Tennessee. Inhalt: 4952 cbm; 1765 qm Bleioberfläche = 60,315 metrische Tonnen Bleigewicht.

2. Nach Th. Meyers System (oben S. 659 ff.) errichtete Kammern. Inhalt: 4950 cbm; Bleifläche 2918 qm = 99,77 t Gewicht.

3. Gewöhnliche horizontale Bleikammern: 4950 cbm Inhalt, 2973 qm Bleifläche, 101,6 t Gewicht.

Daraus ergibt sich eine Ersparnis von 40 Proz. Blei bei den hohen Kammern seines Systems für denselben Kubikinhalt und ohne auf die erzielte höhere Wirksamkeit des Kammerraumes Rücksicht zu nehmen. Allerdings treten bei seinem System die Gase zu warm und zu feucht aus, um sie direkt in den Gay-Lussac einführen zu können und müssen daher vorher abgekühlt und getrocknet werden, aber dies läßt sich auf billigerem Wege als durch die Vergrößerung des Kammerraumes erzielen. Die von ihm aus der Praxis angeführten Resultate sind sehr günstig; die Gase enthalten beim Austritt aus der Kammer kein SO_2 und der Salpeterverbrauch ist so niedrig als man erwarten kann. Die Ersparnis an Bodenfläche beträgt 60 Proz. Die Kammern werden auf einer Platte von verstärktem Beton errichtet, auf der eine 18 mm dicke, vollständig glatte Asphaltschicht liegt, um darauf den Bleiboden der Kammer anzubringen. Das Kammergerüst besteht aus stählernen Seitenrahmen mit Z-förmigen Säulen, die an Anker in dem Beton angebolzt und durch horizontale Winkeleisen verbunden sind; an diese sind die Kammerwände durch fortlaufende Bleistreifen befestigt, die an das Kammerblei angelötet und an die Winkeleisenschienen in solcher Art angebolzt sind, daß das Winkeleisen nur in Berührung mit den Bleistreifen, aber nicht mit den

Kammerwänden steht. Die Dachrahmen sind durch schmiedeiserne Sparren miteinander verbunden. Diese Art von Gerüst ist starr und stark und gewährt leichten Zugang für Reparaturen und Anstriche; es kommt an keinem Punkte in Berührung mit dem Kammerblei. — Faldings Kammersystem besteht nur aus einer einzigen hohen Kammer mit einem vorgelegten Kühler. In diese turmartige Kammer werden die Gase von oben eingeführt und am Boden herausgeführt. Das Verhältnis der Höhe zum Durchmesser ist = 3 : 2. Die Gase gehen zuerst in den Gloverturm, dann in die Kammer, dann von oben herein in eine kleine Kühlkammer und schließlich in den Gay-Lussacturm. Die Kühlkammer und der Gay-Lussac werden durch darüber laufendes kaltes Wasser gekühlt; die große Kammer wird nicht gekühlt und empfängt einen Sprühregen von nitroser Schwefelsäure.

Petersen[1]) vergleicht das Falding-System mit Ph. Meyers Tangentialkammern (s. oben S. 659 ff.) wie folgt: 1. Die Säureproduktion ist bei gleichem Salpeterverbrauch größer in Faldings als in Meyers Kammern; 2. die ersteren brauchen nur halb soviel Grundfläche als die letzteren; 3. die Wirkung der Gase auf das Kammerblei ist viel geringer bei Faldings Kammern, wo die Gase in der Kammer gleichförmig herabsinken, als bei Meyers Kammern, wo sie in möglichst große Berührung mit den Kammerwänden gebracht werden. 4. Die Falding-Kammer erfordert viel weniger Blei als die Meyer-Kammer, wie es die obigen Zahlen zeigen. Petersen wiederholt seine Empfehlung der Falding-Kammern gegen die von Meyer in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1520 gemachten Einwürfe ebend. S. 1811, und nochmals ebend. 1912, S. 762 gegenüber Hartmann[2]), der das Turmsystem vorzieht, das nach Petersen einen zu großen Bedarf an Kraft für die Säurehebung hat.

Über das Falding-System machen Falding und Cathcart eine ausführliche Mitteilung im Journ. of Industr. and Engin. Chemistry 1913, S. 223 ff. Sie leiten aus den Wärmeleitungsverhältnissen die viel bessere Wirkung der hohen Kammern her, deren erste am 1. Januar 1907 zu Vandergrift in Betrieb gesetzt wurde, welcher die Anlagen der Tennessee Copper Company zu Copperhill (jetzt 36 Kammern) und dann viele andere folgten. Es haben sich dabei folgende Vorteile gegenüber den gewöhnlichen Kammersystemen herausgestellt:

1. Ersparnis an Blei. Für eine bestimmte Produktion beträgt das Bleigewicht der Kammern nur 141000 Pfd., gegenüber 240000 bis 300000 Pfd. bei dem gewöhnlichen System horizontaler Bleikammern, oder 220000 bei Th. Meyers Tangentialkammern.

2. Große Leistungsfähigkeit: 6 bis 7 Kubikfuß Kammerraum pro 1 Pfd. verbranntem Schwefel.

3. Große Ersparnis an Bodenfläche und Fundamenten.

4. Feuer- und sturmsichere Bauart.

5. Ersparnis an Arbeitslohn im Betriebe.

Nach Keppeler[3]) hätten sich allerdings die Faldingschen Kammern in der Praxis nicht bewährt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 880. — [2]) Ebend. 1911, S. 2302. — [3]) Jahrb. d. Chem. 1912, S. 381.

Eine Beschreibung der Schwefelsäureanlage der Tennessee Copper Co., die mit Faldingschen Kammern arbeitet, gibt R. Hoffmann in Chem.-Ztg. 1913, S. 1271. Diese Anlage produziert im Jahre 140000 t Schwefelsäure von 60° Bé aus 400000 t armem Kupfererz, meist Pyrrhotit mit wenig Pyrit, das in Schachtöfen mit Hilfe eines Gebläses auf Stein geschmolzen wird. Auch die Ducktown Sulphur, Copper and Iron Co. verarbeitet die Rauchgase der Schachtöfen vom Pyritschmelzen (vorläufig aus 150000 t Erz mit 14 bis 19 Proz., durchschnittlich 16 Proz. Schwefel) in Faldingschen Bleikammern auf Schwefelsäure und gewinnt daraus 50000 t Säure von 60° Bé.

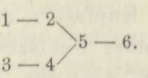
Kammersysteme.

Bisweilen wird der ganze Prozeß in einer Bleikammer durchgeführt. So spricht Scheurer-Kestner[1]) von einer einzigen Kammer von 4000 cbm Inhalt und gibt es als die Erfahrung mehrerer Fabriken, daß die Zerlegung des Systems in mehrere Kammern durchaus unnütz sei. Weit gewöhnlicher aber sind mehrere Kammern zu einem System vereinigt, was schon darum einen Vorteil gewährt, weil dann bei Umbau einer Kammer nicht das ganze System still zu liegen braucht.

Darüber, wie man die einzelnen Kammern zu Systemen kombinieren solle, herrscht die größte Verschiedenheit der Ansichten. Unter den Hunderten von Schwefelsäurefabriken wird man nur sehr wenige finden, welche darin genau einer anderen gleichen, und in derselben Fabrik, wenn sie mehrere Systeme besitzt, finden sich oft unter denselben ganz verschiedene Kombinationen. Als Resultat kann man aber gleich von vornherein hinstellen: daß es fast ganz gleichgültig ist, wie die Kammern kombiniert sind, wenn diese nur erstens richtig gebaut sind, also keine zu große Breite und Höhe haben, und wenn sie zweitens einen genügenden Kubikinhalt für die zur Verbrennung kommende Menge von Schwefel oder Pyrit besitzen. Innerhalb dieser Grenzen werden dann diejenigen Systeme am besten sein, welche am wenigsten Blei brauchen und am übersichtlichsten für den Betrieb angelegt sind. Ferner existiert jedenfalls eine Grenze für die Größe des ganzen Systems, aber gerade darüber, wo sie sei, herrscht große Meinungsverschiedenheit. In manchen der großen Fabriken kombiniert man neun bis elf Kammern von je 1000 cbm Inhalt, in anderen, ebenso großen, beschränkt man sich auf drei Kammern von je 1200 cbm Inhalt. Dieses letzte ist z. B. der Fall in der Tennantschen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne, wo eine ganze Anzahl von Systemen von je drei Kammern zu 6 m Breite, 5,25 m Höhe (auf einer Seite 5,1, auf der anderen 5,4) und 37,5 m Länge vorhanden sind; für jedes System dienen 18 Kiesöfen mit je 355 kg täglicher Ladung. Bei Allhusens sind (in einem Teile der Fabrik) je drei Kammern, jede von beinahe 2000 cbm Inhalt, so kombiniert, daß zwei derselben mit ihrer eigenen Kiesofenreihe versehen sind (working chambers), aber gemeinschaftlich in eine dritte münden; zusammen hat man also 6000 cbm. Gewöhnlicher aber geht das Gas durch alle drei Kammern hintereinander. Ein sehr gewöhnliches System ist eines von vier Kammern hintereinander, jede von $6 \times 6 \times 30$ oder 40 m; oder von fünf Kammern gleicher Größe, von denen zwei mit ihren eigenen

[1]) Wurtz, Dict. de Chimie 3, 147.

Kiesbrennern versehen sind und erst in je eine andere, und diese letzten zusammen in die fünfte münden; auch bei sechs Kammern arbeitet man noch bei Allhusens in dieser Art:



In Amerika habe ich einmal ein System von 12 gleich großen Kammern von nur 7,25 m Länge gefunden, die sehr gut arbeiteten; anderwärts drei Kammern von 18, 15 und 12 m Länge (mit eingeschalteten Plattentürmen).

In Frankreich werden gewöhnlich drei Kammern, seltener vier oder fünf, zu einem System verbunden, dessen Gesamtinhalt selten über 6000 cbm steigt.

Hasenclever[1]) beschreibt ein System aus zwei sehr großen Hauptkammern und zwei kleinen Nachkammern, mit 7250 cbm Gesamtinhalt; er erwähnt auch als eine (nicht zu empfehlende!) Ausnahme ein System von 12000 ccm Inhalt. Die meisten Systeme der Rhenania hatten im Jahre 1902 obige Form von zwei gleich großen Hauptkammern und zwei Hinterkammern.

Eine der neuesten deutschen Fabriken hat Systeme von drei Kammern, alle 10 m breit und 7 m hoch; die Längen sind 41, 31 und 10 m. Die Produktion beträgt 2,8 kg H_2SO_4 pro Kubikzentimeter in 24 Stunden.

Nach Mon. Scient. 1900, S. 563 hat P. Benker seit einer Reihe von Jahren in Frankreich Systeme nach folgendem Plan gebaut. Außer dem Gloverturm ist noch eine trockene Filtrierkammer für Flugstaub und Arsenik vorhanden. Die Zahl der Kammern beträgt drei, der Gesamtinhalt nur 2000 bis 3000 cbm. In die letzte Kammer wird noch etwas Röstgas eingeführt; dann kommt eine kleine Zwischenkammer und zwei Gay-Lussactürme. Der Zug wird durch einen Ventilator erzeugt. Benker will pro Kubikmeter 6 bis 7 kg Säure von 52° Bé = 3,7 bis 4,3 kg H_2SO_4 in 24 Stunden machen, mit Verbrauch von 0,8 bis 1,0 Salpetersäure 36° Bé auf 100 Schwefelsäure 52° Bé (= 3 bis 3,7 kg $NaNO_3$ auf 100 verbrannten Schwefel). Die Kammern werden mit Wasserstaub statt Dampf gespeist. Die Einführung von SO_2 (Röstgas) in die letzte Kammer geschieht nach D. R.-P. Nr. 89368 und 91260; vgl. später.

Nach direkten Mitteilungen von Benker an mich (1902) baut er für gewöhnliche Fälle drei Kammern, für eine Tagesproduktion von 25 bis 30 t Kammersäure vier Kammern in ein System, stets von schmaler Form, mit Speisung durch Wasserstaub und mechanischer Zugbeförderung (s. später).

Neuerdings ziehen es Benker und Hartmann[2]) vor, zwei erste Kammern anzuwenden, auf die die vom Gloverturm herkommenden Gase gleichmäßig verteilt werden, wodurch eine weit größere Produktion mit verringertem Salpeterverbrauch und niedrigerer Temperatur erzielt werde.

Eliel (Amer. Pat. 860968) stellt die Kammern Seite an Seite zwischen den Glover- und den Gay-Lussacturm. Die Eintritts- und Austrittskanäle kommunizieren mit den verschiedenen Kammern an demselben Ende; die ersteren befinden sich näher an dem Achsenzentrum und in einer höheren Ebene als die letzteren. In die Eintrittskanäle münden Dampfröhren nahe

---

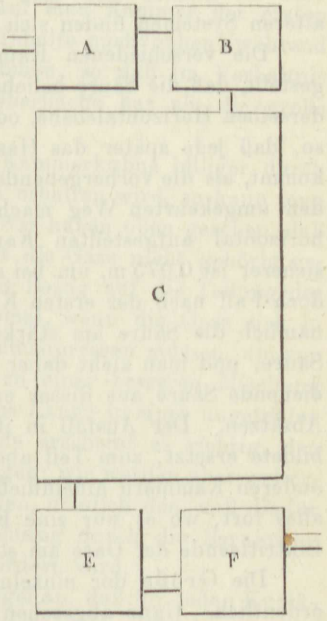
[1]) Chem. Ind. 1899, S. 26. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 137.

an ihrem Austrittsende. Es sind Mittel vorhanden, um die Gase durch diese Kanäle hindurchzupressen, wobei Rückströme im Inneren gegen das Hinterende und im Äußeren gegen das Vorderende der Kammer hervorgebracht werden.

Marlow (Amer. Pat. 882 330) will dadurch an Raum sparen, daß eine Anzahl von Bleikammern übereinander gestellt werden, deren Oberseiten mit Kühlbecken versehen sind.

Die in England übliche Anordnung, wobei alle Kammern gleich groß sind, ist später auch auf dem Kontinente gewöhnlicher geworden, selbstverständlich mit Ausnahme solcher Fälle, wo man etwa eine Kammer aus lokalen Rücksichten nicht so lang machen kann als die anderen. Das frühere französische Kammersystem, wie es auch in den deutschen Fabriken früher das übliche war und zum Teil noch jetzt ist, unterscheidet sich von dem obigen dadurch, daß eine „große Kammer" *C* (Fig. 218) vorhanden ist, welche am tiefsten von allen liegt, nebst einigen kleineren Kammern in höherem Niveau, teils als Vor-, teils als Nachkammern. Es soll z. B. die erste Vorkammer *A* (tambour) dazu dienen, die „Nitrose" (s. u.) durch heißes Wasser von ihrer salpetrigen Säure zu befreien; die zweite *B*, um frische Salpetersäure einzuführen, der dritte und vierte Tambour *E* und *F*, diejenigen hinter der großen Kammer, sollten nur zur Vollendung der Reaktionen dienen.

Fig. 218.



In Südfrankreich fand man früher nach Favre[1]) fast immer eine große Kammer und zwei Nachkammern, gewöhnlich von einem Gesamtinhalt von 4000 cbm. Die Hauptkammer besitzt 45 × 8 m Grundfläche und 6 m Höhe bis 33,2 × 4,8 m Grundfläche auf 6,6 m Höhe; man findet die ersteren Dimensionen vorteilhafter, was mit den englischen Erfahrungen stimmt.

In Aussig hatte 1880 die Hauptkammer jedes Systems 60 m Länge und 7,5 m Breite; dazu gehört eine kleine Vorkammer, teils zur Einführung der Salpetersäure, wenn diese nicht direkt durch den Gloverturm eingeführt wird, teils zur Aufhaltung der unreinsten, am meisten mit Flugstaub beladenen Säure; außerdem zwei kleine Nachkammern, deren letzte gar keinen Dampf empfängt; diese dienen wesentlich zur Abkühlung der Gase, ehe sie in den Gay-Lussacturm treten.

Manche Fabrikanten gehen von der Ansicht aus, daß alle Vorkammern verwerflich seien, weil die Kammerarbeit am besten vor sich gehe, wenn für die Reaktionen sofort ein großer Raum geboten werde; sie wenden also an erster Stelle eine große Hauptkammer und dann noch eine oder zwei Nachkammern an. In einer großen nordfranzösischen Fabrik werden z. B. zwei Drittel des gesamten Kammerraumes auf die erste, zwei Neuntel auf die zweite und ein Neuntel auf die letzte Kammer verwendet; ebenso in Ütikon.

[1]) Monit. Scient. 1876, S. 272.

In Oker (Mitteilung aus 1902) bestehen fünf Kammersysteme, deren bestes folgende Abmessungen hat:

Kammer	I	35 m	lang,	8,00 m	breit,	6,50 m	hoch	= 2860 cbm
„	II	30 „	„	8,00 „	„	6,50 „	„	= 1560 „
„	III	30,15 m	„	5,49 „	„	5,25 „	„	= 869 „
								5289 cbm

Die Kammern sind durch 1 m weite Röhren verbunden, die in zwei Drittel der Höhe einmünden und 1,2 m über dem Boden ausmünden. Hier sind die kleinen Vor- und Nachkammern absichtlich fortgelassen; bei den älteren Systemen finden sich noch kleine Hinterkammern.

Die verschiedenen Kammern eines Systems werden entweder so aufgestellt, daß die Säure beliebig aus einer in die andere laufen kann, also auf derselben Horizontalebene, oder, was für die meisten Fälle zweckmäßiger ist, so, daß jede später das Gas empfangende Kammer etwas höher zu stehen kommt, als die vorhergehende, damit man die Säure mit größerer Leichtigkeit den umgekehrten Weg machen lassen kann. Dazu genügt bei vollkommen horizontal aufgestellten Kammern 0,025 bis 0,050 m Niveauunterschied; sicherer ist 0,075 m, um bei sehr verschiedenem Säureniveau in den Kammern doch Fall nach der ersten Kammer zu haben. In der ersten Kammer wird nämlich die Säure am stärksten und zugleich am freiesten von salpetriger Säure, und man zieht daher die zum Gebrauch, Verkauf oder Konzentration dienende Säure aus dieser ersten Kammer ab, sei es kontinuierlich oder in Absätzen. Der Ausfall in ihrer Säure wird zum Teil durch in ihr neu gebildete ersetzt, zum Teil aber durch die schwächere Säure, welche aus den anderen Kammern hineinfließt und sich dabei verstärkt. Natürlich fällt dies alles fort, wo es nur eine Kammer gibt; aber auch da wird die Säure am Eintrittsende der Gase am stärksten sein.

Die Größe der einzelnen Kammern wechselt in der Tat ganz außerordentlich. Ganz abgesehen von den „Tambours“ und „Vorkammern“ des französischen Systems, welche neuerdings mehr abkommen, findet man als eigentliche Hauptkammern solche von nicht mehr als 300 cbm, dagegen andere von 4000 cbm. So kleine Kammern wie die ersteren werden jetzt gar nicht mehr als Hauptkammern gebaut und man kann als den gewöhnlichen Inhalt einer Schwefelsäurekammer jetzt 800 bis 2000 cbm annehmen, und zwar eher nach der größeren als nach der kleinen Seite hin. Die kleinen Kammern kosten verhältnismäßig mehr; man glaubte früher, daß sie keine dementsprechenden Vorteile bieten, aber nach den neueren, unten zu entwickelnden Ansichten über die Bildung der Schwefelsäure in den Kammern wird man diese Ansicht ändern müssen.

Die Anbringung von kleinen Vor- und Nachkammern bedingt immer einen größeren Bleiverbrauch, und hat nur dann einen rechten Sinn, wenn diesen Kammern eine besondere Funktion zugeteilt wird. So war z. B. früher, ehe man Glovertürme anwendete, eine Vorkammer darum von Nutzen, weil sie zur Aufhaltung von Flugstaub diente, die Gase abkühlte und dadurch die große Kammer schonte. Auch war es damals gut, die freie Salpetersäure, sowie die Nitrose in eine solche Vorkammer einzuführen, weil bei der Denitrierung durch Dampf usw. schnellere Abnutzung und zufällige Beschädigungen vorkamen. Heute, wo man regelmäßig mit Gloverturm arbeitet, braucht man

keine Vorkammer, außer da, wo es ganz besonders auf vollständige Abhaltung von Flugstaub ankommt. Eine Nachkammer ist dagegen zum Trocknen und Abkühlen des Gases, ehe es in den Gay-Lussacturm geht, sehr nützlich, wenn das Leitungsrohr nicht lang genug ist, um diese Funktionen auszuüben.

Den größeren Bleiverbrauch bei kleinen Kammern kann man sich am besten an einem konkreten Beispiele klar machen. Eine Kammer von 30 m Länge, 6 m Breite und 6 m Höhe hat 1080 cbm Inhalt und 768 qm Oberfläche. Ein Tambour von 5 m Länge, 3 m Breite und 3 m Höhe dagegen hat 45 cbm Inhalt und 78 qm Oberfläche; es werden also auf eine Kammer der ersten Art gerade 24 Tambours der zweiten Art dem Inhalte nach gehen, während ihre Oberflächen im Verhältnisse von 9,9 : 1 stehen, so daß im Verhältnis zum Inhalte der Tambour $2^1/_2$mal so viel Oberfläche hat als die große Kammer.

Obwohl aber zweifelsohne ein bestimmter Kammerkubus billiger durch wenig große, als durch mehrere kleine Kammern erhalten wird, so kann man doch in dieser Richtung leicht zu weit gehen. Wir haben oben gesehen, daß bei Kammern mit übermäßig großem Querschnitt die Gase nicht gehörig gemischt werden; aber dasselbe gilt auch noch mit Bezug auf die Teilung des Kammerraumes in der Längsrichtung, da jedesmal, wenn die Gase sich in einem verhältnismäßig engen Leitungsrohr zusammenpressen müssen, um von einer Kammer zur anderen zu gelangen, dies zu einer besseren Mischung führen muß, als wenn die Gase sich durch dieselbe Länge in einer ungeteilten Kammer fortbewegen. Schon aus diesem Grunde erscheint es richtig, den Kammerraum in mehrere Einzelkammern zu zerlegen; wir werden aber weiterhin einen anderen gewichtigen Grund hierfür finden, nämlich den, daß die für die Reaktion des Kammerprozesses nötige Abkühlung durch die Berührung der Gase mit den Endwänden der Kammern befördert wird.

In England nimmt man es als praktische Regel an, daß für jeden Kubikfuß Kammerraum etwa 0,2 Quadratfuß Gesamtoberfläche (Decke, Boden, Seitenwände) vorhanden sein sollen. Eine Kammer von 20 × 25 × 100 Fuß würde 50000 Kubikfuß enthalten und eine Oberfläche von 10000 Quadratfuß haben, also gerade obiges Verhältnis. Dort werden Kammersysteme selten über 200000 Kubikfuß (= 5663 cbm) gemacht; lieber baut man zwei oder mehr Systeme.

Wenn wir oben und sonst von „Kammergasen“ sprechen, so schließen wir darunter nicht nur die Dämpfe von Wasser, salpetriger Säure usw., sondern auch die Nebel von Wasser, flüssiger Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure ein, die in der Kammeratmosphäre schweben.

Auf Grund der von Lunge (teilweise zusammen mit Näf) festgestellten experimentellen und theoretischen Tatsachen schlägt Schertel[1]) direkt vor, die Zahl der Kammern zu vervielfältigen, indem man sie kürzer macht. Bode[2]) schlägt nach demselben Prinzip Kammern von der halben gewöhnlichen Länge, aber der doppelten gewöhnlichen Breite (von 13 m) vor, was aber recht große praktische Schwierigkeiten hat. Schertel[3]) beschreibt

[1]) Chem. Ind. 1889, S. 80. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 11. — [3]) Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. im Königr. Sachsen 1890, S. 148; im Auszuge Chem. Ind. 1891, S. 249.

auch Versuche, welche in Freiberg mit einer Teilung der Kammern gemacht wurden, und wobei sich eine entschiedene Mehrproduktion herausstellte, allerdings mit etwas Mehrverbrauch an Salpeter. Dieser Versuch war aber sehr unvollkommen; man teilte nur eine der Kammern durch zwei innere Trennungswände in drei Abteilungen, wobei die bei einer vollständigen Trennung in drei isolierte Kammern vermehrte Abkühlungswirkung nicht auftreten konnte, und die erforderliche Verdünnung zur Vermeidung des Überganges von N_2O_3 in die Bodensäure nicht gegeben war. Auch die Haltbarkeit solcher inneren Wände wird sicher keine große sein (vgl. unten). Noch entschiedener war die Mehrproduktion bei den von Retter[1]) beschriebenen Versuchen, wo nach Teilung eines Einkammersystems in zwei Kammern eine Mehrproduktion von 40 Proz. Säure für denselben Kubikraum erzielt wurde. Dies ist eine deutliche Bestätigung meiner Ansichten, wie sie weiter unten entwickelt sind.

Verbindungsröhren.

Wenn, wie gewöhnlich, das Kammersystem aus mehreren Kammern besteht, so fragt es sich, wie man diese miteinander verbinden soll. Eines ist dabei sicher, nämlich daß die Verbindungsröhren an den Schmalseiten (Endwände) einmünden müssen, damit die Gase durch die ganze Länge der Kammern hindurchstreichen und keine toten Winkel übrig bleiben. Aber es fragt sich weiter, in welchem Teile des Kammerquerschnitts die Verbindungsröhren aus- und eintreten sollen. Man stimmt allgemein darin überein, daß das Gas in die erste Kammer oben eintreten muß. Manche fahren in der Weise fort, daß sie am entgegengesetzten Ende der Kammer das Gas unten herausführen und es in die nächste Kammer wieder oben einführen. Andere behaupten ebenso entschieden, daß dies falsch ist, daß das Gasrohr vielmehr aus der Kammer oben austreten und in die nächste unten eintreten müsse. Wieder andere behaupten, daß es gar nicht darauf ankomme, wo das Gas ein- und austritt, und daß es daher am einfachsten sei, gerade Verbindungsröhren etwa in der Mitte der Endwände anzubringen. Die letzterwähnte Ansicht wird durch die Praxis einiger der größten und bestgeleiteten Fabriken gestützt und sie stimmt sehr gut zu den Untersuchungen von Lunge und Näf, welche fanden, daß die Zusammensetzung der Gase unten und oben in der Kammer in einem bestimmten Querschnitt nicht erheblich differiert, so daß es gleichgültig sein müßte, an welcher Stelle die Verbindungsröhren angebracht werden. Immerhin werden, wie wir weiter unten sehen werden, immer wieder Vorschläge für bestimmte Stellungen der Verbindungsröhren gemacht.

Man findet auch manchmal, z. B. in Griesheim, mehrere kleine Verbindungsröhren statt einer großen. Dies scheint sehr richtig und ist eine teilweise Verwirklichung der weiter unten genauer erklärten Vorschläge zur Verbesserung des Kammerganges; es wird erstens zu einer noch besseren Durchmischung der Gase und Nebel dienen, und wird ferner eine größere Kühl- und Anpralloberfläche als ein einfaches Rohr bieten. Auch werden sich dabei „tote Ecken“ in der Kammer am leichtesten vermeiden lassen. Auch in den Fabriken der Aachener Rhenania hat man gefunden, daß wenig darauf

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4.

ankommt, wo die Gase in der Kammer ein- und austreten, und daß es im allgemeinen besser ist, statt einer großen Verbindungsleitung deren mehrere kleine anzulegen.

Winsloe u. Hart (Engl. Pat. 20142 von 1901) bringen in dem Verbindungskanal zwischen je zwei Kammern oder zwischen Kammern und Türmen oben und unten offene Röhren für Luftkühlung an. Nach ihrem Engl. Pat. 26916 von 1902 bringen sie in diesen Röhren Prellplatten senkrecht zur Zugrichtung an.

Die Kammerverbindungen bestehen entweder aus runden Röhren oder aus eckigen Kanälen von Blei. Die Röhren sind den eckigen Kanälen vor-

Fig. 219.

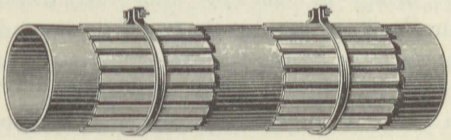
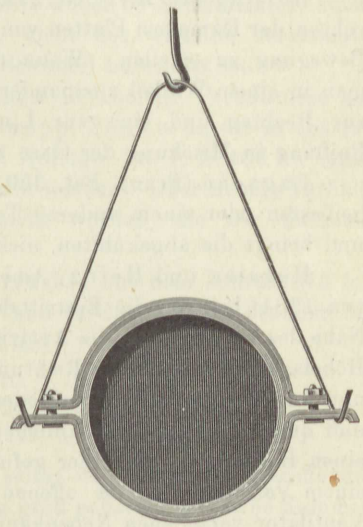


Fig. 220.



zuziehen, weil sie ohne ein Gerüst angelegt werden können und sich besser halten. Sie müssen dann aber von starkem Blei angefertigt sein, mindestens 4 mm, besser 5 mm dick, und hier und da mit eisernen Reifen umgeben sein, zwischen denen und den Röhren sich hölzerne Dauben befinden, um die Form der Röhren recht gut zu erhalten. Bei einer Bleistärke von 6 mm können diese fortfallen. Die Fig. 219 wird dies deutlicher machen. Die eisernen Reifen können sehr gut zum Aufhängen der Röhren an Balken u. dgl. dienen (Fig. 220). Die Weite des Rohres, welches die Gase in die erste Kammer einführt, sei es aus dem Gloverturm oder direkt aus den Kiesbrennern, richtet sich natürlich nach der Menge der zu bewältigenden Gase. Bei einer Ladung von bis 7 t Pyrit täglich genügt 0,60 m Durchmesser; darüber, bis 9 t, braucht man 0,75 m; darüber 0,9 m; mehr als 10 t Pyrit täglich wird man kaum für ein einziges System verbrennen. Da sich das Volumen der Gase bei ihrem Fortschreiten verringert, so kann man die Verbindungsröhren zwischen den folgenden Kammern allmählich etwas enger machen, tut aber immer gut, damit nicht zu geizen, da es gar keinen Schaden tut, wenn die Röhren etwas weiter als nötig sind, dagegen sehr viel schadet, wenn sie zu eng sind.

Nach dem Engl. Pat. 20012 von 1904 von G. E. und A. R. Davis werden die Kammern durch Röhren von 5 bis $7^1/_2$ cm Weite miteinander verbunden, wovon man etwa 40 Stück brauchen wird, um den erforderlichen Durchgangsraum für die Gase herzustellen. Dadurch erreicht man eine sehr gute Kühlwirkung durch die Luft. (Dies ist natürlich identisch mit dem schon oben und in unserer Auflage von 1903 angeführten Systeme der Verwendung von mehreren kleinen statt einer großen Verbindungsröhre.)

Nach dem 41. Alkali Inspectors' Report, S. 91 bis 92, hatten mehrere Fabriken die Verbindungen zwischen den Kammern in der Art geändert, daß

der Gaseintritt sich in der Nähe des Bodens befindet, mit sehr gutem Erfolge. Der Dampf wird oberhalb des Gaseintritts und unterhalb des Austritts eingeführt. Auch Porter[1]) empfiehlt auf Grund von Versuchen mit einem kleinen Glasmodelle die Einführung des Gases nahe über dem Boden, und die Abführung etwa in der Mitte der Höhe der Endwand.

Cellarius (D. R.-P. Nr. 166745 und 183097) verursacht in den von einer Kammer in die andere übertretenden Gasen starke Wirbel durch die Zentrifugalwirkung eines Dampfrohres; sie werden gegen eine mit Säure berieselte Koksschicht geworfen und gehen dann durch zwei konzentrierte Zylinder mit durchlochten horizontalen Zwischenwänden, um die schon entstandene und in Nebelform vorhandene Schwefelsäure niederzuschlagen.

Höfling (D. R.-P. Nr. 212631) bringt in den Ein- und Austrittsgasröhren der Kammern Platten von Spiralform an, um den Gasen eine rotierende Bewegung zu erteilen. Wenn man mehrere Eintrittsröhren anwendet (die man in einem Winkel zueinander stellen kann), so wird immer je eine Spirale zur Rechten und eine zur Linken gedreht verwendet, um eine innigere Reibung in Mischung der Gase zu verursachen.

Lagache (Franz. Pat. 350363) entnimmt einen Teil der Gase aus dem heißesten oder einem anderen Teile der Kammer, führt sie zu einem Kühler und bringt die abgekühlten, nicht kondensierten Gase in die Kammer zurück.

Hegeler und Heinz (Amer. Pat. 728914 und 752677; Engl. Pat. 254 von 1904) bringen die Eintrittskanäle in der Seitenwand der Kammer in der Nähe des Vorderendes, die Austrittskanäle am Hinterende an, in verschiedenen Höhelagen und quer zur Richtung des Systems. Die Gase treten mithin ein und aus ihnen aus in verschiedenen Richtungen, in verschiedenen Höhelagen und quer zu ihrem gewöhnlichen Laufe. Ihr Amer. Pat. 765834 beschreibt einen Hauptkanal mit einer gefüllten und einer freien offenen Abteilung, mit einem Ventilator in der offenen Abteilung und einem ebenfalls mit einem Ventilator versehenen Nebenkanale, der mit dem Hauptkanal vor und hinter der gefüllten Abteilung kommuniziert.

Kubikinhalt der Kammern.

Der gesamte Kubikinhalt eines Kammersystems muß in einem gewissen Verhältnisse zu der in ihm zu produzierenden Menge Schwefelsäure stehen; jedoch ist dieser Gegenstand nicht so einfach, wie er gewöhnlich behandelt wird, sondern hängt von verschiedenen, ihn modifizierenden Umständen ab. Allgemein nimmt man, und jedenfalls mit Recht, an, daß man bei der Verbrennung von Schwefelkies einen größeren Kammerraum brauche als bei Schwefel; die Gründe davon sind oben S. 603 entwickelt worden, wo wir auf das Verhältnis 1 : 1,314 gekommen sind. Aber welches das absolute Maß, sei es für Schwefel, sei es für Schwefelkies oder Blende, ist, darüber gehen die Ansichten weit auseinander. Jedenfalls muß man nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, nur die Kammern selbst in Rechnung ziehen; die Verbindungsröhren, wenn sie sehr lang sind, vor allem aber der Glover- und der Gay-Lussacturm ersparen ebenfalls Kammerraum, und zwar in viel größerem Verhältnisse, als ihrem Kubikinhalte entspricht.

[1]) Chem. Trade Journ. 1909, **44**, 79.

Ferner ist auch die Menge des verbrauchten Salpeters sehr wesentlich, innerhalb gewisser Grenzen kann man annehmen, daß bei gesteigertem Salpeteraufwand ein geringerer Kammerraum ausreicht.

Zum Teil daraus mögen sich die weit auseinander gehenden Ansichten über diesen Gegenstand erklären, aber nicht ganz; denn man fand z. B. im Distrikte von Newcastle Fabriken, welche bei sonst gleichbleibender allgemeiner Konstruktion der Apparate und aus gleichem Schwefelkies, sowie bei nahezu gleichem Aufwand von Salpeter dasselbe Ausbringen erzielten, wie ihre Nachbarn mit einem um die Hälfte größeren proportionalen Kammerraume. Der Vergleichbarkeit wegen seien im folgenden alle Angaben auf denjenigen Kammerraum in Kubikmetern reduziert, welcher für die tägliche Verbrennung von einem Kilogramm Schwefel erfordert wird, wobei im Schwefelkies, außer wo es ausdrücklich anders angeführt ist, nicht der wirklich verbrannte, sondern der in der Beschickung enthaltene Schwefel berechnet ist.

Angaben über die heute natürlich längst überholten Verhältnisse aus früheren Epochen nach Schwarzenberg, Knapp, Bode u. a., die in unseren früheren Auflagen zu finden sind (in der 4. Auflage, Bd. I, S. 406 f.), sollen hier nicht wiederholt, und nur darauf verwiesen werden. Über neuere Verhältnisse sind schon im obigen Angaben gemacht worden, die wir nunmehr weiterführen.

Von englischen Fabriken sind dem Verfasser aus dem Jahre 1879 folgende Kammerräume bekannt: auf jedes Pfund (453,6 g) in 24 Stunden beschickten Schwefels (in Form von Schwefelkies)

	I.	II.	III.	IV.	V.	
	28	25	20	18	16	Kubikfuß
oder pro Kilogramm:	1,747	1,560	1,247	1,123	0,998	cbm.

Von diesen Räumen wurden I. und II. selbst von den in den betreffenden Fabriken angestellten Chemikern für unnötig groß gehalten (derselbe Kammerraum fand sich auch in einer 1864 mit 30proz. irländischen Kies arbeitenden Fabrik, wo er wohl nicht zu groß war), III. wurde in der Tennantschen Fabrik zu Hebburn-on-Tyne und sonst in vielen guten Fabriken angewendet, IV. und V. fanden sich in Fabriken, welche ebenso gutes Ausbringen an Schwefelsäure, und keinen höheren Salpeterverbrauch (3 bis 4 Proz. vom Schwefel) hatten. Nach diesen englischen, auf sehr viele Systeme gestützten Erfahrungen darf man wohl annehmen, daß bei Anwendung von Glover- und Gay-Lussacturm ein Kammerraum von 1,2 cbm pro Kilogramm beschickten Schwefels in Pyrit vollkommen ausreicht, und daß man ohne Schaden auf 1,1, allenfalls sogar auf 1,0 cbm herabgehen kann; letzteres ist aber als das Minimum zu betrachten, welches man unter gewöhnlichen Umständen nicht ungestraft unterschreiten kann. Diese Ansicht des Verfassers stimmt mit einer Angabe von Wright[1]), welcher 1,000 bis 1,200 cbm pro Kilo Schwefel anführt. Um alle Bedingungen klar zu stellen, will ich erwähnen, daß in sämtlichen englischen Fabriken, von denen obige Zahlen hergenommen sind, der Querschnitt der Kammern 6 bis $6^1/_2$ m Breite und 5 bis 6 m Höhe betrug; die Länge der einzelnen wechselte von 30 bis $52^1/_2$ m, der Kubikinhalt der ganzen Systeme von 4000 bis 6000 cbm; Glover- und Gay-Lussactürme waren in allen vorhanden; das Ausbringen an Schwefelsäuremonohydrat

[1]) Chem. News **16**, 94.

betrug 270 bis 288 Tle. auf 100 beschickten (gekauften) Schwefels, der Salpeterverbrauch $3^1/_2$ bis 4 Tle. auf denselben; der Kies war 46- bis 49prozentiger spanischer oder norwegischer.

Aus den amtlichen Berichten der englischen Alkaliinspektoren kann man ersehen, daß der in England angewendete Kammerraum in ganz außerordentlicher Weise schwankt, und zwar nicht nur darum, weil die sehr kleinen Fabriken meist einen übermäßig großen Kammerraum haben. Ebenso ersieht man daraus, wie irrig die gewöhnliche Ansicht ist, wonach bei Schwefel weniger Kammerraum als bei Pyrit angewendet werde. Ich gebe nur einige wenige (auf metrisches System umgerechnete) Zahlen wieder, indem ich aus den dort einzeln aufgezählten Fabriken Durchschnitte ziehe und dabei alle auslasse, welche gleichzeitig Schwefel und Kies, oder „coal brasses", Gasschwefel usw. verbrennen.

Im 20. Bericht, S. 48 und 49 finden wir den Durchschnitt von 18 mit Pyrit arbeitenden Fabriken gleich 1,44 cbm Kammerraum für je 1 kg in 24 Stunden verbrannten Schwefel (Minimum 0,97, Maximum 2,4 cbm); den

Pyrit-verbrauch pro Woche t	Kammerraum pro Kilogramm Schwefel in 24 Stunden cbm	Natronsalpeter-verbrauch auf 100 Tle. verbrannten Schwefels	Kubikinhalt der Gay-Lussac-türme auf je 1 t wöchentlich verbrauchten Pyrits cbm	Gesamtsäure-gehalt der Austrittsgase in Grammen pro Kubikmeter
175	—	—	—	—
52	1,3	3,50	—	—
350	1,12	5,00	1,88	2,00
210	1,11	4,70	0,53	4,83
125	1,75	4,00	1,03	1,50
98	1,11	4,20	0,90	6,62
240	1,3	4,25	0,70	3,94
250	1,77	3,75	0,45	5,38
150	1,3	—	1,08	1,82
60	1,4	—	0,80	8,95
260	1,38	3,30	0,96	3,68
117	1,3	4,00	1,50	3,00
183	1,25	—	0,60	6,76
70	1,09	—	2,27	1,61
250	1,20	5,00	0,60	4,37
2590	1,30	4,17	1,24	4,19

Summe bzw. Durchschnitt

Durchschnitt von 10 mit Schwefel arbeitenden Fabriken gleich 1,86 cbm (Minimum 1,36, Maximum 2,8 cbm). Im 21. Bericht, S. 20 und 21: 21 Fabriken mit Pyrit, Durchschnitt 1,7 (1,0 bis 2,5); 15 Fabriken mit Schwefel, Durchschnitt 1,64 (1,3 bis 3,0). Auf S. 64 und 65: 22 Fabriken mit Pyrit, Durchschnitt 1,83 (1,08 bis 2,7); 18 Fabriken mit Schwefel, Durchschnitt 1,96 (1,2 bis 2,9). Da jedoch die meisten Fabriken zu klein sind, um eine richtige Idee von der Sachlage zu geben, so wollen wir aus dem 21. Bericht, S. 81 die 15 mittlere und große Fabriken aus dem Distrikt von Widnes betreffenden

Zahlen, alle auf Schwefelkies bezüglich, welche auch sonst viel Interesse bieten, im einzelnen mitteilen, nach Umrechnung auf Metermaß und Gewicht.

In Südfrankreich waren nach Favre[1]) die Verhältnisse folgende: 180 cbm Kammerraum für 1 qm Rostfläche der Kiesöfen, oder, da man täglich 270 kg 40proz. Schwefelkies pro Quadratmeter Rostfläche brennt, 150 kg Pyrit für 100 cbm Kammerraum. Dies entspricht 1,66 cbm für jedes täglich eingetragene Kilogramm Schwefel im Pyrit. Die Kammersysteme bestehen dort meist aus drei Kammern und haben im ganzen 4000 cbm Kapazität.

In einer großen nordfranzösischen Fabrik fand ich im Jahre 1878 0,5, in einer anderen 0,44 bis 0,54 cbm Kammerraum auf 1 kg Pyrit (0,5 auf 1 kg Pyrit gleich 1,09 auf 1 kg Schwefel). Diese Angaben beziehen sich auf den Winter, im Sommer brauchte man $^1/_4$ bis $^1/_3$ mehr Raum.

Für arme Erze und Hüttenprodukte braucht man viel größere Kammerräume, wie man aus den folgenden mir über Oker 1902 freundlichst zu Gebote gestellten Angaben ersieht. Die dabei erwähnten Arten von Materialien sind S. 131 f. beschrieben.

Kammersystem Nr.	Art des Materials	Produktion an 50° B Säure in Kilogrammen pro Kubikmeter Kammerraum	Dasselbe berechnet auf H_2SO_4
I.	Gemischte Erze	2,88	1,80
II.	Kupfererz, gemischtes Erz u. Spurstein .	3,19	1,99
III.	Kupfererz und gemischtes Erz . . .	3,30	2,06
IV.	Dasselbe	3,33	2,08
V.	Hauptsächlich Kupferstein und Bleistein, mit wenig Kupfer und Bleierz.	2,84	1,77

Der durchschnittliche Verbrauch an Chilisalpeter war 10 kg pro Tonne Säure 50° B = 1,6 Proz. der Schwefelsäure H_2SO_4, oder 4,5 Proz. des verbrannten Schwefels; angesichts der geringhaltigen Erze ist dies nicht zu hoch.

Allgemeine Übereinstimmung herrscht darüber, daß bei armen Erzen mehr Kammerraum als bei reichen für die gleiche Produktion an Säure gebraucht wird, sowie darüber, daß bei Verringerung des Kammerraumes unter eine gewisse Grenze mehr Salpeter gebraucht wird; vgl. z. B. S. 678 u. 681. Clement[2]) will auf Grund seiner Erfahrungen in einer kleinen dänischen Fabrik das bestimmte Verhältnis aufstellen, daß der Verbrauch an Salpetersäure zunehme wie das Quadrat der Ausnutzung des Kammerraumes, doch reichen seine Daten nicht zur Aufstellung einer so bestimmten Behauptung hin.

Ferner kommt es sehr darauf an, mit welcher Temperatur die Gase in die Kammern gehen. Je besser sie abgekühlt sind, um so weniger Volumen nehmen sie für ein gleiches Gewicht ein, und um so weniger Kammerraum wird gebraucht werden. Schon aus diesem Grunde nimmt man mit Recht an, daß man bei Vorhandensein eines Gloverturmes, welcher die Gase sehr gut abkühlt, auf den gleichen Kammerraum mehr Kies brennen könne. Auch

[1]) Monit. Scient. 1876, S. 271. — [2]) Fischers Jahresber. 1899, S. 370.

bemerkt man allgemein, daß man im Winter für den gleichen Kammerraum entweder erheblich mehr Kies verbrennen kann, als im Sommer, oder daß man bei gleicher Produktion mit weniger Salpeter auskommt; doch gibt es dafür noch andere Gründe.

Umrechnungen von englischen Angaben in Metermaß und umgekehrt. Da das Verhältnis des Kammerraumes zu der Produktion in verschiedenen Quellen in verschiedener Weise bezeichnet wird, so seien hier einige allgemeine Regeln zur Umwandlung der einzelnen Ausdrucksweisen ineinander gegeben. Um die für Kubikmeter pro Kilogramm verbrannten Schwefel gegebene Zahl in eine solche zu verwandeln, welche englische Kubikfuß pro englische Pfund ausdrückt, multipliziert man mit 16. Die Engländer sprechen häufig von Kubikfuß Kammerraum pro Tonne wöchentlich fabriziertes Sulfat; diese Zahl erhält man aus der für Kubikfuß pro Pfund in 24 Stunden verbrannten Schwefels geltenden durch Multiplikation mit 75, aus der für Kubikmeter pro Kilogramm Schwefel geltenden Zahl durch Multiplikation mit 1200.

Intensivbetrieb der Bleikammern.

Neuerdings, zuerst in Frankreich, dann aber auch anderwärts, ist vielfach eine andere Arbeitsweise als „Intensivbetrieb“ aufgekommen, wobei man in den Kammern eine weit größere Menge Salpeter als früher zirkulieren läßt, den man durch entsprechend große Gay-Lussac- und Glovertürme wiedergewinnt, und hierdurch auf fast die doppelte Produktion für denselben Kammerraum kommt, so daß man wenigstens im Winter ein Maximum von Ausbringen und ein Minimum von Salpeterverbrauch mit nur 0,7 cbm Kammerraum pro Kilogramm verbrannten Schwefels erreicht. Wir haben schon mehrfach im obigen auf diesen „Intensivbetrieb“ verwiesen, und werden auch weiter unten davon zu sprechen haben, um so mehr, als er ungefähr seit 1890 sich immer weiter verbreitet hat.

Für 1900 gibt Pierron[1]) als die französische Minimalproduktion 2,34 kg H_2SO_4 = 0,78 kg S pro Kubikmeter in 24 Stunden an, aber in den Kuhlmannschen Fabriken ist die Normalproduktion 2,9 kg H_2SO_4 und Benker will 3,6 bis 4,2 kg H_2SO_4 mit gewöhnlichen Kammern garantieren. Diese Produktion kann man durch künstliche Zugbeförderung, „Tangentialkammern“ (S. 659), Plattentürme (s. unten) und auf anderen Wegen, die an ihrem Orte angegeben sind, vergrößern.

Für Deutschland könne man nach Niedenführ 1902 den gewöhnlichen Kammerraum = 1,2 cbm pro Kilogramm S annehmen, d. h. das, was in Frankreich als Maximalraum (oder Mindestproduktion) angesehen wird. Demnach brauche man gewöhnlich in Deutschland erheblich mehr Raum, als im Durchschnitt in Frankreich auch ohne „Intensivproduktion“ gebraucht wird. Aber auch in Deutschland produzieren gut geleitete Fabriken ganz erheblich mehr, nämlich 3,5 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter, d. i. etwa 0,85 cbm Kammerraum pro Kilogramm S in 24 Stunden. In der Rhenania betrachtet man (nach Auskunft von 1902) bei Anwendung von Zinkblende-Röstgasen als Normalproduktion 2,5 cbm 60° Säure auf 1 cbm in 24 Stunden, wobei im Jahresdurchschnitt 0,5 bis 1 kg Salpeter pro 100 kg 60° Säure verbraucht werden.

[1]) Monit. Scient. 1900, S. 367.

Von Herrn G. E. Davis habe ich 1902 folgende Mitteilungen über die von ihm bei mehrjährigem Betriebe eines englischen Systems von drei Kammern (jede 120 × 20 × 18 Fuß) mit einem Glover ($8^1/_2 \times 8^1/_2 \times 22$ Fuß) und einem Gay-Lussac (12 × 12 × 60 Fuß) erhalten. Sie beziehen sich immer auf die Arbeit von je 30 Tagen unter ganz verschiedenen Verhältnissen. Die Umrechnung auf metrisches Maß und Gewicht habe ich vorgenommen.

A. Ohne Türme. 135 t Pyrit = 1,56 cbm Kammerraum pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch 35,5 kg $NaNO_3$ pro Tonne Pyrit, also ebensoviel im ganzen in die Kammern geschickt.

B. Mit Türmen (wie alle folgenden). 180 t Pyrit = 1,19 cbm Kammerraum pro Kilogramm S; Verbrauch an frischem Salpeter pro Tonne Pyrit 16 kg; 44,45 kg $NaNO_3$ pro Tonne Pyrit im ganzen in die Kammern geschickt (einschließlich Nitrose).

C. 240 t Pyrit = 0,90 cbm Raum pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch 18 kg pro Tonne Pyrit; im ganzen 61,24 kg $NaNO_3$ einschließlich Nitrose.

D. 302 t Pyrit = 0,72 cbm pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch = 22,3 kg pro Tonne Pyrit; im ganzen 69,0 kg $NaNO_3$ einschließlich Nitrose.

E. 380 t Pyrit = 0,506 cbm pro Kilogramm S in 24 Stunden; Salpeterverbrauch = 26,7 kg pro Tonne Pyrit; im ganzen 79,2 kg $NaNO_3$ einschließlich Nitrose.

In der bei E. erwähnten angestrengten Weise (Intensivproduktion höchsten Grades) arbeiteten die Kammern ein ganzes Jahr, wobei der Sauerstoff im Röstgase aus Stückkiesbrennern 10 Proz., aus Staubkiesbrennern 12 Proz. im Durchschnitt betrug, der Säuregehalt im Eintrittsgase in den Gay-Lussac 6,5 Grains H_2SO_4, im Austrittsgase 1,4 Grains pro Kubikfuß. Die Ausbringen differieren nicht stark in allen Fällen, nämlich nur von 2010 kg Säure vom Vol.-Gew. 1,615 im Falle A. bis 1990 kg derselben Säure im Falle E. pro 1000 kg des Schwefelkieses. Der höhere Salpeterverbrauch bei Verminderung des Kammerraumes markiert sich sehr stark, was aber an sich um so weniger beweisend ist, als auch im Falle des größeren, gewiß mehr als ausreichenden Kammerraumes (B.) der Salpeterverbrauch nach heutigen Begriffen zu hoch war, nämlich 3,5 Proz. vom verbrannten Schwefel.

Davis faßt die Ansicht der konservativen Säurefabrikanten, die in England noch immer die Vorherrschaft haben, und mit der er selbst teilweise sympathisiert, wie folgt zusammen: Bei dem alten Stil von 25 Kubikfuß Kammer pro Pfund Schwefel (1,56 cbm pro Kilogramm) geht der Prozeß fast ohne Aufsicht gut. Verringert man den Raum auf 15 Kubikfuß (0,94 cbm pro Kilogramm), dann muß man schon einen tüchtigen Meister und einen Chemiker [etwas dort gar nicht Selbstverständliches!] haben. Geht man gar auf 8 Kubikfuß (0,5 cbm) herunter, so wissen Meister und Chemiker weder bei Tag noch bei Nacht, was Ruhe ist. [Das glaube ich selbst!]

Guttmann[1]) macht die folgenden Angaben. In gewöhnlichen Bleikammern macht man häufig 3 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter; bei Intensivbetrieb bis zu 4 kg; bei Anwendung von Wasserstaub und Ventilatoren (s. unten) ist

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1334.

in gewöhnlichen Kammern 5,84 kg erhalten worden. Ein System von Meyerschen Kammern (S. 659) produziert ohne Heranziehung anderer Verbesserungen 4 kg nach Meyers eigenen Veröffentlichungen bis 6,3 kg, kombiniert mit Ventilatoren und Wasserstaub vermutlich bis 8 kg.

Petersen[1]) empfiehlt den Intensivbetrieb sehr. Nach seiner Erfahrung glaubt er nicht, daß die Kammern dabei mehr als bei dem gewöhnlichen Betriebe leiden, aber man müsse viel mehr Salpetersäure einführen (s. u. S. 685).

Nemes[2]) macht wichtige Mitteilungen über den Intensivbetrieb der Säurekammern. Mit Recht weist er darauf hin, daß naturgemäß jeder Säurefabrikant den vollst möglichen Gebrauch von seiner Anlage machen wolle; aber es ist eine noch nicht entschiedene Frage, ob es wirklich lohnender ist, 4 bis 8 kg oder aber 12 kg Kammersäure pro Kubikmeter Kammerraum zu machen. Betreffend die Geschichte des „Intensivbetriebes" zitiert er aus meinem „Handbuch der Sodafabrikation" (3. Aufl. 1903, **1**, 397 u. 409) Angaben über den Intensivbetrieb in England und Frankreich, die ich aus privaten Quellen erhalten hatte, und er selbst führt in dieser Richtung in St. Gobain im großen angestellte Versuche an. Noch kam der Anstoß zu weiterem Fortschritt in dieser Richtung im Jahre 1900 durch die damals bekannt werdenden Tatsachen über den Kontaktprozeß in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, worauf bald andere folgten. In jenem Jahre wurde von Pierron das Maximalausbringen an H_2SO_4 in Frankreich auf 2,34 kg pro Kubikmeter angegeben, während Benkers Kammern (S. 670) 3,6 bis 4 kg, Meyers Tangentialkammern 3,2 bis 3,4 kg, Faldings Kammern (s. unten) sogar 6,2 kg H_2SO_4 produzierten. 1902 berichteten Lüty und Niedenführ über ihre Resultate; der erstere spricht von 12 kg Kammersäure (= 7,4 kg H_2SO_4), aber ohne etwas über den Salpeterverbrauch und die Lebensdauer der Kammern zu sagen. Hartmann und Benker sprechen 1903 und 1904 von 3,98 bis 4,58 kg H_2SO_4 mit einem Verbrauche von 1 Proz. Salpeter, und später von 8,5 bis 8,75 kg H_2SO_4 mit einem Verbrauche von 0,7 bis 1,1 Proz. Salpeter, aber sagen nichts über die Reparaturkosten und die Lebensdauer der Kammern. 1905 berichtet Hess[3]) nach fünfjähriger Erfahrung mit Meyers Tangentialkammern von einer Produktion von 3,75 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter, bei einem Salpeterverbrauche von 0,54 auf 100 Kammersäure, d. h. fast 1 Tl. auf 200 Tle. H_2SO_4. — Nemes geht weiterhin auf die Kontroverse zwischen Lüty, Niedenführ, Neumann und Petersen ein, über die wir weiter unten in Verbindung mit der neuen Methode der Führung der Glover- und Gay-Lussactürme berichten werden, und bemerkt ganz richtig, daß Kammern, die mit armen und unregelmäßigen Gasen aus Hüttenwerken gespeist werden, bei einem Salpeterverbrauche von 2,7 Proz. notwendigerweise das Kammerblei mehr als bei einem Salpeterverbrauche von 1,1 Proz. im Intensivbetriebe bei gewöhnlichen Gasen angreifen. Weiter erwähnt er die Angaben von Schmiedel[4]), von Proelss[5]), der 2,2 Proz. Salpeter für 4,35 kg H_2SO_4 und 3,51 Proz. Salpeter für 7,24 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter verbrauchte, und von Ost[6]) über das Hruschauer Verfahren, wobei man 31,2 kg H_2SO_4 in Türmen mit einem Verbrauche von 0,72 Proz. Salpeter produzierte.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1101 ff. — [2]) Ebend., S. 387 ff. — [3]) Ebend. **18**, 376. — [4]) Ebend. 1908, S. 249. — [5]) Chem.-Ztg. 1910, S. 822. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1961.

Nemes berichtet weiterhin über die in einer Anzahl von ihm persönlich beobachteten Fälle erhaltenen Resultate, die in folgender Tabelle zusammengefaßt werden:

Fabrik	Kilogramm H_2SO_4 produziert pro Kubikmeter	Kilogramm Salpetersäure 36° B verbraucht pro 100 cbm H_2SO_4	Lebensdauer der Kammern in Jahren	Land
A	2,20—2,40	0,58—0,64	18—20	Belgien
B	2,34	0,51	20	Rheinprovinz
C	3,74	1,01	15—17	Frankreich
D	3,75	1,76	—	Rheinprovinz
E	5,00	1,28	—	?
F	5,94	2,88	8—10	Ostdeutschland
G	6,25	2,64	—	Österreich

Diese Fabriken repräsentieren verschiedene Konstruktionssysteme und augenscheinlich hängen die erzielten Resultate sehr stark von der Arbeitsweise, den Rohmaterialien, der Anlage usw. ab. Aber es ist eine Regel ohne Ausnahme, daß der Verbrauch an Salpetersäure mit der Steigerung der Säureproduktion pro Kubikmeter zunimmt, und zwar in viel höherem Maßstabe, wenn man diese Produktion sehr forciert. Nach Nemes wird der Verbrauch an Salpetersäure in Systemen von ganz verschiedener Konstruktion durch folgende Schwankungen repräsentiert:

Produzierte Kilogramm H_2SO_4 pro Kubikmeter Kammerraum	Verbrauchte Kilogramm Salpetersäure pro 100 cbm H_2SO_4
3	0,35—0,55
4	0,50—0,70
5	0,60—0,90
6	0,70—1,10
7—8	0,80—1,30
8—9	1,00—1,60
9—10	1,20—1,80
10—12	1,50—2,00

Die Schwankungen im Salpetersäureverbrauch sind viel größer beim Intensivbetrieb als bei kleinerer Produktion. Die Reparaturkosten schwanken natürlich sehr, sind aber zweifellos viel höher, wenn man 10 bis 12 kg, als wenn man normalerweise 5 kg Säure pro Kubikmeter macht. Lüty und Niedenführs Zahl = 12 000 ℳ [1]) scheint eher zu niedrig als zu hoch und wird sicherlich nicht für einen Intensivbetrieb eines 50 t H_2SO_4 pro Tag produzierenden Systems, wie es Lüty [2]) annimmt, ausreichen.

Nemes führt ferner die Anlagekosten für eine Tagesproduktion von 30 t Kammersäure in vier ihm aus der Erfahrung bekannten Fällen an, alle versehen mit Glover- und zwei Gay-Lussactürmen, Ventilator, Wasserzerstäuber usw., aber mit sehr verschiedenen Produktionen. Die Kosten für

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 242. — [2]) Ebend. 1905, S. 1257.

Maschinerie, Gebäude und Öfen ist etwa die gleiche für dieselbe Produktion, aber die Kosten der Kammergerüste und des Bleies differieren sehr stark. Folgendes sind die Beträge:

		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Produktion an Kammersäure .	kg pro cbm	3	5	8	10
Kubikinhalt der Kammern	cbm	10 000	6 000	3 750	3 000
Grundfläche für die Kammern [1])	qm	1 100	720	480	400
Wert der Grundfläche	ℳ	52 000	44 000	39 000	38 000
Kosten der Gebäude	„	50 000	50 000	50 000	50 000
„ „ Maschinerie	„	18 000	18 000	18 000	18 000
„ „ Pyritöfen	„	50 000	50 000	50 000	50 000
„ des Bleies	„	120 000	84 000	50 000	40 000
„ der Türme und Kammergerüste .	„	180 000	100 000	75 000	60 000
	ℳ	470 000	346 000	282 000	256 000

Ausgehend von diesen Annahmen für die Anlagekosten, berechnet Nemes die Herstellungskosten der Säure. Er nimmt den Verbrauch an Salpetersäure an:

		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
pro 100 kg H_2SO_4	kg	0,60	0,88	1,76	2,40

Wie er sagt, ist diese Annahme eher zu günstig für die Intensivproduktion (Nr. 3 und 4). Kohlen setzt er zu 14 kg auf 100 kg H_2SO_4, Handarbeit auf 4 ℳ, Kapitalzinsen auf 5 Proz., Reparaturen (nach praktischer Erfahrung, einschließlich Umpacken der Türme, Erneuerung der Ventilatoren usw.) auf:

		ℳ 4000	5000	9000	12 000
Lebensdauer der Kammern	Jahre	20	16	$12\frac{1}{2}$	10
mithin für Amortisation des Kapitals .	Prozent	5	7,6	8	10

Bei der Amortisation ist nichts für die Grundfläche und nur 70 Proz. vom Blei gerechnet, was 15 Proz. für Verlust bei dieser Operation und 15 Proz. für die Kosten dieser Operation läßt. So kommt man zu den folgenden Zahlen für die Gestehungskosten der Schwefelsäure in diesen vier Anlagen, in Form von Kammersäure, aber berechnet auf wirkliche H_2SO_4:

		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
H_2SO_4 erzeugt pro cbm Kammerraum .	kg	1,87	3,28	5,00	6,26
Schwefel (in Form von Pyrit)	ℳ	1,280	1,280	1,280	1,280
Salpetersäure	„	0,120	0,176	0,352	0,480
Kraft und Beleuchtung	„	0,200	0,200	0,220	0,220
Löhne	„	0,210	0,210	0,210	0,210
Reparaturen	„	0,060	0,073	0,131	0,189
Amortisation	„	0,245	0,225	0,193	0,193
Verschiedenes	„	0,345	0,252	0,206	0,107
Insgesamt	ℳ	2,460	2,416	2,592	2,749
Kosten von 1 kg H_2SO_4 in Form von Kammersäure	ℳ	1,538	1,510	1,620	1,720

Diese Berechnung schließt nicht die Generalkosten (für Direktion usw.) ein, die man für alle Fälle als gleich setzen kann. Das erforderliche Gesamtkapital kann man auf 600 000 ℳ für das Intensivverfahren und auf 700 000 ℳ für das gewöhnliche Verfahren setzen.

[1]) Die Gesamtgrundfläche der Fabrik kann man auf das Fünffache des Obigen schätzen.

Das Schlußresultat dieser Berechnungen, die nach Nemes' Erklärung auf praktisch erzielten Resultaten beruhen, geht dahin, daß, entgegengesetzt der allgemeinen Annahme, der Intensivbetrieb der Kammern zu höheren Gestehungskosten für die Säure als der Normalbetrieb von etwa 6 kg pro Kammersäure pro Kubikmeter führt, woran zum Teil die verhältnismäßig stärkere Abnutzung der Anlage und die entsprechend höheren Kosten für Amortisation und Reparaturen, zum Teil der größere Verbrauch an Salpetersäure die Schuld tragen. Es ist jetzt eine feststehende Tatsache, daß der Intensivbetrieb mit stärkerer Abnutzung des Bleies verbunden ist, denn die Temperatur ist höher und der Betrag der zirkulierenden Salpetersäure größer; auch wird mehr Schwefelsäure auf dem Blei kondensiert, was den dieses schützenden Überzug von Bleisulfat abwäscht. Der Endschluß ist der, daß man für Neubauten nicht das Intensivsystem wählen und dieses auf besondere Fälle beschränken solle, wie die Unmöglichkeit der Vergrößerung einer bestehenden Fabrik oder spezielle Handelsverhältnisse, oder das Stillegen eines anderen Kammersystems für Reparaturen u. dgl. m.

Am Schlusse bespricht Nemes in Kürze die Frage, wie die Sache steht, wenn man die Fabrikation von Schwefelsäure in Kammern mit ihrer Fabrikation ohne Kammern, in Türmen u. dgl. (wie sie später beschrieben werden wird) vergleicht. Er hält dafür, daß es noch zu früh ist, zu einem abschließenden Urteile über diese Frage zu kommen und daß man noch die Erfahrungen mehrerer Jahre abwarten müsse, ehe man die Kosten der Säure nach diesen neuen Systemen endgültig berechnen könne.

Petersen[1]) widerspricht sehr entschieden den Angaben und Ansichten von Nemes und dessen vergleichenden Tabellen über die Anlage- und Betriebskosten von Kammern nach verschiedenen Systemen, die nach ihrer auf ganz willkürlichen Annahmen über die Reparaturkosten und die Lebensdauer der Kammern beruhen. Auch verwirft er die Anstellung von Vergleichungen über den Salpetersäureverbrauch in den verschiedenen Systemen auf Grund von veralteten Daten. Heutzutage sollten Fabriken, die 8 bis 10 kg Säure von 50° Bé pro Kubikmeter Kammerraum produzieren, keinesfalls mehr als 1 Proz. Salpetersäure 36° Bé verbrauchen; er führt einen Fall an, wo man nur 0,6° Proz. Salpetersäure brauchte; nach dem System von Falding (s. S. 667) braucht man nur 0,8 Proz. Salpetersäure 36° Bé zur Erzeugung von bis 11 kg Schwefelsäure 50° Bé pro Kubikmeter Kammerraum. Petersen betrachtet als Hauptvorteil des Intensivbetriebes die Ersparnis von 30 bis 50 Proz. an Kapital, was eine schnellere Amortisation gestattet. Er schließt mit einer Vergleichung von Meyers und Faldings Kammern, auf die wir bei der Beschreibung der letzteren zurückkommen werden.

Th. Meyer[2]) deutet darauf hin, daß eine „Intensivproduktion" durch verschiedene Arten von Apparaten durchgeführt werden kann, aber stets mit größeren Ausgaben für Salpeter und Reparaturen verknüpft sein wird, und daß die günstigste Art der Arbeit zwischen beiden Extremen liegen wird.

Nemes[3]) antwortet auf verschiedene Kritiken seines Aufsatzes und besteht darauf, daß die Gestehungskosten bei dem von ihm empfohlenen System nicht höher als bei der gewöhnlichen Arbeit sind.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 877 ff. — [2]) Ebend., S. 1520. — [3]) Ebend., S. 1564 u. 1811.

Hartmann[1]) stellt fest, daß es möglich ist, eine gute Arbeit in den Kammern durchzuführen, wenn man bis zu einer Produktion von 12 kg Säure 53° Bé pro Kubikmeter geht, soweit es sich um Salpetersäureverbrauch, Hochdruck, Kühlwasser und Löhne handelt, aber daß der Vorteil teilweise, zuweilen mehr als vollständig aufgewogen wird durch eine bedeutend schnellere und stärkere Abnutzung der Kammern. Daher habe man eine so intensive Arbeit wieder aufgegeben und könne jetzt eine Produktion der Kammern von 7 kg Säure 53° Bé als normal ansehen. Die Glovertürme sind auch bei der Intensivproduktion nicht schneller als früher geschädigt worden.

Auch Hasenclever hält es im Jahre 1911[2]) für ratsam, sich mit einer Produktion von 5 bis 6 kg Säure von 60° Bé pro Kubikmeter Kammerraum, was nach englischer Art als 11 Kubikfuß Kammerraum für jedes in 24 Stdn. verbrannte Pfund (453 g) Schwefel ausgedrückt werden kann, zu begnügen. Wenn man über diese Produktion hinausgeht, so steigen die Kosten der Kammerreparaturen ganz gewaltig.

In dieser kurzen Zusammenfassung der teilweise sehr heftig geführten Diskussion über die Vorteile und Nachteile des Intensivbetriebes der Bleikammern habe ich versucht, durchaus unparteiisch zu berichten; aber zum Schlusse muß ich doch sagen, daß ich den Eindruck gewonnen habe, daß diese Betriebsart sich mehr und mehr ausdehnt und daß gerade die vorgerücktesten Schwefelsäurefabrikanten auf der Seite der Intensivproduktion zu stehen scheinen. Nach dem 47. Berichte der englischen Alkaliinspektoren, 1911, S. 15, arbeitet dieses System ohne ungehörige „nuisance“ (Entweichen von Säuredämpfen); der Säuregehalt der Gase ist bei wirksamer Überwachung entschieden geringer als der gesetzlich vorgeschriebene Grenzwert und weicht kaum von dem des gewöhnlichen Verfahrens ab, und das System verbreitet sich immer mehr in englischen Fabriken.

Weitere Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes.

Die bedeutende, von den gewöhnlichen Bleikammern eingenommene Grundfläche und das große für diese Apparate erforderliche Anlagekapital, sowie auch die Kosten der entsprechenden großen Gebäude haben viele Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes oder auch zur gänzlichen Ersetzung der Bleikammern durch billigere Apparate ins Leben gerufen.

Ein Weg, auf dem man den für die Schwefelsäurebildungsreaktionen erforderlichen Raum erheblich verringern könnte, würde die Anwendung von reinem Sauerstoff statt Luft zur Oxydation des Schwefels sein. Vorschläge in dieser Richtung sind verschiedentlich gemacht worden, so von Terrell, Hogg und Tomlinson (Engl. Pat. von 1871), von Bode[3]), von A. und L. Q. Brin (Engl. Pat. 12070 von 1886), von Lunge (patentiert in England von Ellice Clark im Jahre 1888). Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß Sauerstoff irgend jemals billig genug fabriziert werden wird, um zur Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure dienen zu können.

Man hat die Behauptung aufgestellt, es ließe sich durch Elektrolyse Sauerstoff auf sehr billigem Wege herstellen, indem man den dabei gleichzeitig auftretenden Wasserstoff beim Betriebe der Dynamomaschine verwende

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 2302. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1292. — [3]) Dingl. polyt. Journ. **216**, 453.

und dadurch den größten Teil der Kosten decke. Scheurer-Kestner[1]) hat sich das Verdienst erworben, diese Ansicht durch bei einem erfahrenen praktischen Elektriker eingeholte Auskunft gründlich widerlegt zu haben. Ich kann zwar seiner Ansicht nicht beistimmen, daß obiger Vorschlag den Charakter eines Perpetuum mobile an sich trage; denn er bedeutet doch nur, daß man verdünnten Sauerstoff aus der Luft entnimmt, um damit Wasserstoff zu verbrennen, wodurch der Theorie nach ebensoviel Wärme erzeugt wird, als zur Spaltung von Wasser in ebensoviel Wasserstoff und konzentrierten Sauerstoff verbraucht wird. Aber in der Praxis sind bekanntlich die Kraftverluste bei der Verwendung von Wärme zur Erzeugung von Dampf, von bewegender Kraft und von Elektrizität ungeheuer groß. Nach der von Scheurer-Kestner mitgeteilten Berechnung eines praktischen Elektrikers braucht man zur elektrolytischen Erzeugung von 1 kg Sauerstoff (= 700 Liter bei 0° und 760 mm) eine Dynamomaschine von $12^1/_2$ Pferdekraft, wobei 125 g = 1400 Liter Wasserstoff entstehen. Jene $12^1/_2$ Pferdekraft beanspruchen unter gewöhnlichen Verhältnissen 18,75 kg Steinkohle = 131 250 WE; die 125 g Wasserstoff können hiervon nur 4312 WE (= 3 Proz.) ersetzen, so daß ein Defizit von 127 000 WE gedeckt werden muß, was 18,14 kg Kohle im Werte von 36 Cent. (in Deutschland allerdings erheblich weniger) beansprucht. Hiernach würden die 490 kg Sauerstoff, welche 1 t H_2SO_4 entsprechen, 176 frcs. oder über 140 ℳ kosten! Unter diesen Umständen muß man allerdings Scheurer-Kestner recht geben, wenn er eine auf elektrolytisch zu gewinnenden Sauerstoff gegründete Schwefelsäurefabrikation für ein Unding erklärt, und dies gilt auch noch für „Linde-Luft“ u. dgl. m.

Ein anderer Weg zum Ziele ist bessere Mischung der Gase, zuweilen verbunden mit Kühlung, auf Grund der im siebten Kapitel zu entwickelnden Theorie. Die meisten Vorschläge zur Fabrikation von Schwefelsäure in vermindertem Raume gehen von der Annahme aus, daß in den gewöhnlichen ungeheuren Kammern die Gase sich nicht genügend mischen; einige davon auch von der Theorie, daß nicht genug „Kondensationsoberfläche“ für die Schwefelsäure vorhanden sei, und daß man diese auf künstlichem Wege vermehren müsse. Insofern als dabei die Ansicht mit unterlief, daß die Schwefelsäure aus dem Zustande von Dampf in den einer Flüssigkeit kondensiert werden müsse, wie bei der Destillation von Alkohol u. dgl., ist jene Theorie natürlich falsch, da die Schwefelsäure gleich in flüssiger Form entsteht und in den Kammern nirgends im Dampfzustande vorhanden ist. Wir werden aber später sehen, daß aus anderen Gründen es allerdings richtig ist, den Kammergasen eine große Oberfläche darzubieten, und daß außerdem eine gewisse Abkühlung ebenfalls sehr wichtig ist. Wir werden sehen, daß dies daher kommt, daß man eine Reaktion zwischen der in der Kammer schwebenden Nitrosylschwefelsäure und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, die alle in Nebelform vorhanden sind, zustande bringen muß.

Vergrößerung der Oberflächen. Während wir also anerkennen müssen, daß die früheren Erfinder auf der richtigen Spur waren, indem sie die Berührungsflächen vergrößerten, so ist es doch eine Tatsache, daß ihre Bemühungen keinen Erfolg hatten; aber dies kommt daher, daß sie die Vorgänge in der Kammer nicht richtig verstanden (was damals auch noch nicht

[1]) Bull. Soc. ind. Mulh. 1890, S. 276.

möglich war) und daher falsche Mittel für ihren Zweck wählten. Scheidewände im Inneren der Kammer werden schnell zerfressen, wenn sie aus Blei sind, und fallen bald zusammen, wenn sie aus Glas konstruiert sind (s. unten).

Eine Einrichtung von Ward (Engl. Pat. 1006 von 1861) bestand (für Verbrennung von 7 t Pyrit täglich) aus einer Art Vorkammer, 19,2 m lang, 4,8 m hoch und 6,0 m breit, zum Mischen der Gase und Einführung von Dampf, gefolgt von einer Kammer (oder vielmehr einem Kanale), 60 m lang, 0,9 m breit und 0,9 m hoch, welche auf eine Länge von 7,5 m mit Glastafeln fast ausgefüllt war; die Tafeln lagen horizontal und wurden durch Streifen von Glas in einiger Entfernung voneinander gehalten, um die Gase durchpassieren zu lassen. Die Ansicht Wards war, daß sich auf diesen Tafeln (statt deren man auch Röhren anwenden kann) nitrose Schwefelsäure kondensieren und der schwefligen Säure eine große Oberfläche bieten würde. Es ist nicht ersichtlich, ob seine Einrichtung überhaupt im großen ausgeführt wurde; jedenfalls muß sie bald wieder aufgegeben worden sein, vermutlich weil sie zu wenig stabil war und sich zu leicht verstopfte. Auch ist die horizontale Anordnung weniger günstig für eine systematische Wirkung der gasigen und flüssigen Körper aufeinander, für welche senkrechte Gegenströme vorzuziehen sind, wie wir sehen werden. Ferner brachte das gänzliche Fehlen einer Kühlvorrichtung das Prinzip der Reaktion auf festen Flächen zu unvollkommener Geltung, wie später gezeigt werden wird.

Mactear[1]) hat durch eine Anzahl von Versuchen die Wichtigkeit der Oberflächenkondensation nachgewiesen. Eine in einer Bleikammer aufgestellte Bleischale von einem Quadratfuß Oberfläche gab in 24 Stunden 708 g H_2SO_4. Nachdem man in der Schale 12 Glasstreifen von je 30 × 15 cm senkrecht aufgestellt hatte, erhielt man in 24 Stunden 1644 g H_2SO_4, also 2,3 mal so viel als früher, und nachdem man dieselben Glasstreifen in derselben gegenseitigen Entfernung horizontal angebracht hatte, sogar 3226 g, also 4,5 mal so viel Säure wie ohne das Glas. Andere mit Oberflächenkondensatoren in Kammern gemachte Versuche zeigten, daß bei flachen, senkrecht gestellten Scheiben die dem Gasstrome zugekehrte Seite mehr Säure als die entgegengesetzte kondensierte, im Verhältnis 100 : 78. Wenn dieselben Scheiben horizontal, mit ihren Kanten in der Richtung des Gasstromes angebracht wurden, so war der von der doppelten Oberfläche erhaltene Betrag 172 g gegen 178 g im vorhergehenden Falle.

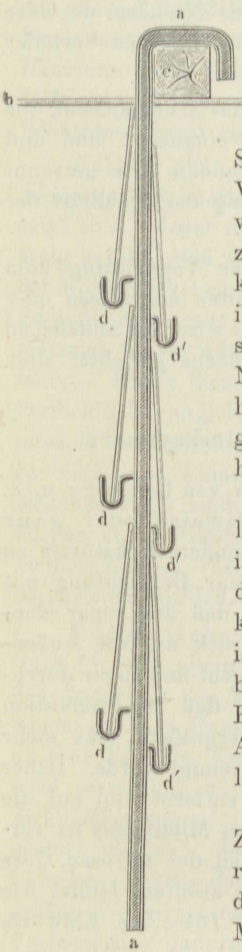
Das Prinzip der Oberflächenkondensation ist auch in dem De Hemptinneschen Kammersystem angewendet, welches im neunten Kapitel im Zusammenhang mit seinem Konzentrationssystem erwähnt werden wird.

Scheidewände in den Kammern. Eine eigentümliche Einrichtung war eine Zeitlang in der Fabrik von Gebr. Schnorf zu Ütikon am Züricher See im Gange. Hier war jedes Kammersystem nur aus einer großen, 100 m langen Kammer erbaut; es befanden sich aber in dieser zwei Scheidewände von Glas, welche sie faktisch in drei Kammern teilten, von folgender Konstruktion (s. Fig. 221). Quer über die Kammer war eine Reihe von eisernen Gasröhren *a* von etwa 25 mm Durchmesser, außen mit Bleirohr überzogen, senkrecht aufgestellt, durch die Kammerdecke *b* durchgeführt und durch Umbiegen an einem der Deckbalken *c* aufgehängt. In senkrechten Entfernungen von je 60 cm befanden sich daran

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 228.

Bleihaken dd, und auf der anderen Seite der Röhre ebensolche $d'd'$ etwas tiefer. (Diese Haken dürfen nicht aus Bleiblech gebogen sein, da sie sich sonst zu leicht biegen, sondern müssen aus Blei gegossen sein.) In diesen waren lose Glastafeln von 60 × 75 cm aufgestellt, welche zwischeneinander Spalten von 20 bis 30 mm Weite ließen, durch welches sich die Gase durchzwängen mußten; sie sollten dadurch besser gemischt werden, als wenn die Kammer ganz ungeteilt wäre. Diese Glasscheidewände, welche die 100 m lange Kammer in drei Kammern von je 33,3 m zerlegt, sind durchaus nicht mit den S. 688 angeführten Glastafeln zu verwechseln, mit denen Ward seine kanalförmigen Kammern ganz ausfüllen wollte, um die Kondensation an ihrer Oberfläche auszunutzen. Aber auch das beschriebene System scheint keine großen Garantien für Stabilität zu bieten, und es ist eine Tatsache, daß man dort und in anderen Fabriken solche früher bestandenen Scheidewände von Glas beim Neubau der Kammern als ganz unnütz wieder beseitigt hat; es ist sogar vorgekommen, daß sie ganz zusammengestürzt sind und den Kammerboden durchschnitten haben.

Fig. 221.



Die am einfachsten scheinende Einteilung einer langen Kammer durch inwendige Scheidewände von Blei ist praktisch nicht ausführbar, weil das von allen Seiten der Wärme und den Gasen ausgesetzte Blei in sehr kurzer Zeit durchlöchert wird. Aus demselben Grunde ist der Vorschlag von Bornträger [1]), in den Kammern beinahe horizontale Scheidewände zur Vermehrung des Kontaktes anzubringen, praktisch nicht durchführbar. Auch fehlt bei solchen inneren Scheidewänden die nützliche Wirkung der Außenkühlung.

Walter und Böing (D. R.-P. Nr. 71 908) wollen den Zweck der Verringerung des Kammerraumes durch Hohlräume aus säurefestem Material erreichen, welche quer durch die ganze Breite der Kammern errichtet werden. Man baut Doppelmauern in der Art, daß der Hauptstrom der Gase durch große Öffnungen unten eintritt, in dem Raume zwischen den Mauern aufsteigt und oben wieder austritt; gleichzeitig können die Gase auch noch durch zahlreiche kleine Öffnungen in den Mauern in den Zwischenraum eindringen, und ebenso an der anderen Seite herausdringen, wodurch bessere Mischung eintreten soll. Eingebundene Strebepfeiler und Verbindungsplatten sorgen für Stabilität, ohne den Zug zu behindern, was überhaupt nicht eintreten kann, da der Querschnitt der Öffnungen und Fugen viel größer als bei den gewöhnlichen Verbindungsrohren ist. (Es fragt sich sehr, ob bei den vielen ihnen gebotenen Wegen die Gase gerade so gehen werden, wie man es wünscht. Auch ist die Stabilität

[1]) Chem. Ind. 1885, S. 386.

solcher unzugänglichen inneren Mauern selbst bei dem besten Material sehr zweifelhaft und ein Einsturz müßte höchst bedenkliche Folgen haben. In der Tat soll derartiges vorgekommen sein, und das System ist jedenfalls längst aufgegeben worden.)

Brulfer (Franz. Pat. 220402) wendet ebenfalls in den Kammern Scheidewände aus Hohlziegeln an, daneben noch Verteiler aus Bleiröhren mit Luftkühlung, welche nach jeder Scheidewand angebracht sind. Nachdem die Gase die Abkühlungsverteiler passiert haben, gehen sie wieder in einen Verteiler aus Hohlziegeln.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 241894) verwendet Scheidewände aus überbleitem Eisen, die auswechselbar in die Kammer eingesetzt sind und diese in Einzelelemente zerlegen, welche beliebig verbunden oder getrennt werden können; sie tragen auch wesentlich zur Erhöhung der Stabilität der Kammern bei (s. aber S. 690).

J. A. Hart (D. R.-P. Nr. 272984) beschreibt eine Vorrichtung zum Herbeiführen einer Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und Gasen oder Dämpfen, wobei das Gas in viele schwache Ströme zerlegt wird, die annähernd tangential zu der Krümmung der konkaven Führungsfläche gerichtet sind.

Anwendung von Füllmaterialien in den Bleikammern.

Das Prinzip einer besseren Gasmischung lag den von Gossage u. a. gemachten Vorschlägen zugrunde, die Kammern teilweise oder ganz mit Koks zu füllen oder am Ende des Systems besondere Kokstürme zu errichten, nicht als Gay-Lussactürme, sondern nur zur Befeuchtung mit Wasser oder Dampf. In der Praxis hat man gefunden, daß dies sogar Konstruktionsschwierigkeiten ergab, indem der große Druck auf die Außenschichten des Koks bewirkt, daß die Bleiwände ausgebaucht und sogar durchschnitten werden. Aber abgesehen hiervon fand man, daß die Produktion von Säure für einen gewissen Kammerraum nicht vergrößert, daß mehr Salpeter gebraucht und die Säure durch den Koks verunreinigt wurde. Daher ist der Koks überall wieder aus den Kammern selbst entfernt und auf die Gay-Lussactürme beschränkt worden. Die Ursache dieses Mißlingens ist vermutlich eine doppelte. Erstens muß der Koks einen Teil der nitrosen Gase unter Bildung von Kohlensäure reduzieren (vgl. S. 379); zweitens fehlte, wie bei Wards Vorschlag (S. 688), jede Kühlvorrichtung. Dieselben Einwürfe gelten von den jetzt zu erwähnenden Vorschlägen.

Der Apparat von Verstraet[1]) war einige Zeitlang im großen in Paris tätig, mußte aber als ganz unpraktisch aufgegeben werden. Der Apparat bestand aus einer Anzahl von Steinzeugballons ohne Boden, bedeckte 40 qm Grundfläche, kostete nur 7000 frcs. und sollte täglich 1000 kg Säure von 50° Bé liefern. Es waren 12 Säulen von je 5 Ballons übereinander vorhanden, gefüllt mit Koksstückchen und durchzogen von der schwefligen Säure usw. der Röstöfen; die Salpetersäure fließt als Regen über eine der Säulen herab, begegnet dem schwefligsauren Gase, und die resultierende Säure wird in regel-

[1]) Bull. Soc. d'encourag. 1865, S. 531; Dingl. polyt. Journ. **179**, 63; Wagners Jahresber. f. 1855, S. 226.

mäßiger Abwechselung durch die anderen Säulen laufen gelassen. Das Nähere über den Apparat sehe man in den obigen Quellen nach.

Dem gleichen Prinzip der Oberflächenwirkung entspringt der Schwefelsäureapparat von Lardani und Susini[1]); seine wesentliche Eigentümlichkeit bildet ein „Reaktionsapparat", dessen unterer Raum mit Schwefelsäure angefüllt ist, auf der sich eine dicke Schicht Salpetersäure befindet, während der obere durch Siebplatten davon getrennte Raum mit in Wasser getränkten Bimssteinstücken erfüllt ist; die Salpetergase werden in einem ebenfalls mit Bimsstein- oder Koksstückchen gefüllten Röhrenapparat durch überschüssige Luft und Wasser zu Salpetersäure regeneriert und diese wieder in den Reaktionsapparat eingeführt.

Vollberg (D. R.-P. Nr. 265 724) legt die einzelnen Schichten des Füllmaterials (Schamottezylinder usw.) so ein, daß sie immer gegeneinander versetzt sind. Jeder der Schamottezylinder wird mit Koks oder Holzkohle derartig gefüllt, daß zwischen den Einsatzstücken untereinander und zwischen den Kohlestückchen (gepreßte Holzkohle) und der Zylinderwand ein genügender Zwischenraum zum Durchgang der Gase vorhanden ist, wobei sich das Füllmaterial eines jeden Zylinders auf die darunter liegende Zylinderschicht stützt. Durch diese Erfindung ist die bei direkter Füllung von Türmen unvermeidliche ungleichmäßige Schichtung des Koks und der Holzkohle vermieden, die (insbesondere die letztere) wegen ihrer großen Absorptionsfähigkeit für Gase und Flüssigkeiten so wertvolle Materialien zur Füllung von Reaktionsräumen sind. Die in seinem D. R.-P. Nr. 247 950 dargestellten Füllkörper aus Holzkohle eignen sich ihrer geringen Festigkeit wegen nur für kleinere Räume. Weitere Formen von Füllkörpern werden später (im 6. Kapitel) beschrieben werden.

Mechanische Mischung der Kammergase. Daß die Mischung der Gase für sich allein nicht ausreicht, wird durch den ungenügenden Erfolg des Apparates von Richters (D. R.-P. Nr. 15 252) erwiesen. Er besteht aus einem auf der Kammer angebrachten Injektor, welcher die Gase aus dem unteren Teile der Kammer ansaugt und sie oben wieder einführt. Allerdings wird vermutlich durch diesen Apparat nur ein kleiner Teil der Gase in Zirkulation versetzt; sonst würde auch der Zug in kaum erträglicher Weise gestört werden. Jedenfalls versichert man in allen von mir besuchten Fabriken, welche den Apparat versucht hatten, daß man nicht den erhofften großen Vorteil davon gehabt habe; doch wollte man wenigstens eine kleine Verbesserung dadurch erhalten haben.

N. P. Pratt (D. R.-P. Nr. 90144; Engl. Pat. 4856 von 1895) bringt am Anfang des Systems einen Ventilator oder Dampfinjektor, am Ende desselben einen mit schwacher Säure gespeisten Turm an und treibt die Gase aus diesem Turme mittels des Ventilators wieder in die Kammer ein, die man auch mit Zickzackwänden versehen kann. Abänderungen patentiert er im Engl. Pat 10 757 von 1899 und Amer. Pat. 652 687 bis 652 690.

Auch Th. Meyers Tangentialkammern gehören hierher (S. 659).

Guttmann[2]) stellt den Ventilator ebenfalls am Anfang des Systems auf.

---

[1]) Bull. Soc. chim. 8, 295; Dingl. polyt. Journ. **187**, 521; Wagners Jahresber. f. 1868, S. 169. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1332.

Zerstäubung von Säure in den Kammern behufs besserer Mischung der Kammergase[1]).

Rabe (D. R.-P. Nr. 237561) bringt in den Kammern eine der Theorie von Abraham (s. siebtes Kapitel) entsprechende spiralige Bewegung der Gase auf mechanischem Wege oder durch Einspritzen von Schwefelsäure von geringerer Stärke als Kammersäure hervor, wobei die Zerstäubung der Säure durch Kammergase bewirkt wird. Nach seinem D. R.-P. Nr. 240474 will er die Mischung der Gase dadurch hervorbringen, daß er sie, wenn sie aus dem Gloverturm eintreten, daran verhindert, der Kammerdecke entlangzustreichen, dadurch, daß in der Kammer im rechten Winkel zur Richtung des Gasstromes bleierne Scheidewände von der Decke herab bis auf eine gewisse Tiefe herunter angebracht werden, die man im Bedarfsfalle mit Wasserkühlung versehen kann. Oder man gewinnt dieselbe Wirkung dadurch, daß man die Kammerdecke vom Eintrittsende nach dem Austrittsende zu schräg abfallen läßt. Nach seinem D. R.-P. Nr. 246240 soll man zur Hervorbringung bzw. Verstärkung der tangentialen Gasbewegung in stehenden zylindrischen Kammern zerstäubte, gekühlte Schwefelsäure von geringerer Stärke als Kammersäure in einer bestimmten Bewegungsrichtung der Reaktionsgase einführen.

G. K. Davis (Engl. Pat. 15459 von 1912) bringt in den Kammern Querwellen mit daransitzenden Rührflügeln an und teilt jede Kammer durch eine Scheidewand in zwei Abteilungen. Die Rotation der Rührwellen verursacht ein Überspritzen der Säure von einer Abteilung in die andere, und die Zirkulation wird bewirkt durch einen mit Kühlungsrohr versehenen Außenkanal, durch den die Säure zurückläuft. Infolge der Beschleunigung der Reaktion können solche Kammern kleiner als die gewöhnlichen sein; man kann sie zur Denitrierung und zur Absorption der nitrosen Dämpfe verwenden.

Die Harkortschen Bergwerke (D. R.-P.-Anm. B Nr. 70709) beschreiben einen Zerstäuber, bestehend aus einem mit zentraler Öffnung versehenen, mit Rillen ausgestatteten Glasgefäße. Die Rillen verlaufen von oben und unten in gekrümmten Bahnen und haben einen nach der Ausströmungsöffnung hin sich verjüngenden Querschnitt. Die Zerstäubung wird durch eine sich drehende Glaskugel hervorgebracht.

Santa (Franz. Pat. 461641) hat einen automatischen Regulator für die Tätigkeit der Zerstäuber konstruiert.

Zwischentürme (Reaktionstürme).

Eine weitere Methode zur Vergrößerung der Säureproduktion in bestimmtem Raume ist die Anwendung besonderer Misch- und Kühltürme zwischen den Kammern, die man schließlich bis zur Weglassung der eigentlichen Bleikammern treiben kann, mit Beibehaltung einer kleinen Kammer vorn und einer eben solchen hinten. Die „Zwischentürme“ oder „Reaktionstürme“ haben in der Tat sehr großen Erfolg gehabt.

Einer der ersten Versuche in dieser Richtung war der Apparat von Thyß (D. R.-P. Nr. 30211), von dem ich nach Mitteilungen von Kretschmar

[1]) Siehe hierüber auch weiter unten und im 7. Kapitel.

in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 265 und in der 2. Aufl. d. W. I, S. 345 ff. eine ausführliche Beschreibung gegeben habe. Da dieser Apparat nach kurzer Zeit als unbrauchbar erkannt und aufgegeben wurde, so sei darüber nur folgendes gesagt. Thyß verwendete Bleitürme mit einer Anzahl von inwendigen bleiernen Horizontalwänden, über welche die Gase ihren Weg im Zickzack nehmen mußten. Diese Türme wurden nicht mit irgend welcher Flüssigkeit gespeist; sie wurden daher zu heiß, hinderten dabei den Zug, und das Blei wurde nach kurzer Zeit zerfressen. Außerdem kosteten sie doppelt so viel als eine gewöhnliche Bleikammer, die dieselbe Menge Säure produzierte. Obwohl mithin die Thyßschen Türme sowohl in ökonomischer wie in konstruktiver Beziehung ganz verfehlt waren, so erwiesen sie immerhin, daß selbst in dieser unvollkommenen Gestalt durch innige Mischung der Gase und ihre Berührung mit festen Oberflächen die Reaktion erheblich beschleunigt wird, da sie in demselben Kubikraum viel mehr Säure als eine Bleikammer erzeugten.

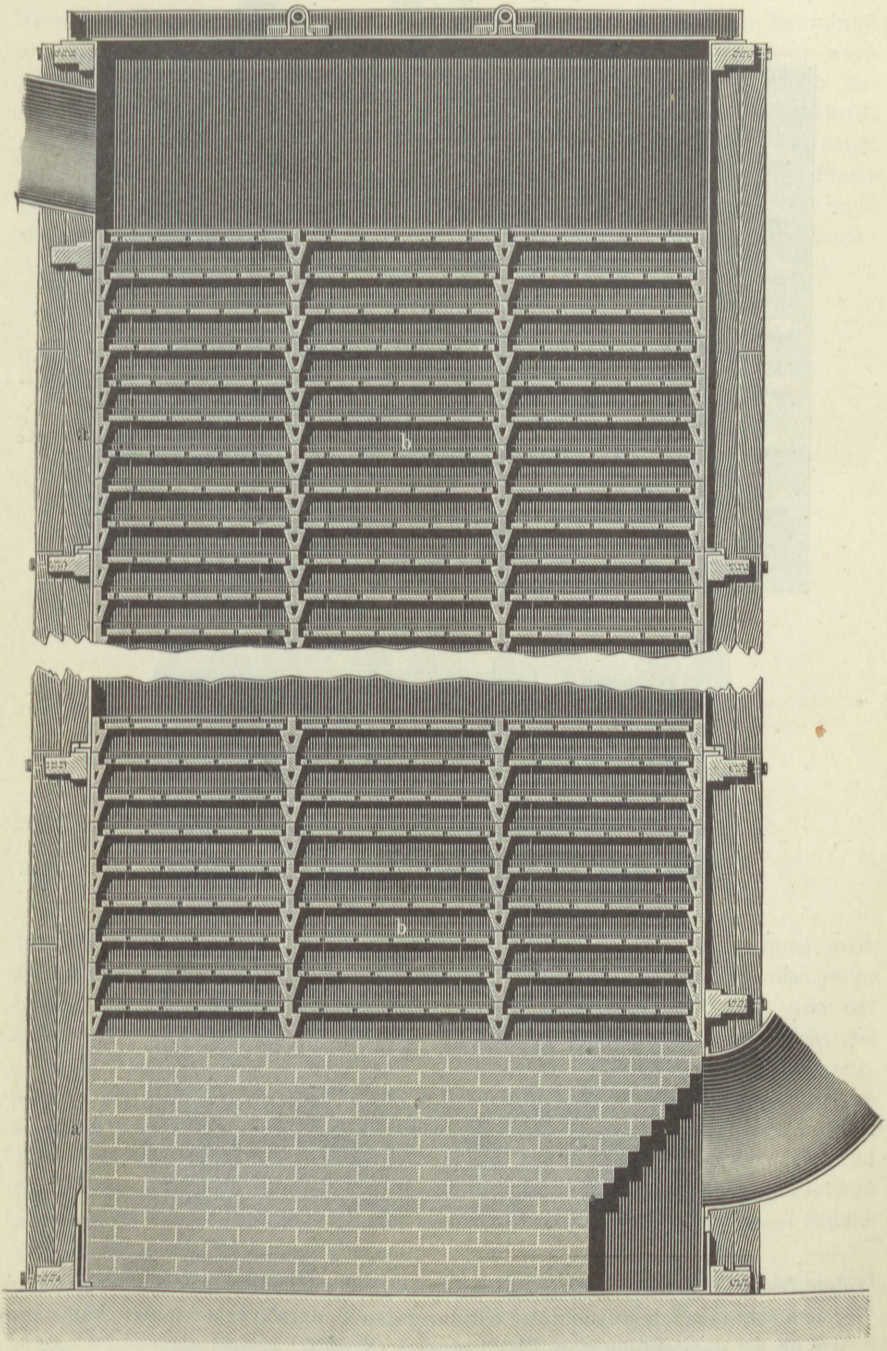
Sorel (Franz. Pat. von 1886; vgl. sein Handbuch S. 398 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 279) schlug vor, die erste Kammer halb so groß wie gewöhnlich zu machen; die Gase sollen dann durch eine Anzahl von Kühlröhren und darauf in zwei oder drei Türmchen gehen, wo sie zugleich mit Wasserdampf nach oben strömen, während Schwefelsäure von 60° Bé herabläuft. Mittels solcher Türmchen soll man 60 Proz. des Kammerraumes ersparen können. Sorels Vorschläge bewegen sich jedenfalls nach der richtigen Richtung hin, sind aber konstruktiv zu wenig ausgearbeitet, und seine Vorschrift, die Türmchen mit Säure von derselben Stärke wie beim Gay-Lussacturm zu speisen, ist entschieden unzweckmäßig, trotz seiner darüber aufgestellten Theorie. Weiter unten mache ich darauf aufmerksam, daß man umgekehrt Wasser oder verdünnte Säure an dieser Stelle anwenden muß, teils zur Abkühlung, teils um die für die Reaktion und die Verhütung des Überganges von N_2O_3 in die Bodensäure nötige Verdünnung zu liefern. Anscheinend ist sein Vorschlag bisher noch nirgends praktisch ausgeführt worden, obwohl er selbst längere Zeit Direktor einer großen französischen Schwefelsäurefabrik war.

Lunges Plattentürme. Es wird wohl allgemein anerkannt (zuletzt wieder von Hartmann in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 2303), daß der erste wirklich gelungene Versuch nach der erwähnten Richtung durch die von mir erfundenen „Plattentürme“ gegeben worden ist. Ich ging dabei von Betrachtungen aus (veröffentlicht in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 385), mit der Absicht gemacht, alle bisher als gültig erkannten Prinzipien der Schwefelsäurefabrikation in folgender Weise zusammenzufassen. Im siebten Kapitel werden wir finden, daß die Theorie des Kammerprozesses im wesentlichen folgende ist. Stickstofftrioxyd, oder salpetrige Säure, oder (im vorderen Teile des Kammersystems) Stickoxyd wirken als Überträger von atmosphärischem Sauerstoff und Wasser auf Schwefeldioxyd, wobei Nitrosylschwefelsäure gebildet wird. Dieser Körper löst sich größtenteils sofort in der schon vorhandenen Schwefelsäure und schwebt wie diese in der Kammer in Gestalt eines dünnen Nebels. Wenn sie in Berührung mit Wasser oder, was der gewöhnliche Fall ist, mit verdünnter Schwefelsäure kommt, so findet eine Zersetzung statt, bei der die Nitrosylschwefelsäure Wasser aufnimmt; jetzt entsteht Schwefelsäure, und salpetrige Säure kehrt in die Kammeratmosphäre zurück, um daselbst den Kreislauf der beschriebenen Reaktionen von neuem einzuleiten.

Es liegt auf der Hand, daß alle diese Reaktionen in erster Linie eine möglichst innige und fortwährend erneuerte Mischung aller der Gase, Dämpfe und Nebelteilchen erfordern. In den gewöhnlichen Bleikammern wird ein langer Weg, ein sehr großer Raum und eine entsprechend lange Zeit in Anspruch genommen, bis die Reaktionen beendigt sind, d. h. bis so gut wie alle SO_2 aus den Gasen entfernt worden ist. Wenn es sich nur um ein Gemisch von Gasen und Dämpfen handelte, so würde augenscheinlich viel weniger Zeit und Raum erforderlich sein; da aber sowohl die Nitrosylschwefelsäure als auch die verdünnte Schwefelsäure, welche aufeinander wirken sollen, im Zustande von Nebel, d. h. von sehr kleinen Flüssigkeitströpfchen sind, so können sie einen weiten Weg nebeneinander fortschreiten, ohne in wirkliche Berührung zu kommen und aufeinander zu reagieren. In vielen ähnlichen Fällen hat man gefunden, daß die bloße Durchmischung der Atmosphäre lange nicht so wirksam ist, als die Entgegenstellung von großen festen Oberflächen, gegen welche der Gasstrom in seinem Fortschreiten anstoßen muß. Durch diesen Stoß gegen feste Flächen und den dadurch erlittenen Geschwindigkeitsverlust, unzweifelhaft auch durch Oberflächenanziehung, werden die sonst stundenlang unverändert schwebend bleibenden Nebelteilchen auf diesen Oberflächen zu größeren Tropfen oder dünnen Schichten verschmolzen und es können dann die erwähnten Reaktionen, die zu einer Spaltung der Nitrosylschwefelsäure führen, sofort stattfinden. Hieraus schließen wir, daß wir dem Gasstrom eine große Menge fester Oberflächen entgegenstellen müssen, und zwar in der Art, daß er fortwährend gegen sie anstößt, in viele kleine Ströme zerteilt und immer wieder von neuem gemischt wird. [In dieser Hinsicht konnten Wards gläserne Platten (S. 688), welche mit dem Gasstrom parallel liefen, nicht genügend wirken.]

Es muß jedoch noch eine andere Bedingung erfüllt werden, um einen richtigen Kammerprozeß herzustellen. Wie wir später sehen werden, muß die Temperatur der Kammer niedrig genug gehalten werden, um diejenige Menge Wasserdampf zu flüssigem Wasser oder verdünnter Säure zu kondensieren, welche zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure erforderlich ist. Da die in der Kammer vor sich gehenden Reaktionen eine große Menge von Wärme produzieren, so kann der Prozeß nicht weiter gehen, wenn nicht ein Teil dieser Wärme wieder weggeführt wird, was bei dem gewöhnlichen System durch Ausstrahlung von den Kammerwänden aus geschieht. Die Teilung des ganzen Kammerraumes in mehrere kleinere Kammern wirkt in dieser Beziehung vorteilhaft, da die Endwände der Kammern und die Verbindungsröhren als Abkühlungsflächen dienen; Sorel (vgl. S. 693) und später Burgemeister (S. 657), Th. Meyer (S. 660), Winsloe u. Hart (S. 675) und andere schlagen geradezu vor, zu diesem Zwecke Kühlröhren anzuwenden, was jedoch für sich keineswegs genügend sein würde. Mein eigener Vorschlag war in dieser Beziehung durchaus von allen früheren verschieden. Ich bewirke die nötige Temperaturerniedrigung nicht durch Strahlung oder Ableitung nach außen hin, sondern von innen durch einen Regen von Wasser oder verdünnter Säure. Auf diesem Wege werden mehrere Zwecke zu gleicher Zeit erreicht. Die Temperatur der Kammerluft wird auf den richtigen Grad erniedrigt, indem ein Teil ihrer Wärme zur Erhitzung und Verdampfung von Wasser verwendet wird; aber dieser Wasserdampf wird gerade zur Durchführung des Kammerprozesses selbst gebraucht, und es ergibt sich hieraus eine Ersparnis

Fig. 222.



im Dampfverbrauch für den Kammerbetrieb; das Wasser wird ferner in fein verteilter Form und genau dort geliefert, wo es zur Zersetzung der sich an

Fig. 223.

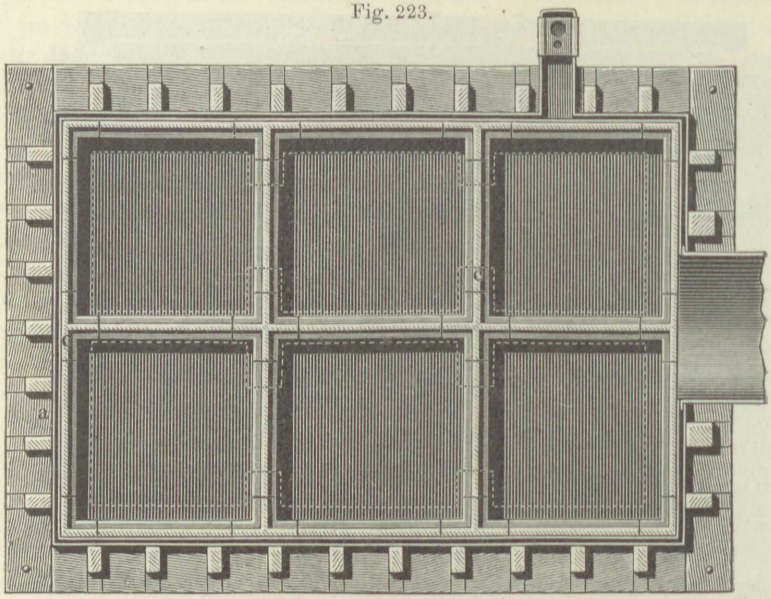
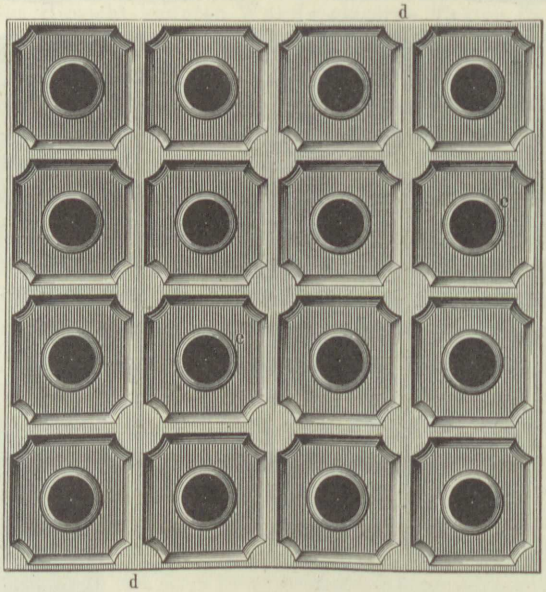


Fig. 224.

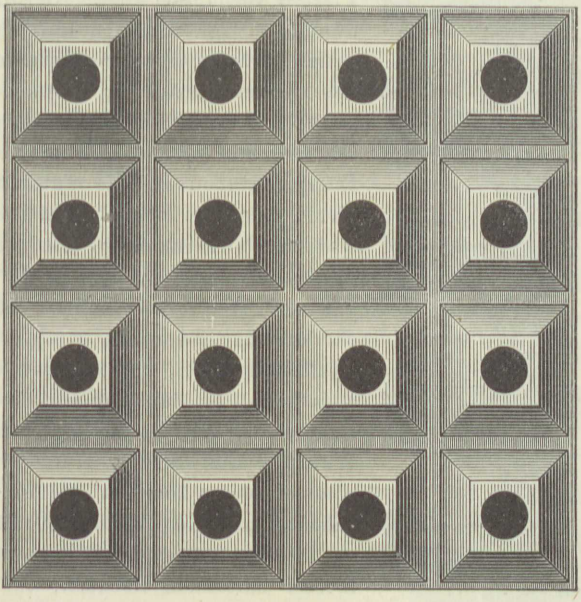


den festen Flächen verdichtenden Nitrosylschwefelsäure gebraucht wird; zugleich schützen wir durch diese Kühlung den Apparat vor schneller Abnutzung, wie er bei demjenigen von Thyß eintrat (S. 692).

Der von mir für den obigen Zweck angewendete Apparat beruht auf dem Prinzip des von mir erfundenen und zusammen mit dem Tonwaren-

fabrikanten Ludwig Rohrmann patentierten „Plattenturmes“ (D. R.-P. Nr. 35126, 40625, 50336; Engl. Pat. 10355 von 1886; 10037 von 1887, 6989 von 1889). Er bestand ursprünglich aus einer Kolonne von großen Tonzylindern, gefüllt mit Platten, welche die Eigentümlichkeit der Erfindung ausmachen; diese Form wird für Salpetersäure (S. 187) und Salzsäure auch jetzt noch angewendet. Für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation besteht er jedoch aus einem Bleimantel *a* von rundem oder eckigem Querschnitt und Tonplatten *bb*, wie es Fig. 222 (a. S. 695) und Fig. 223 (a. S. 696) zeigt. Die Platten werden durch Träger in solcher Weise unterstützt, daß jede Platte von den übrigen unabhängig ist und nur auf die Horizontalleiste ihres eigenen Trägers drückt, während das Gewicht der übereinander folgenden

Fig. 225.



Platten und Träger von dem vertikalen Teile der Träger aufgenommen wird. Die letzteren kann man mit Leichtigkeit so einrichten, daß sie die ganze innere Oberfläche des Bleies gegen die Wirkung der Chemikalien und der hohen, inwendig herrschenden Temperatur schützen. Wir reden hier nicht von solchen Teilen wie der Speisevorrichtung, den Ein- und Austrittsröhren usw., welche keine besondere Erklärung erfordern; die Speisevorrichtung wird im sechsten Kapitel in Verbindung mit dem Gay-Lussacturm beschrieben werden. Eine spezielle Erklärung ist nur für die Platten *bb* notwendig. Fig. 224 (a. S. 696) zeigt einen kleinen Teil ihrer Oberfläche von oben gesehen; Fig. 225 ebenso von unten gesehen, Fig. 226 (a. f. S.) einen Schnitt durch zwei Stücke von übereinander liegenden Platten.

Jede Platte ist mit einem Netzwerk von kleinen Leisten *dd* bedeckt und in jedem der so gebildeten Quadrate befindet sich eine Durchbohrung mit etwas erhabenem Rande. Die Höhe dieses Randes ist nicht ganz so groß, wie diejenige der Quadratleisten; daher steht stets eine Flüssigkeitsschicht von einigen Millimetern Höhe in jedem der kleinen Quadrate; weil aber von oben

Flüssigkeit nachtropft, so fließt der Überschuß tropfenweise aus den Löchern der Platten heraus. Die Platten sind so geformt, daß die Quadrate und Löcher in je zwei aufeinander folgenden Platten gegeneinander versetzt sind (s. Fig. 226). Es entspricht also jedem Loche in einer Platte der Vereinigungspunkt der vier Quadratleisten in der nächst tieferen Platte. Die von oben herunterfallenden Tropfen können also nicht unmittelbar durch die Löcher der nächsten Platte fallen, sondern treffen auf jenen Punkt, werden dort herumgespritzt und verteilen sich mithin wieder auf die benachbarten Quadrate. Dies wiederholt sich so oft, als Platten vorhanden sind. Hierdurch wird die dünne Flüssigkeitsschicht auf den Platten und in den Löchern fortwährend erneuert und durch das Herumspritzen der Tropfen eine weitere große Absorptionsoberfläche dargeboten.

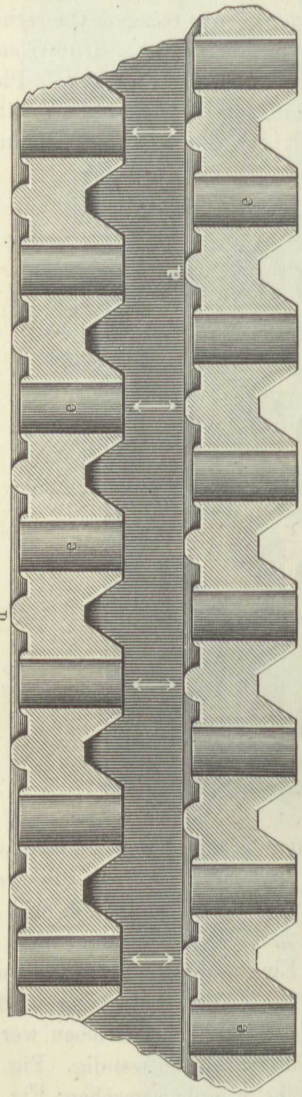


Fig. 226.

Die von unten aufsteigenden Gase und Dämpfe stoßen an die unterste Platte an, treten durch deren zahlreiche Löcher aus und werden dadurch sehr fein verteilt. Unmittelbar darauf stoßen sie, da den Löchern der untersten Platte immer volle Stellen in der darüber liegenden entsprechen, an die zweite Platte an, mischen und verteilen sich aufs neue, und auch dieser Prozeß vollzieht sich ebenso oft, als Platten vorhanden sind. Während nun die Gase und Dämpfe nach oben steigen, kommen sie in innigste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit, der sie in den nur wenige Millimeter im Durchmesser haltenden Löchern, auf den Platten und überall herumspritzend begegnen; durch die unaufhörliche Richtungsänderung des Stromes und Erneuerung der Flüssigkeit werden die möglichst günstigen Bedingungen zur gegenseitigen Einwirkung der gasförmigen und der flüssigen Körper hergestellt. Die Konstruktion des Apparates bringt es mit sich, daß sich keine falsche Kanäle bilden können, in denen die Gase und Dämpfe ohne genügende Berührung mit der Flüssigkeit bleiben würden.

Gegenüber dem Koksturme oder ähnlichen, etwa mit Tonschalen u. dgl. gefüllten Apparaten hat der Plattenturm den Vorzug, daß er in viel kleinerem Raume und mit viel geringeren Kosten das gleiche leistet. Bei den Koksstürmen usw. kann die Flüssigkeit im Inneren nie vollkommen gleichmäßig verteilt sein; es müssen notwendigerweise sehr viele Stellen vorhanden sein, wo einerseits die Flüssigkeit durch eine größere Höhe herabfällt, ohne auf feste

Körper zu treffen, und andererseits die Gase Kanäle finden, in denen sie längere Zeit ohne eine Mischung und ohne Berührung mit Flüssigkeit aufsteigen können. Vor allem sind aber die einzelnen Gaskanäle viel zu weit und tritt daher das Innere der einzelnen Gasströme mit der Absorptionsflüssigkeit nicht in Reaktion. Dieser Übelstand muß dadurch ausgeglichen werden, daß man dem Koksturme eine große Weite und Höhe gibt, bei der allerdings schließlich die Reaktion eine vollkommene wird. Bei dem Plattenturm aber wird in systematischer Weise der Gasstrom in über 1000 dünne Strahlen gespalten, welche so oft, als sie eine neue Platte passieren, immer wieder im Inneren ihre Richtung ändern und sich dabei gründlich mischen müssen; dabei treten sie immer in innigste Berührung mit sich stetig und ebenfalls ganz systematisch erneuernden dünnen Schichten von Flüssigkeit. Die Quadratnetze verhindern es, daß etwa, wie es bei Kokstürmen und allen anderen bisher bekannten Apparaten der Art so leicht vorkommt, ein ungleichmäßiges Herabsinken der Flüssigkeit eintritt. Von sehr großer Bedeutung ist es augenscheinlich, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht auf jeder Platte steht, welche sich fortwährend erneuert, und daß die Gase in den engen Löchern oft durch die Tropfen selbst hindurchbrechen müssen. Es scheint nämlich eine ähnliche Wirkung, wie bei den bekannten Rektifikationskolonnen einzutreten; wenigstens scheint darin die Erklärung der so intensiven Wirkung in einem so kleinen Raume gesucht werden zu müssen. Sehr großes Gewicht ist aber außerdem für alle Kondensationsvorgänge jedenfalls auf die unzähligen Anprallungen der einzelnen Gasströme gegen feste Flächen zu legen. Es ist bekannt, daß hierdurch die Niederschlagung von dunstförmig verteilten und unter gewöhnlichen Umständen zur Tropfenform zusammenfließenden Flüssigkeitsteilchen enorm befördert wird; außerdem wird aber durch diese unaufhörlichen Stöße die Mischung der Gase in einer sonst nicht leicht erreichten Weise vervollkommnet.

Infolge dieser Vorteile kann ein Plattenturm 10- bis 20 mal so viel Arbeit leisten, wie ein Koksturm in dem gleichen Raume. Man kann ihn daher nicht nur von viel kleinerem Querschnitt, sondern auch viel niedriger machen und braucht die Speiseflüssigkeit um so viel weniger hoch zu pumpen. Ein Turm von 40 Platten ist nur 5,5 m hoch. Dies dient zur Vergleichung zwischen Platten- und Kokstürmen; der Unterschied zwischen den ersteren und dem leeren Kammerraum ist noch weit größer (s. u.).

Besonders wichtig ist es, zu bemerken, daß der nachteilige Einfluß, welchen der Koks durch Reduktion der salpetrigen Dämpfe ausübt (S. 379 und 690), bei dem Plattenturme ganz fortfällt. Gut fabrizierte Steinzeugware ist in der Kammeratmosphäre ganz unveränderlich, und selbst etwa gesprungene Platten verrichten noch immer ihren Dienst.

Wenn ein Plattenturm teilweise verschlammt ist, so kann man ihn durch Ausschwemmen mit Wasser leicht reinigen; in schlimmen Fällen muß man den Deckel abnehmen und eine Platte nach der anderen herausnehmen.

Außer der großen konstruktiven Verschiedenheit zwischen den Plattentürmen und allen früher vorgeschlagenen Apparaten besteht auch noch ein ebenso großer Unterschied in der Art ihrer Anwendung. Würde der Turm sich selbst überlassen, wie es bei Wards und Thyß' Apparaten der Fall war, so würde gerade die Vollständigkeit der darin vor sich gehenden Mischung eine intensive chemische Reaktion und infolge davon eine schädliche

Entwickelung von Wärme zur Folge haben. Dies wird aber durchaus vermieden durch die Speisung des Turmes mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure in dem Verhältnisse, daß infolge der Verdampfung von Wasser die Temperatur nicht über 70 bis 80° steigt. Die innige Berührung zwischen Gas- und Flüssigkeitsteilchen in dem Plattenturm muß die kühlende Wirkung der Wasserverdampfung voll und ganz zur Geltung bringen; zugleich wird auch hier das für die chemischen Reaktionen des Schwefelsäurebildungsprozesses erforderliche Wasser ohne vorherige Erzeugung von Dampf oder Wasserstaub geliefert; der überflüssige Dampf geht in die nächste Kammer und verrichtet dort seine Arbeit. Die am Boden weglaufende Säure wird entweder gleich verbraucht, oder in eine der Kammern laufen gelassen, oder zur Speisung des Gay-Lussacturmes gebraucht.

In diesen Plattentürmen wird immer ein großer Überschuß von salpetrigen Gasen und Sauerstoff vorhanden sein; daher braucht man nicht zu fürchten, daß selbst bei Speisung mit Wasser die Bedingungen zur Bildung von Stickoxydul, also für einen Salpeterverlust gegeben seien. Man kann dies jedenfalls vermeiden, wenn man die Türme mit verdünnter Säure, bis 33° Bé (= 1,300 Vol.-Gew.) abwärts speist, da ich früher gezeigt habe[1]), daß in diesem Falle gar kein Stickoxydul gebildet wird. Selbst bei Speisung mit Wasser wird sich auf der obersten Platte etwas Salpetersäure bilden, welche beim Heruntertropfen bald zu Nitrosylschwefelsäure reduziert wird, und diese selbst wird weiter unten denitriert und läuft am Boden als Kammersäure ab. Gewöhnlich wird mit verdünnter Säure in der Art gespeist, daß die am Boden ablaufende Säure stark genug für die Kammern ist, also 50 bis 53° Bé zeigt.

Die Mitwirkung des Wassers in der von mir vorgeschlagenen Weise führt auch dahin, daß die salpetrige Säure nicht in die Bodensäure übergeht, was man bei einem sehr unvollkommenen Versuche zur Verwertung der Resultate der neueren Theorien in Freiberg gefunden hatte[2]).

Der Hauptvorzug des Plattenturmes ist der, daß er, wie der Gloverturm, die gegenseitige Wirkung der Agenzien in dem kleinst möglichen Raume hervorbringt. Wir werden im sechsten Kapitel sehen, daß ein Kubikmeter Gloverturmraum die Bildung von ebensoviel Säure bewirkt, wie wenigstens 180 cbm gewöhnlicher Kammerraum, und man kann einen ähnlichen Unterschied zwischen dem letzteren und Plattentürmen, die zwischen die Kammern gestellt werden, erwarten.

Wir wollen nun untersuchen, ob die bei diesem System hervorgebrachten Wärmewirkungen entweder übermäßig groß oder aber zu klein sind. Die Bildungswärme von H_2SO_4 aus $SO_2 + O + H_2O$ beträgt 54400 WE. Hierzu muß man die bei der Bildung von gewöhnlicher Kammersäure, sage 51,5° Bé oder H_2SO_4, $3\,H_2O$, entwickelte Wärme addieren, gleich 11100 WE, zusammen also 65500 WE. Dies bedeutet die Wärmemenge, welche bei der Bildung einer 98 g H_2SO_4 entsprechenden Menge von Kammersäure entwickelt wird, und dies ist wenig mehr, als bei der Verwandlung von 98 g kaltem Wasser in Dampf verbraucht werden würde. Mithin müßte man diese Menge von Wasser in dem Turme verdampfen, um sämtliche in dem Schwefelsäurebildungsprozesse entwickelte Wärme zu absorbieren, unter der Bedingung, daß die Säure am

[1]) Berl. Ber. 1881, S. 2200. — [2]) Schertel, Chem. Ind. 1891, S. 252.

Boden kalt weglaufen müsse und daß der Turm keine Wärme durch Strahlung verliere. Aber da die erstere Bedingung unnötig und die zweite gar nicht erfüllbar ist, so wird das zu verdampfende Wassergewicht kleiner als das Gewicht des erzeugten Schwefelsäuremonohydrats sein und wird vermutlich der für den Kammerprozeß nötigen Menge, nämlich drei Viertel des obigen Betrages, sehr nahe kommen. Irgend welcher Mangel an Wasser könnte selbstverständlich durch Dampf leicht ersetzt werden, vermutlich am besten in Form eines in den dem Ausgangsrohr aus den Plattentürmen angebrachten Injektors.

Die Anwendung des Systems in der Praxis läßt sich nach meinen ersten Vorschlägen folgendermaßen gestalten. Indem wir bedenken, daß weitaus die meiste Säure in der ersten Hälfte der Kammer gemacht wird, schneiden wir die hintere Hälfte ganz ab und belassen hinter dem Gloverturm nur eine Kammer von 10 bis 15 m Länge. Hinter dieser stellen wir einen Plattenturm von genügendem Querschnitt für den Durchlaß der Gase auf und geben diesem 15 bis 25 Platten Höhe. Dann kommt eine kleine Kammer von etwa 10 m Länge, wieder ein Plattenturm, eine letzte Kammer zur Trocknung der Gase und zuletzt ein Plattenturm, welcher als Gay-Lussacturm dient, worauf man mit einem größeren Gay-Lussacturme abschließen kann. Die Plattentürme werden mit Wasser oder noch besser mit ganz verdünnter Schwefelsäure aus der letzten Kammer (etwa 30° Bé) berieselt, und zwar bis zu dem Grade, daß unten eine Säure von 50 bis 53° Bé herausläuft, die man natürlich in die Hauptkammer gehen läßt.

Man könnte die Frage aufwerfen, warum ich nicht vorschlug, den ganzen Schwefelsäurebildungsprozeß in Plattentürmen oder ähnlichen Apparaten auszuführen. Aber ein Blick auf die später zu gebenden, den Kammerprozeß erläuternden Kurven wird zeigen, daß der erste Teil der Kammer wirklich sehr gut arbeitet, und solange die Gase eine derartige Konzentration haben, wird eine Bleikammer vermutlich immer der billigste Apparat zur Schwefelsäurefabrikation sein. Sobald aber die Kurve sich verflacht, d. h. sobald die Reaktionen träge werden, ist es Zeit, sie durch einen Apparat nach Art des Plattenturmes zu beleben. Wollte man solche gleich von Anfang an anwenden, so würde die Hitze zu hoch steigen, was für den Apparat sowohl wie für den Prozeß schädlich wäre. Daher scheint auch das von Hannay vorgeschlagene Verfahren (Engl. Pat. 12247; vgl. 12. Kapitel) kaum derart, daß ein Erfolg desselben erhofft werden kann.

Die von mir als „Plattentürme“ bezeichneten Apparate werden zur Unterscheidung von anderen Apparaten, welche später in Nachahmung desselben Prinzips konstruiert wurden, häufig als Lungesche oder Lunge-Rohrmannsche Türme bezeichnet, und zwar in allen ihren Anwendungen, sowohl als „Zwischentürme“ oder „Reaktionstürme“, sowie als Gay-Lussactürme zur Kondensation der Salzsäure, zur Umwandlung von nitrosen Dämpfen (Regeneration) in Salpetersäure usw. Da die Einführung dieser Türme nebst deren Nachahmungen immer allgemeiner wird, so mögen folgende historische Notizen darüber gegeben sein.

Einführung der Plattentürme in die Praxis. Das den Plattentürmen zugrunde liegende Konstruktionsprinzip, die Ersetzung der ganz unregelmäßigen Koksfüllung oder auch der immer noch eine ganz unzureichende Berührung der Flüssigkeiten und Gase gewährenden Zylinder usw. durch die

geometrisch entworfenen, den größtmöglichen Wirkungsgrad verbürgenden „Platten“ war von mir 1886 gefunden und durch Rohrmann, gestützt auf sein vorzügliches Material, in keramischer Hinsicht durchgeführt worden. Der erste Erfolg stellte sich bei der Benutzung dieser Apparate, die Ende 1887 in den Handel kamen, zur Regenerierung der Salpetersäure aus den niederen Stickstoffoxyden ein (S. 204) und Hunderte derselben sind heute dafür in Tätigkeit. Bedeutend langsamer ging es mit der Einführung des Plattenturmes für die Kondensation der Salzsäure, namentlich gegenüber der mächtigen Opposition des für den Koksturm begeisterten Hurter[1]), die ich allerdings in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 333 ff. nicht nur in theoretischer Beziehung, sondern auch durch den Hinweis aus der Praxis widerlegte, daß ein Plattenturm von 3,4 cbm Inhalt so viel Salzsäure kondensierte, wie ein Koksturm von 57 cbm. Vollständig sichergestellt wurde die vorzügliche Funktion des Plattenturmes für Salpetersäurekondensation durch die von Richard Curtius in der Fabrik Mathes u. Weber gemachte Einrichtung, worüber G. Lasche in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 610 ff. berichtet hat; hier wurde sogar mehr als das 20fache der Leistung eines gleich großen Koksturmraumes erzielt.

Schon bedeutend früher waren Plattentürme, ebenfalls als Ersatz von Kokstürmen, als Gay-Lussactürme in Anwendung gekommen (in Frankreich, Amerika usw.), auch als teilweiser Ersatz des Gloverturmes (im Elsaß), und ich hatte sie zu diesem Zwecke, statt der runden, in Tonzylindern eingesetzten Form, in viereckiger Form mit Bleimantel und von beliebig großem Querschnitt konstruiert, wie S. 697 ff. gezeigt. Die Anwendung als „Reaktionstürme“ zum teilweisen Ersatz der Bleikammern wurde durch meinen oben S. 693 erwähnten Aufsatz im Jahre 1889 angeregt, fand aber zunächst bei den Schwefelsäurefabrikanten, namentlich bei denen großen Stiles, wenig Beachtung. Es ist begreiflich, daß man lieber an dem alten, sicheren Betriebe festhielt und daß jeder erst abwarten wollte, bis Erfolge da wären, die aber doch ohne einen Versuch im großen Maßstabe nicht nachgewiesen werden konnten.

Der erste, der sich zu einem solchen Versuche entschloß, war Bergrat Woat, Leiter der alten böhmischen Fabriken zu Lukawetz und Weißgrün, der ersten, in denen Schwefelkies im großen zur Verarbeitung gekommen ist (S. 62). Die dortigen Türme kamen 1891 in Betrieb. In demselben Jahre entschloß sich Gustav Becker, Leiter der Fabrik von Trenor u. Co. zu Valencia in Spanien, ebenfalls zur Einführung von Plattentürmen. Die ganz entschieden günstigen Erfahrungen an diesen Orten, deren Mitteilung mir von den oben genannten Herren freundlichst gestattet wurde, bildeten die Basis für die weitere Verfolgung dieser Sache, die freilich dadurch außerordentlich erschwert wurde, daß die akademische Stellung des Verfassers ihm weder geschäftliche Propaganda, noch persönliche Überwachung des Baues und Betriebes von derartigen Anlagen gestattete. Daher war auch die Ausbreitung der „Zwischentürme“ oder „Reaktionstürme“ eine verhältnismäßig langsame und wurde sogar durch in obigen Beziehungen günstiger gestellte Nachahmungen überholt, bis im fernen Osten, in Baku, den Plattentürmen in H. H. Niedenführ ein Kämpe erstand, der schon von dort aus die weitere Entwickelung dieses Systems eifrig betrieb und seit seiner Rückkehr nach

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, S. 227.

Deutschland die Hauptarbeit in dieser Beziehung geleistet hat, so daß wir hauptsächlich auf die von ihm entworfenen und in Betrieb gesetzten Einrichtungen verweisen müssen.

Der einzige öffentliche Einwurf gegen den Plattenturm in der hier in Frage stehenden Funktion ist von P. W. Hofmann gemacht worden[1]), nämlich der, daß sie durch Bildung von „Wasserhäuten" in den 8 mm weiten Löchern der Platten ein unerträgliches Zughemmnis bildeten. Ich habe in derselben Zeitschrift, S. 409, diesen Einwurf vollständig widerlegt, vor allem durch den Hinweis darauf, daß schon damals 200 Plattentürme meist mit noch viel engeren Löchern funktionierten, von solchen mit 8 mm Löchern auch eine größere Anzahl in Schwefelsäurefabriken, und zwar mit vorzüglichem Erfolge, wie eine Anzahl von den Fabrikleitungen ausgefüllte Fragebogen beweisen, worüber a. a. O. Näheres mitgeteilt ist. Hiernach sind bei genügend weitem Querschnitt der Türme Zughemmungen der von Hofmann erwähnten Art nie eingetreten. Heutzutage, wo man immer mehr zur mechanischen Zugbeförderung durch Ventilatoren greift, wie wir später sehen werden, ist der Einwurf eines Zughemmnisses als ganz überwunden anzusehen. Man vergesse auch nicht, daß ein „Zughemmnis" gerade zur besseren Reaktion der nebelförmigen Bestandteile der Kammeratmosphäre aufeinander führen muß.

In Chem.-Ztg. 1896, S. 31 macht Niedenführ folgende Ausführungen. Plattentürme eignen sich nicht gut zum vollständigen Ersatze eines Kammersystems; am besten fängt man doch mit einer Bleikammer an, schon wegen des Flugstaubes und der hohen Temperatur, und weil die Gase hier ohnehin bei der hohen Konzentration genügend aufeinander reagieren (dies stimmt ganz mit meinen eigenen Ausführungen vom Jahre 1889; s. o. S. 693). Man stellt also die Plattentürme besser in die Mitte oder an das Ende des Systems. Auch hier werden natürlich je nach den vorhandenen Umständen ganz verschiedene Resultate herauskommen. Zuweilen wird ein Teil der Wirkung zur Verbesserung sonst vorhandener Fehler in Anspruch genommen. Folgendes sind Beobachtungen Niedenführs in besonderen Fällen.

In einem Falle wurde ein Plattenturm zwischen die zwei gleich großen Kammern eines Systems gesetzt, deren Gesamtlänge 59 m und deren Inhalt 2700 cbm war. Vorher brannte man nie über 1500 kg Rohschwefel; nachher konnte man 2300 kg brennen. In einem anderen Falle, wo vier Kammern von 24 m Länge und 1020 cbm vorhanden waren, konnte man um 750 bis 900 kg Rohschwefel täglich mehr brennen. Es war also eine gewisse Verbesserung eingetreten, hauptsächlich dadurch, daß nunmehr die Fortsetzung des Prozesses bis in den Gay-Lussacturm vermieden wurde. Dies, wie in einem ähnliche Falle, wo 800 bis 950 kg Mehrverbrauch an Schwefel stattfand, zeigte sich in Ersparnis an Salpeter. Die Türme mußten also zum Teil zur Verbesserung von Fehlern der früheren Anlage dienen; wo dies nicht nötig war, konnte man durch sie auf 45 Proz. Mehrproduktion kommen. Dabei stellte es sich heraus, daß eigentlich die Leistung der Türme nie erschöpft war, denn die auf sie folgende Kammer hatte kaum etwas zu tun; man hätte also bei Vermehrung der Schwefelöfen, Vergrößerung der Leitungsröhren usw. noch mehr leisten können. Doch nützt immerhin die letzte Kammer durch Abkühlung der Gase und Unterstützung der Arbeit des Gay-Lussac-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 407.

turmes. Zur Speisung der Plattentürme verwendet man am besten Säure von 38 bis 42° Bé.

Zum völligen Ersatze eines Gloverturmes kann man natürlich Plattentürme nicht verwenden, da die unteren Platten sich durch Flugstaub verstopfen und beim Herunterwaschen desselben leicht springen würden. Wohl aber kann man oben in den Turm einige Platten mit 12 mm-Löchern mit großem Vorteil einlegen (vgl. auch einen im sechsten Kapitel angeführten Fall). Besonders gut bewährt sich der Plattenturm als Ergänzung zum Gay-Lussacturm, wobei er auch die Kammerarbeit regelmäßiger gestaltet, besonders da, wo schroffe Wetteränderungen, Stürme usw. vorkommen. Die von Niedenführ a. a. O. gemachten Vorschläge für Errichtung von Kammern mit Zwischentürmen erledigen sich durch seine neueren Arbeiten und das im 10. Kapitel wiederzugebende vollständige Projekt.

Lüty [1]) erörtert ebenfalls die Rolle der Plattentürme als Reaktionszwischentürme unter Anführung der Ergebnisse aus zehn verschiedenen Fabriken, wo solche in Arbeit stehen, aus England, Schottland, Spanien, Rußland und Dänemark. Überall stellte sich eine große Ersparnis an Kammerraum ohne Mehrverbrauch an Salpeter heraus. Nach seinen Kostenanschlägen beträgt die Ersparnis an Kosten solcher gemischten Systeme gegenüber reinen Kammersystemen 35 Proz., ungerechnet die geringere Bodenfläche.

Weiterhin [2]) gibt Niedenführ praktische Ergebnisse aus zwei englischen Fabriken. Die eine derselben ersetzte ihre letzte Kammer von 1090 cbm durch einen Plattenturm von 256 Platten in 16 Lagen, ohne Verminderung der Produktion. Hier machte jede Platte in 24 Stunden 10,6 kg H_2SO_4 = 216,7 kg pro Kubikmeter des mit Platten gefüllten Raumes, d. h. etwa 100 mal so viel wie gewöhnliche Kammern. Die andere, mit sehr armen Gasen arbeitende Fabrik machte 88,3 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter Plattenraum.

Errichtung der Plattentürme. Im folgenden kann ich durch die Güte von Herrn Niedenführ spezielle Anweisungen für die Errichtung von Plattentürmen geben, wobei ein Querschnitt von 20 Platten von je 60 × 60 cm, in vier Reihen zu fünf Platten, angenommen ist.

Man macht gewöhnlich ein Ziegelfundament; jedoch kann man erforderlichenfalls den Turm auf den die Kammern umgebenden, natürlich gehörig zu stützenden Gang stellen. Zuerst errichtet man den Bleimantel mit seinem Holzgerüst und den Bleiboden. Auf den letzteren kommt eine kleine Mauer von 225 mm säurefesten Ziegeln ringsherum und ein entsprechender Mittelpfeiler. Auf diese Mauern kommt ein eiserner Rahmen aus einem oder mehreren (in diesem Falle sechs) Stücken; der Mittelpfeiler kommt dahin, wo vier der sechs Stücke zusammenstoßen. Dieser Rahmen wird mit Blei überzogen, wobei man die Fugen so anordnet, daß die obere, tragende Oberfläche frei und glatt bleibt. Auf diesen Rahmen legt man die Steinzeugträger, Fig. 227 u. f. Eckstücke (Fig. 227) tragen eine Ecke der Platten; die drei anderen Ecken werden von T-Stücken (Fig. 228) und Kreuzstücken (Fig. 229) getragen, zwischen denen Längsträger entlang den Bleiwänden des Turmes laufen. An passenden Orten eingesteckte Keile verhindern ein Ausweichen der Teile.

Auf die so hergestellten Rahmen werden nun die Platten gelegt und nach Verlegung einer Schicht kommen die den nächsten Rahmen bildenden

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 484. — [2]) Chem.-Ztg. 1897, Nr. 20.

Trägerstücke an die Reihe. Die Stücke Fig. 227 bis 229 sind so abgemessen, daß zwischen je zwei Lagen ein Abstand von 10 cm entsteht. Will man

Fig. 227.

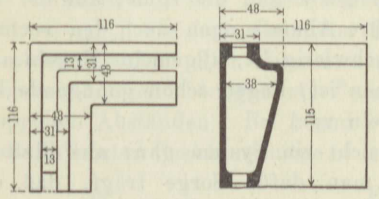


Fig. 228.

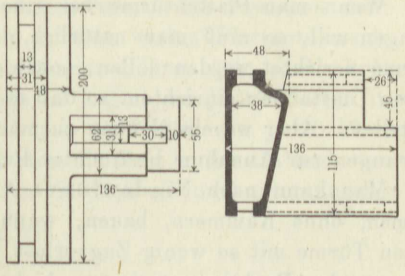
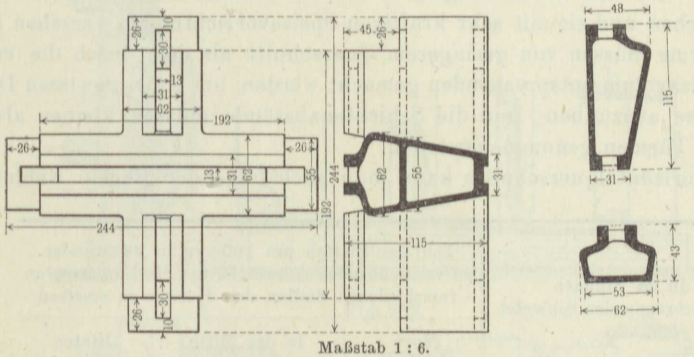


Fig. 229.



Maßstab 1 : 6.

Fig. 230.

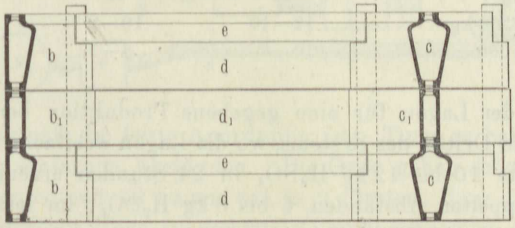
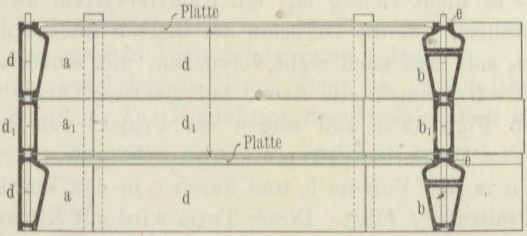


Fig. 231.



Maßstab 1:12

größere Abstände haben, so verwendet man unter den Stücken *a*, *b*, *c* andere Kreuz-, T- und Eckstücke *a'*, *b'*, *c'* von 8 cm Höhe (Fig. 230, 231). Je nach der Zahl der Schichten von Trägerstücken spricht man von einfachen, doppelten, dreifachen Abständen zwischen den Plattenschichten. Der in Rede

stehende Turm hat unten zehn Schichten mit einfachen Abständen und darüber sechs Schichten mit doppelten Abständen. Die Decke besteht aus Blei und ist mit passender Speisevorrichtung versehen.

Wenn man Plattentürme bei schon bestehenden Kammersystemen anbringen will, so muß man natürlich die Stelle und die Höhe, auf der die Türme errichtet werden sollen, sowie ihre Abmessungen nach den vorhandenen Umständen einrichten, so daß es schwierig ist, allgemeine Regeln aufzustellen. Aber wo ein Neubau zu machen ist, liegen schon genügende Erfahrungen zur Annahme bestimmter Regeln vor.

Man kann nach Niedenführs Ansicht ein System ganz aus Plattentürmen, ohne Kammern, bauen, wenn man dafür Sorge trägt, daß die ersten Türme mit so wenig Zugverlust wie möglich arbeiten und eine Wegführung der Reaktionswärme geschieht. Zu diesem Zwecke wird man die unmittelbar auf den Glover folgenden Reaktionstürme von größerem Querschnitt machen und sie mit sehr kräftigen Speisevorrichtungen versehen. Die letzten Türme müssen von geringerem Querschnitt als dem durch die ersten gehenden Gasvolum entsprechenden gemacht werden, um einen gewissen Druck auf die Gase auszuüben, und die Schichtenabstände müssen kleiner als bei den ersten Türmen genommen werden.

Die Horizontalquerschnitte kann man nach folgenden Regeln wählen:

In 24 Stunden zu verbrennender Schwefel	Zahl der Platten pro 1000 kg in 24 Stunden zu verbrennenden Schwefels, um die Kammern an verschiedenen Stellen des Systems zu ersetzen		
	Vorn	In der Mitte	Hinten
Bis 1000 kg	12	10	6
1000 bis 2500 kg . . .	12—10	10—8	6—5
2500 „ 5000 „ . . .	10—6	8—5	5—4

Die Zahl der Lagen für eine gegebene Produktion berechnet sich wie folgt. Im ersten Drittel des Systems, wo die Lagen dreifache Abstände haben, wird jede Platte 10 bis 12 kg H_2SO_4 in 24 Stunden erzeugen; im zweiten Drittel, mit doppelten Abständen, 6 bis 8 kg H_2SO_4, im letzten Drittel, mit einfachen Abständen, 1,25 bis 2 kg H_2SO_4.

Ebenso wie es nicht richtig ist, ein Kammersystem aus einer einzigen Kammer herzustellen, was die Diffusion der inerten Rückstandsgase mit den tätigen befördert, soll man auch nicht versuchen, mit einem einzigen Turme zu arbeiten, und soll vielmehr die Arbeit auf mehrere Türme verteilen.

Die Skizzen Fig. 232 u. 233 zeigen ein Projekt von Niederführ zu einem System von Reaktionstürmen ohne Kammern. Die Röstgase streichen durch *a* in den Vortum *b*, und durch *c* in den Ventilator *d*, der sie durch *e* in den Denitrator *f* führt. Dieser Turm wird mit Nitrose und warmem Wasser oder verdünnter Säure in der Art gespeist, daß er Säure von 54° Bé liefert. Hier wird auch die zum Ersatz der Verluste erforderliche Salpetersäure eingeführt. Der Turm ist wie ein Gloverturm ausgesetzt, am besten mit Schalen. Ein Teil der hier ablaufenden Säure dient zur Speisung von *b*. Der Denitrator ist nach der Art von Niedenführs Glovertürmen (6. Kapitel) ausgesetzt, d. h. mit einem die Aussetzung unterbrechenden Gewölbe behufs

Reinigung des unteren Teiles, und mit genügend weiten Öffnungen zum Durchgang der Gase. Im Turm b wird die ihn speisende Säure konzentriert; die Gase werden gereinigt und teilweise abgekühlt, so daß man sie ohne Schwierigkeit durch den Ventilator gehen lassen kann. Sie bewirken dann in f die Denitrierung und gehen durch $g_1 g_2$ zum ersten Plattenturme h. Die Röhren $g_1 g_2$, wie auch die später kommenden Röhren $i_1 i_2$, sind mit Dampfstrahlen versehen. Der Turm h ist mit 12 Lagen von je 24 Platten in dreifachen Abständen ausgesetzt, Turm k mit 18 Lagen von je 20 Platten in doppelten Abständen. Bei h und k treten die Gase unten ein und oben aus; aber im letzten Reaktionsturme m treten sie oben ein und unten durch n aus,

Fig. 232.

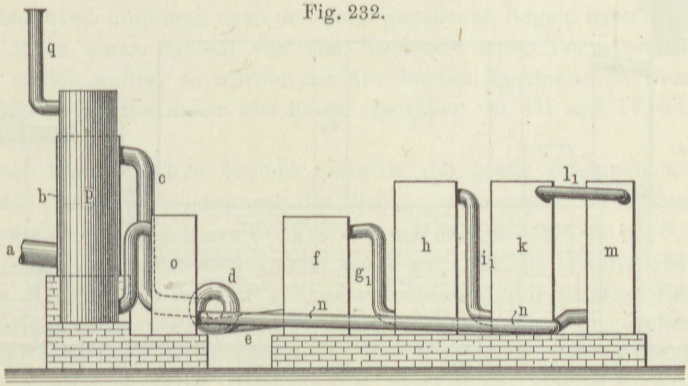
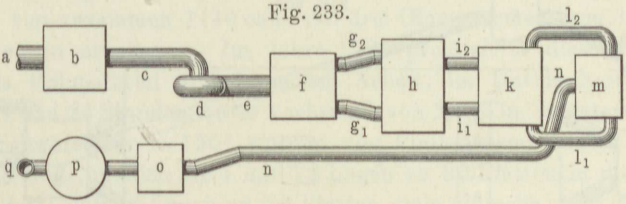


Fig. 233.



was erfahrungsgemäß die beste Anordnung ist. Turm m hat 30 Lagen von je 12 Platten in einfachen Abständen. Die Gase gehen jetzt in den ersten Gay-Lussac o, enthaltend 16 Lagen von je 9 Platten, dann in den zweiten Gay-Lussac p, der mit Koks ausgesetzt ist, und schließlich durch q in die Atmosphäre.

Die aus dem ersten Gloverturm b kommende Säure wird durch einen Luftkühler von den meisten Verunreinigungen befreit.

Das im obigen beschriebene System dient zur Verarbeitung von 2500 kg Schwefel in 24 Stunden. Die Produktion der Säure verteilt sich wie folgt:

Turm	h	288	Platten	zu	10	kg H_2SO_4	=	3168 kg	H_2SO_4
„	k	360	„	„	7	„ „	=	2520 „	„
„	m	360	„	„	1,75	„ „	=	630 „	„
Glover- und Gay-Lussactürme								882 „	„
								7200 kg	H_2SO_4

Dieselbe Produktion kann man durch die in Fig. 234 u. 235 von Niedenführ skizzierte Kombination von Kammern und Plattentürmen erzielen. Aus dem Gloverturm a streichen die Gase in die Bleikammer b = 1064 cbm mit Luftkühlungsschächten c_1, c_2, c_3 (vgl. S. 663). In diesem Falle

braucht man keine Ventilation, wenn nur die Gase genug Auftrieb von den Röstöfen in den Gloverturm und aus diesem in die Kammer *b* haben. Nun kommen die Plattentürme *d* und *e*. Diese, wie auch den Turm *a*, kann man niedriger stellen, was der Arbeit nur zum Vorteil gereicht. Turm *d* bekommt 20 Lagen zu je 20 Platten in doppelten Abständen, Turm *e* 30 Lagen zu 12 Platten in einfachen Abständen. Bei *e* treten die Gase oben ein und unten

Fig. 234.

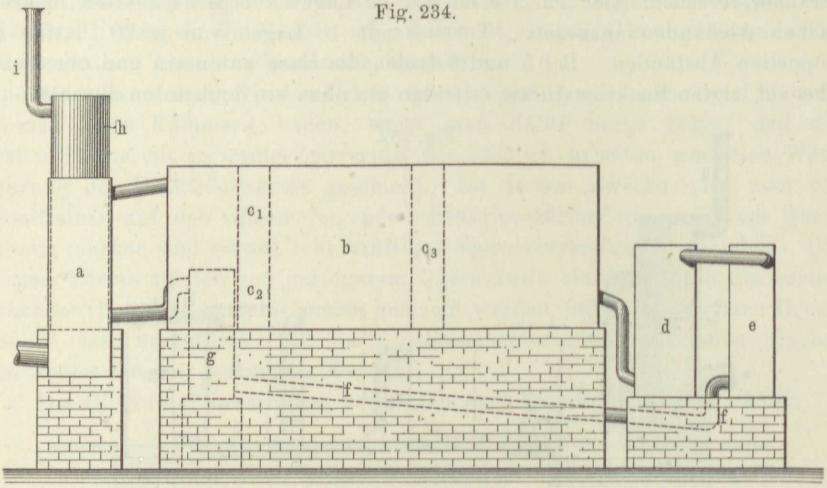
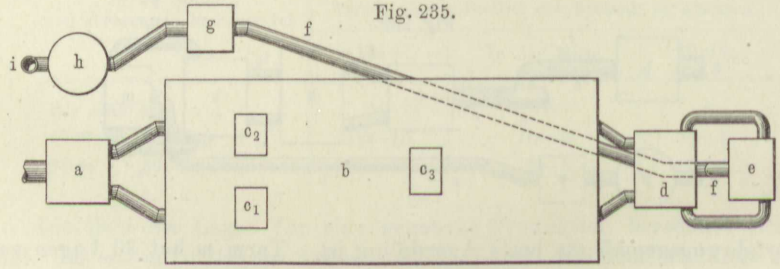


Fig. 235.



aus und gehen dann durch *f* in den ersten Gay-Lussac-Plattenturm *g*, in den Koks-Gay-Lussac *h* und durch *i* in die Atmosphäre. Die Produktion verteilt sich wie folgt:

Kammer *b* 1064 cbm	zu 2,75 kg	. . . . .	2926 kg H_2SO_4
Turm *d* 400 Platten	zu 7 „	. . . . .	2800 „ „
„ *e* 360 „	„ 1,75 „	. . . . .	630 „ „
Glover- und Gay-Lussactürme		. . . . .	844 „ „
			7200 kg H_2SO_4

In ähnlicher Weise kann man größere Systeme aus einer Kammer und einer passenden Anzahl von Plattentürmen konstruieren. Niedenführ würde selbst für das größte System nur zwei Kammern anwenden, dazwischen einen sehr breiten Plattenturm mit großen Plattenabständen, und hinter die zweite Kammer alle übrigen Plattentürme.

Um bei schon vorhandenen Systemen behufs Vermehrung der Produktion Plattentürme einzufügen, muß man die Bedingungen jedes Einzelfalles im Lichte der bisher gewonnenen Erfahrungen kritisch studieren. Gewöhnlich

wird man die Türme am besten hinter die letzte Kammer stellen. Den Horizontalquerschnitt der Türme kann man nach den S. 706 gegebenen Regeln berechnen, und zwar meist aus der letzten Spalte, bei sehr großen Systemen aus der zweiten und dritten Spalte; bei gutem Zuge mit einfachen oder doppelten Plattenabständen.

Wenn jedoch Plattentürme zwischen schon bestehenden Kammern aufgestellt werden sollen, so muß man alle Bedingungen des Systems an der Hand der damit gewonnenen Erfahrungen sorgfältig erwägen. Jedenfalls soll man bei großen Systemen die Türme nicht hinter die erste, sondern zwischen die hinteren Kammern stellen. Die Horizontalschnitte, die Plätze im System usw., muß man nach den oben gegebenen Regeln berechnen. Wenn man z. B. in einem System von vier Kammern einen Turm zwischen Nr. I und II stellen wollte, so würden die drei letzten Kammern zu wenig Arbeit tun. Man wird ihn daher viel besser zwischen Nr. III und IV oder hinter Nr. IV stellen.

Nach Niedenführs Ansicht gestattet die große Ersparnis an Anlagekosten bei diesen Verbesserungen des Bleikammerprozesses selbst den günstigsten Kontaktverfahren keine Konkurrenz mit dem ersteren bis zu 60° Bé; erst bei höheren Konzentrationen kommt ein Vorteil für die letzteren heraus.

Im 10. Kapitel wird eine genauere Zeichnung und sonstige Einzelheiten über ein nach diesen Prinzipien zu bauendes Kammersystem gegeben werden.

Eine sehr instruktive Anlage wurde von Niedenführ in der Lazyhütte in Oberschlesien gemacht. Ursprünglich bestand das dortige System aus vier Kammern von zusammen 7110 cbm und drei Glovertürmen, von denen immer zwei zusammen arbeiteten. Im Jahre 1900 produzierte dieses System, mit Blende als Rohmaterial und forcierter Arbeit, im Durchschnitt 25 580 kg Säure 50° Bé in 24 Stunden, unter Verbrauch von 3,03 Tln. Salpetersäure 36° Bé auf 100 Schwefelsäure. 1901 wurden vier Plattentürme hinter der letzten Kammer gebaut, nämlich Nr. I mit 12 Lagen zu 20 Platten in doppelten Abständen; Nr. II mit 16 Lagen zu 20 Platten, teils einfache, teils doppelte Abstände; Nr. III mit 25 Lagen zu 16 Platten in einfachen Abständen; Nr. IV als Vor-Gay-Lussac mit 18 Lagen zu 25 Platten in einfachen Abständen. Die Produktion stieg jetzt auf 36 450 kg Säure von 50° Bé mit Verbrauch von 1,90 Proz. Salpetersäure 36° Bé auf die Schwefelsäure. Augenscheinlich arbeitete das System noch mit voller Leistungsfähigkeit, aber da nicht genügend Zug vorhanden war, so wurde hinter Turm III ein Ventilator eingeschaltet. Die Produktion stieg sofort, aber während einigen Tagen auch der Salpetersäureverbrauch (4,76 Proz. 36° Bé für 100 Schwefelsäure). Nach einer Anzahl von Versuchen hatte man den Zug geregelt, jedoch noch nicht ganz vollständig, da man zum Betriebe des Ventilators nur eine temporäre Kraftquelle verwenden konnte, welche bei erster Gelegenheit durch eine bessere Maschine ersetzt werden sollte. Jetzt stieg die Produktion auf 44 600 kg Säure von 50° Bé mit nur 1,7 Proz. Verbrauch an Salpetersäure von 36° Bé. Für oberschlesische Erze ist dies ein vorzügliches Resultat, sowohl in bezug auf Säureproduktion, wie auf Salpetersäureverbrauch.

Die Temperatur- und Druckmessungen wurden nach Errichtung der Türme in drei verschiedenen Zeitabschnitten gemacht, nämlich vor und nach Verbesserung des Zuges durch den Ventilator. Sie werden hier angeführt, um zu zeigen, wie jene Größen durch diese Änderung beeinflußt wurden,

Beobachtungsstelle	Vor Aufstellung des Ventilators (September und Oktober)		Nach Aufstellung des Ventilators (November und Dezember)			
			Ehe die Regelung vollständig war		Nach richtiger Regelung des Zuges	
	Druck mm Wasser	Temp. ^{0}C	Druck mm Wasser	Temp. ^{0}C	Druck mm Wasser	Temp. ^{0}C
Gasrohr zwischen Kammer I und II	+ 1,6	90	+ 1,0	104	+ 1,9	91,0
Gasrohr zwischen Kammer II und III	+ 1,1	69	+ 0,2	86	+ 0,5	73,5
Gasrohr zwischen Kammer III und IV	+ 0,75	54	— 1,0	—	— 0,5	60,0
Gasrohr zwischen Kammer IV und Turm I	+ 0,6	—	— 3,8	—	— 4,3	—
Gasrohr zwischen Turm I und II	— 0,9	—	— 5,0	—	— 5,8	—
Gasrohr zwischen Turm II und III	— 1,6	—	— 6,2	—	— 7,1	—
Gasrohr zwischen Turm II und IV (Gay-Lussac). . .	— 3,6	38	+ 7,4	—	+ 7,4	30,0
Gasrohr zwischen Turm IV und Koksturm	— 4,5	—	+ 4,8	—	+ 4,0	—
Gasrohr zwischen Turm, Koks, Gay-Lussac und Kamin .	— 9,4	—	— 1,4	—	— 5,0	—

obwohl wir erst später im allgemeinen auf die Regelung der Temperatur und des Zuges in Kammersystemen eingehen werden.

Nach Mitteilungen der Vereinigten Tonwarenwerke waren bis Ende März 1903 142 Plattentürme mit 23138 Platten für Schwefelsäurefabriken geliefert worden, davon 60 nach Deutschland und Österreich, 18 nach England, 11 nach Frankreich, 13 nach Spanien, 12 nach Rußland, 17 nach Amerika, 11 nach Belgien, Holland, Schweden, Japan usw.

Nach Deutschland hat die Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G. in Berlin-Charlottenburg seitdem noch sechs viereckige Plattentürme mit 1878 Platten geliefert.

Anderweitige Turmapparate für Schwefelsäureproduktion.

Nachdem der Erfolg des im Plattenturmprinzip verkörperten Prinzips vollständig festgestellt worden war, versuchten natürlich auch andere Erfinder mit mehr oder weniger Glück denselben Erfolg durch anderweitige, nicht unter die Patente von Lunge und Rohrmann fallende Mittel zu erreichen. Dies war um so natürlicher, als der Preis der „Platten“ und der dazu gehörigen Trägerstücke infolge der großen, bei ihrer Fabrikation zu überwindenden Schwierigkeiten anfangs ziemlich hoch war. Seit Überwindung aller Fabrikationsschwierigkeiten ist der Preis der Platten so stark gesunken, daß die meisten Nachahmungen keinen ökonomischen Vorteil mehr gewähren, abgesehen von ihrer geringeren Leistung. Auch diejenigen Erfindungen, die

auf die Erzielung eines geringeren Zughemmnisses das Hauptgewicht legen, haben seit Einführung von mechanischen Zugbeförderungsmitteln keinen Zweck mehr. Immerhin sollen hier alle irgend wichtigeren derselben aufgeführt werden.

Hacker und Gilchrist (Engl. Pat. 15895, S. 1893) wollen nach demselben Prinzip wie bei dem „Plattenturme" verfahren, wobei sie sich direkt auf meine Theorie berufen. Statt der aus Steinzeug nach geometrischen Prinzipien hergestellten Lunge-Rohrmannschen Platten zur Verteilung der Gase der flüssigen Säure und des Säurenebels wenden sie eine Anzahl von horizontalen, gegeneinander versetzten Bleiröhren an, welche von einer Seitenwand des Turmes zur anderen durchlaufen. Die Türme werden von oben mit Wasser oder Schwefelsäure berieselt. Durch die Röhren wird kalte Luft durchgesogen oder geblasen. Ausführlichere Mitteilungen über dieses System finden sich in einem Vortrage in dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 1142, bei dessen Diskussion die Vorteile dieser Einrichtung in Zweifel gezogen wurden. Dies ist jedoch nicht gerechtfertigt, wie die Einführung dieser „Röhrentürme" in einer ganzen Anzahl von amerikanischen Fabriken erweist. Sie können unmöglich ebensoviel wie Plattentürme von der gleichen Größe leisten, werden aber jedenfalls günstig wirken. Eine Mitteilung darüber in Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 361, führt einige Verbesserungen dieser Türme an. Gerade der Erfolg dieser Art von Zwischentürmen ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Prinzipien, die mich zur Anwendung der „Plattentürme" als Zwischentürme geführt haben, wovon die „Röhrentürme" eine allerdings in jeder Beziehung unvollkommene Nachahmung vorstellen, die im Gegensatze zu Steinzeug aus einem vergänglichen Materiale besteht.

In ähnlicher Weise verfahren Winsloe und Hart (Engl. Pat. 20142 von 1901), die in einem zwei Kammern miteinander verbindenden Kanale senkrecht mit Luft gekühlte Röhren anbringen.

Hart und Bailey[1]) beschreiben eine der von Hacker und Gilchrist ganz ähnliche Einrichtung, nur von etwas größeren Dimensionen. Sie konstatierten dabei eine Kühlwirkung von fast 40°, eine Produktionssteigerung von 60 Proz. und eine Abnahme des Salpeterverbrauches, der früher 3,5 Proz. betragen hatte, bis fast auf 2 Proz. Alles dies stimmt zu den von mir zuerst klar ausgesprochenen Ansichten. Die in ihren Röhrentürmen sich kondensierende Säure enthielt so gut wie gar keinen Salpeter. (Sie geben an, daß die Stärke dieser Säure zwischen 1,45 und 1,60 Vol.-Gew. schwanke, aber sie unterscheiden nicht zwischen den Reaktionen der niedrigeren und der höheren dieser beiden Konzentrationen. Während bei der niedrigeren Konzentration kein „Salpeter" in der Säure zurückgehalten werden wird, ist es unbegreiflich, daß Säure vom Vol.-Gew. 1,60, die aus dem Zustande von Bläschenform zu dem einer vollkommenen Flüssigkeit in einer Atmosphäre von nitrosen Dämpfen kondensiert wird, keinen „Salpeter", das ist Nitrosylschwefelsäure, enthalten sollte!)

Benker (Franz. Pat. 238872) stellt zwischen die Kammern Türme aus Blei von etwa 1,50 m Durchmesser und 6 bis 8 m hoch, gefüllt mit Tonröhren von 10 cm Dicke und 8 bis 10 cm Höhe. Sie werden mit Nitrose vom Gay-Lussacturm berieselt und empfangen unten einen Dampfstrahl. Die Stärke der

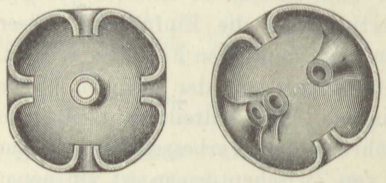
[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 473.

ausfließenden Säure wird auf 52 bis 55° Bé reguliert; sie soll immer noch ein wenig Salpetergehalt zeigen, um zu weitgehende Reduktion zu vermeiden. Man stellt einen solchen Turm hinter die erste Kammer, die groß genug sein muß, um sämtlichen vom Gloverturm kommenden Wasserdampf zu verbrauchen; ein anderer kommt zwischen die zweite und dritte Kammer.

Man vergleiche auch im 12. Kapitel die Versuche zu vollständiger Ersetzung der Bleikammern durch nach ähnlichen Prinzipien gebaute Apparate.

Guttmann (D. R.-P. Nr. 91815) empfiehlt zur Aussetzung von Reaktionstürmen durchlöcherte kugelförmige Körper aus Steinzeug, Glas oder Metall, wie in Fig. 236 gezeigt. Die Durchbohrungen setzen sich in kurze Röhren fest, welche in das Innere der Kugel hineinragen. Diese Körper kann man auch inwendig und auswendig mit Rippen versehen, um die wirksame Oberfläche zu vergrößern. Sie lassen sich ohne weitere Sorgfalt in den Turm einsetzen. Die Flüssigkeit läuft sowohl inwendig wie auswendig herab, und die Gase werden sehr gut gemischt. Niedenführ wendet gegen diese Guttmannschen Hohlkugeln und ähnliche Körper ein, daß zunächst schon beim Einfüllen in den Turm viele der Öffnungen verschlossen werden, und zweitens, daß das Gas sicherlich den leichteren Weg um die Kugeln herum nehmen wird, statt sich mit vermehrter Reibung in das Innere der Kugeln zu zwängen; was sich einmal im Inneren der Kugel befindet, wird lange Zeit darin verharren, ohne an den Reaktionen teilzunehmen.

Fig. 236.



Heinz[1]) erklärt Guttmanns Kugeln für die best mögliche Füllung von Gay-Lussactürmen und den oberen Teil von Glovertürmen (in dem unteren Teile der letzteren verstopfen sie sich zu schnell durch Schlamm), sowie auch für Zwischentürme. Nach seinen Berechnungen kosten sie nur ein Fünftel der Lunge-Rohrmannschen Platten und ein Guttmann-Turm koste weniger als halb soviel wie ein Koksturm von gleicher Leistung.

Lunge[2]) wiederlegt die Berechnungen von Heinz, die ganz und gar auf dem Papiere gemacht sind, ohne irgend welche Rücksicht auf die in der Praxis vorhandenen komplizierten Verhältnisse zu nehmen.

Nach Feigensohn[3]) sind die besten Kammern die von runder, hoher und enger Form, oft auch Meyers Tangentialkammern. Als Zwischentürme (S. 692) empfiehlt er runde Bleitürme mit einer Füllung von Steinzeugzylindern; vor dem Gay-Lussac sollte ein Gaskühler aus gewelltem Bleiblech und dahinter Lungesche Plattentürme angebracht sein.

Ein anderer Reaktionsapparat sind die Bettenhauser „Kegeltürme", ausgesetzt mit schwach konischen, unten offenen und oben eingedrückten Tonkörpern. Niedenführ[4]) zeigt, daß sie die Gase viel weniger gut als die Lunge-Rohrmannschen Platten verteilen (nämlich nur 14 bis 158 mal pro Quadratmeter, gegenüber 2400 mal bei Lungeschen Platten), daß sie viel weniger mit Säure bedeckte Oberfläche haben und daß der Hohlraum ganz

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 705. — [2]) Ebend., S. 1125. — [3]) Chem.-Ztg. 1906, S. 851 ff. — [4]) Ebend. 1897, Nr. 20.

schädlich ist, weil die Gase dort stagnieren müssen. Ganz ähnlich werden diese Türme von Lüty[1]) beurteilt. Wir werden ihnen übrigens im 6. und 12. Kapitel wieder begegnen.

Cellarius (D. R.-P. Nr. 166745) stellt in der speziellen Absicht, die schon gebildete Schwefelsäure aus den Kammergasen abzuscheiden, zwischen die erste und zweite Kammer einen mit Koks gefüllten Bleiturm, in dem durch einen in dem Turme angebrachten, durch Dampf in Bewegung versetzten Ventilator ein Strudel hervorgebracht wird. Dieselbe Absicht verfolgt sein Engl. Pat. 22080 von 1905 und sein Franz. Pat. 360634. Im D. R.-P. Nr. 183097 verbessert er das Verfahren durch Anbringung von zwei konzentrierten Zylindern, die durch horizontale, gelochte Scheidewände miteinander verbunden sind; die Gase werden durch diesen Raum hindurchgetrieben und treffen dort mit der herabfließenden kondensierten Schwefelsäure zusammen, wodurch sie von Säurenebel und Flugstaub befreit werden.

Schwab und H. Greene & Sons (Engl. Pat. 24619 von 1903) verwenden mit der Kammer oben und unten in Verbindung stehende Mischtürme. Durch Dampfstrahlen und durch die Art, wie der Einlaß der Gase eingerichtet ist, wird der Druck am oberen Teile des Turmes verringert, so daß die Zirkulation der Gase verstärkt wird. In langen Kammern werden ein oder mehrere vertikale Schächte eingerichtet, am unteren Ende versehen mit einem horizontal gegen das Auslaßende der Kammer gerichteten Dampfstrahle.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 189238 und 189330) verwendet Reaktionstürme oder Kammern, in denen die Gase von oben nach unten streichen, in derselben Richtung wie die Berieselungsflüssigkeit, wodurch sie länger in deren Wirkungsbereich bleiben. Die Einlaßöffnungen sind im Mittelpunkte oder symmetrisch in der Decke des Reaktionsraumes, und die Auslaßöffnungen in ähnlicher Art angeordnet.

Dieselbe beschreibt in D. R.-P. Nr. 189834 eine runde Säurekammer, in der spiralige Zwischenwände angeordnet sind. Die Gase werden entweder von der Mitte nach außen oder in umgekehrter Richtung in Spirallauf geführt. Die spiraligen Zwischenwände sind aus gelochten Ziegeln, am besten in der Form von „Meißener Schalen", erbaut und sind durch Horizontalwände in eine obere und untere Abteilung getrennt.

Dieselbe (D. R.-P. Nr. 200820) will eine Anzahl von kleinen Kammern im Zentrum, und die Glover-, Gay-Lussac- und Reaktionstürme in einem äußeren Kreise aufstellen. Die Gase läßt man zuerst durch die Türme und dann durch die zentralgestellten Kammern streichen. Dadurch wird die Geschwindigkeit des Gasstromes in dem zentralen Teile verringert und in dem äußeren erhöht und dadurch eine vollständige Mischung erzielt. Die inneren Kammern werden weniger durch Ausstrahlung abgekühlt, und dort findet eine sehr intensive Reaktion statt.

Brandenburg (Engl. Pat. 7116 von 1907) beschreibt Apparate, in denen die Gase durch Zentrifugalkraft in Suspension erhalten werden, um einen Druck gegen die aufsteigenden Gase auszuüben.

Wilhelmi (D. R.-P. Nr. 184842) beschreibt Türme, die den Plattentürmen im Prinzip sehr ähnlich sind[2]).

---

[1]) Chem.-Ztg. 1897, Nr. 20. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 975 ff.

Lihme und die Grasselli Chemical Co. (Amer. Pat. 852390) bringen statt der Zwischentürme zwischen den Kammern horizontale Bleikanäle an, durch die in senkrechter Stellung viele oben und unten offene Bleiröhren hindurchgehen, wobei jede Reihe von der anderen durch senkrechte Roste getrennt ist. Der aufsteigende Luftstrom kühlt beim Durchgange durch diese Röhren die durch den Kanal streichenden Gase und Dämpfe, wodurch eine reichliche Schwefelsäurebildung im Inneren stattfindet.

Das Engl. Pat. von Graham (Nr. 6051 von 1902) kommt ganz auf dasselbe heraus. Derselbe Erfinder (Engl. Pat. 10814 von 1906) beschreibt Türme mit Querwänden aus Glas und Steinzeug, Prellplatten usw., alles an Stelle von Koksfüllung.

Moscicki (D. R.-P. Nr. 236385) will die Reaktionstürme in der Art betreiben, daß eine große Menge Flüssigkeit, etwa 6 bis 12 Proz. des Kubikinhaltes des mit Füllmaterial ausgesetzten Raumes auf einmal hindurchläuft, so daß die Füllung intermittierend vollständig dadurch bedeckt und gründlich gewaschen wird. Sein D. R.-P. Nr. 234259 beschreibt Apparate, bestehend aus drei konzentrischen Räumen; der innerste dient zur Einführung der Gase, der mittlere ist mit Einsatzmaterial gefüllt und der äußere dient zur Sammlung der Gase und Dämpfe nach stattgefundener Reaktion. Weitere Änderungen enthält sein D. R.-P. Nr. 256295.

Broome (Amer. Pat. 850517) beschreibt eine besondere Art von Reaktionstürmen.

Carmichael und Guillaume (Engl. Pat. 15679 von 1913) verwenden eine Reihe von vertikalen Kammern (also Türmen!), die abwechselnd mit Füllmaterial versehen und leer gelassen sind, so daß die Gase nach dem Durchgange durch jede gefüllte Kammer (Turm) sich in der nächsten, leeren, Turmkammer wieder ausdehnen können.

Man vergleiche ferner die im 6. Kapitel erwähnten Vorschläge zur Füllung von Reaktionstürmen, die sich zum Teil direkt auf Zwischentürme, abgesehen von dem Gloverturm, beziehen.

Vorschläge zum völligen Ersatze der Bleikammern durch andere Apparate, Türme u. dgl., aber unter Beibehaltung der Oxydation des Schwefeldioxyds durch Stickstoffoxyde.

Die letzte Folgerung aus diesen Versuchen zur Verringerung des Reaktionsraumes ist die völlige Abschaffung der gewöhnlichen Bleikammern. Prinzipiell kann man dies nicht als irrationell oder unmöglich hinstellen, und es ist auch in der Tat öfters versucht oder angeregt worden, sowohl früher (S. 706) als auch neuerdings, seitdem der Erfolg der Plattentürme erwiesen hat, daß zur Durchführung des Prozesses keineswegs die ungeheuren Räume der gewöhnlichen Bleikammern gebraucht werden. Hier möchte ich nur darauf hinweisen, daß nach meiner Ansicht (S. 701) für den Anfang des Prozesses, also gleich hinter dem Gloverturme, doch wohl eine gewöhnliche Bleikammer der billigste Apparat ist, dem aber eine Anzahl von Reaktionstürmen, vielleicht auch noch eine oder zwei kleine Bleikammern, folgen sollte. Aber das letzte Wort in dieser Sache ist noch nicht

gesprochen. Wir beschreiben nunmehr die nach dieser Richtung hin gemachten Vorschläge, wobei wir in bezug auf die von so vielen Erfindern vorgeschlagenen Reaktionstürme auch auf die im 6. Kapitel beschriebenen Konstruktionen des Gay-Lussacturmes und Gloverturmes verweisen.

Vorschläge zum Ersatze der Bleikammern durch Kammern aus Kautschuk, Guttapercha, Schiefer, „Zeiodelit", Glas usw. sind auf S. 626 erwähnt worden.

MacDougal und Rawson (Engl. Pat. vom 21. November 1848) leiten SO_2 und Luft in einer Woulffschen Flasche durch Salpetersäure, wobei Schwefelsäure und Untersalpetersäure entstehen; die letztere durchstreicht mit der überschüssigen Luft noch mehrere mit Wasser gefüllte Gefäße, wobei die Salpetersäure sich regeneriert.

Hunt (Engl. Pat. vom 16. August 1853) leitet ein Gemisch von SO_2 und Luft durch einen mit Koks oder Kieselsteinen gefüllten Turm, in dem Nitrose fortwährend niedertröpfelt. Dieses Prinzip war schon von Gay-Lussac vorgeschlagen worden und wird im Gloverturme ausgeführt, soweit es praktikabel ist, d. h. mit Benutzung der entweichenden Gase in Bleikammern.

Persoz[1]) führt Schwefligsäuregase durch mit 4 bis 6 Vol. Wasser verdünnte und auf 100° erhitzte Salpetersäure, oder durch eine Mischung von Salpetersäure oder einem Nitrat mit Salzsäure, in einem verhältnismäßig kleinen Gefäße von Glas oder Steinzeug, mit Vermehrung des Kontaktes durch ein Rührwerk. Die durch die Reduktion der Salpetersäure erzeugten Gase steigen in den Kondensationstürmen auf, wo sie durch einen aufsteigenden Strom von Luft und einen herabfallenden Wasserstrahl zu Salpetersäure regeneriert werden. Die schweflige Säure dürfte sogar mit Kohlensäure, Stickstoff und anderen Gasen verdünnt sein. In der Praxis soll dieses Verfahren hauptsächlich (?) an der Unmöglichkeit gescheitert sein, passende Gefäße zu konstruieren, welche den Säuren widerstehen können.

Verstraets Steinzeugapparat[2]) ist schon früher besprochen worden (S. 690). Der Jurybericht von 1851 behauptete, daß ähnliche Steinzeuggefäße, konstruiert von Fouché-Lepelletier, in der Fabrik zu Javel bei Paris fungierten und daselbst ein Drittel der Jahresproduktion von 3600 t Schwefelsäure darin gemacht würde, bei einem Drittel des Kubikinhaltes und einem Achtel der Anlagekosten von Bleikammern. Diese Behauptung ist von Hofmann in seinem Report by the Juries 1862, S. 8, durch Originalkorrespondenzen als völlig irrig erwiesen worden.

Lardani und Susinis Apparat[3]) ist ebenfalls schon früher beschrieben worden (S. 691); er enthält kein wesentlich neues Prinzip.

Kuhlmann (Engl. Pat. vom 11. Dezember 1850) hatte schon früher vorgeschlagen, eine Mischung von H_2S (aus Sodarückstand) und Luft durch Salpetersäure zu treiben, wodurch fast aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert werden sollte.

Petrie[4]) (Engl. Pat. vom 11. August 1860) wendet ein System von Steinzeugröhren, mit Kieseln gefüllt, an, durch welche ein Strom von Salpetersäure sich von der einen Seite, und ein solcher von SO_2 und Luft von der

[1]) Technologiste **17**, 461; Dingl. Journ. **139**, 427; Wagners Jahresber. f. 1856, S. 54. — [2]) Wagners Jahresber. f. 1865, S. 226. — [3]) Ebend. f. 1868, S. 169. — [4]) Ebend. f. 1860, S. 154.

anderen bewegt, wobei die Mengen der Materialien und die Konstruktion des Apparates so eingerichtet sind, daß kein Verlust an Salpetersäure entsteht.

Finch, W. J. und S. Willoughby (Engl. Pat. 3086 von 1884) pumpen ein Gemisch von Pyritröstgasen, nitrosen Gasen und Wasserdampf in einen Turm, wo sie einem gewissen Drucke ausgesetzt werden, um ihre Vereinigung zu befördern. Die entweichenden Gase gehen weiter in andere Türme und zuletzt durch einen Gay-Lussacturm.

W. Burns (Engl. Pat. 14441 von 1886) sucht ebenfalls die Vereinigung der Gase durch Druck, zugleich mit einer eigentümlichen Art der Bewegung, zu befördern, wozu er einen sehr sinnreichen, aber kaum praktisch ausführbaren Apparat erdacht hat.

Hannay (Engl. Pat. 12247 von 1886) läßt die schwefligen und salpetrigen Gase durch einen Kondensationsturm gehen, in dem sie dadurch in viele Strahlen zerteilt und gut durchmischt werden, daß sie durch Siebe gehen, welche durch einen fortwährenden Wasserstrom befeuchtet werden, wobei der Prozeß so lange wiederholt wird, bis die sich bildende Lösung von Schwefelsäure hinreichende Stärke erreicht hat; wenn dies der Fall ist, wird sie abgezogen und eine frische Wassermenge in den Apparat eingelassen.

A. und L. Q. Brin (Engl. Pat. 12070 von 1886) verbrennen Pyrit mit reinem Sauerstoff und verwandeln das Gemisch von SO_2 und O durch salpetrige Gase in Schwefelsäure.

Lunge nahm im Jahre 1888 ein Patent (Engl. Pat. 3166 von 1888) für einen besonderen Apparat zu diesem Zwecke, aber nur zur Deckung gegen etwaige andere Patentnachsucher, da der Hauptzweck meiner Erfindung die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid war, für welche damals die Verwendung von reinem Sauerstoff noch lohnend erscheinen konnte (vgl. 11. Kapitel).

Durand, Huguenin u. Co. (Franz. Pat. 205589 von 1890) lassen ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft durch Behälter streichen, welche mit Lösungen von Salpetersäure oder Salpetrigsäure gefüllt sind und mit Kondensationstürmen abwechseln. Die Flüssigkeiten fließen in methodischer Art den Gasen entgegen, so daß man zuletzt konzentrierte, von salpetrigen Produkten freie Schwefelsäure enthält. Die Gasmischung wird durch Einpressen eines Luftstromes in die Schwefel- oder Pyritöfen erzeugt, wodurch man auch den zur Überwindung der Flüssigkeitssäulen nötigen Druck erhält.

Barbiers Apparat (D. R.-P. Nr. 69501; Engl. Pat. 12726 von 1892) besteht aus sechs stufenweise aufeinander folgenden Türmen, gefüllt mit Hohlstücken aus Sandstein, Quarz u. dgl., in deren untersten das Röstgas einströmt. Die Türme sind abwechselnd unten und oben miteinander verbunden; der oder die letzteren dienen als Gay-Lussactürme. Aus einer von außen gefeuerten Konzentrationspfanne strömen nitrose Dämpfe und Wasserdampf ein. Die in den Türmen entstehende Säure tropft in unter ihrem offenen Boden befindliche Verdampfpfannen oder in einen Sammelkanal. Sie werden mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure und nötigenfalls auch mit Dampf gespeist. — Nach darüber empfangenen Privatnachrichten soll man in Barbiers Apparat außerordentlich viel Salpetersäure brauchen; auch werden Verstopfungen bewirkt; endlich hat auch die hohe Lizenzgebühr von Versuchen mit demselben abgeschreckt. Auch Candiani[1]) bemerkt, daß

[1]) Chem. Ind. 1895, S. 153.

die einzige italienische Fabrik (in Villafrança), welche Barbiers Verfahren eingeführt hat, damit schlechte Erfahrungen gemacht habe. Boissieu[1]) beschreibt den Barbierschen Apparat von neuem, der nach ihm sehr gute Resultate geben soll, ohne daß aber hierfür ziffernmäßige Belege gegeben werden. Pierron[2]) berichtet ganz bestimmt, daß Barbiers System nicht mehr im Betriebe sei.

Staub (Engl. Pat. 12675 von 1894; D. R.-P. Nr. 88784, das letztere wieder aufgehoben) wollte ebenfalls ausschließlich mit Türmen arbeiten, und zwar mit den S. 712 erwähnten „Kegeltürmen". Kleinere Versuche damit wurden (nach Auskunft von der Chemischen Fabrik Rhenania) 1895 zu Stolberg, und in großem Umfange 1896 von E. Gulden u. Co. zu Wittenberg gemacht. Namentlich das letztere, kostspielige Experiment zeigte, daß das Verfahren weit davon entfernt war, mit den Bleikammern konkurrieren zu können. Die Umwandlung der SO_2 erfolgte nicht mit genügender Sicherheit und die Betriebskosten, insbesondere der Salpeterverbrauch, waren viel zu hoch. — Hartmann[3]) bestätigt dies aus eigener Erfahrung. Die Temperatur der Türme war viel zu hoch; der Verbrauch an Salpetersäure 36° Bé stieg auf 10 bis 14 Tle. auf 100 Tle. Kammersäure, und die dunkelrote Farbe der Kamingase legte Zeugnis für dies Entweichen von Stickstoffoxyden ab.

M. Neumann (D. R.-P. Nr. 169729) stellt Schwefelsäure in einer Reihe von dem Gloverturme ähnlichen Türmen dar, die im oberen Teile eine Kühlzone und im unteren eine Wärmezone haben, indem man die Temperatur mit der Abnahme des SO_2 ansteigen läßt.

Heinz und Chase (Amer. Pat. 875909) lassen die Röstgase zuerst durch einen Gloverturm und dann durch Kanäle streichen, wo Wasserdampf und Salpetersäure hinzutreten und ein Teil der Schwefelsäure gebildet wird; die Gase gehen dann durch einen Kontaktapparat und zuletzt durch einen Gay-Lussacturm.

Rahtjen bringt Mischungen von SO_2, Stickstoffoxyden und Wasser in Form von Dampf oder Staub zur gegenseitigen Wirkung in geschlossenen Räumen bei Temperaturen über 100° und reguliert den Prozeß derart, daß die produzierte Säure mindestens 78 Proz., aber vorzugsweise 98 Proz. H_2SO_4 enthält. Der Apparat besteht aus mit säurefestem Material gefüttertem Eisen.

Die Chemische Fabrik Griesheim hat eine Reihe von Patenten für ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Türmen genommen (D. R.-P. Nr. 226610 und 229595; Engl. Pat. 20401 und 23442 von 1909; Belg. Pat. 218994 und 219727; Franz. Pat. 406641 und Zusätze; Ital. Pat. 37914; Österr. Pat.-Anm. A, 6633 und 7499 von 1909; Norw. Pat. 20774 und 25381; Schwed. Pat. 29988 und 30825; Span. Pat. 46267 und 46459; Austral. Pat. 17739; Anmeldungen in Rußland und den Vereinigten Staaten).

Wegen der großen Bedeutung dieses Verfahrens geben wir zunächst das D. R.-P. Nr. 226610 vom 22. September 1908 in extenso wieder.

Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Türmen aus schwefliger Säure mittels Salpetersäure.

Bei der Darstellung von Schwefelsäure mit Hilfe von Oxydationsmitteln in Form von nitroser Säure ist schon eine große Anzahl Vorschläge gemacht

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **11**, 726. — [2]) Mont. scient. 1900, S. 367. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 2303.

worden, um die kostspieligen Bleikammern durch Türme zu ersetzen, seither jedoch ohne durchgreifenden Erfolg. Sämtliche bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren krankten nach Lunges Angaben an einem zu großen Verbrauch an Oxydationsmitteln [1]).

Man hat auch bereits versucht, Schwefelsäure mit Hilfe von Salpetersäure als Oxydationsmittel darzustellen, jedoch ebenso erfolglos. Auch hierbei waren, wie Muspratt angibt, die Salpetersäureverluste unerträglich hoch [2]).

Es ist nun gefunden worden, daß man ohne größeren Verlust an Oxydationsmitteln die Bleikammern durch Türme ersetzen kann, wenn man als Oxydationsmittel Salpetersäure und diese in solchem Überschuß anwendet, daß keine Spur SO_2 mehr aus dem Oxydationsturm aus- und in die Salpetersäureregenerationsapparatur eintritt, wenn man also die Schwefelsäurebildung von der Rückbildung des genannten Oxydationsmittels räumlich und zeitlich quantitativ trennt.

Die Ausbeute an Säure ist in diesem Falle wesentlich größer als die nach dem Kammerverfahren, da 1 cbm Reaktionsraum 100 bis 140 kg Säure von 50 bis 54° Bé, ja sogar von 57 bis 58° Bé gegen 5 bis 7 kg von 50 bis 54° Bé in den Kammern liefert.

Außerdem hat aber das besagte Verfahren den großen Vorteil, daß man nicht, wie bei den Bleikammern und dem Kontaktverfahren, an eine ganz bestimmte und gleichmäßige Konzentration der SO_2-Gase gebunden ist. Diese darf vielmehr in sehr weiten Grenzen schwanken, so daß es mit Hilfe des vorliegenden Verfahrens möglich ist, auch solche Schwefligsäurequellen zu verwerten, die einen ungleichmäßig zusammengesetzten Gasstrom liefern und die, unter Zugrundelegung der seitherigen Verfahren, bisher praktisch nicht ausgenutzt wurden. Derartige SO_2-Quellen sind z. B. bestimmte Erzröstverfahren, sowie andere Prozesse, bei denen SO_2haltige Abgase auftreten. Der große Nutzen, der hierin liegt, braucht nicht besonders betont zu werden. Es sei ferner hervorgehoben, daß man nach dem vorliegenden Verfahren Säuren von höherer Konzentration, als sie das Kammerverfahren liefert, erhalten kann. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß die als Oxydationsmittel verwendete Salpetersäure als solche, also in der höchsten und darum wirksamsten Oxydationsstufe des Stickstoffs wiedergewonnen wird.

Um diese Erfolge zu erreichen, ist es erforderlich, eine ganze Anzahl prinzipieller Punkte zu beachten, die zum Teil einzeln wohl schon früher berücksichtigt wurden, die aber erst in ihrer eigenartigen Kombination miteinander und in Verbindung mit ganz neuen Gesichtspunkten den gewünschten technischen Erfolg herbeiführen.

Diese prinzipiellen Gesichtspunkte, auf deren Kombination die vorliegende Erfindung beruht, sei im nachfolgenden dargelegt:

Vor allem ist es erforderlich, daß die schweflige Säure sofort mit einem Überschuß an Salpetersäure in Berührung kommt, so daß die Überführung in H_2SO_4 fast momentan erfolgt. Eine derartige momentane Oxydation ist nötig, damit eine glatte räumliche und zeitliche Trennung der beiden hier in Betracht kommenden Reaktionen, nämlich die Oxydation des SO_2 zu H_2SO_4

---

[1]) Siehe Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl., **1**, 1005. — [2]) Siehe Muspratts Technische Chemie, 4. Aufl., **7**, Sp. 1293.

und die Überführung des bei der Oxydation entstehenden NO in höhere Oxyde bzw. HNO_3, ermöglicht wird. Eine quantitative räumliche und zeitliche Trennung beider Reaktionen ist aber, wie gefunden wurde, unbedingt erforderlich, denn wird sie nicht durchgeführt, so ist die vollständige Überführung des Stickoxyds in höhere Oxyde infolge der beständigen Anwesenheit von SO_2 unmöglich, und es entstehen große Verluste an Oxydationsmittel. Das Bleikammerverfahren wendet zur Vermeidung dieser Verluste enorme Räume an.

Die Erkenntnis der Notwendigkeit einer quantitativen Trennung ist neu. Alle bisher bekannten Turmverfahren führen diese Trennung nicht durch und konnten deshalb auch keinen Erfolg haben, denn wenn SO_2, sei es auch nur in Spuren, in die Salpetersäureregenerationsapparatur gelangt, steigt der Stickstoffverlust ganz bedeutend. Diese Tatsache erklärt sich durch die geringe Reaktionsfähigkeit der sehr dünnen, kalten Gase, die, wenn jene quantitative Trennung nicht stattfindet, zur Folge hat, daß sich bis zum Ende der Apparatur noch NO bildet, das sich nicht mehr oxydieren kann und infolgedessen verloren geht.

Die prinzipiellen Punkte, die das neue Verfahren von den anderen Turmverfahren sowohl wie dem Kammerverfahren unterscheidet, sind also wie bereits bemerkt:

1. Anwendung eines so großen Überschusses an Oxydationsmittel, und zwar in Form von Salpetersäure, nicht als Nitrosylschwefelsäure (sog. nitroser Säure), daß die Oxydation des SO_2 in dem Oxydationsturm quantitativ erfolgt, daß also

2. eine absolute räumliche und zeitliche Trennung des Schwefelsäure- und Salpetersäurebildungsprozesses stattfindet.

In obigem wurden die prinzipiellen Gesichtspunkte dargelegt, die bei der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure zu beachten sind. Nachfolgend soll nun das gleiche für die zweite in Betracht kommende Reaktion, die Überführung der Stickoxyde in Salpetersäure vorgenommen werden.

Da die bei dem in Frage stehenden Prozeß (Überführung der Stickoxyde in HNO_3) auftretenden Reaktionen längere Zeit zu ihrer Vollendung beanspruchen, so ist darauf zu achten, daß die Gase eine genügend lange Zeit in der Apparatur verweilen. Es wurde gefunden, daß zur technisch vollkommenen Oxydation zu Salpetersäure mindestens vier Minuten nötig sind. Ein so langes Verweilen bzw. ein entsprechend großer Raum ist erforderlich, weil die Reaktionen in sehr stark verdünnten stickoxydhaltigen Gasen, mit denen hier gearbeitet werden muß, außerordentlich langsam vor sich gehen. Ein Kiesofen von 10000 kg Füllung liefert pro Minute etwa 40 cbm Gase. Es muß, wie gefunden wurde, für die Regeneration der Salpetersäure ein Raum von mindestens $4 \times 40 = 160$ cbm vorhanden sein. Hierauf nimmt keines der bisher bekannt gewordenen Verfahren Rücksicht. Weiter ist für eine möglichst große Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit zu sorgen. Ferner darf die Temperatur dieser Flüssigkeit nicht wesentlich über 30° C hinausgehen. Besonders ist, wie festgestellt wurde, in den letzten 40 bis 50 Proz. des Absorptionsraumes für eine möglichst niedrige Temperatur Sorge zu tragen. Auf die Innehaltung dieser niederen Temperatur wurde bisher von

keinem Verfahren Wert gelegt. Man schlug im Gegenteil sogar vor, warmes Wasser zur Absorption zu verwenden.

Ein sehr wesentlicher Faktor, um eine technisch vollkommene Überführung der Stickoxyde in Salpetersäure zu ermöglichen, ist, wie gefunden wurde, noch der HNO_3-Gehalt der Absorptionsflüssigkeit in den letzten Teilen der Apparatur. Er darf nämlich in den letzten 40 bis 50 Proz. des Raumes nicht mehr als 12 bis 13 Proz. betragen. Anderenfalls gehen beträchtliche Mengen von Stickoxyd verloren.

Die neuen prinzipiellen Punkte, die, wie sich aus Versuchen ergeben hat, bei der Überführung von Stickoxyden in Salpetersäure beobachtet werden müssen, sind also:

1. Mindestens vier Minuten langes Verweilen jeden Gasteilchens in der Apparatur; 2. möglichstes Kalthalten der Absorptionsflüssigkeit und damit der Gase; 3. ein HNO_3-Gehalt unter 13 Proz. in den letzten 40 bis 50 Proz. des Absorptionsraumes.

Außerdem ist, wie bereits bekannt, auf eine möglichst große Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit zu sehen.

Die technische Ausführung sei an nachfolgendem Beispiel beschrieben:

Die schwefligsäurehaltigen, eventuell durch einen Glover vorgekühlten Gase werden in einen oder mehrere Türme oder turmartige Kammern beliebiger Konstruktionen (Oxydationstürme) geleitet, die mit einer Salpetersäure von 30 bis 35° Bé berieselt werden. (Diese sowie die nachfolgenden Türme müssen nicht notwendig ausgesetzt sein, sie können auch leere Räume sein. In diesem letzteren Falle werden die Flüssigkeiten vermittelst Düsen, am besten von der Decke aus, eingespritzt.) In den Oxydationstürmen findet die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure fast momentan statt. Das auf diese Weise erhaltene Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure läßt man so lange in dem Turm bzw. in den Türmen zirkulieren, als noch eine vollkommene Oxydation der schwefligen Säure durch das Salpeterschwefelsäuregemisch stattfindet. Alsdann wird die erhaltene 50- bis 54gradige Schwefelsäure, die noch etwa 1 Proz. HNO_3 enthält, im Glover oder einem besonderen Apparate dinitriert und konzentriert.

Die aus den Oxydationstürmen austretenden Stickoxydgase gelangen nun zunächst in die Türme, die mit einer Salpetersäure bzw. einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch von 25 bis 30° Bé berieselt sind. Die Säure wird hier auf 30 bis 35° Bé gebracht und alsdann in den Oxydationstürmen zur Umwandlung des SO_2 in H_2SO_4 verwandt. Der Raum, der für diesen Teil der Absorptionsapparatur benötigt wird, beträgt etwa 20 Proz. des Gesamtraumes.

Hierauf treten die Gase in Türme, die mit 10- bis 25gradiger Säure berieselt werden. Der hier benötigte Raum beträgt etwa 30 Proz. des Gesamtraumes. In den noch übrigbleibenden etwa 50 Proz. gelangen die stickoxydhaltigen Gase mit einer Säure von 0 bis 13 Proz. HNO_3-Gehalt in innigste Berührung. Um die Temperatur in der Apparatur möglichst niedrig zu halten, wird die in den Türmen zirkulierende Absorptionsflüssigkeit gekühlt. Zur Überführung der schwefligen Säure, die ein Kiesofen von 10000 kg Kiesfüllung liefert, in Schwefelsäure von 50 bis 54° Bé und zur Umwandlung der dabei gebildeten Stickoxyde in Salpetersäure von 30 bis 35° Bé sind nach dem beschriebenen Verfahren nur etwa 200 cbm nötig. Von diesen

200 cbm sind nur etwa 30 cbm für die Oxydation der schwefligen Säure erforderlich, der Rest für die Regeneration der Salpetersäure. Dieser benötigte Raum läßt sich noch um etwa 40 Proz. (= 50 Proz. des Regenerationsraumes) verringern, wenn man die letzten Reste der Stickoxyde nicht mit Wasser, sondern mit Schwefelsäure von mindestens 59° Bé absorbiert. Der Salpetersäureregenerationsraum beträgt alsdann immer noch 90 cbm, in denen über 90 Proz. der angewandten Salpetersäure als solche wiedergewonnen werden. Ersetzt man nämlich mehr wie 50 Proz. des Regenerationsraumes durch diese Absorptionsweise, so ist es nicht mehr möglich, das NO so weit zu oxydieren, daß es vollständig von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Außerdem erhält man nicht mehr die nötige Menge Salpetersäure. Die nitrose Säure wird im Denitrierapparat (s. oben) von Stickoxydverbindungen befreit. Die Stickoxyde gelangen wieder in die Oxydations- bzw. Salpetersäurebildungstürme.

Nach dem beschriebenen Verfahren läßt sich aber nicht nur 50- bis 54gradige Schwefelsäure produzieren, sondern sogar eine 56- bis 58gradige, was im Bleikammerprozeß bekanntlich nicht gelingt. Will man diese konzentrierte Säure darstellen, so hat man nur nötig, die Oxydationstürme gleich von vornherein mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch von 56 bis 58° Bé zu berieseln. Man kann so die ganze Produktion als 58gradige Säure erhalten gegen 50- bis 54gradige beim Bleikammerverfahren.

Es ist aber nicht möglich, etwa mit dünnerer Säure anzufangen und sie allmählich sich selbst auf 56 bis 58° konzentrieren zu lassen. Man würde so nur zu einer Säure von 53° Bé gelangen. Höher nicht, weil man mit der zur Oxydation angewandten Salpetersäure von 36° Bé so viel Wasser in den Reaktionsturm bringt, daß sich die Säure immer wieder auf höchstens 53° Bé einstellt. (Bekanntlich erhält man beim Auffangen von Stickoxydgasen in Wasser eine Salpetersäure von höchstens 36° Bé. Es ist also diese Säure die höchstkonzentrierte, die praktisch in Betracht kommt.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Türmen aus schwefliger Säure beliebiger Herkunft und Konzentration mittels Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zwecke der Vermeidung von Stickoxydverlusten die Oxydation der schwefligen Säure und die Regeneration der Salpetersäure räumlich und zeitlich quantitativ trennt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation der schwefligen Säure mit einem so großen Überschuß an Salpetersäure ausführt, daß aus den Oxydationstürmen keine Spur schwefliger Säure aus- und in die Salpetersäureregenerationstürme eintritt.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke, eine Schwefelsäure von 56 bis 58° Bé zu erhalten, als Oxydationsflüssigkeit sowohl von Anfang an, wie auch späterhin ein Salpeterschwefelsäuregemisch von 56 bis 58° Bé angewandt wird.

4. Eine Ausführungsform des Verfahrens der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Raum für die Regeneration der Salpetersäure so bemessen wird, daß jedes Teilchen des Gasstromes mindestens vier Minuten in der Absorptionsanlage verweilt.

5. Eine Ausführungsform des Verfahrens der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke der Herbeiführung einer raschen Lösung der Untersalpetersäure die Temperatur in der Absorptionsapparatur nicht wesentlich höher als 30° C gehalten wird.

6. Eine Ausführungsform des Verfahrens der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der HNO_3-Gehalt der Absorptionsflüssigkeit in den letzten 40 bis 50 Proz. des Raumes der Absorptionsapparatur unter 13 Proz. gehalten wird.

7. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke der Raumersparnis bis zu 50 Proz. des zur Überführung der Stickoxyde in Salpetersäure benötigten Raumes (also der ganze mit 13proz. Salpetersäure bzw. mit Wasser berieselte Raum) durch einen kleinen mit Schwefelsäure von mindestens 59° Bé berieselten Raum ersetzt werden.

Nach dem Zusatzpatent D. R.-P. Nr. 229565 wird die Temperatur in den Türmen, in denen die schweflige Säure oxydiert wird, zwischen 35 und 65° gehalten, um so einerseits einen raschen Reaktionsverlauf zu erzielen und andererseits ein Abdestillieren der Salpetersäure zu verhindern. Oberhalb 65° destilliert ein Teil der Salpetersäure ab, ohne zur Reaktion als Oxydationsmittel gekommen zu sein, und unterhalb 35° geht die Reaktion zu langsam vor sich. Diese Temperaturregulierung läßt sich sehr leicht erreichen, wenn man Säure von etwa 50° zur Speisung der Oxydationstürme verwendet.

Dieses Verfahren wird in Griesheim im großen ausgeführt. Besondere Vorteile desselben sind: daß die Konzentration der SO_2-Gase, anders als bei dem Kammer- und dem Kontaktverfahren, nicht an ziemlich enge Grenzen gebunden ist, sondern in sehr weiten Grenzen schwanken kann; daß man Schwefelsäure von höherer Konzentration als bei dem Kammerverfahren erhält und daß die verwendete Salpetersäure als solche wiedergewonnen wird, also in Form der an Sauerstoff reichsten und aktivsten Sauerstoffverbindung des Stickstoffs.

Nach Hasenclever[1]), Vortrag in Liverpool am 25. Oktober 1911, hätte damals das Griesheimer Verfahren noch nicht ein solches Entwickelungsstadium erreicht, daß man darüber ein endgültiges Urteil gewinnen könne (vgl. unten bei Opls Verfahren).

Turmsystem von Opl. Die Erste Österreichische Sodafabrik in Hruschau und C. Opl (D. R.-P. Nr. 217036; Engl. Pat. 20171 von 1908; Franz. Pat. 394739) patentieren ein Verfahren, worüber Opl in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1961 ff. berichtet. Er ging von der bekannten Theorie des Kammerprozesses aus, wonach dieser als ein Kontaktverfahren anzusehen ist, in dem die Nitrosylschwefelsäure als Katalysator für die Verbindung von SO_2, O und H_2O fungiert. Er untersuchte diese Anschauung mittels einer Serie von drei Waschflaschen, wovon zwei mit nitroser Schwefelsäure und die dritte mit Schwefelsäure von 60° Bé beschickt waren, und durch die Kiesofengase, also SO_2 mit überschüssigem O (und N) geleitet wurden. Bei langsamem Gasdurchgang wurde alles SO_2 oxydiert und zurückgehalten und nur der überschüssige O und der N gingen fort. Nach einer gewissen Zeit fand

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1292.

man die nitrose Säure in der ersten Flasche vollständig denitriert, und in der dritten Flasche neugebildete nitrose Schwefelsäure. Indem man die erste Flasche entleerte, den Inhalt der dritten hineinschüttete und diese mit der aus der ersten Flasche entnommenen Säure beschickte, konnte der Prozeß von neuem in Gang gesetzt werden. Im großen könnte man dies in eisernen oder bleiernen Gefäßen durchführen und Opl berechnete, daß man solchen Gefäßen, wenn sie wie diejenigen des Schwefelgenerationsverfahrens von Chance (vgl. Bd. III unserer 3. Aufl., S. 796) eingerichtet wären, 1 cbm nitrose Schwefelsäure so viel Schwefelsäure wie 100 cbm Kammerraum produzieren würde. Aber im großen würde dieses System unter dem Nachteil leiden, daß man die Röstgase komprimieren und durch die nitrose Schwefelsäure hindurchpressen müßte, was einen unerschwinglichen Kraftbedarf bedeuten würde. Wenn man diesen Vorgang auf „Reaktionstürme“ überträgt, so würden die Apparate mindestens zehnmal so groß ausfallen, aber mit viel weniger Kraftbedarf für die Gasbewegung und die Hebung der Säure auf die Türme. Wenn man zu letzterem Zwecke Emulseure nach dem System Laurent verwendet, die zum Teil mit komprimierten Kiesofengasen betrieben werden, so wird ein Teil des SO_2 in den Emulseuren selbst oxydiert und die Leistung des Systems noch erhöht. — Das erste Versuchssystem in Hruschau (Österr. Schlesien) bestand aus fünf Türmen, bestehend aus Tonröhren von 40 cm im Lichten und 3 m hoch. Die Türme waren zuerst leer und die nitrose Säure wurde in ihnen durch Zerstäuber verteilt, aber man fand bald, daß es besser sei, sie mit Verteilungskörpern zu füllen. Der zweite Versuch wurde mit den Glover- und Gay-Lussactürmen eines alten Systems gemacht, dem zwei größere Produktionstürme angebaut wurden. Dieses System ging damals (September 1909) schon zwei Jahre im regelmäßigen Betriebe bei einem Pyritverbrauch von 6 t Schmöllnitzer Kies mit einer Produktion von 7800 kg 66grädiger Schwefelsäure, bei einem täglichen Verbrauch von 70 bis 90 kg 36grädiger Salpetersäure. Sämtliche Schwefelsäure wird in Form von 60grädiger Säure erzeugt. Der Reaktionsraum beträgt nur 250 cbm, das ist etwa ein Zehntel des für eine gleiche Produktion erforderlichen Kammerraumes. Ein neues System von sechs Türmen, mit vielen Verbesserungen und Vereinfachungen, war damals im Bau begriffen. Die Anlagekosten für dieses Turmsystem sind bedeutend geringer als die von Bleikammern gleicher Leistung; die Kosten für die Säurezirkulation und das Kühlwasser sind etwas größer; dafür ist aber der Salpeterverbrauch geringer und man erhält die Schwefelsäure gleich von einer Stärke von 60° Bé. — In der auf den Vortrag folgenden Diskussion erwähnte Petersen, daß er Versuche in gleicher Richtung angestellt habe, aber die Kosten für die Bewegung der Massen enorm hoch seien. Raschig erwiderte, daß diese Kosten voraussichtlich geringer werden würden und daß das erläuterte Verfahren das der Zukunft sei.

Im Jahre 1911 gibt Nemes[1]) an, daß die Durchschnittsproduktion des Hruschauer Systems 25 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter Reaktionsraum betrage, der Verbrauch an Salpeter 0,68 Proz. von der erzeugten H_2SO_4 und der von Kraft 15 PS, was man nicht übermäßig nennen könne. Hartmann[2]) macht eingehende Mitteilungen über die Form, in der das System jetzt ausgeführt wird. Es sind zwei Reihen von Türmen vorhanden, die eine zur Produktion

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 391. — [2]) Ebend., S. 2303.

von Säure nach dem Prinzip des Gloverturms, die andere zur Absorption der Stickstoffoxyde, jede Serie bestehend aus drei Säureproduzenten (I, II, III) und drei Absorptionstürmen (IV, V, VI), zur Herstellung von 18 t Säure von 60° Bé. Die säureproduzierenden Türme müssen in dem zentraleuropäischen Klima durch Ummantelung geschützt werden, aber für die Absorptionstürme sei dies nicht nötig. Auch die ersteren erfordern kein besonderes Gebäude, sondern nur einen Schutzmantel gegen Wind und Schneedruck, der durch die Türme selbst getragen wird. Einrichtungen zur Verteilung der Gase sind in gewöhnlicher Art vorhanden. Das Innenfutter entspricht dem bei Glover- und Gay-Lussactürmen üblichen. Die Säure wird in die Turmdecken durch Emulsierapparate ohne Benutzung von Hochreservoiren eingeführt, das Wasser als Staub in der Decke der Türme I, II, III und IV. Die aus den Produktionstürmen I, II, III ablaufende Säure wird auf die Absorptionstürme IV, V, VI gepumpt und umgekehrt, so daß Turm I und VI, II und V und III und IV in Verbindung stehen. Die die Säure zu den Gay-Lussac-emulseuren führenden Röhren werden durch Wasser gekühlt. Die Säure geht schließlich durch den Turm V und kommt dort auf 60° Bé, so daß alle Säure von dieser Stärke erhalten wird. Der Turmraum zur Zurückhaltung der Stickstoffoxyde ist reichlich groß, so daß die Endgase aus Turm VI, nachdem sie behufs Zurückhaltung von Säurenebeln durch einen Kokskasten hindurchgegangen sind, im Durchschnitt nur noch 0,5 g SO_2 pro Kubikmeter zeigen. Die Gasbewegung erfolgt durch einen Exhaustor am Ende der Apparatur. Zur Produktion von 18 t Säure von 60° Bé pro Tag braucht man für die Türme einen Flächenraum von $40 \times 8 = 320$ qm. Die Gesamtkosten in Deutschland kommen auf 10000 bis 11000 ℳ; der Kubikraum, wenn man nur den mit Blei umkleideten Raum mitzählt, auf etwa 600 cbm. Daher produzierte 1 cbm Raum 30 kg Säure von 60° Bé (= 37 kg Kammersäure von 53° Bé) in 24 Stunden. Hiervon produziert Turm I etwa 20 Proz., Turm II 30 Proz., Turm III 50 Proz., und die SO_2 ist jetzt bis auf kleine Spuren oxydiert. Das bedeutet eine Leistung von fast dem Zehnfachen wie die des gewöhnlichen Kammerraumes, bei etwa der Hälfte der Anlagekosten für dieselbe Leistung. Der Verbrauch an Salpetersäure von 36° Bé ist durchschnittlich 0,75 Tle. auf 100 Tle. Kammersäure. Die zum Betriebe des Exhaustors erforderliche Kraft beträgt 3 KW pro Stunde. Der Verbrauch an Luft zur Emulsionierung ist etwa 4000 cbm, komprimiert auf $2^1/_2$ Atm., und der von Kühlwasser 200 bis 400 t pro Tag. — Hartmann zählt folgende Vorteile des Systems auf: 1. Geringere Anlagekosten. 2. Geringere Grundfläche. 3. Leichte Beaufsichtigung der Apparatur. 4. Leichte Beaufsichtigung der Arbeit. 5. Produktion aller Säure von einer Stärke von 60° Bé. 6. Überhaupt geringere Produktionskosten als bei dem Bleikammerverfahren. — Die erste Versuchsanlage wurde in Hruschau 1908 errichtet, eine größere Anlage 1909, eine dritte 1910 und eine vierte 1911. In anderen Orten in Österreich und in anderen Ländern sind 10 bis 12 Anlagen im Bau, wovon die meisten bald in Arbeit stehen werden.

Hasenclever hielt Ende 1911 (s. oben S. 722) noch mit seinem Urteil über dieses System, ebenso wie über das Griesheimer zurück; man müsse erst zusehen, ob nicht die Ersparnis an Kapitalanlagen für die Apparatur durch Vergrößerung der Arbeits- und Reparaturkosten aufgewogen werde. Er deutet darauf hin, daß die Arbeit eine sehr sorgfältige Beaufsichtigung

erfordere, da sonst der Salpeterverbrauch leicht sehr hoch ansteigen könne. Außerdem wird die Säure dadurch, daß sie unausgesetzt in Berührung mit dem Füllmaterial der Türme steht, vermutlich fort und fort unreiner werden, auch wenn man die Kiesofengase einer vorgängigen Reinigung unterwirft.

Th. Meyer[1]) benutzt die Mitteilungen von Hartmann über das Oplsche Turmsystem zur Anstellung von vergleichenden Berechnungen der Anlage- und Betriebskosten dieses Systems und des Bleikammersystems. Für eine Anlage zur Produktion von 18 t Säure 60° Bé im Tage = 6480 t Jahresproduktion kommt er auf den Betrag von 42750 ℳ für Grundstück und Gebäude für die Kammern, gegenüber nur 16000 ℳ für die Opl-Türme, also eine Differenz von 26750 ℳ zugunsten der letzteren. Bei der Apparatur läßt er die Gay-Lussac- und Glovertürme außer Betracht, weil beiden Systemen gemeinsam, und kommt dann auf 45016 ℳ für die Kammern oder 31571 ℳ für die entsprechenden drei Opl-Türme, somit einen Unterschied von 13445 ℳ zu deren Gunsten, oder insgesamt von 40195 ℳ weniger Anlagekosten für das Opl-System im Vergleich zu Bleikammern. Bei den Betriebskosten läßt er die Kosten für Erzeugung des Röstgases, für Salpetersäure und Wasserspeisung als bei beiden Systemen gleich außer Betracht. Ein erheblicher Unterschied ergibt sich aber beim Energieverbrauch für Heben und Transportieren der Säure, für den die Gase durch das System befördernden Exhaustor und das Kühlwasser. Die Gestehungskosten für 100 kg Säure von 50° kommen hiernach beim Turmsystem auf 22,1 ₰, beim Kammersystem auf 10,7 ₰, d. h. bei ersterem um 10,7 ₰ höher für 50°-Säure, oder 13,4 ₰ höher für 60°-Säure bei Opl als bei den Kammern. Dazu kommt noch die Lizenzgebühr im Betrage von rund 2 ₰ für je 100 kg 50°-Säure. Zwar gewinnt man bei Opl sämtliche Säure mit einer Konzentration von 60°, aber das gleiche läßt sich auch bei den Kammern erreichen, namentlich mit einem heiß gehenden Glover, und mit dieser Konzentration ist die Tatsache verknüpft, daß dann sämtliche Säure als unreine von der Qualität der Glovertürme erhalten wird, wodurch ihr Absatz im wesentlichen auf die Superphosphatfabrikation beschränkt wird. Über die Reparaturkosten kann man noch nichts aussagen; vermutlich werden aber diese bei den Opl-Türmen größer als bei den Kammern sein. Es bleibe also für das Turmsystem nur ein unbedingter Vorzug gegenüber dem Kammersystem, nämlich der, daß das erstere weniger Raum einnimmt. Bei beschränkten räumlichen Verhältnissen werde also, falls kein Wert auf Reinheit der Säure gelegt zu werden brauche, das Oplsche Turmsystem den Vorzug vor dem Kammersystem erhalten.

Hartmann antwortet auf diese Besprechung in Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 817 ff., worauf Meyer ebend., S. 1426 antwortet.

Nach dem Bericht der englischen Alkaliinspektoren für 1911 wurde in diesem Jahre das Opl-System in einer dortigen Fabrik mit günstigem Erfolge eingeführt. Der Bericht für 1912 (S. 12) sagt aus, daß dieses System in einer zweiten Fabrik eingeführt worden sei und zufriedenstellend arbeite.

Nach Opls Vortrag von 1913[2]) finden bei seinem Systeme gewöhnlich sechs Türme Verwendung, von denen die ersten drei nach Art eines Glover-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 203 ff. — [2]) Österr. Chem.-Ztg. 1913, S. 335; Chem. Ind. 1914, S. 523.

turmes schwefelsäurebildend wirken, während die drei letzten nach Art eines Gay-Lussacturmes die aus den drei ersten Türmen entweichenden salpetrigen Gase in starker Schwefelsäure auffangen. Die aus dem letzten Turme austretenden, noch 6 Proz. O und 1,5 g SO_3 im Kubikmeter enthaltenden Gase werden von einem Ventilator angesaugt und in eine Kokskiste gedrückt, wo die letzten Reste SO_3 durch Schwefelsäure zurückgehalten werden. Das zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wasser wird dem zweiten, dritten und vierten Turme, die frische Salpetersäure gewöhnlich nur dem zweiten Turme zugeführt. Die Säurebewegung erfolgt durch Emulseure, und zwar wird die aus dem sechsten Turme durch einen Überlauf ausfließende Säure dem ersten, die aus dem fünften Turme dem zweiten, und die aus dem vierten Turme dem dritten zugeführt. Sämtliche Säure gelangt zum Schlusse in den ersten Turm und von da durch Kühler in Reservoire. Die auf die drei letzten Türme geleiteten Säuren werden ebenfalls gekühlt, um schädliche Reaktionswärme abzuleiten. — Dank der besseren Raumausnutzung erfordert der Säurebildungsvorgang nur etwa 20 Minuten, während in den Kammern vier bis sechs Stunden erforderlich sind. Der Reaktionsraum ist etwa zehnmal kleiner als beim Kammersystem. Für die Erzeugung von täglich 18 000 kg 60 grädiger Schwefelsäure braucht man sechs Türme von je 3 × 3 m Fläche und 12 m Höhe. Man benötigt für obige Produktion 12 000 kg Kies, 4 KW an Kraft, 4000 cbm auf 2 Atm. komprimierte Luft, 160 kg 36 grädige Salpetersäure, etwa 300 cbm Kühlwasser und drei Mann pro Schicht (einschließlich der Bedienung der Öfen). Die Anlagekosten eines einfachen Turmsystemes mit Öfen und Gebäude betragen nur 224 000 Kronen, gegenüber 371 000 Kronen für ein Kammersystem gleicher Leistung. — Es waren bis jetzt bereits 22 Systeme in Bau oder Betrieb [nach Huntingdon, Heberlein u. Co. in Chem. Trade Journ. **54**, 341 (1914) schon 30 solche Systeme].

E. W. Kauffmann (D. R.-P. Nr. 226 219) führt die Kiesofengase zuerst durch eine mit Horizontalkanälen versehene Staubkammer und dann mittels eines Ventilators in einen mit Ziegeln gefütterten eisernen Turm, wo das erforderliche Wasser und Salpetergase eingeführt werden und der auf 150 bis 200° gehalten wird. Die Zufuhr von Wasser wird so reguliert, daß Schwefelsäure von wenigstens 60 bis 62° Bé (78 bis 82 Proz. H_2SO_4) entsteht, aber man könnte bis zu 98 Proz. H_2SO_4 gehen (?). Die aus dem Turme herauskommenden Gase gehen durch einen Kühler und in einen Gay-Lussacturm; die hier entstehende nitrose Schwefelsäure wird in Apparaten von der Art der alten „Kochtrommeln“ (s. weiter unten) denitriert und die salpetrigen Gase wieder in den Reaktionsturm zurückgeführt. Das Verfahren erfordere viel weniger Grundfläche und Anlagekosten als die Bleikammern und liefere Säure von viel höherer Konzentration.

J. Fels (D. R.-P. Nr. 228 696) bringt hinter dem Gloverturm eine Reihe von horizontalen Zylindern mit Zentralwellen und Rührschaufeln an, die eine gründliche Mischung der Gase miteinander und mit der Bodensäure bewirken. Die Gase werden mittels eines hinter dem Gloverturm aufgestellten Ventilators durch die Zylinder getrieben, sie treten in deren Zentrum ein und oben aus; die darin gebildete Säure fließt durch alle Zylinder in der entgegengesetzten Richtung hindurch, wobei ein etwaiger Überschuß darin durch U-förmige Überläufe entfernt wird. Dieses Verfahren gestattet es, mit einem Überschusse von nitrosen Gasen zu arbeiten.

Whitney (Amer. Pat. 1 022 012, übertragen an die General Electric Company in New York) mischt SO_2-haltige Abfallgase mit Wasserdampf und nitrosen Gasen und läßt das Gemisch über Elektroden von weit getrenntem elektrischen Potential streichen, wodurch Schwefelsäure gebildet wird.

Pasques (Franz. Pat. 441 813 von 1912) verwendet eine Reihe von Kondensiergefäßen, in denen die Pyritofengase, gemischt mit salpetrigen Gasen, durch Schwefelsäure hindurchstreichen müssen, und ein Kühlgefäß für die erzeugte Säure. Nötigenfalls wird ein Verlust von Gasen durch automatische Ventile von besonderer Konstruktion verhindert.

Über das System von Lüttgen, wobei die SO_2 durch Luft und Wasserdampf ohne Salpeter in Schwefelsäure umgewandelt wird, unter Anwendung von Türmen, und über dasjenige von Burkhardt, der mit Röstgasen, Wasser und Nitrose, gleichfalls in Türmen, arbeitet, siehe unten S. 728.

Wentzki (D. R.-P. Nr. 230 534) verwendet mehrere horizontale, rotierende Zylinder hintereinander. Die Gase werden hinein- und hinausgeführt durch hohle Achsen, die nur ein kurzes Stück in den Zylinder hineinragen und dort aufwärts gebogen sind, wie es Fig. 237 verdeutlicht. An der Innenseite der Zylinderwände sind der Länge nach gekrümmte Schaufeln angebracht, die während der Umdrehung die Flüssigkeit aufschöpfen, in beständiger Bewegung halten und gegen die Wand schleudern. Zu Anfang wird der erste Zylinder mit nitroser Schwefelsäure oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure beschickt, die anderen Zylinder mit Schwefelsäure.

Fig. 237.



Die Kiesofengase werden durch einen Ventilator in den ersten Zylinder eingepreßt, wo sie zum Teil in Schwefelsäure verwandelt werden; die hier entwickelten salpetrigen Gase gehen mit dem Reste der Ofengase weiter und werden in dem zweiten und dritten Zylinder zurückgehalten. Die Säure in dem ersten Zylinder wird allmählich denitriert; die des zweiten Zylinders geht in nitrose Säure über usw. Derselbe Erfinder (D. R.-P. Nr. 238 960) beschreibt die Ausführung desselben Verfahrens in einer Reihe von horizontalen, festliegenden Zylindern, die mit einem in der Horizontalebene rotierenden Rührwerke versehen sind. Sein Verfahren, das von dem Erfinder in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 2440 näher beschrieben ist, befindet sich noch im Versuchsstadium.

Petersen[1]) will die Kiesofengase nicht durch Türme, sondern durch eine Reihe von niedrigen Bleikästen führen, die durch Röhren miteinander verbunden sind und von denen jeder folgende 30 cm höher als der vorhergehende liegt. Sie enthalten falsche Siebböden, auf denen Quarzstücke liegen. Die ersten beiden Kästen enthalten nitrose Schwefelsäure, die folgenden Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 Vol.-Gew. Die vorher in einem Kühler auf 50° abgekühlten Kiesofengase werden mittels eines Ventilators durch die

[1]) Chem.-Ztg. 1911, S. 493; Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 681.

Säure zu diesen Kästen hindurchgetrieben. In dem ersten Kasten wird das SO_2 sofort in Schwefelsäure umgewandelt; der zweite verhütet ein Entweichen von SO_2, der dritte und vierte absorbieren das entwickelte NO. Die Beschickung besteht am besten aus Säure von 1,6 Vol.-Gew., welche die Stickoxyde leicht absorbiert und leicht wieder denitriert wird. Um diese Konzentration aufrecht zu erhalten, wird Wasser in dem Kühler oder dem ersten Kasten zugesetzt. Der Erfinder beschreibt dann ein anderes System, bei dem nur zwei vollständig mit Quarz gefüllte und mit von der Decke herabreichenden Prellplatten versehene Kästen vorhanden sind. Die Säure erfüllt sie vollständig und die Gase streichen horizontal hindurch, so daß weniger Druck erforderlich ist. Nach einem dritten System verwendet man nur einen einzigen Kasten von derselben Einrichtung, wie bei dem zweiten. Die Patente sind: D. R.-P.-Anm. vom 28. Dezember 1905 (nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 456 ist das Patent nicht erteilt worden); Engl. Pat. 15 406, 21 346, 27 738, alle von 1907; Amer. Pat. 899 898, 899 899, 904 147; Franz. Pat. 378 454, 382 262.

A. G. Düron (D. R.-P. Nr. 267 138, Franz. Pat. 453 733, Engl. Pat. 2408 von 1913) beschreibt ein Turmsystem zur Herstellung von Schwefelsäure, bestehend aus einem oder mehreren Konzentrations-, Denitrifikations-, Reaktions- und Absorptionstürmen, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstürme unter Zuführung von Salpetersäure und Wasser mit eigener Säure berieselt werden; daß die Absorptions-(Gay-Lussac-)türme mit der von dem Konzentrationsturm kommenden Säure parallel berieselt werden; daß die aus dem Absorptionsturm kommende Nitrose und die aus den Reaktionstürmen kommende Säure zuerst durch einen Denitrifikationsturm geführt werden, und daß die Gase für eine volle Ausnutzung des Turmraumes im unteren Teile der Türme gleichmäßig verteilt, und im oberen Teile der Türme an mehreren Stellen abgenommen werden. Für die Abröstung von 20 t Kiesen in 24 Stunden wird das System aus sechs Türmen, für kleinere Leistungen aus fünf Türmen zusammengesetzt. In die ersten Türme treten die heißen Röstgase unten durch eine tangential angeordnete Eintrittsöffnung ein, wodurch sich in dem Turme Wirbel bilden und die Gase sich dadurch trotz des großen Querschnittes des Turmes gleichmäßig verteilen. Hier wird die herabfließende Schwefelsäure auf mindestens 60° Bé konzentriert. Die Gase treten oben durch drei Zweigleitungen aus diesem Konzentrationsturme aus und gehen in den zweiten Turm, den Glover, der mit der in den beiden Gay-Lussacs (Nr. 5 und 6) gewonnenen Nitrose und der im dritten und vierten Turm gewonnenen Säure berieselt wird und denitrierte reine Schwefelsäure von 57° Bé abgibt, die dann in den ersten Turm geht und dort konzentriert wird. Die Türme 5 und 6 arbeiten genau wie Gay-Lussactürme. Die aus diesen Türmen abgehenden Gase, die kein SO_2 mehr enthalten, können unmittelbar oder durch ein Sandfilter in die Atmosphäre abströmen. Jeder Turm wird für sich mit vorher gekühlter Säure berieselt, so daß sie unabhängig voneinander arbeiten; die Grädigkeit der hier erzielten Säure wird auf 55° Bé gehalten und sie wird dem Gloverturm zugeführt. Von den sechs Türmen stehen nur zwei unter Dach. Die Türme sind konisch (ähnlich wie Fabrikschornsteine) und besitzen infolge ihrer Konstruktion eine große Widerstandsfähigkeit, so daß keine Gerüstarmatur dafür erforderlich wird.

Burkhardt (D. R.-P. Nr. 259576, Engl. Pat. 29568 von 1912, Franz. Pat. 452682) sättigt Schwefeldioxyd mit Wasserdampf vor der Berührung mit nitroser Schwefelsäure in einem Turm, in den die heißen Gase aus den Brennern unten eintreten, erst durch verdünnte Schwefelsäure streichen, dann den Turm hinauf über eine Reihe von übereinander stehenden, ebenfalls Schwefelsäure enthaltenden Trögen, wobei sie die Säure darin konzentrieren und gleichzeitig abgekühlt werden. Die mit Wasserdampf gesättigten Gase streichen dann über eine Reihe von mit Nitrose gefüllten Trögen, aus denen die gebildete Schwefelsäure in einen Verteiler überläuft, der sie den zuerst erwähnten Trögen zuführt. Die zurückbleibenden Gase gehen dann in einen Gay-Lussacturm.

Nach desselben Erfinders D. R.-P. Nr. 264921 werden an Stelle der Schalen (Tröge) kanalförmige mit Füllkörpern ausgestattete Reaktionsräume verwendet, die durch besondere Tauchwände und mit Hilfe dünner Flüssigkeitsschichten in Gaszuführungs- und Gasableitungskammern geteilt sind. Die Tauchwand erstreckt sich in der Längsrichtung des Kanals, der mit Füllkörpern und im unteren Teile mit Schwefelsäure bzw. nitroser Säure gefüllt ist; die vor der Tauchwand zugeführten Gase müssen unter dieser hindurch den Kanal passieren und kommen hierbei mit den Füllkörpern, sowie mit der Säure in innigste Berührung, wodurch die Bildung der Schwefelsäure und ihre Abscheidung sehr beschleunigt wird.

Rudolf Heinz, Technisches Bureau für die chemische Industrie, G. m. b. H. (D. R.-P. Nr. 264640) verwendet zur Schwefelsäuredarstellung aus SO_2-haltigen Röstgasen und nitrosen Säuren ein System von Reaktionstürmen, die derart ganz oder teilweise mit Füllmaterialien ausgesetzt sind, daß die übereinander liegenden Hohlräume zwischen dem Füllmaterial abwechselnd enger und weiter gestaltet sind. Zwischen die beiden Endtürme können ein oder mehrere leer gelassene Türme eingeschaltet werden, um dort die Gasgeschwindigkeit zu verringern.

J. Mackenzie (Engl. Pat. 19084 von 1913) verwendet ein System von langen Tunnels aus der Säure und Wärme widerstehenden Ziegeln oder Blöcken, die in mit säurefesten Ziegeln gefütterten Bleirinnen von solcher Tiefe stehen, daß ein hydraulischer Verschluß durch die Säure gebildet wird. In diesen Tunnels befinden sich in passenden Zwischenräumen Einspritzdüsen für durch Zentrifugalpumpen oder sonstwie zugeführte Säure, die am besten aus demselben Tunnel entnommen wird, wodurch der ganze Tunnel mit einem heftigen Schwefelsäureregen erfüllt wird, durch den die Gase hindurchstreichen müssen und dabei frische Schwefelsäure zur Kondensation bringen.

Steuber u. Co. (D. R.-G.-M. Nr. 541504) kleiden die Türme mit säurefesten Steinen aus, deren Innenflächen abgeschrägt sind. Hierdurch soll die herunterrieselnde Säure nach dem Inneren des Apparates zu abgeleitet werden, ohne die Kittfugen der Steine zu treffen, und es wird auch ein Austreten der Säure nach außen verhindert.

Schliebs (D. R.-P.-Anm. Sch., Nr. 44189) beschreibt ein Turmsystem zur Herstellung von Schwefelsäure, bei dem hinter einzelnen oder allen Türmen ein Ausgleicher eingeschaltet ist, durch den man im Bedürfnisfall die Gase mit Hilfe einer Umlaufleitung wieder zu den Türmen im Kreislauf zurückführen kann.

Fr. Curtius u. Co. (D. R.-P.-Anm. C., Nr. 23 029) lassen die Röstgase in kaltem Zustande in das Turmsystem eintreten. Nach einer Ausführungsform wird der erste Turm des Systems, dem die gesamte produzierte Säure entnommen wird, mit einer im Vergleich zu seiner Größe geringen Menge Salpetersäure oder nitroser Schwefelsäure berieselt. Nach einer anderen Ausführungsform wird der erste Turm ausschließlich mit der in den anderen Produktionstürmen erhaltenen, nitrosearmen, stark konzentrierten Säure berieselt, nicht aber mit Nitrose von den Gay-Lussactürmen. Trotz der niedrigen Temperatur der Gase erhält man hierbei eine nitrosefreie Schwefelsäure von 50 bis 60° Bé. Die neue Arbeitsweise ist besonders vorteilhaft für Röstgase, die bei der Reinigung abgekühlt worden sind. Man kann auch den ersten Turm, dem sämtliche erzeugte Säure entnommen wird, und der bedeutend größer als bisher üblich ausgeführt wird, mit Koks füllen, der billiger ist und viel mehr Oberfläche hat als Ringe oder Steine. Bei einer Anlage von sechs Türmen wird alle in den Türmen 2 bis 4 erzeugte Säure auf den Turm 1 gebracht, wo sie entnitriert wird und als 60 grädige Säure abläuft. Die Türme 5 und 6 wirken als Gay-Lussactürme. Die Nitrose von Turm 6 gelangt nach Turm 5 und zusammen mit der Säure von diesem Turme nach Turm 2, oder aber direkt von Turm 6 nach Turm 2.

Hilfsapparate der Bleikammern.

Jedes Kammersystem muß außer den Bleikammern selbst eine Anzahl von Hilfsapparaten enthalten, welche zum Teil zu ihrem Betriebe absolut notwendig sind, zum Teil zu dessen chemischer und technischer Kontrolle dienen. Von den eigentlichen, für den Betrieb selbst notwendigen Hilfsapparaten sind die folgenden wesentlich: diejenigen zur Einführung der Salpetersäure, zu der des Wasserdampfes (bzw. Wassers) und zur Hervorbringung des nötigen Zuges. Dazu kommt noch der Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Gase usw., welcher aber im Zusammenhange für sich im 6. Kapitel beschrieben werden soll. Einige kleinere Apparate müssen an den Kammern selbst angebracht werden, und diese wollen wir zunächst beschreiben.

Abflußvorrichtungen für die Säure (Hähne, Heber). Man bringt nie an den Kammern selbst Hähne an, die sich allerdings aus Hartblei (4 oder 5 Blei auf 1 Antimon) ganz gut machen lassen, aber erstens sich zu leicht mit Bleisulfat verstopfen und zweitens Schwierigkeiten verursachen, wenn die Verbindungsstelle undicht wird usw. Am besten bringt man neben der Kammer einen runden oder eckigen, oben offenen Bleikasten von derselben Höhe wie das „Schiff“ des Kammerbodens an, und verbindet diesen Kasten am oder dicht über dem Boden mit der Kammer durch ein weites Rohr; oder man lötet auch nur ein entsprechendes Stück an die Kammer an, wie es Fig. 238 bei *c* zeigt, und läßt zur Verbindung unten einen Schlitz. An dem zweiten Kasten kann sich dann ein Hahn befinden; häufiger aber, wie die Figur es zeigt, trägt er in seinem Boden einen Ventilsitz von Hartblei *a*, in welchen ein konischer Stöpsel aus demselben Metall mit eisernem überbleiten Griff paßt (*b*). Unten an den Ventilsitz ist das Abzugsrohr *d* entweder direkt angelötet oder durch einen offenen Trichter angefügt; letzteres gestattet zwar den Abfluß besser zu beobachten, führt aber bei irgend welcher Verstopfung zum Überlaufen. Man kann auch, wie es Fig. 239 zeigt, einen Bleiheber an-

wenden, an den unten zwei Becher *aa* angelötet sind, die ihn immer voll halten, so daß er in Tätigkeit tritt, sobald man einen seiner Schenkel in die Säure einsetzt. Man läßt ihn dann mit dem zweiten Schenkel in einen großen Trichter des Ablaufrohres *b* münden.

Fig. 238.

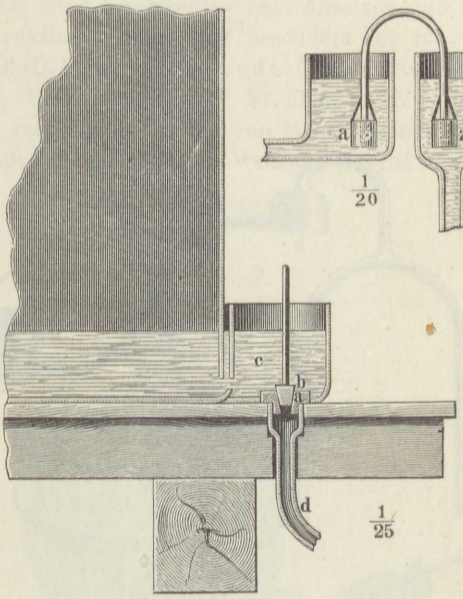
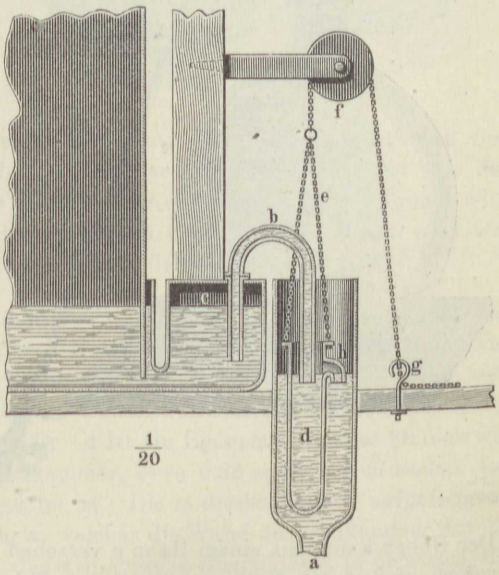


Fig. 239.

Das einfachste, aber durchaus nicht schlechte Verfahren ist folgendes. Man lötet ein kurzes Stück dickwandiges Bleirohr an die Kammer und macht die Verbindung durch Umgießen mit Blei recht stark. Dieses Rohr endigt über dem Trichter des Ablaufrohres und ist durch einen guten Kautschukstopfen verschlossen. Der Arbeiter nimmt diesen mit der Hand heraus und steckt ihn später ebenso wieder ein, worauf er sich in einem dabei stehenden Wassereimer sofort die Säure von den Händen abwäscht.

Fig. 240.



Eine sehr gute Einrichtung ist folgende. Der Trichter des Ablaufrohres *a* ist verlängert, wie es Fig. 240 zeigt. Der Heber *b* ist in dem Gefäße *c*, das mit der Bodensäure kommuniziert, oder auch hinter dem Kammeraufstand selbst fest angebracht. Dagegen ist ein unten geschlossener Zylinder *d*, welcher den längeren Heberschenkel einfaßt, so aufgehängt, daß man ihn mit der Kette *e* über die Rolle *f* beliebig auf- und niederziehen und vermittelst Einhakens in den Haken *g* an jeder Stelle festhalten kann. Der Zylinder *d* bildet einfach eine Verlängerung des äußeren Schenkels von *b*; wenn er ganz hinaufgezogen wird, so daß sein Überlaufrohr *h* über das Niveau der Säure in *c* kommt, so wird er aufhören zu laufen; aber wenn *h* unter dieses Niveau kommt, so wird der Heber sofort anfangen zu laufen, und zwar um so schneller, je tiefer man *d* herabläßt. Diese Einrichtung gewährt die Möglichkeit, mit

aller Reinlichkeit zu arbeiten und den Säureabfluß beliebig schneller oder langsamer erfolgen zu lassen.

Fig. 241 zeigt einen Heber, der für heiße Säuren u. dgl. dienlich ist, um an verschiedenen Orten in der Fabrik gebraucht zu werden. An den Scheitel des Hebers *a a* ist durch ein gebogenes Rohr das geschlossene Bleigefäß *a* angesetzt, welches durch einen Gummischlauch mit dem offenen Gefäße *c* in Verbindung steht. Man füllt letzteres mit Säure, hebt es in die punktierte Stellung, worauf sich erst das Gefäß *b* und dann der Heber *a* füllt, und senkt *c* nieder, worauf der Heber zu laufen anfängt, indem etwas Säure aus *b* nach *c* zurückläuft und so eine Luftverdünnung in *a a* entsteht. Wir wollen hier auch die besten Einrichtungen zur Ansetzung von Hebern in Glasballons oder anderen Gefäßen mit ätzenden Flüssigkeiten beschreiben. Das einfachste und wirksamste Verfahren ist das in Fig. 242 gezeigte. Ein gläserner oder bleierner Heber *a* ist durch einen guten Kautschukstopfen gesteckt, den man stark konisch wählt, damit er auf Flaschen von sehr verschieden weiter Mündung paßt; durch denselben Stopfen geht ein kurzes Rohr *b* hindurch. Der Heber kann mit einem Hahn *c* versehen sein oder auch nicht. Man sieht sofort, daß durch Einblasen in *b* der Heber *a* in Tätigkeit gesetzt werden wird. Um ihn außer Tätigkeit zu setzen, schließt man den Hahn *c*, oder, wenn kein solcher vorhanden ist, durch Lüpfen des Stopfens, oder durch Öffnen eines dritten in demselben zu diesem Zwecke vorhandenen Loches. Wenn, wie dies sehr häufig der Fall ist, der Hals der Säureballons eine zu

Fig. 241.

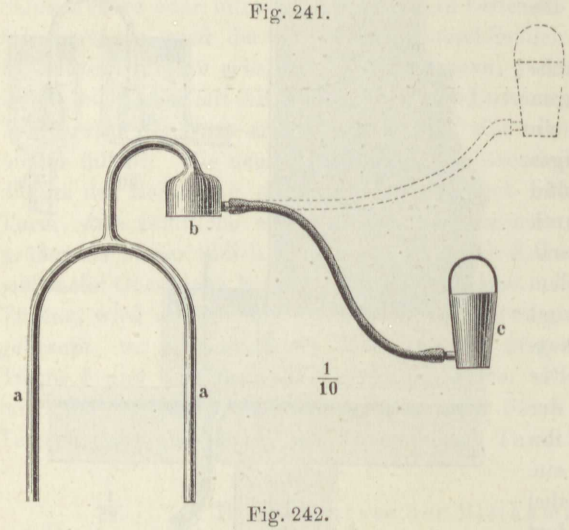
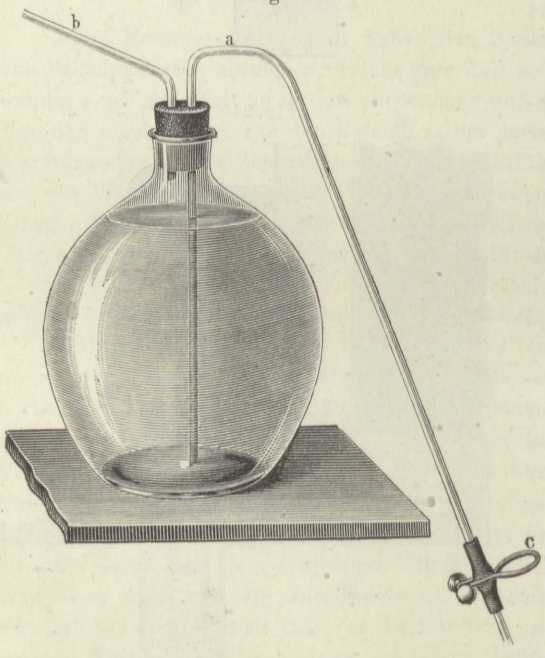


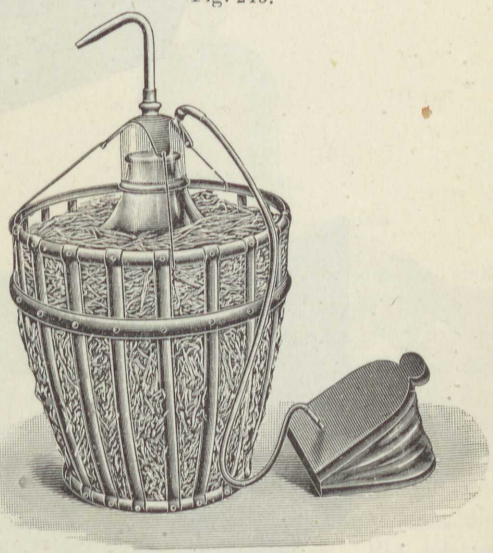
Fig. 242.



unregelmäßige Gestalt hat, als daß der Stopfen luftdicht schließen könnte, so hilft man mit feuchtem Ton nach, und im Notfalle kann ein Klumpen Ton den ganzen Kautschukstopfen ersetzen.

Der Heber von Bode und Wimpf (D. P. Nr. 23794 [1]) beruht auf einem ähnlichen Prinzip, mit Hinzunahme eines Kugelventils zum Ansetzen und Abstellen des Hebers. Diese Konstruktion scheint sich besonders gut für Salpetersäure zu eignen. Auch Alisch (D. P. Nr. 9133), Laudel (D. R.-P. Nr. 9307), J. P. y More (D. R.-P Nr. 28721), Opländer (D. R.-P. Nr. 30622), F. Starck (D. R.-P. Nr. 57723) u. a. haben verschiedene Arten von Hebern konstruiert. De Hemptinne hat eine Broschüre geschrieben, in welcher er eine Menge Heber bis zu ihren Erfindern zurückverfolgt; viel Neues ist nicht dabei.

Fig. 243.



Hier wollen wir auch gleich Pratts „Carboy-Emptier“ (verkauft von J. J. Griffin & Son, London) anführen (Fig. 243).

J. Cortin in Newcastle-upon-Tyne fabriziert nichtrotierende Säureventile aus einer besonderen Hartbleimischung, wobei der Ventilkörper, ohne sich umzudrehen, senkrecht aus seinem Sitz gehoben wird und in diesen zurückfällt, so daß keine Reibung und daher auch sehr wenig Abnutzung stattfindet.

A. Walter und H. Wiegand (D. R.-P. Nr. 266549) beschreiben einen Abfüllheber, auf dessen verschließbarem Abflußschenkel ein abschließbarer Raum angeordnet ist, der durch Hähne entweder mit dem Abflußschenkel in Verbindung gebracht oder an eine Vakuumleitung angeschlossen werden kann. Dieser Heber wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co. in den Handel gebracht.

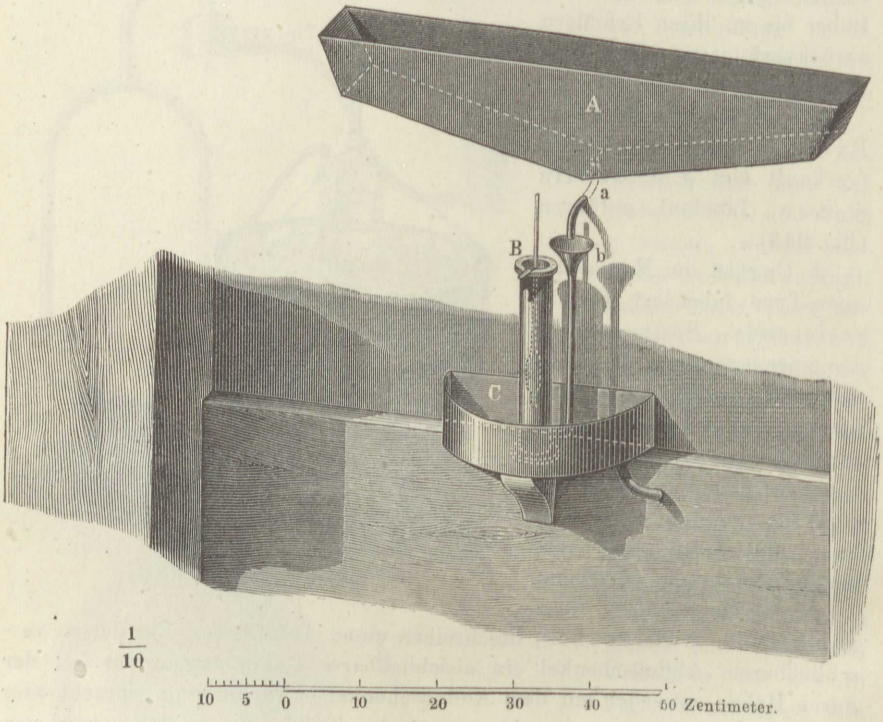
Säuretische (Tropfensammler) werden in den Kammern aufgestellt, um an der Menge, Stärke und an dem Salpetergehalt der sich darin verdichtenden Säure den Kammergang erkennen zu können. Sie werden in sehr verschiedener Weise ausgeführt; die von Schwarzenberg gegebene Zeichnung versinnlicht sie sehr gut (s. Fig. 244). *A* ist ein Bleigefäß, welches ähnlich wie ein Wandkorb im Inneren der Bleikammer, etwa 0,85 m über dem Boden, angebracht und an der Wand festgelötet ist. Die in diesem Gefäße aufgefangene Säure fließt durch das Abzugsrohr *a*, welches die Wand der Bleikammer durchbricht und darin verlötet ist, in das zylindrische Bleigefäß *B*, in dem sich ein Aräometer befindet. Letzteres Gefäß ist nahe über seinem Boden mit dem seitlichen Ansatzrohre *b* versehen, welches höher als *B* ist und oben mit einem

[1]) Chem.-Ztg. 1885, S. 907; Verbesserungen in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 522.

Trichter endigt, in den die Säure einfließt. Infolge des hydrostatischen Druckes fließt also die Säure fortwährend unten in das Gefäß *B* ein und oben durch eine kleine Schnauze wieder heraus, und gelangt in den Behälter *C*, aus dem sie durch ein kleines Rohr in die Bleikammer zurückgeführt wird. Je länger der Trog *A* ist, desto öfter erneuert sich die Säure in *B*, so daß man sicherere Anzeigen erhält.

An den meisten Orten werden die Zylinder *B* viel zu groß genommen, und erneuert sich daher deren Inhalt viel zu langsam, um plötzliche Änderungen in dem Prozesse erkennen zu können. Weitaus vorzuziehen sind sehr

Fig. 244.



kleine, etwa 20 ccm fassende, starkwandige Zylinder aus Glas oder Blei, im übrigen ganz von der in Fig. 244 gezeigten Gestalt, also mit seitlichem Einflußrohr. Dazu gehören entsprechend kleine Aräometerspindeln, welche nur einige wenige (etwa zehn) Baumésche oder Densimetergrade enthalten und daher genau genug sind. Diese Einrichtung, welche ich unter anderen in der „Hermania“ zu Schönebeck gesehen habe, bewirkt, daß der Inhalt der Tropfgläser sich etwa alle zehn Minuten vollständig erneuert, was gewiß eine sicherere Beurteilung des Kammerganges, als die gewöhnlichen großen Zylinder, gestattet.

In vielen Fabriken befinden sich außerdem S-förmige Abtropfröhrchen in den Verbindungsröhren zwischen den Kammern, zu gleichem Zwecke wie die der Säuretische.

An anderen Orten traut man dem an die Wand der Kammern angelöteten Säuretische nicht, sondern stellt solche Tische (horizontal oder nach Art eines Regenmessers) in einiger Entfernung von der Wand innerhalb der Kammer

auf; der Tisch ruht dann auf von Bleiröhren gebildeten Füßen, oder auf einem Untersatze von hart gebranntem Ton u. dgl., um ihn über das höchste Niveau der Säure zu erheben, und hat einen durch die Kammerwand nach außen gehenden Ablauf. In manchen Fabriken (z. B. zu Außig) sind beiderlei Säuretische nebeneinander vorhanden, und man bemerkt daselbst, daß der Wandtisch stets zu 2 bis 3° Bé schwächere Säure als der Innentisch gibt; augenscheinlich, weil an der Wand sich mehr Wasserdampf im Verhältnis zur Schwefelsäure kondensiert.

Firman und Cocksedge (Engl. Pat. 52 von 1909) beschreiben Tropftische mit Nuten, die in einen mit Säure abgesperrten Auslaß münden, der

Fig. 245.

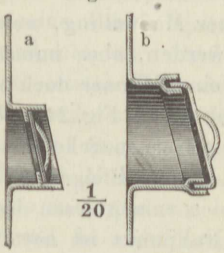
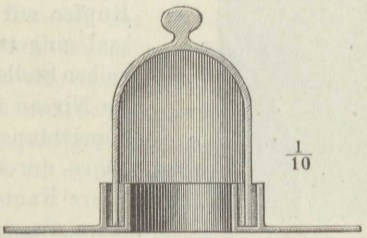


Fig. 246.



so konstruiert ist, daß keine Säure in dem Tropftische zurückbleibt, so daß dieser die genaue während der Beobachtungszeit in der Kammer gebildete Säuremenge anzeigt.

Zum Entnehmen von Proben aus der Bodensäure selbst ist gewöhnlich an einer Stelle der Kammer eine Nische durch Zurückbiegen des unteren Seitenrandes angebracht. Um ganz sicher zu gehen, nehmen manche die Proben direkt aus der Kammer durch ein kleines, zu diesem Zwecke besonders angebrachtes Mannloch, das jedesmal mit feuchtem Ton u. dgl. gedichtet wird; dabei entweicht freilich etwas Gas, aber man läuft nicht die Gefahr, wie in der Nische, stagnierende Säure zu bekommen. Ein solches Mannloch mit seinem Deckel ist in Fig. 245a im Durchschnitt gezeichnet, und genau ebenso können auch die großen Mannlöcher konstruiert werden. Man gibt den Deckeln wohl auch einen umgebogenen Rand, und läßt sie in eine mit feuchtem Ton gefüllte Nut des Mannlochumfanges eingreifen (Fig. 245b). Bei größeren Kammern bringt man mehrere Säuretische, Mannlöcher usw. an.

Zum Probeziehen selbst wendet man einen Stechheber von Blei oder Glas an, den man langsam und gleichförmig einsenkt, um möglichst alle Schichten der Säure in ihm vertreten zu bekommen; es bestehen häufig große Unterschiede zwischen der Säure am Boden und an der Oberfläche.

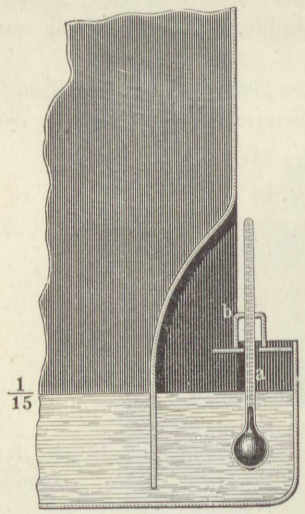
Bei allen gehörig eingerichteten Kammern sind Thermometer an verschiedenen Stellen ihrer Länge (etwa auf je 10 bis 20 m) eingelassen, deren Skala nach außen vorragt. In früheren Zeiten begnügte man sich oft mit einer Prüfung durch Auflegen der Hand auf die Kammerwand!

Für Kammern von nicht über 30 m Länge findet man oft nur je einen Säuretisch, Thermometer usw. Bei größeren Kammern braucht man deren mehrere, gewöhnlich etwa je einen für 20 m Länge.

Den Druck in den Kammern kann man mit irgend einem der am Schlusse dieses Kapitels zu beschreibenden Anemometer (Zugmesser) messen, insbesondere denen von Vogt oder von Sorel.

Auch findet man zuweilen Probestöpsel von Ton, um den Druck im Inneren der Kammer beim Herausnehmen anzuzeigen. Die Spannung der Gase wird auch oberflächlich erkannt durch Aufheben der kleinen Mannlochdeckel, Fig. 246, welche immer oben auf der Kammerdecke mit hydraulischem Verschlusse angebracht sind, und welche zweckmäßig aus Glasglocken bestehen, um die Glasfenster in den Kammern zu beleuchten (s. u.).

Fig. 247.



Zum Messen der Höhe des Säurestandes dienen entweder stationäre Maßstäbe von Blei, welche aber schwer abzulesen und nicht sehr genau zu machen sind, oder Stangen von Kupfer mit genauer Maßteilung, welche jedesmal eingetaucht werden, aber immer an derselben Stelle, weil eine Kammer doch nie absolut im Niveau ist, oder die in Fig. 247 abgebildete Einrichtung eines gläsernen Schwimmers *a*, geführt durch ein kleines Bleigerüst *b*, dessen obere Kante zugleich zum Ablesen des Schwimmers dient; sein Nullpunkt ist natürlich dementsprechend bezeichnet. Freilich wird der Schwimmer je nach der (unter gewöhnlichen Umständen ja nur sehr unbedeutenden) Änderung des Volumgewichtes in der Kammer mehr oder weniger tief einsinken, weshalb man ihm eine recht große Kugel gibt, um diesen ohnehin geringen Unterschied noch weniger bemerklich zu machen; er ist sonst bei weitem das bequemste Mittel zur Ablesung des Säurestandes.

H. C. Moore[1]) bedient sich eines eigenen Rechenschiebers, um den Schwefelsäurevorrat in den Kammern und Lagergefäßen schnellstmöglich zu berechnen.

Ein Instrument zur mechanischen Berechnung des Gewichtes der Säure in den Kammern wird von C. Davidson in Chem. News **87**, 205 und im Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 625 beschrieben.

Ein sehr wichtiges Mittel zur Beurteilung des Kammerganges sind Glasscheiben (Laternen) zur Beobachtung der Farbe des Kammerinneren. Wenn man sich einmal an diese gewöhnt hat, so glaubt man sie gar nicht mehr entbehren zu können; so groß ist die Bequemlichkeit, welche sie gewähren. Man bringt die Scheiben (etwa 20 bis 25 cm im Quadrat groß) in bequemer Augenhöhe an, und zwar bei Anwesenheit eines Daches an den Stellen der Kammerlängsseiten, welche in einer Linie mit den durch Glasglocken bedeckten Mannlöchern in der Decke liegen; dadurch bekommt man hinreichende Beleuchtung. Stehen die Kammern unter Dach, so wird man sich auf andere Weise zu helfen wissen, um eine Beleuchtung der Scheiben hervorzubringen, z. B. durch zwei gegenüberstehende Scheiben, welche mit Fenstern in dem Kammerhause korrespondieren usw. Die Scheiben werden in kleine Bleifalze mit Leinöl-Bleiweißkitt eingesetzt. Man findet öfters die Behauptung ausgesprochen, daß die Farbe des Gasgemenges, durch

[1]) Journ. Ind. Eng. Chem. 1912, S. 677.

die ganze Breite der Kammer hindurch, oder in der diagonalen Linie von der Seite bis nach dem Deckenmannloch betrachtet, zu dunkel sei, und daß es sich daher besser empfehle, solche „Laternen“ in den Verbindungsröhren anzubringen. Dies ist das gerade Gegenteil dessen, was zweckmäßig ist; gerade weil die Gasschicht im ersteren Falle so viel tiefer ist, wird die Beobachtung der Farbe um so empfindlicher und genauer; ein Erblassen der Kammerfarbe, welches bei einer Gasschicht von 6 m Tiefe schon ganz deutlich ist, wird bei einem Rohre von 0,5 m Durchmesser erst wahrnehmbar werden, wenn es zehnmal intensiver ist. Nur in der ersten Kammer, oder da, wo nur eine sehr lange Kammer vorhanden ist, im ersten Teile derselben, wird durch die reichliche Kondensation das Gasgemenge zu trübe und dunkel sein, als daß man seine Farbe beobachten könnte; das ist aber gerade dort ganz unnötig, und man kann überhaupt die Glasscheiben dort ganz fortlassen, denn nur in dem letzten Teile des Kammersystems kommt es darauf an, immer einen Überschuß von roten Dämpfen wahrnehmen zu können. Der Verfasser steht also nicht an, aus eigener vieljähriger Erfahrung die Anbringung von Glasscheiben in oben erwähnter Art in den Kammerwänden selbst auf das wärmste zu empfehlen.

Hier und da zieht man den gewöhnlichen seitlichen Kammerfenstern, welche etwas schwierig rein zu erhalten sind, Glasglocken nach Art der in Fig. 246, S. 735, gezeigten vor, welche auf besonderen kurzen, weiten, knieförmigen Seitenstutzen in der Kammerwandung angebracht sind. Wenn diese Glocken schmutzig geworden sind, so kann man sie augenblicklich gegen reine vertauschen. Man behauptet, daß diese Seitenglocken alle Wechsel in der Kammeratmosphäre ebenso gut wie die in den Kammerwänden selbst angebrachten Fenster zeigen; aber nach anderweitiger Auskunft trifft dies doch nicht zu; oft sind die Seitenglocken noch ganz gelb, während die Kammern schon weiß sind und umgekehrt, da eben der Austausch in diesen Seitenknieen kein augenblicklicher ist.

Apparate zur Einführung der Salpetersäure in die Bleikammern.

Diese teilen sich in zwei große Klassen, je nachdem die Salpetersäure aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, das durch die Röstgase aus den Schwefel- oder Kiesöfen erhitzt wird, als Dampf, gemischt mit den Röstgasen, in die Kammern eintritt, oder in besonderen Apparaten in flüssiger Form bereitet und in solcher in die Kammern eingeführt wird. Welches von beiden Systemen das beste sei, darüber sind die Ansichten noch nicht völlig übereinstimmend. Das System mit dampfförmiger Säure, welches früher ganz allgemein war, das auch jetzt noch in ganz England das herrschende ist und auf dem Kontinent an ziemlich vielen Orten angetroffen wird, hat den Vorzug der größeren Einfachheit und Ersparnis an Arbeit und Brennmaterial. Der dafür auch angeführte Vorzug, daß man geringeren Verlust als bei der Darstellung flüssiger Säure habe, die man doch wieder vergasen müsse, ist freilich nicht so groß, als es auf den ersten Blick aussieht, denn auf einem irgend längeren Wege der Gase bis zu den Kammern wird sich leicht etwas Salpetersäure verdichten und zum Zerfressen des Mauerwerks, Eisens usw. Veranlassung geben, während die flüssige Salpetersäure immer genau da eingeführt wird, wo man sie braucht. Auch wird infolge der Anwesenheit von Salpeter-

säure im Röstgase die Schwefelsäurebildung leicht zu früh anfangen, ehe das Gas in die Kammern gelangt ist, namentlich wenn es durch Säuredampfpfannen, Flugstaubkammern u. dgl. zu stark abgekühlt wird. Dagegen befürchten manche, daß in den Salpeteröfen bei zu starker Hitze der Röstgase das Zersetzungsgefäß so heiß werden könne, daß sich ein Teil der Salpetersäure nicht nur zu niederen Säuren des Stickstoffs, sondern bis zu Stickoxydul oder gar freiem Stickstoff hinab zersetze; doch nehmen die Arbeiter gewöhnlich so viel Schwefelsäure, daß dieser Fall nicht leicht eintreten wird, und die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff findet gar nicht so leicht statt, wie man früher gemeint hat (vgl. unten S. 747).

Die Vorteile, welche die Einführung der Salpetersäure in flüssiger Form gewährt, sind folgende: Erstens die Vermeidung des Einströmens von falscher Luft in die Kammern und des Ausströmens von Röstgasen in die Atmosphäre, welche beide bei vielen (aber nicht allen) Systemen der Anwendung von dampfförmiger Säure eintreten und häufig sehr lästig fallen. Zweitens die Möglichkeit, beliebige Mengen von Salpetersäure anzuwenden und zwar so schnell wie man will, während man in dem anderen Falle von der Hitze der Röstgase abhängig ist, welche gerade bei schlechtem Röstprozesse, wo man am meisten Salpetersäure braucht, zuerst im Stiche läßt. Drittens und vor allem die genaue Regulierung, welche die Speisung mit flüssiger Säure zuläßt, und der ganz kontinuierliche Zulauf derselben, im Gegensatze zu der stoßweisen Entwickelung der gasförmigen Säure aus der Salpetermischung. Diese Vorteile haben dahin geführt, daß auf dem Kontinent die meisten der neueren Fabriken zur flüssigen Salpetersäure übergegangen sind; daß sie dabei weniger Chilisalpeter konsumieren, als die mit Dampf aus Salpetermischung arbeitenden, ist jedoch keineswegs erwiesen.

Nach Muspratts Dictionary of Chemistry (1852) II, S. 1029 soll sogar umgekehrt ein kontinentaler Fabrikant, der früher mit flüssiger Salpetersäure arbeitete, in England die Anwendung des festen Salpeters gesehen und bei seiner Rückkehr nach Hause ein Drittel seines Salpeters durch Einführung des englischen Prozesses erspart haben. Dieses spricht freilich nicht sehr für die Sorgfalt, mit der jener Fabrikant früher gearbeitet hatte, und ist sicher in keiner Weise maßgebend. In neuerer Zeit ist der entgegengesetzte Übergang häufig vorgekommen. Nur dann wird die Anwendung der flüssigen Salpetersäure Nachteil bringen, wenn der Einführungsapparat für diese nicht so konstruiert ist, daß sie vollständig verflüchtigt oder in gasförmige Produkte verwandelt wird, ehe sie den Boden der Kammer erreicht, den sie sonst angreifen würde. Die Zersetzung der Salpetersäure geschieht durch die Einwirkung des Schwefeldioxyds und Wasserdampfes, und diese müssen in der Art einströmen, daß ihnen die Salpetersäure möglichst ausgesetzt ist.

Manche erwarten von der Anwendung des festen Salpeters zur Entwickelung von Salpetersäuredämpfen den Vorteil, daß man einer Beschädigung der Kammer von der Art, wie sie bei unvorsichtiger Behandlung mit flüssiger Säure bei nicht ganz genauer Aufsicht eintreten kann, nicht ausgesetzt ist, während auch die stoßweise Entwickelung der Salpeterdämpfe dadurch weniger schädlich wird, daß man mehrere Entwickelungsapparate anbringt und dieselben abwechselnd beschickt, etwa alle Stunden, nachdem gerade ein neuer Pyritofen beschickt worden ist. Man bekommt auf diese Weise die größere Entwickelung von Salpeterdämpfen parallel laufend mit derjenigen von

Schwefeldioxyd, was sicher recht rationell genannt werden kann. Noch sicherer wird dies, wenn man eine Einrichtung anbringt, um die zur Zersetzung des Salpeters dienende Schwefelsäure nicht auf einmal, sondern allmählich zulaufen zu lassen. In der Tat wollen die besten der großen englischen Fabriken, welche damals sämtlich festen Salpeter anwendeten, mit ebenso wenig Salpeter und mit ebenso gutem Ausbringen an Schwefelsäure arbeiten, als dies die besten der mit flüssiger Salpetersäure arbeitenden kontinentalen Fabriken tun, und auch auf dem Kontinent arbeiten die mit festem Salpeter beschickenden Fabriken im ganzen ebenso gut wie ihre Nachbarn mit flüssiger Salpetersäure. Es ist jedoch sehr schwierig, solche Angaben zu kontrollieren, da sehr wenige Fabrikanten ihre wirklichen Betriebszahlen anderen mitteilen, und viele derselben diese Zahlen gar nicht einmal selbst mit dem Grade der Genauigkeit kennen, der für die Entscheidung dieser Frage nötig wäre.

Ohne allen Zweifel kann der Kammerprozeß in regelmäßigerer Weise bei kontinuierlicher Zufuhr von flüssiger Salpetersäure geführt werden (vgl. weiter unten Eschellmanns Versuche in Widnes). Der früher berechtigte Einwand gegen dieses System, daß im Falle eines Zusammensturzes der „Kaskaden“ (s. unten) die erste Kammer sehr leiden müsse, ist dahingefallen, da man die Kaskaden entweder durch Einführung der Salpetersäure in den Gloverturm oder durch Zerstäuber vollkommen ersetzen kann, und dies in den allermeisten Fabriken wirklich getan hat. Die Arbeit, welche die Darstellung der Salpetersäure in großen Apparaten und ihre Kondensation erfordert, ist kaum größer als die des fortwährenden Einsatzes von festem Salpeter bei dem englischen System; der Verbrauch an Schwefelsäure ist bei dem ersteren System erheblich geringer, als bei dem letzteren, was durch eine Verwertung des Bisulfats nicht ganz kompensiert wird, und dies zahlt einen Teil der Kohlen für die Heizung der Salpetersäureretorten, die man übrigens bisweilen durch die Kiesofengase bewirkt.

Diese Gründe erklären es, warum in der Mehrzahl der kontinentalen Fabriken die Anwendung von flüssiger Salpetersäure für den Kammerprozeß auch schon früher trotz der größeren (zum Teil auch nur scheinbar größeren) Mühe vorgezogen wurde und noch heute vorgezogen wird. Wenn man alle Unannehmlichkeiten des anderen Verfahrens, das Entweichen von schädlichen Dämpfen, das Überlaufen der Mischung, die hin und wieder vorkommende unvollkommene Zersetzung des Salpeters, die öftere Einführung von falscher Luft in die Kammern, zusammenfaßt, so überwiegt dies doch die auf die Fabrikation und Speisung mit flüssiger Salpetersäure verwendete Mühe. Daß trotzdem früher sämtliche englische Fabrikanten letzteres verschmähten, läßt sich wohl nur aus der Furcht davor erklären, daß der Übergang von ihrem System zu flüssiger Salpetersäure bei den nicht daran gewöhnten Arbeitern Schwierigkeiten machen würde. Wie sehr aber die Unvollkommenheit des jetzigen Systems in England selbst gefühlt wurde, das wird durch die verschiedenen später zu erwähnenden Versuche zur Speisung der Kammern mit einer Lösung von Natronsalpeter erwiesen. Heutzutage arbeitet wohl die große Mehrzahl auch der englischen und amerikanischen Schwefelsäurefabrikanten mit flüssiger Salpetersäure.

Wir werden nun beide Arten der Salpetersäureeinführung besprechen, und zwar zunächst die

Einführung der Salpetersäure im dampfförmigen Zustande aus festem Salpeter und Schwefelsäure.

Die dafür gebräuchlichen Einrichtungen sind zum Teil schon oben, bei Beschreibung der Schwefel- und Kiesöfen, S. 437, 439, 442, 464, 475, 561 besprochen worden. Es ist daselbst auch schon auf die Nachteile hingewiesen worden, welche es mit sich bringt, wenn man die Salpetertöpfe in den Öfen selbst oder überhaupt so aufstellt, daß das überkochende saure Natriumsulfat in die Öfen laufen kann. Man bestimmt also neuerdings immer einen speziell für diesen Zweck im Gaskanale hergestellten weiteren und höheren Raum, den Salpeterofen, für diesen Zweck. Er liegt über, oder noch besser hinter den Kiesöfen, besitzt die nötigen Arbeitstüren und eine Bodenplatte von Gußeisen mit aufstehendem Rande zur Aufsammlung des Überkochenden. Die Salpetertöpfe selbst haben verschiedene Gestalt, wie sie z. B. Fig. 248 zeigt. Bei *aa* sieht man unter dem Boden angegossene Leisten, welche das Hin- und Herschieben der Töpfe erleichtern. Sie fassen $3^1/_2$ bis 5 kg Salpeter. Die Arbeit mit diesen Töpfen, welche man merkwürdigerweise noch in manchen sonst tadellos eingerichteten Fabriken trifft, ist eine sehr mühsame und unvollkommene.

Fig. 248.

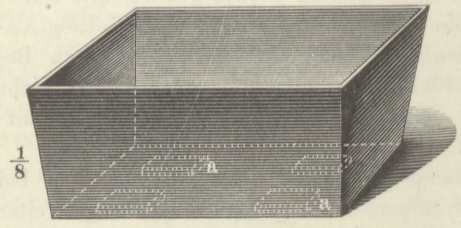
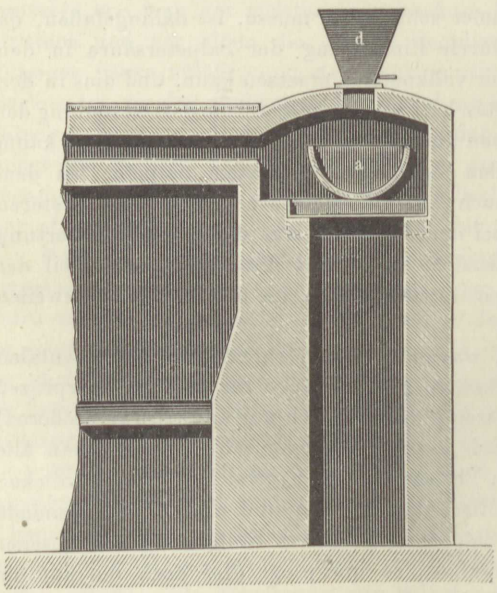


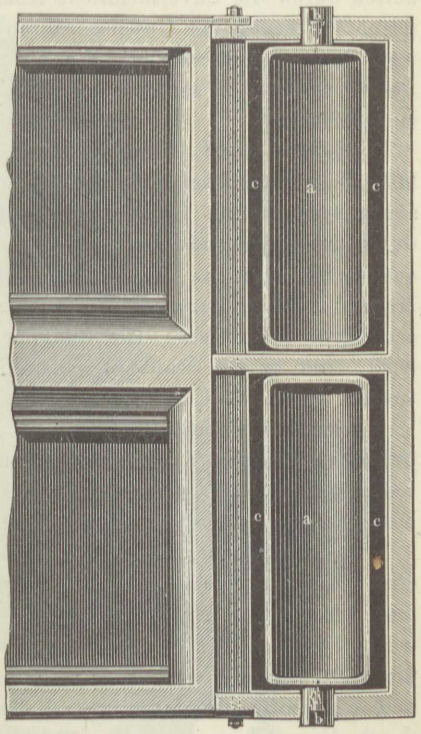
Fig. 249.



Viel vollkommener als diese fast ganz veraltete Methode ist diejenige, wobei der Salpeter in einem feststehenden Apparate zersetzt und das flüssige saure Natriumsulfat durch ein Rohr abgelassen wird. Dazu dient ein halbzylinderförmiger gußeiserner Apparat *a*, Fig. 249 und 250, mit angegossenem, etwas konisch ausgebohrtem Rohre *b*. Dieses ragt aus dem Salpeterofen heraus und ist während der Operation durch einen eingeschliffenen Eisenstopfen mit langem Stiel verschlossen; außen befindet sich darunter eine Eisenplatte mit Rand zum Auffangen des ausfließenden Sulfats, welches darauf sofort erstarrt. Die inwendig angebrachte Platte *c* fängt das Überschäumende auf. Der Salpeter wird durch den mit Schieber versehenen Trichter *d* ein-

gebracht und nach Wiedereinstecken des Schiebers durch Auffüllen mit der nächst zu verwendenden Menge Salpeter gasdicht gemacht. Ein (in der Zeichnung nicht angegebenes) S-förmiges Rohr dient zum Einfüllen der Schwefelsäure, für welche am besten ein kleiner Behälter mit Hahn oder Heber darüber angebracht ist; man sollte die Schwefelsäure aus dem Behälter durch ein Rohr mit sehr verengter Spitze in das S-förmige Rohr einlaufen lassen, damit das Einlaufen längere Zeit dauert und der Salpeter nur allmählich zersetzt wird. Nach Pohl[1]) verwendet man am besten zu diesem Zwecke Röhren aus Quarzglas („Vitreosil") mit gußeiserner Schutzmuffe. Eine (ebenfalls nicht gezeichnete und oft nicht vorhandene) eiserne Rührkrücke, deren Stiel durch die Vorwand über *b* in einer so dicht wie möglich schließenden oder mit Lehm verklebten Öffnung geht, dient zum Ausgleichen der Mischung in der Pfanne und zum Umrühren mit der Säure. Man beschickt einen Apparat von der hier gezeichneten Größe mit je 25 kg Salpeter, den man bequem in zwei Stunden zersetzen kann. Jedenfalls aber sollte man zwei oder mehr solcher Apparate haben, um durch abwechselnde Beschickung mehr Regelmäßigkeit in den Strom des Salpetersäuregases zu bringen.

Fig. 250.



Eine noch bessere Art der Einmauerung, als die gezeichnete, ist es, wenn man die Salpeterpfannen auf Eisenschienen so setzt, daß die Röstgase auch unter ihren Boden, also ringsherum, streichen können; die Platte zum Auffangen des Überschäumenden, welche ebenfalls den Boden des Salpeterofens bildet, muß also dann etwas tiefer angebracht sein.

In Oker wird der Salpeter in gußeisernen Retorten zersetzt, welche in die dort angewendeten hohen Schachtöfen (S. 461) eingesetzt sind und durch deren Hitze geheizt werden; das Dampfausführungsrohr mündet in den Kanal für die Röstgase.

Rice patentierte in England (Nr. 16757 von 1892) die seit vielen Jahren an verschiedenen Orten als selbstverständlich bestehende Einrichtung, den Salpeterofen in der Art zwischen die Kiesöfen und den Gloverturm einzuschalten, daß man vermittelst Ventilen das Röstgas nach Belieben in den Salpeterofen oder auch direkt in die Bleikammer führen kann.

A. P. O'Brien[2]) beschreibt einen zylindrischen Salpeterofen, durch den die Pyritofengase mittels eines Ventilators hindurchgeblasen werden, mit vielen konstruktiven Einzelheiten.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 1850. — [2]) U. S. P. 694024; Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 408.

Ein zwischen den beschriebenen Verfahren und der gewöhnlichen Salpetersäurefabrikation mitten inne liegender Weg ist der, die Salpetersäure in den gewöhnlichen Retorten (S. 166 ff.) durch Erhitzung mittels Kohlenfeuerung zu entwickeln, aber die Dämpfe nicht zu flüssiger Säure zu kondensieren, sondern direkt in die Kammern zu führen. Dieses nach Jurisch[1]) um 1880 in einigen englischen Fabriken angewendete Verfahren besitzt weder die Einfachheit und Billigkeit der Zersetzung durch heiße Röstgase, noch den Vorzug der genauen Regulierbarkeit, wie die Anwendung der flüssigen Säure. Man braucht ebensoviel Kohlen und fast ebensoviel Arbeit wie für letztere, und die Leitung der Säuredämpfe in die Kammern verursacht Schwierigkeiten durch die unvermeidliche Kondensation von flüssiger Säure, die auch durch Fütterung der Gußeisenröhren mit Tonröhren und Asphaltkitt keineswegs überwunden werden. Wenn der Fabrikant sich einmal von dem alten System lossagt, so sollte er gleich dahin kommen, mit flüssiger Salpetersäure zu operieren.

Die Soc. an. L. Vogel (D. R.-P. Nr. 171088; Engl. Pat. 6846 von 1904) läßt die in gewöhnlichen Salpetersäureretorten aus Chilisalpeter und Schwefelsäure entwickelten Dämpfe, ohne sie zu flüssiger Säure zu kondensieren, durch den Gay-Lussacturm gehen, wo sie absorbiert und später im Gloverturm ausgenutzt werden. Auf diesem Wege kann man den Kammern große Mengen Salpetersäure kontinuierlich zuführen, mit Hilfe eines dazwischen geschalteten Ventilators. Die Zylinder, in denen die Salpetersäure entwickelt wird, sind in die Staubkammern hinter den Kieskammern eingebaut und werden durch die Kiesofengase erhitzt.

Pezzati (Franz. Pat. 404708) läßt die salpetrigen Gase aus den Salpeteröfen direkt in die Kammern, statt durch den Gloverturm gehen. (Dieses Verfahren ist schon vor vielen Jahren sehr allgemein angewendet, aber durch bessere Methoden verdrängt worden.)

Dervig (Amer. Pat. 850820) verwendet statt der gewöhnlichen Salpeteröfen einen mit Quarzstücken oder Koks ausgesetzten Turm, durch den man eine Lösung von Natriumnitrat in Schwefelsäure laufen läßt und der entweder zwischen die Kiesöfen und den Gloverturm oder zwischen diesen und die erste Kammer gestellt wird. Im ersten Falle läßt man einen Teil der heißen Kiesofengase, im zweiten Falle sämtliche Austrittsgase aus dem Glover durch diesen Turm (der etwa ein Fünftel des Durchmessers des Glovers hat) hindurchgehen, um die erforderliche Hitze zur Austreibung der Salpetersäure zu erzielen. — Der Berichterstatter in Chem.-Ztg., Repert. 1907, S. 242, bemerkt hierzu ganz richtig, daß dieser Turm sehr leicht durch auskristallisierendes Natriumsulfat verstopft werden wird.

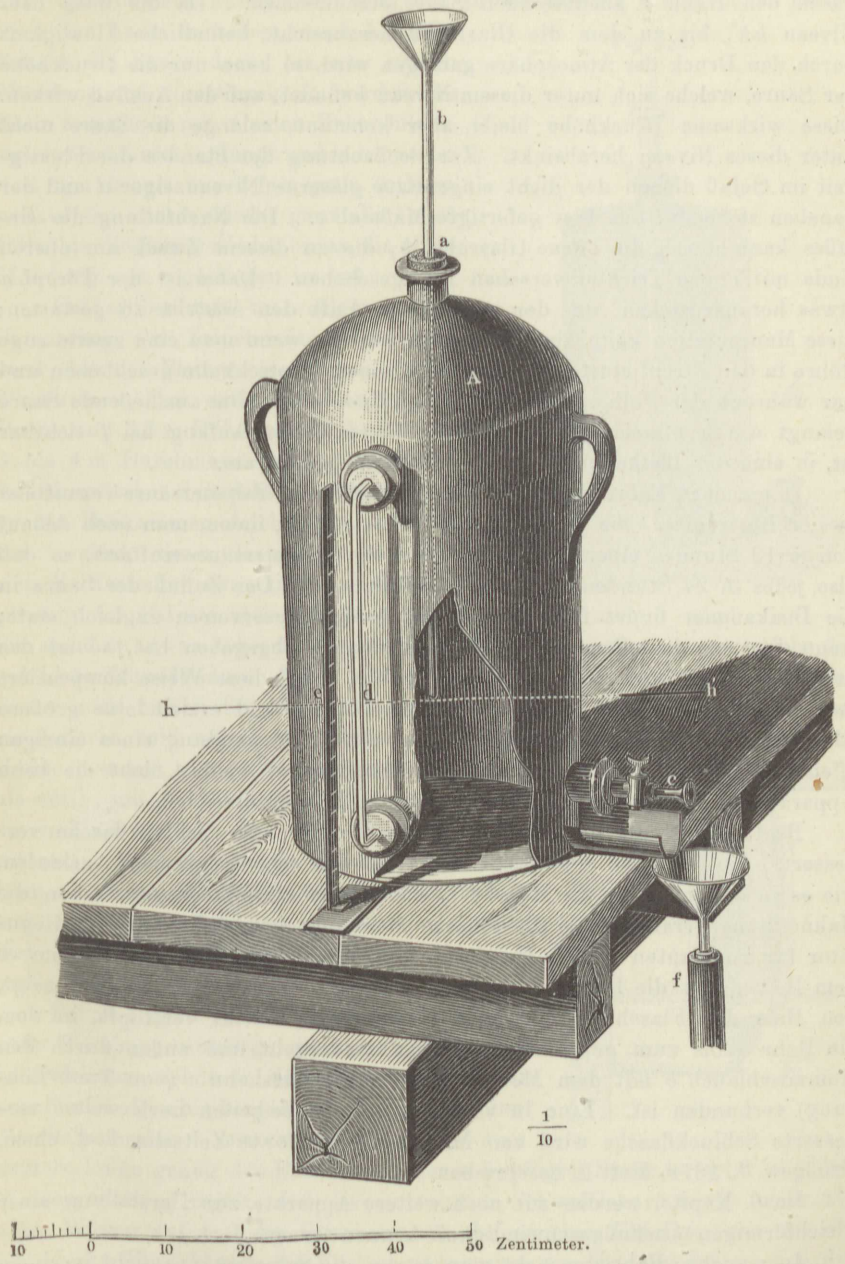
Einführung der Salpetersäure im flüssigen Zustande.

Man verwendet die Salpetersäure in der Stärke, wie sie ohne Mühe aus den früher beschriebenen Retorten (S. 166 ff.) gewonnen wird; sie kann übrigens, namentlich im Gloverturm, auch noch beliebig schwächer, etwa 30° Bé (26° D) oder selbst darunter, angewendet werden, und auf ihre Reinheit kommt es natürlich kaum an. Im Gegenteil kann man alle schwachen und unreinen,

[1]) Schwefelsäurefabrikation, S. 130.

als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Handelssalpetersäure abfallenden Säuren in den Schwefelsäurekammern sich zunutze machen.

Fig. 251.



Man muß aber einen möglichst gleichförmigen, kontinuierlichen Zufluß der Säure herstellen, der sich leicht nach Bedürfnis regeln lassen muß. Am einfachsten läßt sich dies mit Hilfe einer Mariotteschen Flasche, Fig. 251, erzielen. Das Steinzeuggefäß *A*, welches die Salpetersäure enthält, ist mit

dem durchbohrten Kautschukpfropfen *a*, in den die Glasröhre *b* luftdicht eingesteckt ist, geschlossen. Diese Röhre dient als einziger Weg, auf dem atmosphärische Luft in das Gefäß *A* eindringen kann, um den Raum der durch den Hahn *c* ausfließenden Säure einzunehmen. Da die über dem Niveau *hh'*, bis zu dem die Glasröhre herabreicht, befindliche Flüssigkeit durch den Druck der Atmosphäre getragen wird, so kann nur die Druckhöhe der Säure, welche sich unter diesem Niveau befindet, auf den Ausfluß wirken. Diese wirksame Druckhöhe bleibt aber konstant, solange die Säure nicht unter dieses Niveau herabsinkt. Zur Beobachtung des Standes der Flüssigkeit im Gefäß dienen der dicht eingesetzte gläserne Niveauzeiger *d* und der daneben stehende, aus Blei gefertigte Maßstab *e*. Die Nachfüllung des Gefäßes kann durch die offene Glasröhre *b*, die zu diesem Zweck am oberen Ende mit einem Trichter versehen ist, geschehen. Dabei ist der Pfropf *a* etwas herauszuziehen, um der verdrängten Luft den Austritt zu gestatten; diese Manipulation kann aber vermieden werden, wenn man eine zweite enge Röhre in den Pfropf einsteckt, welche mit einem Quetschhahn geschlossen und nur während der Füllung des Gefäßes geöffnet wird. Die ausfließende Säure gelangt durch gläserne oder tönerne Röhren, deren Anfang bei *f* sichtbar ist, in eine der Bleikammern auf die Verteilungsapparate.

In manchen Fabriken regelt man den Zufluß der Salpetersäure vermittelst zweier Reservoire. Sie werden abwechselnd gefüllt, indem man nach Ablauf von je 12 Stunden einem derselben die nötige Salpetersäure zuführt, so daß also jedes in 24 Stunden einmal neu gefüllt wird. Der Zufluß der Säure in die Bleikammer findet fortwährend aus beiden Reservoiren zugleich statt; wenn das eine derselben die Hälfte seiner Säure abgegeben hat, so ist das andere leer geworden und wird frisch gefüllt. Auf diese Weise kompensiert man einigermaßen den Wechsel der Druckhöhen und erzielt eine größere Gleichförmigkeit des Zuflusses der Säure, als bei Anwendung eines einzigen offenen Reservoirs, kann aber selbstverständlich bei weitem nicht die beim Apparat von Mariotte stattfindende Regelmäßigkeit erreichen.

Bode[1]) hat die gewöhnliche Mariottesche oder Schluckflasche verbessert. Sie leidet an dem Übelstande, daß bei sehr langsamem Auslaufen, wie es in diesem Falle die Regel ist, das kleinste Sandkorn usw. schon die Hahnöffnung verstopft und die Flasche überhaupt gar nicht mehr als Regulator für konstanten Abfluß fungiert. Dies hat Bode vermieden, indem er dem Bodenhahn die Regulierung ganz abnimmt und, wie es Fig. 252 zeigt, den Hals der Flasche durch einen Gummistopfen dicht verstopft, in dem ein Rohr *a* bis zum gewünschten Niveau niedergeht und außen durch den Gummischlauch *b* mit dem Metall- oder besser Glashahn *c* (von 3 mm Bohrung) verbunden ist. Eine in verschiedenen Einzelheiten noch weiter verbesserte Schluckflasche wird von M. Liebig in Posts Zeitschr. f. d. chem. Großgew. f. 1878, Heft 2, beschrieben.

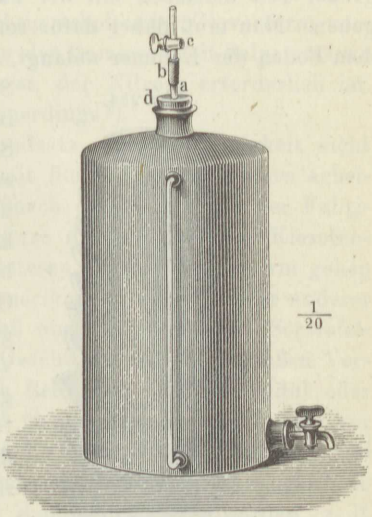
Im 6. Kapitel werden wir noch weitere Apparate zur Herstellung einer gleichförmigen Ausflußgeschwindigkeit kennen lernen.

In manchen Fabriken zieht man es vor, die Salpetersäure nicht in einem ganz dünnen Strahle kontinuierlich, sondern in größeren Mengen intermittierend zufließen zu lassen, wozu eine heberartige Vorrichtung, wie z. B. in

[1]) Dingl. polyt. Journ. **220**, 538.

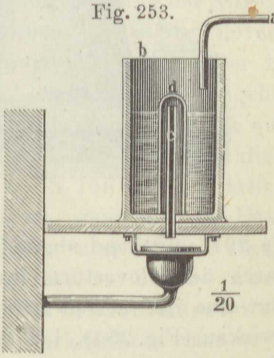
Fig. 253, dient. Das Rohr *a* führt Salpetersäure in ein Tongefäß *b*, durch dessen Boden ein Rohr *c* geht, das oben etwa bis $^3/_4$ der Höhe von *b* reicht und beiderseitig offen ist. Darüber steht das weitere Rohr *d*, welches oben geschlossen, unten aber offen ist, so daß die aus *a* zufließende Säure auch den Raum zwischen *c* und *d* erfüllt. Sobald die Säure darin bis zur oberen Mündung von *c* gestiegen ist, wird dieses Rohr zusammen mit *d* einen Heber bilden, welcher zu laufen anfängt und in kürzester Zeit den Inhalt von *b* fast ganz entleert, worauf sich dieses wieder ganz allmählich füllt, bis die Säure wieder bis an die obere Mündung von *c* gestiegen ist usf.

Fig. 252.



Früher benutzte man allgemein zur Zersetzung der Salpetersäure eine oder zwei kleine Bleikammern, sogenannte Tambours, von etwa 7 m Länge, 3 m Breite und 3,5 m Höhe, oder Zylinder von 3 bis 4 m Durchmesser und 3,5 m Höhe, welche zwischen dem Schwefelofen und der großen Bleikammer errichtet wurden. In der zweiten dieser Kammern befanden sich die Kaskaden usw., in denen die Zersetzung der Salpetersäure vor sich ging. Sie stand in etwas höherem Niveau als die erste kleine Kammer, in welche die gebildete Schwefelsäure abfloß und welche nur dazu dienen sollte, um diese Säure noch ferner der Einwirkung der schwefligen Säure auszusetzen und sie dadurch vollkommen von Säuren des Stickstoffs zu befreien. In die erste Kammer wurde so viel Wasserdampf eingeführt als nötig, um die Bildung der Kammerkristalle zu verhindern, oder um diese Verbindung zu zersetzen, wenn sie etwa in der aus der zweiten Kammer kommenden Schwefelsäure enthalten war. Die Säure, welche sich in der ersten kleinen Kammer sammelte, floß aus derselben in die große Bleikammer ab.

Fig. 253.



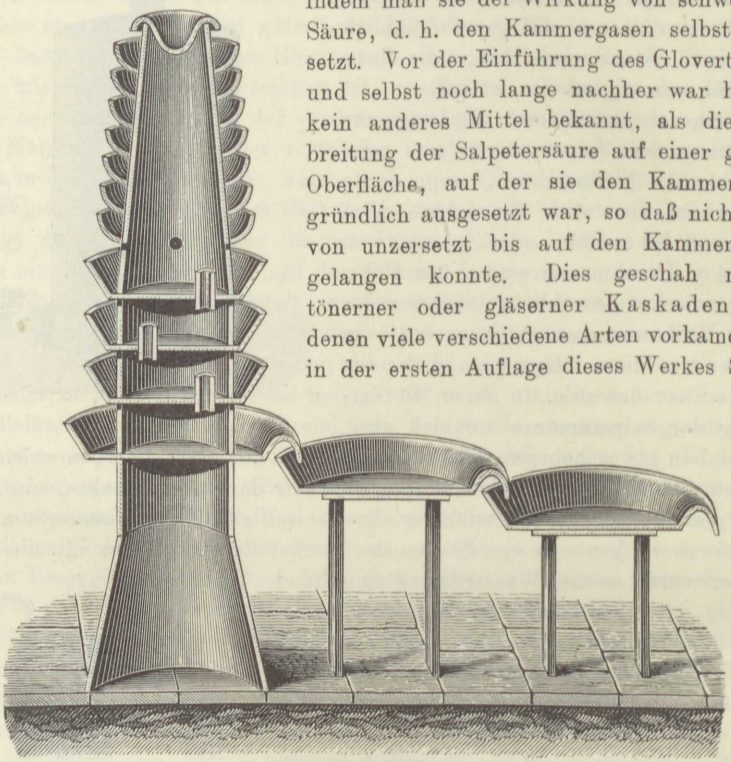
Bei richtigem Verfahren ist jedenfalls der erste Tambour unnötig, denn man kann die Schwefelsäure schon in derselben Kammer frei von Stickstoffverbindungen erhalten, in welcher die Salpetersäure zersetzt wird, wenn man letztere lange genug der Einwirkung der schwefligen Säure aussetzt und den Wassergehalt so regelt, daß die entstehende Schwefelsäure etwas mehr als 4 Äq. Wasser auf je 1 Äq. Säure enthält. In manchen Fabriken war nur die fehlerhafte Einrichtung des Kaskadenapparates die Ursache davon, daß die Schwefelsäure in der zweiten kleinen Kammer oft eine bedeutende Menge von Salpetersäure enthielt.

Die Tambours sind aber überhaupt ganz unnötig; man kann die Kaskaden sehr gut in der ersten großen Kammer selbst aufstellen, und wo die Salpeter-

säure, was ja jetzt ohnehin in allen besseren Fabriken geschieht, durch den Gloverturm eingeführt wird, fallen die Kaskaden natürlich ganz weg.

Wenn man die Salpetersäure einfach in die Bleikammern einlaufen lassen wollte, so würde sie großen Schaden tun. Sie würde sich in der Kammersäure auflösen und den Kammerboden schnell zerstören; auch würde ein großer Teil derselben mit der zum Verbrauch abgezogenen Säure verloren gehen. Man muß daher dafür sorgen, daß keine Salpetersäure als solche auf dem Boden der Kammer anlangt, daß sie vielmehr schon vorher in gasförmige Stickoxyde zersetzt wird. Dies geschieht, indem man sie der Wirkung von schwefliger Säure, d. h. den Kammergasen selbst, aussetzt. Vor der Einführung des Gloverturmes und selbst noch lange nachher war hierfür kein anderes Mittel bekannt, als die Ausbreitung der Salpetersäure auf einer großen Oberfläche, auf der sie den Kammergasen gründlich ausgesetzt war, so daß nichts davon unzersetzt bis auf den Kammerboden gelangen konnte. Dies geschah mittels tönerner oder gläserner Kaskaden, von denen viele verschiedene Arten vorkamen, die in der ersten Auflage dieses Werkes S. 287

Fig. 254.



bis 297 eingehend abgebildet und beschrieben sind. Da jedoch die Kaskaden durch den Gloverturm fast ganz verdrängt worden sind, so zeigen wir hier nur eine der besten Arten von Kaskaden, diejenige von Fikentscher in Zwickau (Fig. 254), bei der die oben einlaufende Säure über eine sehr große Oberfläche ausgebreitet wird, ehe sie am Boden ankommt.

Ein allen Kaskadenvorrichtungen gemeinschaftlicher Fehler ist der, daß es schwer ist, sich fortlaufend davon zu überzeugen, daß die Salpetersäure wirklich zersetzt ist, ehe sie auf dem Kammerboden ankommt. Man läßt zuweilen die letzte Kaskade, Rinne u. dgl. nach außen münden und die Säure erst dann in die Kammer zurückfließen, um sich von ihrer vollständigen Denitrierung überzeugen zu können, aber dies kann man doch nicht fortwährend tun, und in dem Zwischenraume zwischen zwei Untersuchungen kann schon viel Unheil geschehen.

Weitaus die einfachste Methode der Speisung mit Salpetersäure ist die, sie zugleich mit der Nitrose durch den Gloverturm laufen zu lassen. Zuerst fürchtete man sich davor, dies zu tun, weil man davon Verlust an Salpeter befürchtete; aber es ist nun in vielen der best geleiteten Fabriken seit vielen Jahren geschehen, ohne daß der mindeste Mehrverbrauch von Salpeter bemerkt worden wäre, und man kann heute mit Bestimmtheit den Satz aufstellen, daß überall, wo ein richtig arbeitender Gloverturm vorhanden ist, ein anderer Apparat zur Speisung der Kammern mit Salpetersäure ganz ebensowenig wie etwa zum Denitrieren der Nitrose erforderlich ist. Hartmann und Benker bestätigen dies neuerdings [1]).

Dies ist ein allgemein anerkannter Grundsatz, dessen Richtigkeit nicht nur durch die vieljährige Praxis fast aller mit flüssiger Salpetersäure arbeitenden Fabriken, sondern vor allem auch durch diejenige aller der Fabriken ist, welche Salpetersäure mit Schwefelsäure durch die heißen Kiesofengase zersetzen und die Dämpfe mit den letzteren in den Gloverturm gehen lassen, d. h. aller englischen, der meisten amerikanischen und vieler anderer Fabriken. Um so merkwürdiger ist es, daß noch in Jurischs „Schwefelsäurefabrikation", S. 135 und 153 die alte Geschichte von dem großen Verluste an Salpetersäure im Gloverturm durch Reduktion zu Stickoxydul oder elementarem Stickstoff wiederholt wird, auf Grund der von mir schon vor mehreren Jahrzehnten widerlegten Versuche Vorsters (vgl. 6. Kapitel) und einiger gar nicht einmal durch positive Daten belegter „Erfahrungen" in nordfranzösischen Fabriken. Wo wirklich Zahlen angeführt werden, z. B. über Hurters Versuche von 1877, muß Jurisch zugeben, daß bei sorgfältiger Arbeit (kann man denn eine andere überhaupt in Betracht ziehen?) nach Einführung des Gloverturmes nicht mehr Salpeter als früher verbraucht wurde.

Im Widerspruch zu der angeblich zerstörenden Wirkung auf die Stickstoffoxyde steht es, daß Jurisch selbst in dem von der Denitrierung der Nitrose handelnden Abschnitte es ausspricht, er ziehe für diesen Zweck den Gloverturm allen übrigen Apparaten vor. Da nun doch weitaus mehr Salpeter in Form von Nitrose als in der von Salpetersäure durch den Gloverturm geht, und da die angebliche zerstörende Wirkung dieses Turmes genau dieselbe auf beide sein muß, so kann auch nach Jurisch diese Wirkung kaum merklich sein. Man beachte auch Jurischs eigene Bemerkung (S. 156 seiner Schrift), man könne den Verbrauch an Salpeter etwas verringern, wenn man die Gay-Lussacsäure in guten Kaskaden zersetze und den Gloverturm nur zur Denitrierung und Eindampfung der Kammersäure benutze; es bleibe aber fraglich, ob die Kosten für den Betrieb der Kaskaden durch den kleinen Salpetergewinn gedeckt würden! In Wirklichkeit wäre eben überhaupt gar kein Salpetergewinn vorhanden!

Bei diesem hartnäckigen Festhalten an einer längst widerlegten Annahme wird noch dazu übersehen, daß in den Hunderten von Fabriken, wo man das englische Verfahren der Zersetzung der Salpetersäure im Röstgaskanal ausübt, die sämtliche Salpetersäure sich in Gegenwart des größtmöglichen Überschusses an Schwefeldioxyd und bei einer viel höheren Temperatur als im Gloverturm entwickelt, wonach sich ja alle diejenigen, welche die „zerstörende" Wirkung

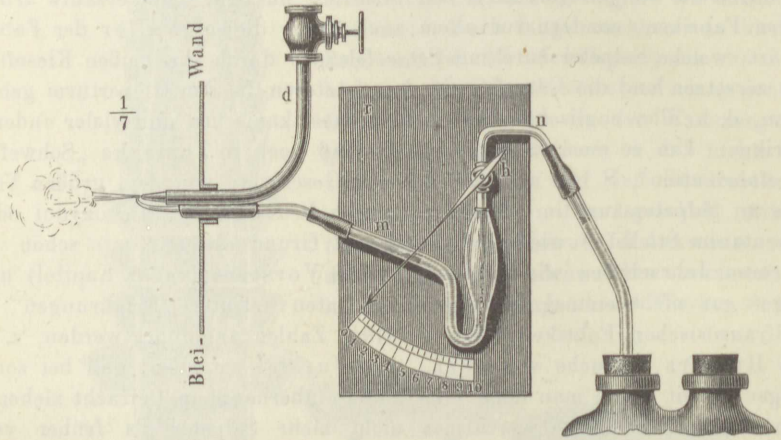
[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 135.

des Gloverturmes auf nitrose Gase behaupten, wundern müßten, warum nicht bei obigem Verfahren fast alle Salpetersäure zu N_2O und N reduziert wird!

Es ist hiernach kaum nötig anzuführen, daß Sorel[1]), dem die Erfahrung der vielen Fabriken von St. Gobain zu Gebote stand, ausdrücklich sagt, es finde keine Zerstörung von Salpetersäure im Gloverturm statt.

Die Salpetersäure wird am einfachsten in der erforderlichen Menge in das für Nitrose bestimmte Reservoir unterhalb des Turmes gegossen, und beide werden zusammen aufgepumpt. Wenn man aber für die Kammern eine ganz verdünnte, als Nebenprodukt erhaltene Salpetersäure verwenden will, so könnte dadurch die Nitrose schon außerhalb denitriert, wohl auch

Fig. 255.



das Blei des Reservoirs angegriffen werden, und man wird besser diese Säure oben auf den Turm bringen und durch einen der Wasserverschlüsse einlaufen lassen.

Da jedoch in einzelnen Fällen ein Gloverturm nicht vorhanden oder verwendbar ist, so sei hier ein sehr wirksamer Zerstäubungsapparat für Salpetersäure beschrieben, welcher von M. Liebig konstruiert worden ist[2]). Es ist eine Art Inhalationsapparat, bestehend aus Platin und Glas, durch welchen die Salpetersäure in Staubform in die Kammer eingeführt wird (Fig. 255). Der eigentliche Injektor besteht aus einem Dampfrohr von Blei *d* mit Platinmundstück (man verwendet hier Platin, um die Ausströmungsöffnung von beiläufig 4 bis 5 mm Durchmesser dauernd rein zu erhalten) und einem unter diesem angebrachten Glasrohre von etwa 5 mm Durchmesser. Letzteres ist vorn aufgebogen und endet in einer feinen Spitze genau vor der Mitte der Dampfausströmungsöffnung. Durch Überkleidung des Glasrohres mit Blei wird dieses fest mit dem Dampfrohre verbunden. Damit sich das Glasrohr in der Bleiumhüllung nicht bewegen kann, wird es vor der Flamme an einer Stelle etwas platt gedrückt. Dieser Injektor wird 5 bis 10 cm tief durch einen an der Kopfwand der Hauptbleikammer befindlichen kurzen Rohrstutzen in das Innere derselben eingeführt. Das aus der Bleiwand hervorragende Dampfrohr ist nach oben aufgebogen und an der Dampf-

[1]) Fabrication de l'acide sulfurique, S. 204. — [2]) Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1879, S. 111, u. Dingl. polyt. Journ. **233**, 61.

leitung nach Einschaltung eines kleinen Ventils mittels Flansch befestigt. Das Glasrohr ragt, ein wenig nach unten gebogen, etwa 30 cm aus der Bleiwand hervor. Mittels eines etwa 3 cm langen Gummiröhrchens ist es mit dem Zuflußregulator in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise verbunden. Dieser Apparat, welcher den Zufluß der Salpetersäure zu regulieren ermöglicht, ist auf einem Brettchen *r* eingelassen und befestigt, um ihn vor Bruch zu schützen. Das Rohrende *m* ist so weit, daß es leicht über das Glasrohr des Injektors geschoben werden kann, so daß letzteres 10 cm in das erstere hineinragt. Die Dichtung erfolgt, wie bereits erwähnt, durch ein Stückchen Gummirohr, welches lange haltbar bleibt, da es infolge des Ineinanderschiebens der Glasrohre durch eine Luftschicht von der Salpetersäure getrennt bleibt. Das Rohr *n*, welches mit dem Glashahn *h* versehen ist, ragt einige Zentimeter in den erweiterten Glaskörper hinein und endet dort in einer Spitze mit einer etwa 2 mm Durchmesser haltenden Ausflußöffnung. Diese Weite genügt, um die größte Menge Salpetersäure zu liefern, welche der Betrieb erfordert. Über das Rohrende *n* endlich wird ein etwas weiteres Rohr geschoben, welches in die Säureflasche oder besser in ein zweihalsiges großes Tongefäß hineinragt, welches als Salpetersäurebehälter dient. Die Dichtung wird hier in derselben Weise erreicht, wie bei dem Rohre *m*.

Sobald das Dampfventil geöffnet ist, wird die Luft durch die saugende Wirkung des Dampfstrahles in dem Apparate verdünnt, die Säure daher bei Öffnung des Glashahnes angesaugt. Die durch die unter dem Hahn befindliche Spitze in den U-förmigen Apparat einfließende Säure füllt bald den Schenkel *m* bis zum eingefügten Saugrohre des Injektors, welches die Säure dann weiter führt. In dem anderen Schenkel bleibt verdünnte Luft eingeschlossen, so daß der aus der Spitze ausfließende Strahl stets sichtbar bleibt und zur Schätzung der zufließenden Säuremenge dient. Der Hahn ist am Schlüssel mit einem langen, auf einem geteilten Kreisbogen laufenden Zeiger versehen, so daß die feinste Einstellung des Hahnes ermöglicht ist. Die Niveaudifferenzen im Salpetersäurebehälter üben auf den Zufluß der Säure wenig oder gar keinen Einfluß aus, da die saugende Luft des Apparates in allen Fällen mehr Säure zu heben vermag, als die Durchgangsöffnung des Hahnes dem Betriebserfordernis entsprechend zu liefern hat.

Die Salpetersäure wird auf diesem Wege in staubartiger Form unmittelbar unter oder neben dem Eintritt der Röstgase direkt in die Hauptkammer eingeführt und augenblicklich in die innigste Berührung mit den Gasen gebracht, und zwar, was wesentlich ist, gleichzeitig unter Zuführung des nötigen Wasserdampfes. Der Erfolg ist ein überraschender, was sich namentlich bei Inbetriebsetzung eines Kammersystemes geltend macht. In wenigen Stunden ist der Betrieb, falls es nicht an schwefliger Säure mangelte, in regelmäßigstem Gange. Die Vorkammern und Kaskaden werden entbehrlich. Nitrose Bodensäure zeigt sich in der Hauptkammer nur noch bei großer Unachtsamkeit des Aufsehers, obgleich die Salpetersäure direkt in die Hauptkammer eingeführt wird.

Einen anderen Apparat zu demselben Zwecke, welchen Herr Direktor Dr. Stroof in Griesheim konstruiert hat, kann ich durch die Freundlichkeit dieses Herrn durch die Fig. 256 und 257 erläutern, von welchen Fig. 256 die allgemeine Disposition, Fig. 257 die spezielle Konstruktion des Injektors *b* zeigt, der, wie man sieht, auf einem von Liebigs Apparate etwas ver-

schiedenen Prinzip beruht. Die Salpetersäure fließt aus der Mariotteschen Flasche *A* in die Woulffsche Flasche *B*, welche in einem Glaszylinder steht, der unten mit einem Tubulus und Ablaufrohr *c* versehen ist, damit bei etwaigem Versagen des Injektors die Säure auf die in der Bleikammer aufgestellte Kaskade *C* gelangen kann. Aus der Flasche *B* wird die Säure durch

Fig. 256.

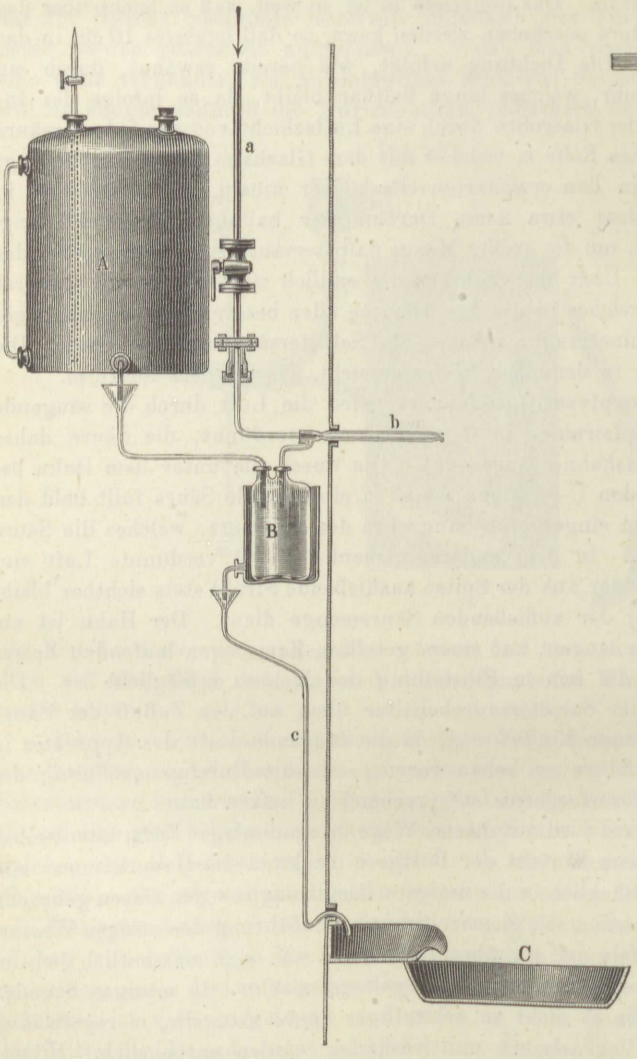
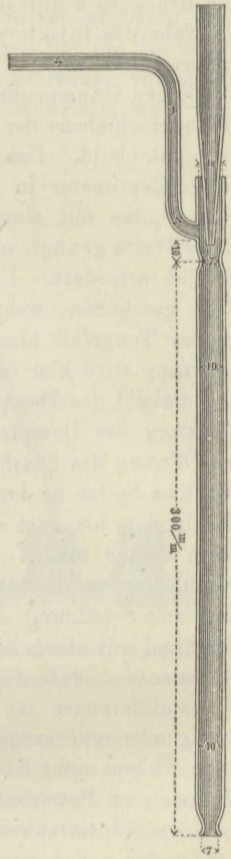


Fig. 257.

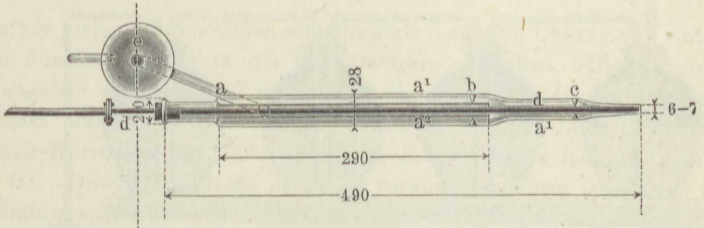


den ganz aus Glas bestehenden Injektor *b* (in Fig. 257 in $^1/_4$ natürlicher Größe gezeigt) abgesaugt. Seine Dampfeinströmungsspitze steht durch eine Stopfbüchse, genau so, wie sie bei Wasserstandsgläsern angewendet wird, mit der Dampfleitung *a* in Verbindung. Am besten eignen sich zu solchen Spitzen gut gekühlte, ausgezogene Wasserstandsröhren. Die Spitze ragt in den Sauger nur lose ein, so daß etwas Luft mit eingesaugt wird und Bruch durch Ausdehnung nicht stattfinden kann. Bei $1^1/_2$ Atm. Druck kann der Injektor in 24 Stunden 800 kg Salpetersäure zerstäuben, wobei er zugleich

durch das in die Woulffsche Flasche eintauchende Rohr etwas Luft mitnimmt. Die Ausmündung des Injektorrohres muß sich etwas verengern und dann wieder erweitern, ähnlich wie bei den Mundstücken der Feuerspritzen, da sich sonst an dieser Stelle Tropfen ansammeln, welche unzerstäubt abfließen. Die Zerstäubung ist eine vollkommene, und im Vergleiche zu Kaskaden ist eine entschiedene Ersparnis zu bemerken.

Dr. Burgemeister[1]) benutzt einen Zerstäuber aus Platin ohne Goldlötung (die sich bald auflösen würde), mit einer darunter mündenden, 3 bis 4 mm weiten Dampfdüse, deren innerer Teil aus Platin, der außerhalb der

Fig. 258.



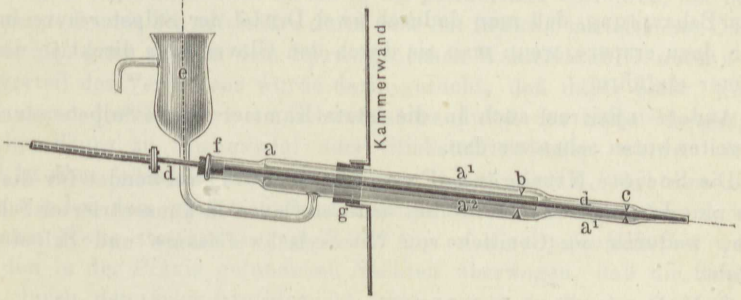


Fig. 259.

Kammer befindliche Teil aus Kupfer besteht. Beide Röhren gehen durch eine in der Kammerwand eingelötete Bleihülse, in der sie mit Glycerinkitt eingekittet sind.

In Freiberg, wo man wegen der dort unvermeidlichen vollständigen Abkühlung der Röstgase keinen Gloverturm anwenden kann, führte man früher die Salpetersäure durch Kaskaden ein. Diese sind jetzt durch von Wolf konstruierte und in Fig. 258 und 259 gezeigte Glasinjektoren ersetzt worden. Ein Glasrohr a_1 von 28 mm Durchmesser ist bei a mit einem engeren Zentralrohre a_2 zu stützen, und bei c vier solcher, um die Platinkapillare d zu stützen. a_1 besitzt einen Trichter e zum Einlauf der Salpetersäure. Die aus Platiniridium bestehende Kapillare d ist mit einem Dampfrohre verbunden und wird im Zentrum von a_2 durch einen Kautschukstopfen f und die Glasvorsprünge cc gehalten. Die Mündung von a_1 ist 6 bis 7 mm weit. Die Salpetersäure fließt durch e in den ringförmigen Raum zwischen a_1 und a_2 und wird durch den aus der Platinkapillare ausströmenden Dampf in der Kammer zerstäubt. Das Ganze ist in der Kammerwand bei g durch eine

[1]) Wagners Jahresber. 1880, S. 228.

Kautschukverbindung befestigt, so daß man es leicht herausnehmen und reinigen kann.

Man vergleiche auch weiter unten die Beschreibung der verschiedenen für Wasserinjektion vorgeschlagenen Zerstäuber, die großenteils auch für Salpetersäure anwendbar sind.

Potut (D. R.-P. Nr. 122 920; Engl. Pat. 7710 von 1900) führt Salpetersäure (oder Lösung von Natriumnitrat, s. u.) durch einen Dampfinjektor in die vom Gloverturm zur ersten Kammer führende Röhre ein, mit der lächer-

Fig. 260.

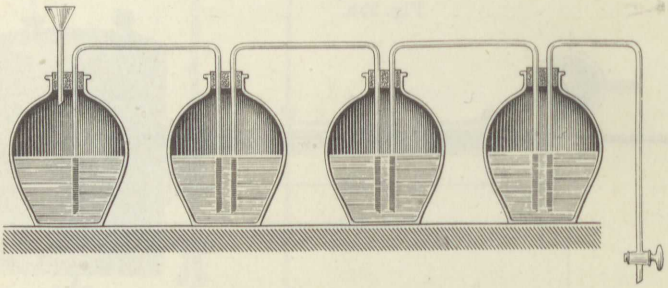


Fig. 261.



lichen Behauptung, daß man dadurch zwei Drittel der Salpetersäure im Vergleich dazu erspare, wenn man sie durch den Glover oder direkt in die erste Kammer einführe.

Andere injizieren auch in die letzte Kammer etwas Salpetersäure, wie wir weiter unten sehen werden.

Die Société Nitrogène (Franz. Pat. 404 071) verwendet für die Kammern eine Lösung von verdünnten nitrosen Gasen in konzentrierter Schwefelsäure, wodurch ein Gemisch von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure entsteht.

G. K. Davis (Engl. Pat. 15 459 von 1912) beschreibt einen Apparat zur besseren Verteilung der Säure in den Kammern.

Lütgens (Engl. Pat. 6617 von 1914) bewirkt eine automatische Regulierung der Zufuhr der Salpetersäure auf den Gloverturm durch Verbindung mit dem Kammerthermometer in der Art, daß beim Ansteigen der Temperatur in der Kammer die Speisevorrichtung automatisch gedrosselt und beim Fallen der Temperatur weiter geöffnet wird.

Die Aufbewahrung der Salpetersäure auf den Kammern oder dem Gloverturm erfolgt meist in großen Tonkrügen oder in einer Anzahl kleinerer Krüge, oder gewöhnlicher gläserner Säureballons, welche alle durch Glasheber in der Art verbunden sind, daß der Ablauf nur von einem derselben mittels eines mit Hahn versehenen Hebers geschieht (Fig. 260). Größere Gefäße für Salpetersäure kann man aus einzelnen Steinplatten unter Anwendung eines Kittes aus feinpulverigem Asbest und verdünnter Wasserglaslösung zusammensetzen, welchen man zur Konsistenz von Glaserkitt zusammenknetet, am bestem unter Beimengung von gemahlenem Schwerspat (vgl. S. 175).

E. Pohl (D. R.-P. Nr. 30 188) verwendet eiserne Gefäße, welche inwendig mit in Paraffin getränktem Asbesttuch ausgekleidet sind. Die Nietung

des eisernen Mantels erfolgt in der in Fig. 261 gezeigten Art, wobei die Säure nirgends mit dem Metall in Berührung kommt.

G. P. Adamson (Amer. Pat. 846541) bewahrt Säure in Gefäßen aus Glas, Ceresin oder anderen passenden Materialien auf, deren Seiten und Boden durch einen Zylinder bzw. eine Platte von in dem Material der Flasche eingelagertem Drahtnetz verstärkt sind. An der Unterkante des Drahtzylinders ist ein Flansch angeformt, der unter der Kante der Drahtplatte hervorragt.

Einführung einer wässerigen Lösung von Natronsalpeter.

Schon vor vielen Jahren ließen manche Fabriken eine Lösung von Natronsalpeter in dünnem Strahle in die Bleikammern einfließen. Dies ist schon längst aufgegeben worden, weil man dabei nicht allein Natriumsulfat in die Säure einführt, was für viele Zwecke nicht angeht, sondern auch an der Einflußstelle eine Korrosion des Bleies durch die Salpetersäure fast gar nicht zu vermeiden ist. Dieselbe Methode in wenig veränderter Form ist als ein englisches Erfindungspatent von Burnard (14. August 1875) wieder aufgetaucht, ohne praktischen Erfolg zu haben. Man sollte nach ihm den Natronsalpeter als Lösung in dünnem Strahle direkt in die Bleikammer einführen, am besten gleich gemischt mit Schwefelsäure durch eine Art Injektor mittels eines Dampfstrahles, also ganz ähnlich dem Sprengelschen Wasserstaub (s. unten). Der Hauptvorteil des Verfahrens wurde darin gesucht, daß dabei nicht, wie bei dem Erhitzen des Salpeters mit Schwefelsäure durch das heiße Ofengas, die salpetrige Säure zu Stickoxydul oder Stickstoff reduziert werde. Dieser Vorteil ist aber jedenfalls ein sehr geringer, schon darum, weil eine solche Zersetzung bei dem großen Sauerstoffüberschuß in den Röstgasen nicht in merklicher Weise stattfindet (vgl. S. 747 f.); er wird jedenfalls bei weitem durch den in der Praxis gefundenen Nachteil überwogen, daß die Salpeterlösung durch den Dampfstrahl nicht lange genug in Suspension gehalten wird, um durch die Kammergase zersetzt zu werden, und somit eine Menge flüssiger Salpetersäure auf dem Boden der Kammer anlangt, mit den daraus stets folgenden üblen Resultaten. Auch muß man so viel Dampf dazu anwenden, wozu ja noch der aus dem Gloverturme stammende und der durch die Verdampfung der Salpeterlösung selbst erzeugte kommt, daß die Säure in der ersten Kammer viel zu schwach für den Gebrauch wird. Zwar behauptet der Patentträger, durch seine Methode 1 Proz. Salpeter vom Gewichte des Pyrits zu ersparen, aber das werden ihm wenige glauben. Später[1]) spricht er nicht mehr von Salpetersersparnis, sondern behauptet nur, man könne ganz gut dabei starke Kammersäure erzielen.

Dagegen scheint es tunlich, den Salpeter als wässerige Lösung oder auch aufgelöst in Kammersäure durch den Gloverturm zugleich mit der Kammersäure und Nitrose einlaufen zu lassen, wo er also im Turme selbst sofort unter Bildung von Natriumsulfat und Salpetersäure zersetzt wird, und wobei die Salpetersäure durch die denitrierende Wirkung des Turmes vollständig in gasförmige Stickstoffoxyde übergeht. Natürlich ist dieses Verfahren, ebenso wie das vorige, auf den Fall beschränkt, daß das Natriumsulfat nichts schadet, wenn z. B. sämtliche Säure des Gloverturmes zur Sulfatfabrikation, für Super-

[1]) Chem. News. **37**, 203.

phosphat u. dgl. bestimmt ist. Es stellt unstreitig die einfachst denkbare Art der Salpetereinführung vor, welche sämtliche Vorzüge der Einführung von Salpetersäure in flüssiger oder in Dampfform vereinigt: leichte Regulierung, Einführung beliebiger Mengen auf einmal, völlige Vermeidung von Gasverlusten, absolute Ausnutzung des Salpeters, Wegfallen aller Einrichtungen zur Zersetzung des Salpeters oder zur Fabrikation der Salpetersäure, Ersparnis von Arbeitslohn und Kohlen (bei Salpetersäure), Vermeidung der Unannehmlichkeit des Handhabens entweder von Glasballons mit Salpetersäure oder von feurig-flüssigem Natriumbisulfat — einem nie recht vorteilhaft zu verwertenden Artikel.

Diesen Vorteilen steht freilich ein Nachteil gegenüber, der in den meisten Fabriken zur Aufgebung des Verfahrens geführt hat. Man findet nämlich, daß das auf diese Weise entstehende Natriumsulfat in den Türmen, Reservoirs und Verbindungsröhren kristallisiert und Verstopfungen veranlaßt. Man müßte zwei Glovertürme haben, und nur einen davon für Gay-Lussacsäure, den anderen nur für Säure zur Sulfatfabrikation brauchen. Dies würde sehr unbequem und für kleinere Fabriken gar nicht durchführbar sein.

Blinkhorn (Engl. Pat. 1084 von 1878) läßt eine Lösung von Natriumnitrat vom Vol.-Gew. 1,35 in regelmäßigem Strome auf Schwefelsäure laufen, die sich in einer vom Pyritofengas geheitzten Pfanne befindet, und zieht die Lösung von Natriumsulfat von Zeit zu Zeit ab. Auf diesem Wege wird kaum alles Nitrat zersetzt werden; auch ist die saure Lösung von Natriumsulfat kaum zu verwenden.

Potut (D. R.-P. Nr. 125 005) will eine Lösung von Natriumnitrat zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer zerstäubt einblasen (vgl. S. 752).

Nach dem 50. Berichte der englischen Sodafabriksinspektoren (für 1913) S. 133 hat sich die Speisung mit Natriumnitratlösung durch Einspritzung in die erste Kammer sehr gut bewährt, namentlich durch die Regelmäßigkeit und schnelle Adjustierung der Speisung. Der Nachteil, daß dabei Natriumsulfat in die Kammersäure kommt, ist bei deren Verwendung für Düngerfabrikation unwesentlich.

Speisung der Kammern mit salpetrigen Gasen, die als Nebenprodukt bei Oxydationen erhalten werden.

Einige früher gemachte und teilweise in der Praxis ausgeführte Vorschläge dieser Art haben sich keines nachhaltigen Erfolges erfreuen können. So hat man z. B. in Frankreich versucht, als Nebenprodukt bei der Entwickelung der Salpetergase noch Oxalsäure zu gewinnen, indem man Melasse mit Salpetersäure erhitzte und die salpetrige Säure in die Kammer führte. Die Ausbeute an Oxalsäure war aber nicht hinreichend groß, um mit deren Fabrikation aus Sägespänen durch schmelzende Alkalien konkurrieren zu können.

Ebensowenig hat ein Vorschlag von Laing und Cossins Erfolg gehabt, Natronsalpeter mit arseniger Säure oder Chromoxyd zu erhitzen, um arsensaure oder chromsaure Alkalien und daneben salpetrige Säure für den Bleikammerprozeß zu gewinnen [1]). Dagegen ist es gewiß tunlich, daß die bei der

[1]) Wagners Jahresber. f. 1862, S. 207.

Fabrikation von Arsensäure oder Antimonsäure mittels arseniger bzw. antimoniger Säure und Salpetersäure, bei derjenigen von Phtalsäure aus Naphtalintetrachlorür und Salpetersäure usw. die frei werdenden und in der ersten Zeit dieser Fabrikation so gut wie verloren gehenden Stickstoffoxyde in eine Bleikammer geleitet würden, gesetzt, es sei eine solche vorhanden. Dieser Vorschlag hat jedoch wenig Bedeutung, seitdem es gelungen ist, durch bloße Berührung mit überschüssiger Luft und Wasser den größten Teil der Stickstoffoxyde wieder zu Salpetersäure zu regenerieren, was in den betreffenden Fabriken jetzt regelmäßig, meist mittels eines „Plattenturmes", S. 187 u. 693, geschieht.

Ein eigentümlicher, eine Zeitlang in der Tennantschen Fabrik in Glasgow ausgeführter und sehr allgemein bekannt gewordener Prozeß ist der von Dunlop erfundene[1]); er ist jedoch schon längst wieder aufgegeben worden. Dunlops Verfahren ist zwar sehr sinnreich und arbeitet gut, ist aber kompliziert und verlangt gleichzeitige Darstellung von Chlorkalk. Man zersetzt dabei ein Gemenge von Kochsalz, Natriumsalpeter und Schwefelsäure in großen eisernen Zylindern. Die Hauptreaktion dabei ist jedenfalls folgende:

$$3\,SO_4H_2 + 2\,NO_3Na = 4\,NaCl$$
$$= 3\,SO_4Na_2 + N_2O_3 + 4\,Cl + 3\,H_2O,$$

aber nur bei Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen wird die Reduktion nicht weiter als bis zu salpetriger Säure gehen. Es bleibt also ein Rückstand von Natriumsulfat, während Chlor und salpetrige Säure sich gasförmig entwickeln. Man trennt beide Gase, indem man sie durch eine längere Reihe von bleiernen Woulffschen Flaschen streichen läßt, welche mit Schwefelsäure von 1,75 Vol.-Gew. gefüllt sind; die letztere hält die salpetrige Säure zurück und verwandelt sich in starke „Nitrose", welche in derselben Art wie gewöhnliche Nitrose (s. später) zur Verwendung kommt; das Chlor aber geht unabsorbiert durch und wird in Chlorkalkkammern zunutze gemacht. Der Vorteil bei dem Prozesse ist also der, daß man aus dem Kochsalz direkt ohne Darstellung von Salzsäure und ohne Aufwand von Braunstein Chlor erhält; der Nachteil besteht darin, daß man die Nitrose mit Wasser verdünnen und nachher wieder konzentrieren muß (dieser Vorwurf würde jedenfalls jetzt durch den Gloverturm beseitigt sein), und daß man sehr leicht Stickstoffverbindungen verliert, neben recht großer Komplikation des ganzen Apparates. Wir sehen daher von einer ausführlicheren Beschreibung desselben ab.

Schon seit vielen Jahren wird in der Fabrik von Gebr. Schnorf zu Ütikon bei Zürich der größte Teil des Salpeters für die Kammern dadurch erspart, daß man die bei der Fabrikation von Eisenbeize durch Behandlung von Eisenvitriol mit Salpetersäure und etwas Schwefelsäure entstehenden Dämpfe in die Kammern leitet. Neuerdings ist dazu die Fabrikation von Kupfervitriol aus metallischem Kupfer, Schwefelsäure und Salpetersäure gekommen. In beiden Fällen entwickeln sich Gemenge von Stickstoffoxyden, die man an anderen Orten früher einfach in die Luft gehen ließ, neuerdings allerdings wohl meist durch Zufuhr von Luft und Wasser in Plattentürmen u. dgl. wieder zu Salpetersäure regeneriert. Zu Ütikon läßt man sie ganz einfach in die Kammern gehen, wo sie ganz dieselben Dienste tun, als wenn man die Salpetersäure direkt verwendet hätte.

[1]) Dingl. polyt. Journ. **151**, 48.

Zufuhr von Wasser für die Bleikammern.

Das zur Bildung von Schwefelsäure und zur Verdünnung derselben bis auf den für die Kammerarbeit erforderlichen Grad dienende Wasser muß den Gasen im Zustande möglichst feiner Verteilung dargeboten werden. Früher geschah dies überall und geschieht auch heute noch in der Mehrzahl der Fälle durch Einblasen einer gewissen Menge von Wasserdampf, der nach dem Ausströmen sich zu einem sehr feinen Nebel von flüssigen Tröpfchen verdichtet; in anderen Fällen aber durch Injizieren von mechanisch zerstäubtem Wasser.

Der Wasserdampf

wird stets in gewöhnlichen Dampfkesseln entwickelt. Früher brachte man bisweilen Dampfkessel über den Schwefel- oder Kiesöfen an, was aber wohl nirgends mehr ausgeführt wird. Doch patentiert Cellarius wiederum die Erzeugung von Dampf durch die Hitze von Pyrit- oder Blenderöstöfen (D. R.-P. Nr. 263941). Die Dampfkessel haben ganz die übliche Konstruktion, und ist nur zu bemerken, daß die für Speisung der Bleikammern mit Wasserdampf bestimmten Kessel meist für einen niedrigen Druck eingerichtet sind; sie arbeiten selten bei über 2 Atm. Druck, meist nur bei 1 bis $1^1/_2$ Atm.; namentlich in England arbeitet man oft bei $^1/_2$ bis $^2/_3$ Atm. Dagegen arbeitet man in Südfrankreich mit 3 bis $3^1/_2$ Atm. Druck. Ein hoher Druck hat gar keinen Zweck, wo es sich nur um Speisung mit Feuchtigkeit in solcher Form handelt, daß ein größerer Raum dadurch erfüllt wird, und schon wenig gespannter Dampf erfüllt diese Funktion, ebenso wie die weitere einer Beförderung des Zuges. Wenig gespannter Dampf läßt sich auch leichter auf derselben Höhe der Spannung erhalten, wie stark gespannter, und gerade dies ist für den regelmäßigen Betrieb der Schwefelsäurefabrikation von großer Wichtigkeit. Es nützt nichts, daß der Betriebsführer den Dampfstrom noch so genau reguliert, wenn nach kurzem die Spannung im Dampfkessel entweder höher oder niedriger geworden ist; das kommt aber eben bei hochgespanntem Dampfe viel leichter vor, als bei Niederdruck. Freilich wird bei hochgespanntem Dampfe die Kondensation zu flüssigem Wasser in den Rohrleitungen weniger schnell eintreten; doch läßt sich dies durch gute Wärmeschutzmasse sehr verringern (s. unten). Nur der Grund ließe sich für den hochgespannten Dampf anführen, daß man ihn besser über die ganze Kammer verteilen könne, während zu wenig gespannter Dampf sich schon bald nach seiner Einströmungsstelle zu flüssigem Wasser verdichte und einen großen Teil der Kammer ohne Wasser oder Dampf lasse. Daß dieser, freilich von manchen kontinentalen Fabrikanten als selbstverständlich angenommene Satz auf einer vorgefaßten, aber irrigen Meinung beruht, zeigt das Beispiel der Engländer, die fast sämtlich mit wenig gespanntem Dampfe arbeiten, wie oben erwähnt, dabei nur einen einzigen Dampfstrahl in einer Schmalseite der Kammer anwenden, und doch finden, daß sich eine genügende Menge von Feuchtigkeit bis an das andere Ende der Kammer verbreitet (was ich freilich doch nicht für ein gutes System halte; vgl. unten S. 759).

Natürlich kann man wenig gespannten Dampf auch aus einem bei Hochdruck arbeitenden Kessel mittels eines Reduktionsventils erhalten, und daher

kann in kleineren Fabriken ein und derselbe Kessel gleichzeitig zur Speisung der Kammern und zum Betriebe der Steinbrechmaschinen, Luftpumpen u. dgl. dienen.

In Oker z. B. stehen die Kessel unter einem Drucke von 3 bis $3^1/_2$ Atm.; für die Kammern wird der Dampf aber auf 1 bis $1^1/_2$ Atm. herabreduziert.

Es ist sozusagen selbstverständlich, daß die Kammern mit dem Abdampf von solchen Maschinen gespeist werden können, welche hinter den Kolben noch etwas Spannung haben. Die Verwertung des Abdampfes der Gay-Lussac-Luftpumpe für diesen Zweck war von mir längst viele Jahre in der Praxis ausgeübt worden, wie dies im Jahre 1879 in der ersten Auflage dieses Werkes **1**, 370 u. 524, in der zweiten S. 380 u. 487 beschrieben ist. Ganz dieselbe Sache ist aber doch im Jahre 1886 von Sprengel zum Gegenstande eines englischen Patentes gemacht worden (Nr. 10798 von 1886).

Die Società L. Vogel in Mailand (Engl. Pat. 17794 von 1904) verschafft sich einen Teil des Wasserdampfes für die Bleikammern dadurch, daß sie einen Teil des Kiesbrennergases vor dem Eintritt in den Gloverturm wegnimmt und durch einen mit Steinzeugringen oder ähnlichem Materiale ausgesetzten Turm hindurchgehen läßt, der mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure berieselt wird; der dadurch erzeugte Wasserdampf wird in die Kammern geleitet.

O. Nagel[1]) führt den Wasserdampf durch eine Streudüse in Form eines Strahlgebläses ein, so daß die Gase dadurch gründlich durchgemischt werden.

Lüttgen (D. R.-P.-Anm. L, Nr. 34366) röstet Schwefel oder sulfidische Erze in Etagenöfen unter gleichzeitiger Zuführung von so viel Wasserdampf, als zur Überführung der sich bildenden schwefligen Säure in Schwefelsäure erforderlich ist. Die Bildung der Schwefelsäure findet quantitativ statt, indem der Wasserdampf sich an den heißen Abbränden des untersten Raumes weiter erhitzt. Die aus dem Ofen entweichenden Gase werden vorteilhaft in Turmapparaten verdichtet.

Burkhardt (D. R.-P. Nr. 259576) läßt die heißen Röstgase erst die erforderliche Menge Wasser aufnehmen, bevor sie mit der äquivalenten Menge Nitrose in einem besonderen Raume zwangläufig im Gleichstrom zusammengebracht werden. Hierzu dienen Türme, die mit einer Anzahl von in zwei parallelen Reihen aufgestellten Schalen ausgesetzt sind, die nur wenig Zwischenräume zwischen den übereinander befindlichen Schalen lassen. Diese Zwischenräume werden im unteren Teile des Turmes mit verdünnter Schwefelsäure, im oberen Teile mit nitroser Säure angefüllt. Die von unten eintretenden Röstgase müssen die Flüssigkeitsschichten in diesen Mulden zur Seite drücken und sich dadurch innig mit ihnen mischen. Unten nehmen diese Gase Wasserdampf mit, unter Konzentration der Säure; im oberen Teile des Turmes wird die Nitrose denitriert und in verdünnte Säure verwandelt, die später im unteren Teile des Turmes konzentriert wird. Die den Röstgasen innewohnende Wärme reicht in der Regel aus und muß nur in Ausnahmefällen durch Frischdampf unterstützt werden.

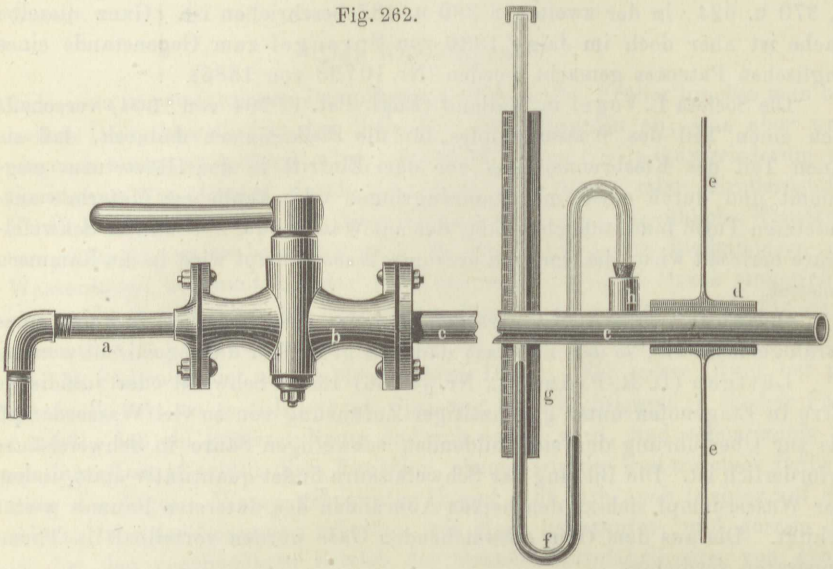
Um die völlige Gleichmäßigkeit der Dampfspannung kontrollieren zu können, worauf für einen geregelten Kammerbetrieb so viel ankommt, findet man in manchen größeren Fabriken Registriermanometer (siehe die Be-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 1220.

schreibung eines solchen von Schäfer und Budenberg in Dingl. polyt. Journ. **227**, 519). Man findet dann die Dampfspannung an einem Papierblatt aufgezeichnet, das um eine Trommel gewickelt ist, welche sich in 24 Stunden einmal um ihre Achse dreht.

Die Leitung des Dampfes vom Dampfkessel nach den Kammern geschieht gewöhnlich in gußeisernen Röhren, welche mit einer oder mehreren Abzweigungen für jede einzelne Kammer versehen sind. Die Hauptröhren jedenfalls, und womöglich auch die Zweigröhren, sollten bei ihrer großen Länge mit Umhüllungen versehen sein, um die Wärmeausstrahlung möglichst

Fig. 262.



zu beschränken, wozu es ja sehr viele Mittel gibt; sonst wird man einen empfindlichen Verlust durch Kondensation in den Leitungsröhren erleiden. Jedenfalls müssen sie so angelegt sein, daß sie vom Kessel aus immer etwas ansteigen und daß das kondensierte Wasser nach dem Kessel zurücklaufen kann; wo aus lokalen Rücksichten dieser Vorschrift nicht genügt werden kann, müssen an den verschiedenen niedrigsten Stellen automatisch wirkende Dampftöpfe zur Entfernung des Kondensationswassers angebracht sein, was bei engeren Dampfröhren überhaupt immer das Sicherste ist.

Die Dimensionen der Hauptleitung richten sich natürlich nach der Anzahl und Größe der dadurch zu versorgenden Kammern; schon um etwaige Druckstörungen auszugleichen, legt man, wo mehrere Dampfkessel erforderlich sind, diese nebeneinander und gibt ihnen eine Hauptleitung mit Abzweigungen für jedes einzelne System. Die Abzweigungen für jede Kammer brauchen nicht über 25 mm lichte Weite zu haben, selbst wo die Kammern groß (bis 2000 cbm) sind und nur ein Dampfstrahl vorhanden ist. Sie werden aus schmiedeeisernen, gezogenen Röhren *a* (Fig. 262) (bisweilen aus Kupferröhren) gemacht, bis zu kurzem Abstande von den Kammern, wo sie dann in einen Hahn oder ein Ventil *b* ausgehen, und hieran ist dann ein Bleirohr *c* von gleicher Weite befestigt, welches in die Kammer selbst hineinragt. Dieses

Bleirohr ist nicht direkt in die Kammerwand *e* eingelötet, sondern in die letztere ist ein kurzes, weiteres Bleirohr *d* eingesetzt, und das Dampfrohr ist nur lose in dasselbe eingesteckt und mit Teerkitt u. dgl. gedichtet. Zuweilen findet sich statt dessen nur ein Kautschukpfropf, welcher aber nicht lange vorhält. Man kann dann bei Verstopfung der Ausströmungsöffnung durch Bleisulfat das Dampfrohr leicht herausziehen und reinigen, und kann es sich ersparen, Mundstücke von Platina anzubringen, wie dies von Scheurer-Kestner vorgeschlagen worden ist.

Zugleich ist aus der betreffenden Figur noch eine andere Einrichtung zu ersehen, welche ungemein empfehlenswert ist, nämlich ein einfaches Quecksilbermanometer, bestehend aus einem gebogenen Glasrohre *f*, mit einer Skala *g*, eingesetzt in einen Stutzen *h* des Bleirohres *c* vermittelst eines Kautschukstopfens. Dieses Manometer, welches nicht nur viel billiger, sondern auch viel dauerhafter ist, als ein Metallmanometer in dieser Lage sein würde, gestattet es, den Druck unmittelbar vor dem Einströmen des Dampfes hinter dem Regulierungshahne *b* zu beobachten, und gibt damit dem Betriebsleiter ein äußerst genaues Mittel zur Beurteilung und Regulierung der Dampfeinströmung in die Hand. Etwa kondensiertes Wasser in dem Manometer läßt sich leicht in Rechnung ziehen.

Ein gut schließender Dampfhahn ist einem Ventile mit Rädchen vorzuziehen, weil man dem letzteren gar nicht ansehen kann, wie weit es geöffnet ist, während man an dem Hahngriff sogar einen Gradbogen anbringen kann, der seine Stellung ganz genau festzusetzen erlaubt.

Selbsttätige Dampfregulatoren, wenn sie wirklich ihre Schuldigkeit tun, ersparen viel Mühe, können aber doch beständige Überwachung von seiten des Betriebsführers nicht entbehrlich machen, da die Maschinerie leicht in Unordnung kommt.

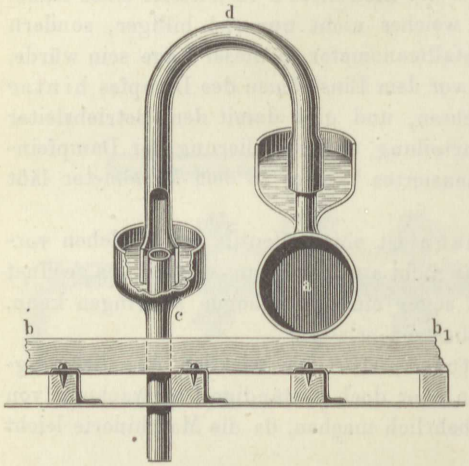
In England wird meist für jede Kammer nur ein Dampfstrahl angewendet, den man in der Richtung des Zuges gehen läßt. Gewöhnlich mündet das Dampfrohr neben, unter, oder selbst in dem Verbindungsrohre, welches das Gas von den Kiesöfen, dem Gloverturm oder der nächst vorhergehenden Kammer aus einführt, und unterstützt dadurch dessen Zugkraft wesentlich. Manche ziehen es vor, den Dampf ganz oben, manche, ihn mehr in der Mitte der schmalen Kammerwand einzuführen. Freilich läßt sich mit einem einzigen Dampfstrahle nur auskommen, wenn die Länge der Kammer nicht über 30 m oder höchstens 40 m ist; bei längeren Kammern würde er nicht bis an das Ende unkondensiert bleiben. Übrigens ist dieses System insofern ganz rationell, als hierbei der vordere Teil der Kammer, welcher die meiste Säure macht und daher auch den meisten Dampf braucht, ihn auf diesem Wege wirklich erhält; doch gilt dies nicht von der ersten Kammer, die vom Gloverturm her so viel Wasserdampf erhält, daß ein Dampfstrahl an ihrer Stirnseite durchaus nicht angebracht ist.

Der Dampf sollte in die Kammer an der Decke oder doch am oberen Teile der Seitenwand eintreten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es nicht günstig ist, den Dampf im unteren Teile der Kammer einzuleiten.

Die meisten Fachmänner stimmen heute darin überein, daß es unrichtig ist, den Dampf nur an einer Stelle in die Kammer zu leiten. Man sollte sie nicht der zufälligen Speisung ihrer verschiedenen Teile mit Feuchtigkeit überlassen, sondern jeder Teil sollte gerade so viel empfangen, wie er braucht.

Auf dem Kontinent haben es ohnehin die meisten Fabrikanten stets vorgezogen, mehrere Dampfstrahlen für jede Kammer anzuwenden, um sich von allen Zufälligkeiten in der richtigen Verteilung, die bei Anwendung eines einzelnen Dampfstrahles eintreten können, frei zu machen. Diese Zweigstrahlen werden in rechtem Winkel zur Zugrichtung eingeführt, entweder in den langen Kammerwänden, nicht weit von der Decke, oder am gewöhnlichsten durch die Kammerdecke selbst, wo man dann die einzelnen Strahlen von dort aus leicht einstellen kann. So liegt z. B. in den Fabriken zu Oker das Dampfrohr oben auf den Kammern; es gehen von ihm in Abständen von je 5,25 m Zweigröhren von 2 cm Weite in die Kammern, aus denen der Dampf durch mehrere kleine Öffnungen dicht unter der Kammerdecke nach verschiedenen Richtungen hin ausströmt. Man wendet dort eine Dampfpressung von 2 Atm. an (Bräuning, a. a. O., S. 137). Die meisten kontinentalen Fabriken haben eine ähnliche Einrichtung.

Fig. 263.



Wo ein Gloverturm vorhanden ist, braucht der erste Dampfstrahl nicht gleich vorn in die erste Kammer einzutreten, sondern erst 6 bis 10 m oder noch weiter hin, da die Kammer vorn schon vom Gloverturm genug Dampf empfängt.

Ein Apparat, durch den man den Dampf an vielen Stellen der Kammer einführen und ihn dabei doch an einer einzigen Stelle regulieren kann, wird von Scheurer-Kestner beschrieben [1]) und durch die Zeichnung Fig. 263 veranschaulicht. *a* ist ein Hauptrohr von Kupfer, welches auf der Mitte der Kammerdecke ee^1 hinläuft und durch das Holzstück bb_1 gehalten wird, ebenso wie die Zweigröhren *c*. Die letzteren sind in Entfernungen von je 5 m abwechselnd zur Rechten und zur Linken angebracht; sie sind von Blei und gehen durch die Kammerdecke hindurch, sind auch darin eingelötet. Der mit Strohseil überzogene Arm *d* dient dazu, um die Kommunikation zwischen *a* und *c* herzustellen. Wie man sieht, haben beide Röhren an der Verbindungsstelle nur Wasserverschlüsse, und kann also nur ein sehr geringer Dampfdruck angewendet werden. Das Hauptrohr *a* wird durch einen Hahn abgeschlossen und der Dampfstrom dadurch reguliert. Der Dampf tritt am vorderen Ende der Kammer in das Rohr, wird also hauptsächlich durch die ersten Zweigröhren ausströmen, wo er am meisten gebraucht wird, weil zu Anfang noch am meisten unveränderte schweflige Säure vorhanden ist. Das Rohr *a* muß Fall haben, um das kondensierte Wasser entleeren zu können. (Diese Einrichtung scheint kaum einen Vorteil gegenüber einfachen Abzweigungen von einer geschlossenen Dampfröhre, dagegen den großen Nachteil zu haben, daß man nur einen höchst unbedeutenden Druck anwenden kann,

[1]) Wurtz' Dict. d. Chimie **3**, 149.

und beim geringsten Überschreiten desselben das Wasser aus den Bechern von *a* und *c* herausgeworfen wird. Auch kann man auf diesem Wege nicht so leicht die verschiedenen Teile der Kammer nach Bedarf mit verschiedenen Dampfmengen versorgen.)

Völlig unsinnig, wie ich nicht anstehe zu erklären, ist die Art, wie bei dem in Payens Précis de Chimie industrielle abgebildeten und nach ihm von den meisten früheren Lehrbüchern gezeichneten Kammersysteme die Dampfeinströmung angebracht ist, nämlich zum Teil durch den Boden der Bleikammer, also durch die Bodensäure hindurch. Es ist einem Praktiker kaum denkbar, daß dieses System, wenn es wirklich irgendwo in Blei, nicht nur auf dem Papiere, ausgeführt worden ist, nicht schon beim ersten Umbau der Kammern abgeschafft worden ist; denn die Erschütterung durch den Dampfstrahl wird allmählich ein Lecken an der Lötstelle hervorrufen, dem man nicht abhelfen kann, weil man gar nicht an den Boden heran kann, der Dielung wegen; und wenn man diese, zum Schaden des Kammerbodens, wegschnitte, so könnte man vor der herablaufenden Säure nicht arbeiten, bis die ganze Kammer entleert ist! Und warum sollte man alles dies riskieren, wenn gar kein Grund vorhanden ist, die Dampfröhren gerade so zu legen?

Die Gesamtmenge des für ein Kammersystem erforderlichen Wasserdampfes, die man zur Beurteilung des nötigen Kesselraumes und der Dimensionen der Hauptröhren annähernd kennen muß, hängt natürlich in erster Linie von der Menge des verbrannten Schwefels ab, zweitens aber davon, ob ein Gloverturm vorhanden ist oder nicht, und drittens davon, auf welche Stärke man die Säure in den Kammern bringt. Allgemeine Regeln lassen sich also nicht gut aufstellen. Die beiden letzteren Bedingungen sind zum Teil voneinander abhängig, da, je stärker die Kammersäure gemacht wird, um so weniger Wasser im Gloverturm verdampft wird, und umgekehrt. Wenn wir, um in England häufig vorkommende Verhältnisse anzuwenden, annehmen, daß die Kammersäure sämtlich 55° Bé stark gemacht und im Gloverturm auf 61° Bé gebracht werde, so stellt sich der Bedarf an Wasserdampf wie folgt.

Für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels werden erfordert:

1. zur Bildung von $\frac{98}{32}$ Schwefelsäurehydrat $\frac{18}{32}$ Wasser . . . . . = 0,5625 kg
2. zur Verdünnung desselben auf 1,615 Vol.-Gew. (= 70 Proz. SO_4H_2) $\frac{30 \times 98}{70 \times 32}$ . . . . . = 1,3125 kg

1,8750 kg

Davon geht mit den fortgehenden Gasen nichts verloren, da diese durch ziemlich starke Schwefelsäure im Gay-Lussacturm streichen. Im Gegenteil wird davon erspart bei Anwendung des Gloverturmes, wobei eine Konzentration von 1,615 (70 Proz.) auf 1,73 (80 Proz.) eintritt. Das entsprechende Wasser beträgt

$\frac{10 \times 98}{70 \times 32}$ . . . . . = 0,4375 kg

es bleiben also übrig 1,4375 kg,

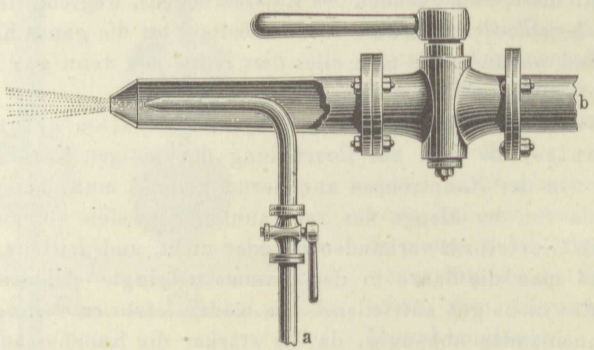
welche in den Kammern selbst eingeführt werden müssen; dazu muß man dann noch ein gewisses Quantum zurechnen für den in den Leitungsröhren sich zu Wasser verdichtenden Dampf; aber es liegt auf der Hand, daß man dafür

keinen allgemeinen Ansatz machen kann, weil hierbei alles von der Länge, Umhüllung usw. der Röhren abhängt. Alles in allem gerechnet muß man ohne Gloverturm mindestens das Zweiundeinhalbfache, und bei Vorhandensein eines solchen das Doppelte des verbrannten Schwefels an Wasserdampf im Dampfkessel erzeugen. Wo, wie stets auf dem Kontinent, die Kammersäure verdünnter als gewöhnlich in England gemacht wird, wird sich natürlich der Bedarf an Wasserdampf entsprechend höher stellen.

Anwendung von zerstäubtem Wasser.

Statt der Speisung der Kammern mit Wasserdampf ist von Sprengel (Engl. Pat. vom 1. Oktober 1873) die Speisung mit staubförmig verteiltem, flüssigem Wasser vorgeschlagen worden. Seine Gründe sind

Fig. 264.



folgende: daß der Dampf das Volumen der Gase durch seine Hitze noch vergrößert, und infolgedessen mehr Kammerraum und Salpeter gebraucht wird, und daß man dies vermeiden könne durch Einführung des Wassers in flüssiger, nur hinreichend verteilter Form; zweitens, daß man auch die Kosten der Verdampfung auf demselben Wege ersparen könne. Das Wasser wird bei ihm allerdings selbst durch Anwendung von Dampf zerstäubt, indem ein Dampfstrahl von 2 Atm. Pressung durch eine Platinspitze inmitten eines Wasserstrahles entweicht, wie es Fig. 264 zeigt (wo *a* das Dampfrohr, *b* das Wasserrohr bedeutet), aber dabei sollen 20 Gewichtsteile Dampf 80 Gewichtsteile Wasser in einen Nebel verwandeln. Solche Strahlen werden in den Kammerseiten, je 12 m voneinander abstehend, angebracht und mit Wasser von einem hochstehenden Reservoir versehen. Sprengel behauptet, daß auf diesem Wege zwei Drittel der Kohlen erspart werden, wofür ihm als Beispiel die Düngerfabrik zu Barking Creek diente, wo zugleich an Schwefelkies $6^1/_2$ Proz. und an Salpeter $14^3/_4$ Proz. erspart worden sein soll. Jene Fabrik besaß keinen Gay-Lussac- oder Gloverturm. Bei Fabriken, die mit Gloverturm arbeiten, gibt Sprengel zu, daß die Ersparnis an Kohlen ein Drittel weniger ausmachen werde. (Obiges ist einem Zirkular von Sprengel vom 20. Juli 1875 entnommen, dessen wesentlicher Inhalt in Chem. News 1875, **32**, 150 reproduziert ist.)

Man muß natürlich den Wasser- und Dampfhahn genau aufeinander regulieren, und die beiden Ausströmungsöffnungen müssen eine ganz spezielle

Form haben, damit wirklich ganz feiner Wasserstaub und nicht gröbere Tropfen entstehen, welche sofort zu Boden fallen und nur dazu dienen, die Kammersäure zu verdünnen (vgl. unten S. 764).

Ein anderes Verfahren zur Zerstäubung von Wasser statt eines Dampfstrahles ist in der Chemischen Fabrik Griesheim und daraufhin mit großem Erfolge in anderen Fabriken eingeführt worden. Die Zerstäubung des Wassers wird hier nicht durch einen Dampfstrahl, sondern dadurch hervorgebracht, daß man das Wasser unter mindestens 2 Atm. Druck aus einer Platinspitze ausströmen und gegen ein Platinscheibchen anprallen läßt. Zwei Reihen solcher Wasserstrahlen sind auf der Kammerdecke in Entfernungen von 6 m angebracht. Hierdurch wird die ganze Kammer mit einem Wassernebel angefüllt, welcher mit dem vom Gloverturm kommenden Dampf das sämtliche für den Prozeß nötige Wasser liefert. Das Wasser muß sorgfältig filtriert werden, weil sonst die Ausströmungsöffnungen bald verstopft sein würden; dafür erspart man aber die erhebliche Ausgabe für Dampferzeugung. Die früher gehegte Furcht, daß die Einführung des Wassers in flüssiger statt in Dampfform die Temperatur unter die für den Kammerprozeß günstigste Grenze herabmindern könne, ist vollkommen grundlos. Zu Griesheim bemerkte man, daß die vom Gloverturm mit 35° ankommenden Gase in der Kammer bald auf 50° kamen. Ähnliche Bemerkungen sind oft gemacht worden; am ausgedehntesten von Lunge und Näf (vgl. im 7. Kapitel). Dies erklärt sich leicht dadurch, daß die infolge der chemischen Reaktionen frei werdende Wärme viel bedeutender als die vom Dampfe hineingebrachte ist, und daß sogar die durch das Eintreten von flüssigem Wasser hervorgebrachte lokale Abkühlung in den meisten Fällen nur günstig wirken kann (vgl. nächstes Kapitel).

Man könnte gegen die Einführung des nötigen Wassers in Staubform einwenden, daß Dampf doch vorzuziehen sei, weil er auf seinem Wege durch die Kammer nur allmählich kondensiert und auf diesem Wege die Feuchtigkeit gleichmäßiger in der Kammer verteilt würde. Aber dieser Einwurf hat keine Geltung, und würde sie nicht haben, selbst wenn keine Schwefelsäure in der Kammer wäre. Eine Berechnung zeigt, daß das für jedes Kilogramm Schwefel eingeführte Gas, nämlich 8345 Liter bei 50° und 760 mm Druck, nur 0,6868 kg Wasserdampf enthalten kann, während die ganze für Bildung von gewöhnlicher Kammersäure erforderliche Wassermenge beinahe das Vierfache hiervon beträgt; daher müssen drei Viertel des in die Kammer eintretenden Dampfes jedenfalls sofort zu Wasser kondensiert werden. Die in der ersten Auflage, S. 329 und 330 gegebene Berechnung Schwarzenbergs wird hier nicht wiederholt, weil sie die Tatsache außer acht läßt, daß die Spannung des Wasserdampfes in der Kammer durch die Gegenwart von Schwefelsäure bedeutend verringert wird, weshalb die Berechnung für unsere Zwecke nutzlos ist. Hurter[1]) wendet in richtiger Weise Regnaults Tabelle der Spannung von Wasserdampf in Schwefelsäuren verschiedener Stärke auf den vorliegenden Fall an, und gibt eine Kurve, welche es gestattet, die Spannung für jede dazwischen liegende Konzentration zu finden. Aber auch dies ist nicht richtig für den hauptsächlich arbeitenden Teil der Kammern, da Regnaults Bestimmungen nur bis 35° gehen, also lange nicht bis zu der gewöhnlichen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1881, S. 52.

Kammertemperatur, und es nicht zulässig ist, Spannungen bei 60°, 80° und darüber durch einfache Anwendung von Regnaults Tabelle oder Hurters Kurve abzulesen. Diese Lücke ist durch eine längere Beobachtungsreihe von Sorel ausgefüllt worden[1]). Sorels Tabelle erstreckt sich auf Säuren von 44 bis 82 Proz. H_2SO_4, und auf Temperaturen von 10 bis 95°. Wir haben sie oben S. 344 abgedruckt, mit Hinzufügung der den Prozentgehalten entsprechenden Volumgewichte, was für den praktischen Gebrauch bequemer ist. Am Schlusse dieses Kapitels geben wir auch noch eine Tabelle, welche diese Dampfspannungen bei der Reduktion von Gasvolumen auf die Bedingungen der Kammeratmosphäre in Berechnung zieht.

Die Bedeutung dieser Tabelle soll hier nur an einem einzigen Beispiele erläutert werden. In einem speziellen Falle war die Temperatur dicht an der Kammerwand 80°; die an dieser herablaufende Säure hatte 52,5° Bé = 66 Proz. H_2SO_4, und die Wasserdampfspannung an dieser Stelle war demnach = 39 mm. Nur 6 cm innerhalb der Kammer war die Temperatur schon 95°; aber bei dieser Temperatur muß eine Säure, deren Wasserdampfspannung = 39 mm ist, schon eine Stärke von 56,5° Bé = 72,33 Proz. H_2SO_4 haben, und dies war wirklich der Fall. Wir werden die Wichtigkeit hiervon im 7. Kapitel besser verstehen.

In Anbetracht der großen, durch die Gegenwart der Schwefelsäure bedingten Verringerung der Wasserdampfspannung müssen wir schließen, daß der in die Kammer eingeführte Dampf fast sofort zu einem Flüssigkeitsnebel kondensiert wird, und dies muß die angebliche Überlegenheit des Dampfes gegenüber einem genügend fein zerstäubten Wasserstrahl beinahe auf Null herabdrücken.

Allerdings muß das Wasser äußerst fein zerstäubt sein; sonst, wenn es als wirklicher Regen heruntertropft, verdünnt es die Kammersäure in unerträglicher Weise, was um so schädlicher wirkt, als die verdünnte Säure auf der stärkeren Kammersäure schwimmt und lange Zeit nichts davon an der Stelle bemerkt wird, wo man die Säure abzieht, bis sie auch dort erscheint, wo es dann aber zu spät ist, um das Übel schnell abzustellen. Dieser Unfall wird eintreten, wenn die Ausströmungsspitzen nicht recht funktionieren, und dies hat verschiedene Fabriken dazu gebracht, die sonst so günstige Einführung des Wassers in Staubform wieder aufzugeben.

Eine Form eines Platinzerstäubers, konstruiert von F. Benker in Paris, ist in Fig. 265 in natürlicher Größe gezeigt. Die Entfernung zwischen der Ausströmungsöffnung *a* und den Anprallscheibchen *b* ist verstellbar, indem *b* mittels einer Spindel hin und her bewegt werden kann, auf deren oberen Teil ein feines Gewinde geschnitten ist, welches in einer Mutter *c* an der Spitze der zylindrischen Erweiterung läuft. Schraube und Mutter sind aus einer Legierung von Platin und Iridium gemacht, welche sich nicht abnutzen kann. Man kann auf diesem Wege leicht die beste Entfernung zwischen *a* und *b* herausfinden, und nach völliger Entfernung von *b* die Öffnung *a* leicht reinigen.

Die neueste Form, die Benker den Platiniridiumspitzen gibt, ist in Fig. 266 gezeigt. Hier ist das Plättchen nicht mehr verstellbar und die Düse ist durch eine Umkleidung von Hartblei geschützt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 272.

Streudüsen. Eine andere Art von Zerstäubern sind die Gebr. Körtingschen „Streudüsen“, die auf der Benutzung der Zentrifugalkraft beruhen. Dieser Zerstäuber (Fig. 267, aus Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 404) enthält in der Verengerung eine Metallspirale, welche durch den Druck der Flüssigkeit an ihrem Orte festgehalten wird, während die Flüssigkeit bei ihrem Wege durch den schraubenförmigen Kanal eine kreisende Bewegung annimmt, so daß sie beim Austritt gleichmäßig nach allen Seiten

Fig. 265.

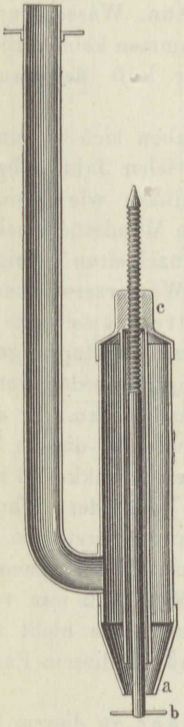


Fig. 266.

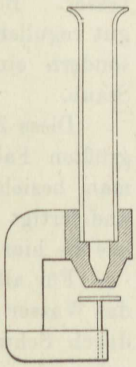
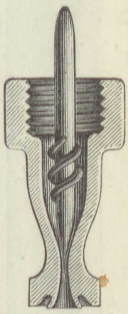


Fig. 267.



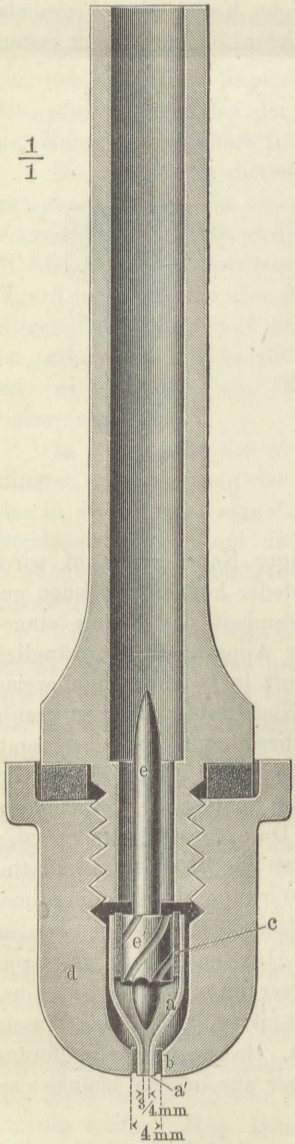
hin als ein kegelförmiger Nebel zerstäubt wird. Die Öffnung und Spiralfeder können für jeden gewünschten Grad der Feinheit des Nebels eingerichtet werden. Dieser Apparat ist ursprünglich zur Befeuchtung der Luft in Baumwollspinnereien und dergleichen, zur Niederschlagung von Staub, zur Absorption von Säuredämpfen usf. bestimmt. Er ist aber auch mehrfach aus Platin angefertigt und zur Zerstäubung von Wasser für Bleikammern angewendet worden. Die „Streudüsen“ wurden zu diesem Zwecke zuerst aus Hartblei mit Platinfutter gemacht, aber dies hielt die zerstörende Wirkung der Kammeratmosphäre nicht aus und mußte durch massive Platindüsen ersetzt werden. Selbst diese aber halten sich nicht so gut wie gläserne Austrittsspitzen, wie sie in Fig. 268 (a. f. S.) gezeigt sind. Das Glasrohr *a* ist bei *a'* zu einer Spitze ausgezogen und hier ganz gerade abgeschnitten, damit das Wasser ganz zentral und nicht etwa seitwärts herauskommt. Man reguliert die Öffnung so, daß in 24 Stunden 900 bis 1000 Liter Wasser ausströmen können; sie wird etwa $^3/_4$ mm weit sein müssen.

Das Glasröhrchen *a* wird in dem Hartbleimundstück *d* mittels eines dünnen Kautschukringes *b* in der Art befestigt, daß es nicht frei hervorragt und durch den Wasserdruck selbst dicht gehalten wird. Innerhalb *a* befindet sich die Körting-Spirale *e* aus Bronze, die hier, wo keine Säure dazu kommt, sich gut hält und durch das dicke Kautschukrohr *c* festgehalten wird. Dieser Apparat ist in der Seitenwand der Kammer in solcher Weise angebracht, daß der Strahl in horizontaler Richtung herauskommt und daß man

das Ganze behufs Reinigung oder Einsetzens einer neuen Spitze leicht herausnehmen kann.

Wenn man das Glasröhrchen in das Hartbleimundstück *b* einsetzt, was man am besten so tut, daß beim Einsetzen die Öffnung nach oben gerichtet ist, so braucht man *a*, dessen Spitze vorher aus dem Ringe *b* überzogen ist, nicht fest einzudrücken oder gerade zu richten, sondern nur mit einer drehenden Bewegung zu fixieren; das übrige besorgt später der Wasserstrahl sicherer und besser. Bei 3 bis 5 Atm. Wasserdruck und gut regulierter Spitze kommen keine Tröpfchen, sondern ein in ruhiger Luft dahinwallender Staub.

Fig. 268.



Diese Zerstäuber haben sich in einer der größten Fabriken seit vielen Jahren bewährt; man bezieht die Streudüsen wie gewöhnlich, und fertigt die gläsernen Mundstücke selbst an, wie sie hier mit allen Einzelheiten gezeigt sind.

Für alle Arten von Wasserzerstäubern muß das Wasser sorgfältig filtriert sein, am besten durch Schwammfilter, um Verstopfungen vorzubeugen. Benker bringt außerdem vor jedem Zerstäuber noch ein Metallsieb an. Er arbeitet bei $2^1/_2$ bis 5 Atm. Druck. Zu diesem Zwecke bringt man einen kleinen Druckkessel an, 0,8 bis 1 m weit, 2 bis 3 m hoch, der anfangs mit ein wenig Druckluft in Gang gesetzt wird, worauf dann die Nachspeisung mittels der Speisepumpe nun selbst ausreicht. Man muß nur von Zeit zu Zeit zusehen, ob die Pumpe nicht zu viel Wasser liefert, und muß in diesem Falle den Hahn etwas abstellen.

Die ganze von Benker zu diesem Zwecke getroffene Einrichtung, die zugleich eine Darstellung der von ihm für den „Intensivbetrieb“ (S. 680 ff.) gebauten Kammern gibt, ist in Fig. 269 u. 270 gezeigt. Fig. 271 zeigt das kleine, vor jedem Zerstäuber angebrachte Filter in größerem Maßstabe. *A* ist eine kleine Luftpumpe, *B* der Druckkessel, der aus einem alten Dampfkessel hergestellt werden kann. Auf ihm befinden sich zwei Sicherheitsventile, ein sehr kleines (*a*) für die Luft und ein größeres (*b*) für das Wasser. Letzteres muß mit $^1/_2$ kg mehr als *a* belastet sein und muß groß genug sein, damit die ganze durch die Wasserpumpe *D* gelieferte Wassermenge daraus ausfließen kann, sonst kann ein Platzen des Kessel *B* eintreten. Das Wasser sollte aber in regelmäßiger Arbeit nie über 30 cm unter der Decke des Kessels stehen. Zwischen der Wasserpumpe *D* und dem Kessel *B* ist das Schwammfilter *C* eingeschaltet. Die Pumpe *D* ist eine gewöhnliche Kesselspeisepumpe

Massstab 1:50.

Fig. 269.

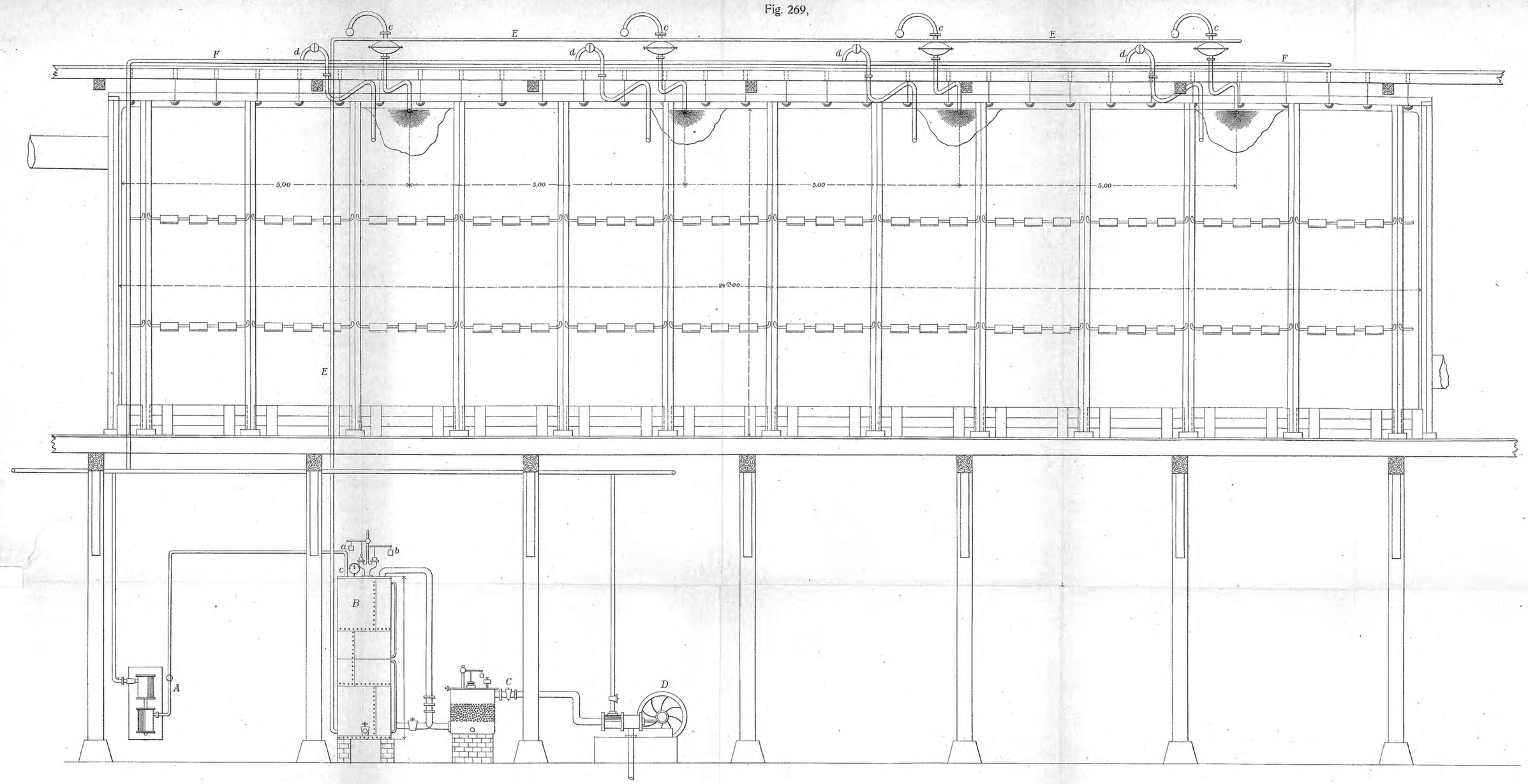
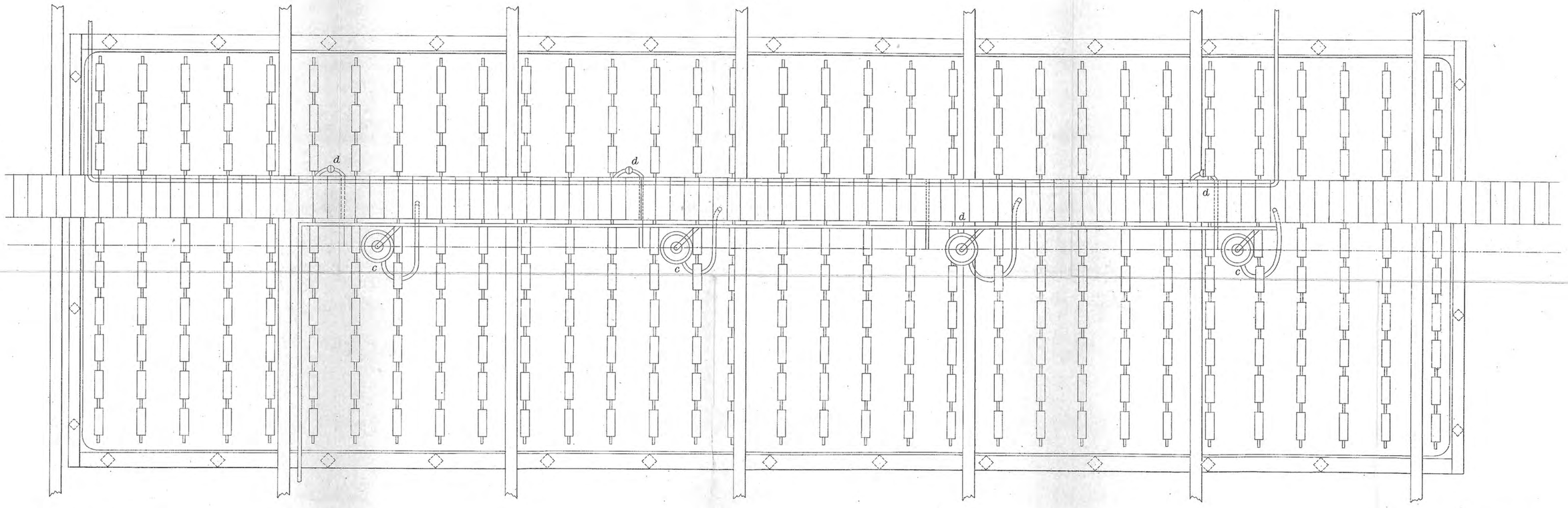


Fig. 270.

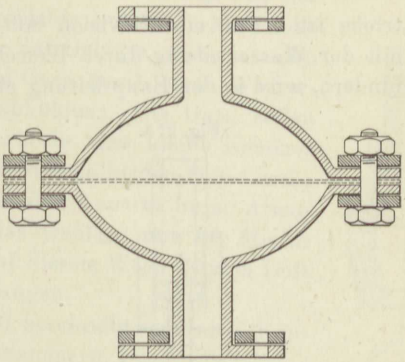


Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

und läuft ununterbrochen. Die Druckleitung EE führt das Wasser auf die Kammerdecke und enthält dort von je 5 zu 5 m Abzweigungen c, c, c, jede versehen mit einem Hahne und dahinter einem kleinen, aus Blei bestehenden Filter (Fig. 271), das inwendig ein sehr feines Drahtsieb enthält. Das Wasserrohr tritt dann in Schwanenhalsform durch die Kammerdecke hindurch und endet dort in den Platinzerstäuber, Fig. 265, statt dessen man aber natürlich auch den (anderweitig sehr gut bewährten) Körtingschen Zerstäuber mit Glasdüse, Fig. 268, verwenden kann.

Der Druck im Kessel B und weiterhin wird durch die Pumpe D unterhalten; der Drucklufthahn auf B wird nur von Zeit zu Zeit einen Augenblick geöffnet, um die durch den Druck von Wasser gelöste Luft zu ersetzen.

Fig. 271.



Kestner[1]) empfiehlt den eben beschriebenen Apparat sehr entschieden.

Guttmann[2]) und Falding[3]) empfehlen ebenfalls dringend die Speisung der Bleikammern mit Wasserstaub, statt mit Dampf.

Rabe[4]) (D. R.-P. Nr. 237561 und 246240) beschreibt einen Kontrollierapparat für Wasserzerstäuber in Bleikammern, bestehend aus einem an einem geeigneten Platze in dem Eintrittsrohre angebrachten Glasrohre, in dem sich eine Glaskugel befindet, die eine höhere oder niedrigere Stellung einnimmt, entsprechend den durch das Rohr fließenden Wassermengen. Ein an derselben Stelle angebrachter Hahn gestattet die Regulierung der dazu gehörigen Düse. Auf diesem Wege könne man sämtliche Wasserzerstäuber eines Kammersystems von einer einzigen Stelle aus regulieren, ohne jeden einzelnen Zerstäuber einstellen zu müssen.

Gaillard (Engl. Pat. 11732 von 1908) beschreibt die Einrichtung von konischen Erweiterungen in der Kammerdecke, um die Höhe des Mundstückes des Zerstäubers zu vergrößern; eine darunter angebrachte Schüssel führt mitgerissenes grobflüssiges Wasser aus der Kammer weg, so daß es die Säure nicht verdünnen kann.

Delplace (Franz. Pat. 342117) wäscht gekühlte Röstgase mit starker Schwefelsäure, um darin enthaltenes SO_3 herauszunehmen, komprimiert sie und verwendet sie dann in Injektoren, um Wasser für die Kammern zu zerstäuben.

Scherfenberg und Prager (D. R.-P. Nr. 219789) spritzen das für den Kammerbetrieb erforderliche Wasser auf gewellte, durchlöcherte Flächen im Inneren der Kammer. Ehe das Wasser am Boden ankommt, ist es in Schwefelsäure umgewandelt, wodurch der Kammerraum viel besser ausgenutzt werde, ähnlich wie in Reaktionstürmen. In dem kühleren hinteren Teile der Kammern könne man statt Wasser auch Wasserdampf anwenden, da dieser sich hier sofort kondensiert und die dadurch entstehende Temperaturerhöhung

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 344. — [2]) Ebend. 1903, S. 1333. — [3]) Min. Ind. 1901. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 2079.

von Nutzen ist. Statt Wasser könne man zu diesem Zwecke auch verdünnte Schwefelsäure verwenden.

Fig. 272 zeigt die neuerdings (1909) von Gebr. Körting vorzugsweise empfohlenen Zerstäuber. Sie bringen einen horizontalen Staubstrahl hervor und bestehen aus säurebeständigem Metall. Sie stecken in einem Wasserverschluß *A*, der sonst durch den Deckel *B* verschlossen ist, und werden erst dann eingesetzt, wenn die Kammer schon im Betriebe ist. Für eine Revision läßt man sie in Tätigkeit und verbindet sie mit der Wasserleitung durch Bleirohr. Um ihre baldige Verstopfung zu verhindern, wird in der Hauptleitung ein Kies- und Schwammfilter eingeschaltet.

Fig. 272.

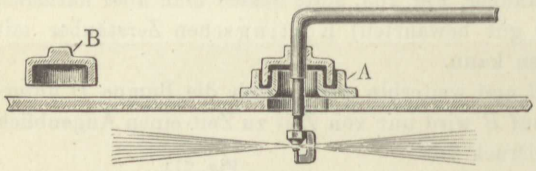
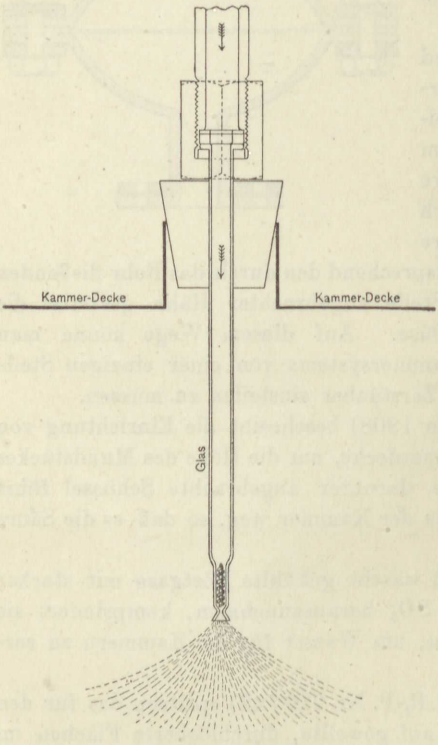


Fig. 273.



A. Primavesi in Magdeburg liefert Niederdruckzerstäuber mit einem Mundstücke aus Hartgummi.

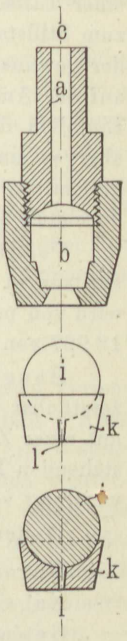
Schutte u. Körting in Philadelphia stellen Zerstäuber mit Glasdüsen her.

Auch der Zerstäuber von Poley (D. R.-G.-M. Nr. 3139), der in Fig. 273 gezeigt ist, besteht aus Glas. Aus dem darüber veröffentlichten Prospekte der Firma Rudolf Heinz in Hannover, welche diesen Apparat in den Handel bringt, sei folgendes darüber angeführt. Dieser Zerstäuber kann aus Glas, Metall, Hartgummi und dergleichen angefertigt werden; für Schwefelsäurebetriebe kommt schon der Billigkeit wegen nur Glas in Frage. Das durch einen einfachen Gummistopfen in die Kammerwand eingeführte Glasrohr hat eine innen wie außen konisch geformte Spitze; im Inneren ist, wie auch sonst üblich, eine Glasspirale eingelegt (statt deren man auch eine Spirale aus Hartblei nehmen kann), wodurch der Flüssigkeitsstrahl eine drehende Bewegung erhält. Die Verbindung mit der Druckwasserleitung geschieht durch eine Verschraubung aus Hartgummi, gedichtet durch eingelegte Gummiringe. Ein solcher Glaszerstäuber, der genau so viel wie die aus Platin usw. angefertigten leistet, und bei 4 Atm. Druck in der Wasserleitung 20 bis 24 Liter Wasser pro Stunde zerstäubt, kostet nur 8,50 ℳ, wogegen ein Zerstäuber aus Platin mit Zubehör bei den heutigen Preisen gegen 100 ℳ, aus Platiniridium 60 ℳ, aus Gold 40 bis 50 ℳ zu stehen kommt, und dabei

solche Edelmetallapparate recht häufig gestohlen werden. Bei 15 Zerstäubern für ein Kammersystem von 10 t Kies kosten diese nach dem System Poley nur 127½ ℳ, dagegen aus Platin 1500 ℳ, aus Platiniridium 900 ℳ, aus Gold etwa 750 ℳ. Das Herausnehmen des neuen Zerstäubers behufs Kontrolle ist äußerst einfach gegenüber der bei den Platinzerstäubern eintretenden Belästigung.

Nagel[1]) bespricht die Verwendung von Strahlapparaten zur Einführung des Wassers in Staubform in die Bleikammern. Man müsse dafür sorgen, daß das sämtliche in die Kammern eintretende Gas mit durch die Düsen gepreßt werde, was man durch dichte Verbindung des vom Gloverturme in die erste Kammer führenden Rohres mit der Eintrittsöffnung des Dampfstrahlgebläses erreiche. Man solle den unteren Teil des Gehäuses für das Gebläse weiter als den übrigen Teil nehmen und hier die Gase durch einen Wasser- oder Luftröhrenkühler auf 65° abkühlen. Die Gase sollen vom Glover durch den Strahlapparat in eine kleine Kammer und aus dieser durch zwei Reaktionstürme in den Gay-Lussac gehen. Das Gas solle am besten in den Apparat unter Atmosphärendruck eintreten, so daß das Gebläse nur als Mischvorrichtung wirke. Man könne auf diesem Wege 20 cbm Luft durch 1 kg Dampf von 2 Atm. ansaugen.

Fig. 274.



Jacobs (D. R.-P. Nr. 141453) beschreibt eine neue Konstruktion von Zerstäubern für Bleikammern.

Die Harkortschen Bergwerke und chemischen Fabriken (D. R.-P. Nr. 275388) zerstäuben das Wasser für Bleikammern durch ein mit zentraler Ausströmung versehenes Glasgefäß, das mit Drallrillen ausgestattet ist, die von oben nach unten in gekrümmten Bahnen verlaufen und einen sich nach der Ausströmungsöffnung hin verjüngenden Querschnitt besitzen, und durch eine im Glasgefäß angeordnete, die Rillen teilweise abdichtende Kugel aus Glas u. dgl. Die Armatur des Zerstäubers besteht aus Hartblei, die Glasteile aus einem dafür besonders hergestellten, hohe Temperaturschwankungen aushaltenden Glase. Fig. 274 zeigt den Zerstäuber. Wird das Oberteil *a* an die Wasserleitung angeschlossen und diese geöffnet, so strömt das Wasser unter Druck durch die Bohrung *c* nach dem Unterteil *b* und drückt die Kugel *i* auf das Glasgefäß *k* auf. Das Wasser preßt sich in die Drallrillen, gelangt nach der feinen Bohrung *l* und tritt aus dieser als feiner Strahl aus. Sobald sich die Rillen des Glasgefäßes *k* durch Verstopfung zusetzen wollen, wird der Druck auf die Kugel *i* aufgehoben, worauf sich diese hebt und die Teilchen im vollen Strahle durch die Aussprühöffnung ausgeschleudert werden.

Santa (D. R.-P. Nr. 273665; Engl. Pat. 18615 von 1913; Franz. Pat. 461641) beschreibt einen Apparat zur automatischen Regulierung der Konzentration der in den Kammern erzeugten Schwefelsäure, durch automatische Regulierung der Tätigkeit der Wasserzerstäuber. Er besteht in einer von der an den Kammerwänden herabfließenden Säure betätigten Wage, die bei zu hoher oder zu niedriger Dichte der Säure ausschwingt und ein

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 522.

Laufwerk in Tätigkeit setzt, durch das ein den Wasserzufluß regelndes Ventil entsprechend eingestellt wird. Er beschreibt verschiedene Ausführungsformen dieser Vorrichtung. Nach der einen ist an dem einen Ende eines mit Gegengewicht versehenen Hebels ein die Säure aufnehmender Becher aufgehängt, der mit einem am Boden des Bechers ausgehenden Überlauf ausgerüstet ist. Bei einer anderen Form ist der Hebel der Wage mit Vorsprüngen versehen, die abwechselnd zwei ein Laufwerk sperrende Hebel auslösen können, so daß das Laufwerk mittels Exzenters und Hebelübertragung das Ventil für den Wasserzufluß steuern kann. Bei einer anderen Form hat das Laufwerk zwei Räder, auf denen die Sperrasten derartig versetzt sind, daß immer nach einer halben Umdrehung der jeweils nicht ausgelöste Hebel das Laufwerk zum Stillstand bringt und den Exzenter in einer solchen Stellung sichert, die der gewünschten Regelung des Wasserzuflusses entspricht. Oder aber es ist auf der Ankerwelle des Laufwerkes eine Scheibe mit Ausschlägen, die beim Einfallen des Sperrzahnes mit den Sperrhebeln in Eingriff kommen. Oder aber es sind in die Leitung vom Ventil zu den Zerstäubern Glasrohre eingeschaltet, in denen ein Körper gelagert ist, dessen Bewegung den Wasserdurchfluß zu überwachen gestattet.

Verdünnte Schwefelsäure, z. B. von der letzten Kammer, zum Einspritzen in die ersten Kammern in Staubform an Stelle von reinem Wasser, wird von mehreren Erfindern vorgeschlagen, z. B. von Guttmann (Engl. Pat. 18 927 von 1906), Rabe[1]), Scherfenberg und Prager (oben S. 767) u. a. m.

Haughton's Patent Metallic Packing Co., London, liefern einen Säurezerstäuber von neuer Form zur Anwendung in Bleikammern, in Verbindung mit einer Zentrifugalpumpe aus säurebeständigem Material, was sich bei bestehenden Kammern leicht und billig einrichten läßt und angeblich der Verwendung von Wasserstaub weit vorzuziehen sei.

Weitere Formen von Wasserzerstäubern für Bleikammern beschreiben:

Düron (D. R.-M. Nr. 521 779).

Nagel[2]).

General Chemical Co. (Amer. Pat. 1 032 657).

Sache verwendet Zerstäuber statt aus Platin mit Spitzen aus Glas, Mittelteil aus Blei und Zuführungsrohr aus Bronze.

Pauling (D. R.-P. Nr. 242 515).

Parent (Franz. Pat. 462 349).

D. H. Thomas (Engl. Pat. 19 867 von 1912).

Ein besonderer Vorteil der Einführung von flüssigem Wasser in Staubform ist der, daß dabei die Kammertemperatur niedriger als bei Wasserdampf bleibt, da im ersteren Falle nicht das Freiwerden von latenter Wärme ins Spiel kommt. Wir werden im 7. Kapitel sehen, wie nützlich eine solche Kühlwirkung ist. Der einzige Nachteil des Verfahrens ist der, daß die Öffnung der Zerstäuber leicht durch Schmutz verstopft, oder aber durch Abnutzung erweitert wird. Das erstere läßt sich durch sorgfältiges Filtrieren des Wassers, das letztere durch passende Konstruktion des Zerstäubers vermeiden. Glas- oder Steinzeugspitzen halten dabei besser als solche aus Platin. Dieses Verfahren wird seit vielen Jahren in einer Anzahl

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 8 ff. — [2]) Ebend. 1912, S. 1220.

von vorzüglich geleiteten Fabriken, z. B. in Griesheim, Aussig, Ütikon, und an vielen Orten in Frankreich ausgeübt. Wo es fehlgeschlagen ist, kann man das ganz bestimmt ungenügender Beaufsichtigung zuschreiben.

Allerdings muß man während der kalten Wintertage den hinteren Teil des Kammersystems daneben noch mit etwas Dampf speisen.

Gazel[1]) findet, daß bei Systemen mit einer Produktion von nur 3 bis 4 kg Säure von 53° Bé pro Dezimeter die Verwendung von zerstäubtem Wasser nur im Sommer statthaft ist und auch dann nur geringe Vorteile bietet. In höherem Grade sei dies schon der Fall bei Systemen mit einer Produktion von 5 kg. Dagegen ist bei „Intensivbetrieb" (5 bis 10 kg) die Verwendung von zerstäubtem Wasser direkt erforderlich, um die Kammern zu schonen und Salpetersäure zu sparen.

Benker und Hartmann[2]) stellen folgende Berechnung an. Jedes Grammolekel SO_3 (= 64 g) setzt nach Lunges Berechnung bei seiner Umwandlung in H_2SO_4, $3H_2O$ (d. h. der annähernden Konzentration von Kammersäure) 65 500 cal in Freiheit. Diese 64 g SO_3 erfordern zu ihrer Umwandlung in Schwefelsäure von obiger Stärke 72 g Wasser. Jedes Gramm Wasserdampf von 120° gibt beim Eintritt in eine auf einer Temperatur von 60° stehende Kammer 606,5 (0,305 × 120) — 60 = 583 cal ab. Wird aber das Wasser im flüssigen Zustande mit 15° eingeführt, so muß seine Temperatur auf 60° steigen und diesen Betrag:

$$72 \times 45 = 3240 \text{ cal}$$

muß man von den 65 500 cal abziehen, was 62 260 cal, oder einen Unterschied von 45 216 cal gegenüber dem Falle von Wasserdampf läßt. Aber es ist nicht möglich in allen Fällen, die Kammern ausschließlich mit Wasser in Staubform, statt in Dampfform zu betreiben; insbesondere in den Wintermonaten muß man einen gewissen Betrag von Dampf einführen, damit die Temperatur nicht unter ein gewisses Minimum sinkt, nämlich 60 bis 65°. Die Temperaturdifferenz zwischen der ersten Kammer und der Außenluft darf nicht wesentlich unter diesem Betrage stehen. Wenn man die Kammern langsam betreibt, könne man nur wenig Wasser in Staubform einführen. — Die Ersparnis an Kohlen durch die Ersetzung von 500 kg Wasserdampf, deren man für 1000 kg Kammersäure bedarf, kann man = 75 bis 100 kg setzen. — Diese Anschauungen werden von ihren Autoren in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 135 weiter erörtert, wo sie jetzt auf der gänzlichen Ausschließung des Wasserdampfes aus den Kammern bestehen.

Nach dem aus persönlicher Anschauung geschöpften Berichte von Thom. H. Norton im Journ. Ind. and Engin. Chem. 1912, S. 534 erzeugt man in der Fabrik der „Union" zu Kratzwieck bei Stettin, wo man mit Wasserstaub arbeitet, etwa 7 kg Säure von 50° Bé pro Kubikmeter Kammerraum in 24 Stunden, mit einem Verbrauch von etwa 0,5 kg Salpetersäure von 36° Bé pro 100 kg Kammersäure von 50° Bé, während man früher 0,7 bis 0,8 kg Salpetersäure brauchte. Der Erfinder garantiert einen Maximalverbrauch von 0,6 kg Salpetersäure pro 100 kg Kammersäure. Übrigens speist die „Union" ihre Kammern nur in der wärmeren Jahreszeit mit Wasserstaub, im Winter aber mit Wasserdampf.

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1911, S. 464. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 864.

Im 42. Berichte der Englischen Alkali-Inspektoren für 1905, S. 17 findet sich folgende Äußerung: „Die Zeugnisse über den Vorteil eines Ersatzes der Dampfspeisung durch Wasserstaub in den vorderen Kammern eines Systems sind recht widersprechend. In einigen Fabriken, wo man dies längere Zeit hindurch probiert hatte, hat man den Wasserstaub wieder aufgegeben. Ein Erfolg ist nur zu erreichen durch die Befolgung von genauen und eingehenden Vorschriften, um die beständige Speisung mit der nötigen Wassermenge ohne das Risiko einer Unterbrechung zu sichern. Außerdem geht es nur in den vorderen Kammern eines Systems an, den Dampf durch zerstäubtes Wasser zu ersetzen, da in den hinteren Kammern, besonders im Winter, Dampf erspart wird, um eine passende Temperatur für die Kontinuität der Reaktion zwischen den Gasen zu erzielen."

Andererseits gibt der 43. Bericht auf S. 24 einen sehr günstigen Bericht über den vollständigen Ersatz von Wasserdampf durch Wasserstaub in einer Fabrik, in der eine gewisse Unregelmäßigkeit in der Arbeit vorkam. Auch der Bericht für 1912 spricht von derartigen günstigen Erfolgen.

Nach dem 50. Berichte (für 1913), S. 133 war in sieben Fabriken des ostenglischen Distrikts die ausschließliche Verwendung von zerstäubtem Wasser an Stelle des Wasserdampfes für die Bleikammern eingeführt, in allen Fällen mit durchaus befriedigendem Erfolge. Der dabei erforderliche Kammerraum ist viel kleiner als bei Wasserdampf, da man bei niedrigeren und leichter kontrollierbaren Temperaturen arbeiten kann. In einem Falle war man bis auf 11,4 Kubikfuß für ein Pfund Schwefel im Tage herabgekommen, und das System hatte damals schon 16 Monate lang vollkommen glatt gearbeitet, mit einem durchschnittlichen Säuregehalt der Gase von 0,78 Grain (das Maximum war 1,1 Grain).

Einrichtungen zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern.

Der zum Betriebe von Bleikammern erforderliche Zug wird auf verschiedenen Wegen hervorgebracht, zunächst und hauptsächlich durch die hohe Temperatur, mit der die Gase die Röstöfen verlassen, um in die Kammern einzutreten, wodurch auch die größere Dichte der Röstgase im Vergleich zu atmosphärischer Luft im kalten Zustande mehr als aufgewogen wird. Wir werden diese Faktoren für die verschiedenen Fälle berechnen (hauptsächlich nach Schwarzenberg), unter Zugrundelegung folgender Werte für die Dichte der Gase und Dämpfe bei 0° und 760 mm Druck[1]).

Bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber

wiegt	1	Liter	trockene atmosphärische Luft	1,2932 g
„	1	„	Sauerstoff	1,4298 „
„	1	„	Stickstoff	1,2562 „
„	1	„	schweflige Säure	2,8731 „
„	1	„	Wasserdampf	0,804343 „

[1]) Diese Werte weichen von den heute als genau angenommenen so wenig ab, daß die Endergebnisse dadurch nicht verändert werden, weshalb es unnötig erscheint, die neueren Daten, wie sie z. B. in Lunge und Berls „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie" 1907, S. 16ff. angeführt sind, hier einzuführen.

Wir beginnen mit den Röstgasen aus Schwefelöfen, deren Normalzusammensetzung auf S. 600ff. = 0,1123 SO_2 + 0,0977 O + 0,7900N pro Einheitsvolum berechnet worden ist, 1 Liter davon muß also bei 0° und 760 mm Druck wiegen:

$$0{,}1123 \times 2{,}8731 + 0{,}0977 \times 1{,}4298 + 0{,}79 \times 1{,}2562 = 1{,}4547 \text{ g}.$$

Wenn wir die Temperatur beim Austritt aus dem Schwefelofen = 100° annehmen (was erheblich unter der Wirklichkeit liegt), so würden die obigen 1,4547 g den Raum von $\frac{273 + 100}{273} = 1{,}3663$ Liter einnehmen, und 1 Liter des Röstgases von 100° würde $\frac{1{,}4547}{1{,}3663} = 1{,}0647$ g wiegen.

1 Liter atmosphärische Luft von 0° und 760 mm Druck wiegt 1,2932 g, bei 20° würde dieses Liter den Raum von 1,0733 Liter, bei 35° den Raum von 1,1282 Liter einnehmen, so daß selbst bei der höchsten Sommertemperatur von 35° 1 Liter Luft noch $\frac{1{,}2932}{1{,}1282} = 1{,}1463$ g wiegen und somit erheblich schwerer als Röstgas von 100° sein muß.

Bei vorstehender Rechnung brauchte der in der Atmosphäre in wechselnder Menge enthaltene Wasserdampf nicht berücksichtigt zu werden, weil dieser durch seine Ausdehnung im heißen Schwefelofen den Unterschied zwischen dem Gewicht des Gasgemenges und dem der schwereren Luft nur vergrößern kann.

Infolge davon, daß das Gasgemenge im senkrechten Kanal des Schwefelofens leichter ist als die Luft, muß es oben aus demselben mit einer Geschwindigkeit in die Bleikammern einströmen, welche dem Übergewicht des Druckes, den die Atmosphäre unten darauf ausübt, entspricht. Es muß folglich auf die bereits in der Bleikammer befindlichen Gase pressend wirken. Seine Geschwindigkeit oder die Zugkraft wächst mit zunehmender Höhe des senkrechten Kanals, der als Kamin wirkt, und es ist deshalb vorteilhaft, diesen möglichst hoch oben in die Bleikammer einmünden zu lassen. Indem man dadurch einen Überfluß von Zugkraft verfügbar macht, sichert man sich die Zuführung der nötigen Luftmenge, die man dann nach Bedürfnis durch Verengung der Einströmungsöffnungen mäßigen kann.

Eine zweite Ursache des Zuges ist die Bildung der Schwefelsäure selbst, da der Raum, den die dazu verbrauchten Gase einnahmen, nicht leer bleiben kann, vielmehr sofort wieder gefüllt werden muß. Die Verdichtung der Gase zu Schwefelsäure wirkt saugend auf die Umgebung.

Als dritte Ursache des Zuges wirkt endlich das senkrechte Abzugsrohr oder der Kamin, wodurch die nicht verdichteten Gase aus der letzten Bleikammer fortgeführt werden, oder vielmehr diese darin aufsteigenden Gase selbst. Da diese den gesamten in die Bleikammer gelangten Stoff und nur 5 Vol.-Proz. des schwereren Sauerstoffs enthalten (1 Liter eines Gemenges von 95 Vol. N + 5 Vol. O wiegt 1,263, gegenüber atmosphärischer Luft = 1,293), und da sie in der Regel wärmer sind als die atmosphärische Luft, niemals aber kälter sein können, so müssen sie notwendig leichter sein als letztere. Dies ist ohne weiteres einleuchtend, so daß es überflüssig scheint, zum Beweise die Gewichtsberechnungen auszuführen.

Wenn man die Stickstoffsäuren nicht durch einen besonderen Prozeß, welchen wir im nächsten Kapitel besprechen werden, wieder gewinnt, so enthalten die Gase allerdings einen Teil jener Säuren und eine kleine Menge von Schwefeldioxyd, wodurch sich ihr Volumgewicht etwas vergrößert. Wir werden aber später sehen, daß dieser Einfluß nur sehr gering sein kann und gegen die Ursachen, welche die Verkleinerung des Volumgewichtes bewirken, verschwindet.

Die Zugkraft, welche durch die angeführten Ursachen entsteht, bedingt die Menge von Luft, die durch Öffnungen von bestimmter Größe in den Apparat einströmen kann. Wir haben schon oben mitgeteilt, daß es nicht genügt, bloß diejenige Luftmenge einzuführen, welche zur Umwandlung des gesamten verbrannten Schwefels in Schwefelsäure nötig ist, daß vielmehr zu einem guten Erfolge des Prozesses ein Überschuß von Sauerstoff erforderlich ist, der erfahrungsgemäß etwa 5 Vol.-Proz. der aus dem Bleikammersystem ausströmenden, nicht zur Bildung von Schwefelsäure brauchbaren Gase betragen soll. Wir haben auch bereits zu einem anderen Zwecke a. a. O. berechnet, daß, um dieser Forderung zu entsprechen, auf je 14 Vol.-Tle. Schwefeldioxyd, welches 14 Vol.-Tle. Sauerstoff enthalten und weitere 7 Vol.-Tle. dieses Gases zur Umwandlung in Schwefelsäure bedürfen, außerdem noch 5,18 Vol.-Tle. Sauerstoff als Überschuß erforderlich sind, und daß mit diesen

$$\begin{aligned} 14 + 7 + 5{,}18 &= 21 + 5{,}18 = 26{,}18 \text{ Vol.-Tln. Sauerstoff,} \\ 79 &+ 19{,}50 = 98{,}50 \text{ Vol.-Tle. Stickstoff,} \\ \text{also zusammen } 100 &+ 24{,}68 = 124{,}68 \text{ Vol.-Tle. atmosphärische Luft} \end{aligned}$$

für je 14,00 Vol.-Tle. Schwefeldioxyd, die zur Schwefelsäurebildung erzeugt werden sollen, in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Hieraus berechnet sich, daß für je 1 Vol.-Tl. Schwefeldioxyd $\frac{124{,}67}{14} = 8{,}906$ Vol.-Tle. Luft nötig sind.

Nun wiegt aber 1 Liter Schwefeldioxyd bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber 2,8731 g. Das Schwefeldioxyd besteht aus gleichen Gewichtsteilen Schwefel und Sauerstoff; hiernach enthält 1 Liter bei 0° und 760 mm Spannung

$$\begin{aligned} \frac{2{,}8731}{2} &= 1{,}436\,55 \text{ g Schwefel} \\ \text{und } &1{,}436\,55 \text{ g Sauerstoff} \\ \text{Summa } &2{,}873\,10 \text{ g.} \end{aligned}$$

Es sind folglich für je 1,436 55 g Schwefel, welche verbraucht werden sollen, 8,906 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung nötig. Daraus berechnet sich, nach der Proportion

$$1{,}436\,55 : 1000 = 8{,}906 : x,$$

daß für je 1000 g oder 1 kg Schwefel $\frac{8906}{1{,}436\,55} = 6199$ Liter oder 6,199 cbm Luft von 0° und 760 mm Druck $= 6{,}199 \times 1{,}2932 = 8{,}017$ kg in den Schwefelofen eingeführt werden müssen. Bei 20° nimmt dieses Gewicht das Volum $\frac{273 + 20}{273} \times 6199 = 6653$ Liter ein.

Um nun noch die Feuchtigkeit der Luft in Berücksichtigung zu ziehen, so müssen wir für mit Feuchtigkeit gesättigte Luft die Wasserdampfspannung e nach der Formel $V' = \frac{V \times 760}{b - e}$ einführen, wo b den Barometerstand bedeutet. Bei 20° ist $e = 17{,}4$ mm, also werden für $b = 760$ die obigen 6653 Liter den Raum von 6809 Liter bei völliger Sättigung mit Wasserdampf einnehmen, d. h. 2,34 Proz. mehr als bei völlig trockener Luft. Es lohnt also nicht, die Veränderungen des Feuchtigkeitsgehaltes in der Luft in Berechnung zu ziehen.

Bei Röstgasen aus Kiesöfen folgt aus den S. 602 gegebenen Daten, daß auf je 1000 Tle. Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfid verbraucht werden,

375 Tle. Sauerstoff zur Oxydation des Eisens,
1000 „ „ „ Bildung des Schwefeldioxyds und
500 „ „ „ Verwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure,

zus. 1875 Tle. Sauerstoff zugeführt werden müssen.

Da nun 1 Liter Sauerstoff bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck 1,4298 g wiegt, so bilden bei dieser Temperatur und Spannung

375 g Sauerstoff 262,3 Lit., die in der Luft mit 986,7 Lit. Stickstoff gemengt sind
1000 g „ 699,4 „ „ „ „ „ „ 2631,1 „ „ „ „
500 g „ 349,7 „ „ „ „ „ „ 1315,5 „ „ „ „

1875 g Sauerstoff 1311,4 Lit., die in der Luft mit 4933,3 Lit. Stickstoff gemengt sind.

Demgemäß müssen nach der Theorie für je 1000 g Schwefel, welche man in Form von Eisenbisulfid verbraucht, 1311,4 + 4933,3 = 6244,7 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck zugeführt werden.

Normale Kiesofengase enthalten nach S. 602 8,59 Vol.-Proz. SO_2, 9,80 O und 81,54 N (ohne Berücksichtigung des darin enthaltenen SO_3).

Nach den angeführten Gewichten der einzelnen Gase ergibt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck das Gewicht von

$$0{,}0859 \,.\, 2{,}8731 + 0{,}0987 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}8154 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}4122 \text{ g};$$

dagegen wiegt 1 Liter des Gasgemenges, welches bei der Verbrennung von freiem Schwefel in die Bleikammern geht, nach unserer auf S. 773 mitgeteilten Berechnung 1,4547 g. Das bei der Verbrennung von Eisenbisulfid gewonnene Gasgemenge ist also unter gleichen Verhältnissen bedeutend leichter und gibt folglich eine stärkere Zugkraft, als das bei der Anwendung von freiem Schwefel gewonnene.

Nach obigem ist es ohne weiteres klar, daß das Luftvolum, welches durchschnittlich für einen gewissen Verbrauch von Schwefel nötig ist, auch von der Höhe des Standortes der Fabrik, welche den mittleren Barometerstand bestimmt, abhängt. So nimmt z. B. in München das entsprechende Luftquantum einen um etwa 5,5 Proz. größeren Raum ein als in Marseille.

Vorrichtungen zur Hervorbringung des Zuges. Der Forderung, mindestens die nötige Menge, also ein Minimum von Luft in den Apparat einzuführen, ist leicht zu genügen. Die Erfüllung dieser Forderung sichert aber den guten Erfolg der Operation noch nicht, da diese ebensowohl durch einen zu großen, über das oben gegebene Maß hinausgehenden Überschuß, als durch Mangel von Luft gestört wird. Die nachteiligen Wirkungen eines

Überflusses von Luft sind zwar nicht so groß als diejenigen, welche durch Mangel daran verursacht werden, aber sie sind immerhin bedeutend genug, um zu veranlassen, daß alle mögliche Sorgfalt zur Vermeidung derselben aufgeboten werde. Zunächst wirkt überflüssige Luft abkühlend auf das Gasgemenge ein, wodurch sie den guten Gang des Prozesses erheblich beeinträchtigen kann. Sodann füllt sie unnötigerweise einen Teil des Raumes der Bleikammern aus, der dadurch unwirksam gemacht wird. Endlich wirkt sie noch nachteilig auf die Bildung der Schwefelsäure, indem sie die als Material dienenden Gase verdünnt und dadurch die Energie der chemischen Wirkung schwächt. Die Regulierung der einströmenden Luftmenge ist eine Hauptschwierigkeit bei der Schwefelsäurefabrikation, weil diese den häufigen Veränderungen in der Beschaffenheit der Atmosphäre angepaßt werden muß. Dazu ist die größte Aufmerksamkeit erforderlich, indem der Fabrikant jene Veränderungen fortwährend durch Vergrößerung oder Verkleinerung der für das Einströmen der Luft und das Ausströmen der unbrauchbaren Gase dienenden Öffnungen auszugleichen suchen muß. Der Apparat muß unter allen Umständen einen Überfluß an Zugkraft besitzen, den man durch Verkleinerung der erwähnten Öffnung so weit vermindern kann, als es die jedesmaligen Umstände für einen guten Gang des Prozesses erfordern. Dies geschieht mit Hilfe der Stopfen, durch welche die Zugöffnungen in der Tür des Schwefelofens so viel als nötig verschlossen werden, und mit Hilfe der Schieber oder Deckel, durch welche das Gasabzugsrohr nach Bedürfnis gesperrt wird.

Obgleich nun die Menge der Luft sowohl durch Sperrung des Abzugsrohres, als auch durch Verengerung der Einströmungsöffnungen vermindert werden kann, so ist es doch nicht gleichgiltig, welches dieser beiden Mittel man wählt. Durch das erste wird nämlich die am Ende des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern saugend wirkende, — durch das zweite aber die am Anfang des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern pressend wirkende Zugkraft vermindert. Durch das erste Verfahren wird folglich die Pressung im Inneren der Bleikammern vermehrt, — durch das zweite wird sie dagegen vermindert. Deshalb strömen bei einer zu bedeutenden Sperrung des Abzugsrohres die Gase aus allen etwa in den Bleikammern befindlichen Öffnungen mit Heftigkeit aus, wobei die Einströmung der Luft in den Schwefelofen ihren regelmäßigen Fortgang nehmen kann. Wenn man dagegen die Öffnungen in der Tür des Schwefelofens zu sehr verkleinert, so saugen die Bleikammern an Stellen, die nicht vollständig gegen die Atmosphäre abgeschlossen sind, Luft ein.

Ebenso wie die Verminderung des Luftzuflusses kann auch die Vermehrung desselben auf zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich durch Vergrößerung der Ausflußöffnung im Abzugsrohre oder durch Erweiterung der Einflußöffnungen in der Tür des Schwefelofens. Die Kammern saugen dann bei zu bedeutender Vergrößerung der Ausflußöffnung, also bei zu geringer Sperrung des Abzugsrohres, Luft ein, während bei zu großer Erweiterung der Einflußöffnungen im Schwefelofen die Gase infolge vermehrter Pressung aus undichten Stellen der Kammern ausströmen. Dies ist ganz besonders beim Öffnen der Tür des Schwefelofens zum Einbringen der Beschickung wahrnehmbar. Beides muß dadurch vermieden werden, daß man die Größe der Ausflußöffnung der Gase in ein richtiges Verhältnis zur Größe der Einflußöffnung der Luft bringt. Man nimmt als Regel an, daß erstere zwei Dritteile der letzteren betragen soll. Bei dem von Schwarzenberg angewendeten

Apparat ging die Arbeit gut vonstatten, wenn die Ausflußöffnung der Gase 110 und die Einflußöffnung der Luft 165 qcm Flächeninhalt hatte. Für die Veränderungen, welche diese Größen infolge von atmosphärischen Einflüssen erleiden müssen, lassen sich keine bestimmten Verhältnisse angeben; der Fabrikant muß sich vielmehr durch eigene Beobachtung und durch Übung die nötige Routine in dieser Beziehung erwerben. Indessen wird in gut geleiteten Fabriken zur Kontrolle der Luftzuführung regelmäßig der Sauerstoffgehalt der aus dem Bleikammersystem entweichenden Gase bestimmt, worauf wir später zurückkommen werden.

Nach dem Amer. Pat. 1057149 von N. L. Heinz soll man Luft in einem Überschusse von 6 bis 8 Proz. über den verbrauchten Sauerstoff in die Zuleitungsrohre zu den einzelnen Kammern eindrücken, und diesen Überschuß während des ganzen Prozesses aufrecht erhalten, um einen gleichmäßigen Druck und eine gleichförmige Bewegung der Gase in den Kammern zu bewirken.

Mc. Farland (Amer. Pat. 1112424) bringt zur Darstellung von Schwefelsäure aus Hüttengasen hinter den Kammern einen elektromotorisch betriebenen Zentrifugalejektor an, der auf automatischem Wege geregelt wird.

Aus den hier gegebenen Berechnungen geht es hervor, daß das heiße Gasgemenge in sich schon die Bedingungen enthält, um Zug zu veranlassen, indem es erheblich leichter als die Luft ist, also stets das Bestreben haben wird, von den tiefer liegenden Schwefel- oder Pyritöfen nach oben in die Kammern zu steigen. Dabei muß auch auf eine zweite, sehr wirksame Quelle für Zugkraft hingewiesen werden, nämlich das Verschwinden von Gasen durch die Bildung von flüssiger Schwefelsäure innerhalb der Kammern, welches notwendigerweise eine saugende Wirkung ausüben muß, freilich von allen Seiten her, nicht nur von den Rostöfen.

Neben diesen beiden im Wesen des Schwefelsäureprozesses selbst liegenden Quellen von Zugkraft muß man aber immer noch eine Vorrichtung anwenden, welche einen weiteren Zug ausübt, namentlich schon darum, weil anderenfalls dem Strome der Gase die gewünschte Richtung nicht gegeben werden könnte. Im einfachsten Falle genügt dazu ein senkrechtes Abzugsrohr hinter oder auf der letzten Bleikammer. Die belgische Kommission von 1854 zog sogar diese Einrichtung derjenigen vor, wobei die letzte Bleikammer mit dem Schornsteine in Verbindung gebracht ist, weil hierbei der Zug zu stark werden könnte, und viele Fabriken arbeiten auch in dieser Weise ganz gut, obwohl man den Grund nicht anerkennen kann, daß es wegen der bedeutenderen Zugkraft eines Schornsteines schwierig sein solle, den Abfluß unkondensierter Gase zu verhüten und die Gase hinreichend langsam durch die Kammern zu führen. Es ist doch bekanntlich ungemein leicht, wenn man zu viel Zug hat, ihn durch Verengung des Abzugskanales zu mäßigen, dagegen nicht so leicht, wenn man zu wenig Zug hat, ihn zu verstärken. Für den letzteren Zweck kann man einen Dampfinjektor oder auch einen einfachen Dampfstrahl in der Richtung des Zuges anbringen; aber das letztere ist eine sehr verschwenderische Einrichtung; man sollte immer einen richtigen Körtingschen Injektor aus Hartblei anwenden. Dies kann an verschiedenen Stellen geschehen. Scheurer-Kestner[1]) beschreibt seine Erfahrungen in

[1]) Bull. soc. chim. **44**, 98.

dieser Richtung. Er wendete einen Körtingschen Injektor an, der eine Gasmischung von 7,9 Proz. Wasserdampf und 92,1 Proz. Luft hervorbrachte. Somit reichte eine Menge von 1814 kg Wasser in Dampfform zur Ansaugung der Luft für Verbrennung von 7000 kg 45proz. Schwefelkies aus. Zuerst war der Injektor in dem in die erste Kammer führenden Rohre angebracht. Dies ist da, wo kein Gloverturm vorhanden ist, der beste Ort, weil dann der Wasserdampf im Kammerbetriebe ausgenutzt wird und mithin nichts kostet; aber wo ein Gloverturm ist, verursacht es einen Überschuß von Dampf in der ersten Kammer. Das Hartblei des Injektors wurde ziemlich schnell abgenutzt; Porzellan ließ sich nicht dafür verwenden, weil es bald sprang; dagegen zeigte sich ein dünner Platinüberzug als Schutz des Hartbleiinjektors wirksam. Es wurde dann versucht, den Injektor zwischen der zweiten und dritten Kammer anzubringen, aber auch hier gelangte zu viel Dampf in die Kammer. Man vermeidet dies, wenn man den Injektor in dem Austrittsrohre aus dem Gay-Lussacturm anbringt; aber hier geht aller Dampf verloren, was das Verfahren zu teuer macht. — Bei selenhaltigem Kies verstopfte sich ein zwischen den Kiesöfen und den Kammern angebrachter Injektor so rasch durch niedergeschlagenes Selen, daß man immer zwei Injektoren nebeneinander anwenden mußte, von denen der eine gereinigt werden konnte, während der andere im Gebrauche war. (Diese Verstopfungen werden die Verwendung von Injektoren für den vorliegenden Zweck wohl stets ungünstig machen, obwohl die Frage ihrer Zerstörbarkeit durch die völlig aus Steinzeug bestehenden Injektoren der Vereinigten Tonwarenwerke in Charlottenburg im günstigen Sinne gelöst worden ist.)

Dampfinjektoren zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer sind demnach nicht praktisch, und dies gilt auch von jedem anderen Teile des Systems, mit Ausnahme des Austrittsrohres. Da aber in diesem Falle der Dampf keine nützliche Verwendung in der Kammer selbst findet, so ist dieses Verfahren sehr kostspielig.

Bei Vorhandensein eines Dampfinjektors muß man um so sorgfältiger regulieren, um nicht zu viel Zug zu bekommen, und hat schließlich nur ein teures Zugmittel statt des billigen, des Schornsteins, ohne daß man auch nur durch verminderte Notwendigkeit einer steten Beaufsichtigung und Regulierung entschädigt würde. Ein Schornstein ist ja doch zum Betriebe des Dampfkessels unbedingt notwendig, selbst wenn die Fabrik keine Konzentrationsapparate oder sonstigen Feuerungen besitzt, was nur ausnahmsweise vorkommen dürfte. Selbstverständlich muß, wenn der Schornstein die Bleikammern mit versehen soll, er diese erheblich an Höhe überragen; anderenfalls würde selbst ein kurzes, auf diese aufgesetztes Rohr besser ziehen.

Es kommt nur auf einen „Schornstein“ hinaus, wenn man das auf die Kammern aufgesetzte direkte Zugrohr von bedeutender Höhe macht (z. B. 15 m in südfranzösischen Fabriken). Wo aber mehrere Kammersysteme in einer Fabrik zusammen tätig sind, wird es bequemer und billiger sein, die Gase in eine gemeinschaftliche weite Esse von gewöhnlicher Art zu führen, natürlich mit einer Zugregulierungsvorrichtung in dem Verbindungsrohre jedes einzelnen Systemes mit der Esse.

Es ist nicht zweckmäßig, für die Kammern eine Esse zu benutzen, mit der anderweitige Öfen einer Sodafabrik (Flammöfen usw.) verbunden sind, da der Zug dann sehr veränderlich ist und die Regulierung des Kammerbetriebes

ungemein erschwert wird. In kleineren Werken kann man dieses Verfahren nicht immer vermeiden, und muß dann den Zug um so sorgfältiger regulieren. Gerade in solchen Fällen sind die unten zu beschreibenden, selbsttätig regulierten Absperrventile am meisten zu empfehlen.

Wo aus irgend welchem Grunde Kaminzug nicht oder nicht in hinreichender Weise ausreicht, wird man zu der unten zu beschreibenden Zugbeförderung auf mechanischem Wege (durch einen Ventilator) greifen müssen.

Die Beförderung des Zuges durch einen Schornstein ist um so mehr anzuraten, wenn man, wie dies jetzt fast überall geschieht, einen Gay-Lussacturm am Ende des Kammersystems aufstellt. Zwar muß man in diesem Falle den Zug erst recht sorgfältig regulieren, muß aber zuvörderst über einen Überschuß von Zugkraft disponieren können. Außerdem ist es eine große Annehmlichkeit, wenn man die für den Betrieb des Gay-Lussacturmes unbedingt notwendige Laterne zu ebener Erde oder in der Höhe des Kammerganges anbringen kann, was bei einem von dem Turme nach dem Kamin absteigenden Zugrohre leicht angeht; anderenfalls muß man immer bis zur ganzen Höhe des Turmes hinaufsteigen, was die Kontrolle sehr erschwert. Übrigens ist es an sich ganz möglich, wenn der Gay-Lussacturm so aufgestellt ist, daß seine Spitze die Höhe der Kammern bedeutend überragt, ihn selbst, ohne Schornstein, als Zugvorrichtung zu benutzen, und dies geschieht auch in manchen Fabriken in der Tat, aber vermutlich manchmal nur aus Mangel an einem passenden Kamine. Die Nachteile dieses Systems werden durch folgende Stelle aus dem englischen Alkali-Inspektoren-Bericht für 1884, S. 74 verdeutlicht: „Nr. 2256. Das Austrittsrohr für das Kammersystem, in dem Pyritklein verbrannt wird, war früher oben auf dem Gay-Lussacturme. Ich fand hier bei meinen drei ersten Revisionen eine große Menge Säure in die Luft gehend. Der Direktor hat seitdem diesen Auslaß mit dem Hauptkamine verbunden, und findet, daß er jetzt den Zug in den Kammern besser regulieren kann. Seit dieser Änderung sind die Gasproben ausnahmslos gut ausgefallen."

Die neueren Kammersysteme zu Oker sind mit Benutzung der gegebenen Terrainverhältnisse so aufgestellt, daß die Röstöfen, Glovertürme, Kammern und Gay-Lussacapparate terrassenförmig zueinander gebaut worden sind; die Oberkante der Ausführungsröhren in das Freie liegt 19 m über dem Niveau des Rostes der Kiesbrenner. (Zeichnungen des ganzen Systems finden sich bei Bräunings Aufsatz in der Preuß. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1877, Taf. II.) Man kann dadurch den Zug besser regulieren, als bei älteren Systemen, wobei auf eine so systematische Aufstellung nicht Bedacht genommen worden war.

Nach direkten Mitteilungen waren die Verhältnisse in Oker im Jahre 1902 wie folgt. Früher war ein im Jahre 1883 erbautes System durch ein im Gay-Lussacturm ausgehendes 60 cm weites Rohr mit dem Dampfkesselschornstein verbunden. Der Zug war gut, aber der aus gewöhnlichen Ziegeln erbaute Schornstein wurde stark angegriffen. Seit 1896, wo dieser Schornstein durch Konzentration des Dampfkesselbetriebes außer Funktion trat, werden die Gase direkt aus dem Gay-Lussacturm in die Luft abgeführt, und zwar bei allen fünf Systemen. Der Zug ist auch ohne künstliche Mittel ganz genügend, was sich aus der oben beschriebenen terrassenförmigen Anordnung leicht verstehen läßt.

Man hat in Oker gefunden (Bräuning, a. a. O., S. 137), daß es vorteilhaft sei, das die Gase aus der letzten Kammer führende Rohr recht lang zu machen, wodurch die Schwankungen des äußeren Luftdruckes in den Kammern weniger zur Geltung kommen sollen und die Regulierung des Zuges erleichtert werden soll. Jedenfalls schadet ein solches langes Rohr, trotz etwas größerer Reibung, nicht, sondern ist sogar sehr nützlich durch bessere Abkühlung der Gase, ehe sie in den Gay-Lussacturm treten (s. u.). Von der Rhenania wird mir dies bestätigt (1902).

Häufig muß ein Schornstein zwei oder mehr Kammersysteme bedienen. Natürlich weiß jeder Fachmann aus der Analogie mit gewöhnlichen Feuerungseinrichtungen, daß es besonderer Sorgfalt bedarf, damit jeder der zu versorgenden Apparate denselben Betrag an Zugkraft erhält. Wo irgend möglich, wird man die Kanäle getrennt zum Schornstein führen und in diesen in der Art eintreten lassen, daß die verschiedenen Luftströme einander nicht hindern, am besten durch niedrige Trennungswände im Inneren des Schornsteins. Sollte es nötig sein, mehr als ein Kammersystem in denselben Zugkanal abzuleiten, so muß man daran denken, daß der Zug in dem dem Schornstein näheren Teile des Kanals stärker als in dem dahinter liegenden Teile ist; durch passende Abmessungen, durch Vermeidung scharfer Winkel beim Eintritt der Zweigkanäle in den Hauptkanal, durch Trennungswände und durch Schieberregulierung kann man meist die nötige Ausgleichung erzielen.

Bisweilen lassen aber alle gewöhnlichen Maßregeln zur Herstellung des gleichen Zuges für zwei Kammersysteme im Stiche, selbst da, wo sie beide in gleicher Entfernung vom Kamin einmünden. Dann läßt man am besten die Zweigkanäle in eine größere Kammer einmünden, aus der dann der nach dem Kamin führende Kanal abgeht. Diese Kammer setzt man mit offenem Ziegelwerk aus, natürlich nicht so weit, daß der Zug dadurch zu sehr behindert würde. Dies bewirkt zahlreiche und stets wechselnde Ströme, welche es verhindern, daß einer der Hauptströme die anderen überwindet und somit ungleichen Zug veranlassen kann.

Eine eigentümliche Vorrichtung zur Hervorbringung von Zug in den Bleikammern ist von C. L. Vogt (durch den Agenten Johnson) am 29. Juli 1875 in England patentiert worden, nämlich die, daß man durch den Wasserdampf, welcher die Kammern speist, zugleich Luft mit hineinführen läßt. Ein Rohr von 6 mm Öffnung führt unter 3 bis 4 Atm. Druck die nötige Menge Luft zugleich mit dem Dampfe ein, um den Schwefel des Pyrits zu Schwefelsäure zu oxydieren. Diese Zufuhr von Luft direkt in die Kammern selbst ist nur ganz ausnahmsweise zu empfehlen (7. Kapitel); es kann jedoch unter Umständen wirklich nötig werden.

An einigen Orten läßt man den (zu diesem Zwecke mit lose gestellter Füllung versehenen) Gloverturm selbst als Kamin wirken, damit die Pyritöfen immer guten Zug haben und nie ausblasen, während man dabei doch den Endauslaß so eng stellen kann, daß selbst in der letzten Kammer noch immer etwas Druck vorhanden ist. Im nächsten Kapitel werden wir sehen, wie dieses Ziel sich noch vollkommen erreichen läßt.

Nach welchen Grundsätzen man bei der Regulierung des Luftzuflusses verfahren solle, ist schon früher an verschiedenen Stellen, besonders S. 487 ff. erörtert worden, und ist schon darauf hingewiesen worden, daß man den Zug jedes einzelnen Schwefel- oder Kiesofens vermittelst der Löcher in

den Aschenfalltüren regulieren müsse; es wird im folgenden Kapitel ebenfalls darauf zurückzukommen sein. Hier ist nur zu bemerken, daß man jedenfalls dafür sorgen muß, daß genug Gesamtzug hinter den Kammern vorhanden sei, aber eben auch nicht zu viel; sonst würde, wenn man auch die Brenner

Fig. 275.

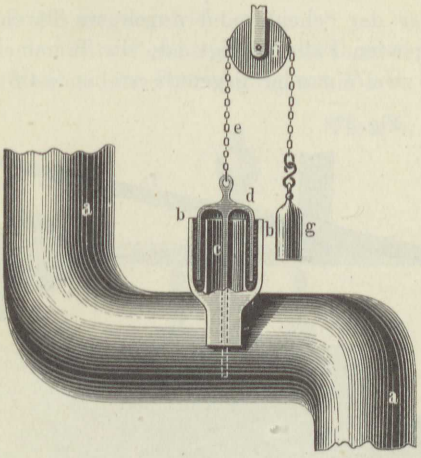
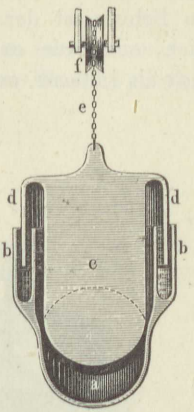
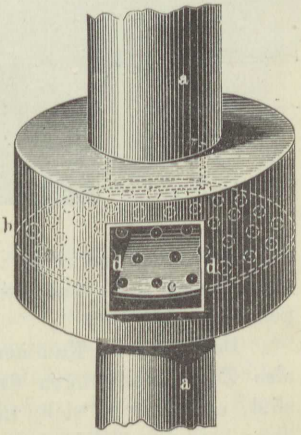


Fig. 276.



selbst durch untere Absperrung vor übermäßigem Zuge schützt, um so mehr Tendenz dazu vorhanden sein, daß die Luft an allen Ecken und Enden durch die feinsten Ritzen in die Bleikammern eindränge und den Prozeß in sehr unangenehmer Weise störte. Wenn man zu viel Zug hat, bekommt man gleich das Schreckbild des Schwefelsäurefabrikanten: blasse Kammern, worüber unten mehr zu sagen ist.

Fig. 277.

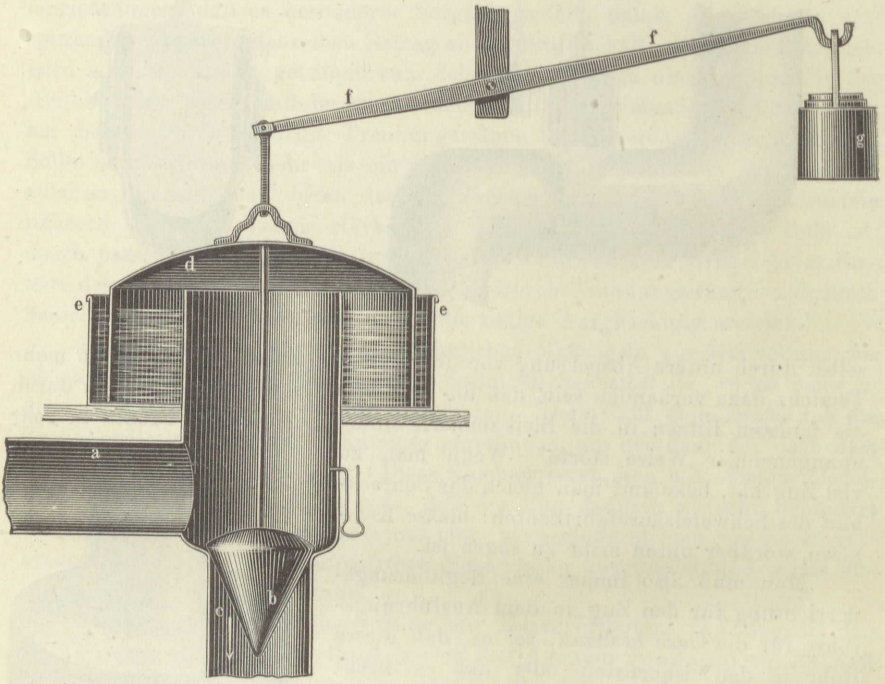


Man muß also immer eine Regulierungsvorrichtung für den Zug in dem Ausführungsrohre für die Gase besitzen, sei es, daß dieses Rohr in den Schornstein oder daß es direkt ins Freie geht. Viele Fabriken benutzen dafür einen einfachen Schieber, für den ein Schlitz in dem betreffenden Bleirohre vorhanden ist, welcher entweder gar nicht oder nur durch Verschmieren mit Ton gedichtet wird. Bedeutend vollkommener ist die in Fig. 275 und 276 gezeichnete Einrichtung. Fig. 275 zeigt eine Vorderansicht mit teilweise weggeschnittenem Wasserverschluß, Fig. 276 einen Querdurchschnitt. Das Zugrohr *aa* breitet sich nach oben in einen rektangulären Behälter aus, der von einem Mantel *bb* für Wasserverschluß umgeben ist, und der Schieber *c* ist allseitig von einem Mantel *dd* umgeben, der in den Wasserverschluß bei *b* eintaucht, so daß kein Gas hinaus- und keine Luft hineingehen kann. Die Kette, Rolle und das Gegengewicht *efg* dienen zum Stellen des Schiebers *c*.

In kontinentalen Fabriken findet sich sehr häufig die Einrichtung Fig. 277. Das Zugrohr *aa* ist von einer trommelförmigen Erweiterung *b* unterbrochen,

die durch eine durchgehende horizontale Scheidewand *c* in zwei Teile geteilt ist. Diese Scheidewand ist von einer größeren Anzahl Löcher durchbohrt, deren Gesamtquerschnitt etwas größer als derjenige des Rohres *a a* ist. Wenn also alle Löcher offen sind, so ist dem Zuge gar kein Hindernis geboten; dagegen kann man ihn ganz beliebig beschränken, wenn man eine größere oder geringere Anzahl der Löcher mit Blei- oder Tonpfropfen verschließt. Zu diesem Behufe ist der Raum über der Scheidewand durch ein Türchen zugänglich, oder, wie es im vorliegenden Falle gezeigt ist, die Trommel dient zugleich als Laterne, enthält also zwei einander gegenüberstehende Offnungen

Fig. 278.



d d, von denen nur eine in der Figur sichtbar ist, welche mit Glasscheiben verschlossen sind; man nimmt eine der Scheiben fort, um zu den Löchern zu gelangen.

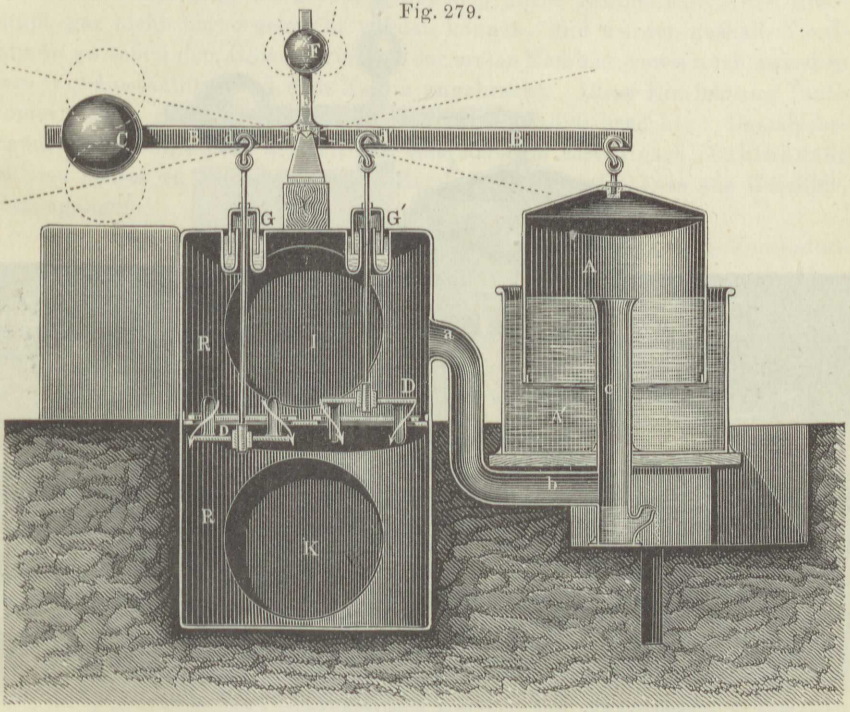
Besonders bei Kammern, die nicht mit einem hohen Schornsteine arbeiten, also Zugschwankungen durch Veränderung des Windes u. dgl. ausgesetzt sind, empfiehlt es sich, neben den gewöhnlichen Zugregulatoren auch noch einen automatischen Regulator anzubringen. Man kann einen solchen herstellen, wenn man auf dem horizontalen Teile des Austrittsrohres einen senkrechten Stutzen, etwa 30 cm weit, anbringt, der durch eine in einem ringförmigen Wasserverschluß stehende Glocke verschlossen ist. Die Glocke hängt an dem einen Arme eines Hebels, dessen anderer Arm so belastet ist, daß die Glocke frei spielen kann. Bei dem richtigen Zuge nimmt dieser zweite Hebelarm eine gewisse Stellung an, in welcher eine damit verbundene Drosselklappe in dem Austrittsrohr halb offen steht. Nimmt der Zug zu, so geht die Glocke durch den äußeren Luftdruck herunter und schließt die Drossel-

klappe zum Teil; umgekehrt wird die Drosselklappe bei geringerem Zuge sich weiter öffnen.

Ein Zugregulator ähnlicher Art ist der von G. Delplace (Fig. 278). Es bedeutet hier *a* das Eintrittsrohr vom Gay-Lussacturm, *b* das Absperrventil (kegelförmig), *c* das zum Austrittskanal führende Rohr, *d* die Regulierungsglocke, welche in dem stets bis *ee* gefüllten Wasserverschluß sitzt, *f* den Hebel, *g* das Gegengewicht.

In den Einzelheiten etwas verschieden und, wie es scheint, sehr genau regulierend ist die Vorrichtung von W. G. Strype aus Wicklow (Engl. Pat.

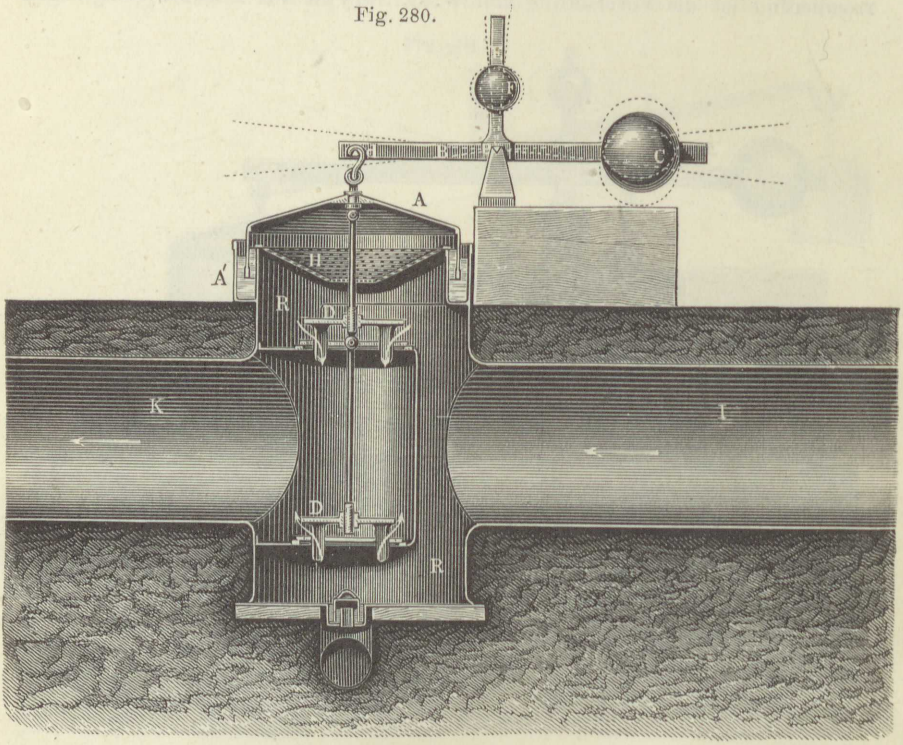
Fig. 279.



705 vom 21. Februar 1879). Die Ventile sind hier Scheiben von 0,3 m Durchmesser aus Hartblei, mit Führungslappen, und zwar sind zwei derselben in gleichen Entfernungen vom Drehpunkte des Hebels angebracht, um alle Schwankungen infolge der Kaminsaugung zu eliminieren; ihre Führungsstangen sind durch Wasserverschlüsse in dem Ausführungsrohre gedichtet. An einem Ende des Hebels befindet sich die in Wasser eingetauchte Regulierungsglocke, am anderen Ende das Gegenwicht; außerdem ist aber, zur Kompensation des Gewichtsverlustes, den die Bleiglocke bei tieferem Eintauchen in den Wasserverschluß erleidet, an dem Hebel ein rechtwinklig abstehender Arm mit verschiebbarem Gewicht angebracht, wodurch der Schwerpunkt des Systems bei der Hin- und Herbewegung des Hebels jedesmal in entsprechender Weise verrückt wird. Sämtliche Drehpunkte sind stählerne Schneiden, und es sind keine dicht anschließenden oder der Abnutzung unterworfenen Flächen vorhanden. Die Fig. 279 und 280 werden dies deutlicher machen. Es sind dies zwei verschiedene Konstruktionen, von denen Fig. 279

besser, Fig. 280 etwas billiger ist. Die Buchstaben bedeuten in beiden gleiche Teile, nämlich *A* die Bleiglocke, *A'* das Wasserreservoir, die Röhren *abc* (welche in Fig. 280 fortfallen) die Verbindung mit der Gaskammer *RR*, in welche das Gaseintrittsrohr von den Kammern *I* und das Austrittsrohr zum Kamin *K* münden; *DD* die beiden Ventile, *B* den Hebel, an welchem sie wirken, *e* dessen Drehpunkt, *C* das Gegengewicht, *dd'* die Aufhängungshaken und Schneiden der Ventilationsstangen, *E* den Kompensationsarm für den Gewichtsverlust von *A* beim Eintauchen, *F* dessen Gewicht, *H* (in Fig. 280)

Fig. 280.



eine zur Abhaltung stärkerer Schwankungen dienende Zwischenwand. Ich glaube, solche Regulatoren sehr empfehlen zu dürfen, möchte aber darauf aufmerksam machen, daß sie eine fortwährende Kontrolle des Kammerzuges nur erleichtern, nicht entbehrlich machen sollen.

Mechanische Zugbeförderung in den Bleikammern.

Während aus den S. 778 angeführten Gründen die anscheinend einfachste und (bei Ausnützung des Dampfes) rationellste Zugbeförderung durch Injektoren im Schwefelsäurebetrieb keinen dauernden Erfolg gehabt hat, ist dies ganz entschieden der Fall mit der Anwendung von mechanisch betriebenen Ventilatoren, die es gestatten, sich von allen Zufälligkeiten des Windes und Wetters, sowie von den in vielen Einzelfällen durch die Konstruktionen des Kammersystems bedingten Schwierigkeiten unabhängig zu machen, und mit deren Hilfe namentlich auch die Anwendung von Reaktionstürmen ohne Bedenken wegen eines Zughindernisses geschehen kann.

Mühlhäuser [1]) gibt an, daß das Verdienst der Einführung von Hartbleiventilatoren in die Schwefelsäurefabrikation dem Hüttenbaumeister Hagen in Halsbrücke bei Freiberg gebührt, wo sich die (durch die Einschaltung von langen Flugstaubkammern, S. 591, bedingte) große Entfernung der Röstöfen von den Kammern als ein schlimmes Zughindernis zeigte. Dort wurden 1878 zwei Rootsche Gebläse aus Hartblei aufgestellt. 1882 folgte dann, angeregt durch den in Freiberg erzielten Erfolg, die Fabrik von Matthiessen und Hegeler zu La Salle (Ill.), wo Schwefelsäure aus Blenderöstgasen gemacht wird, die in einem Etagenofen mit mechanischer Rührvorrichtung erzeugt werden (S. 545). Hier würde der nötige Zug durch gewöhnliche Mittel überhaupt gar nicht hervorgebracht werden können, und wurden deshalb Ventilatoren zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer, sowie auch zwischen dem Gay-Lussacturm und dem Kamin angebracht. Diese Einrichtung funktionierte sehr gut, als ich die Fabrik im Jahre 1890 besuchte. Damals bestanden die Ventilatoren aus mit Blei überzogenem Eisen; nach Mühlhäuser ist man später zu Flügelwellen aus Hartblei in einem Gehäuse aus Weichblei übergegangen.

Eine systematische Zugerzeugung durch Anbringung eines Ventilators zwischen dem Glover und der ersten Kammer, und eines anderen zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussac, ist besonders von F. J. Falding ausgebildet worden, vgl. Min. Ind. 7, 672. Hierdurch wird der Zug in den Röstöfen unabhängig von den Druckverhältnissen in den Kammern, für die ganz andere Bedingungen maßgebend sind. Falding verwendet ein inwendig ausgebleites Gußeisengehäuse und eine säurebeständige Welle und Flügel aus Hartblei. Seine Ventilatoren sind sehr solide konstruiert und machen pro Minute bis 700 Umdrehungen.

Die Ventilatoren werden am besten durch Elektromotoren betrieben, was äußerst einfach und billig ist. Schon in der zweiten Auflage (3, 668) habe ich dringend empfohlen, dieser Sache mehr Aufmerksamkeit zu schenken, nicht nur in solchen extremen Fällen, wie in Freiberg, wo man die arsenhaltigen Gase durch 100 m lange Kanäle von den Kiesbrennern zu den Kammern zu leiten hat, sondern sogar für den gewöhnlichen Betrieb, der dadurch von allen Zufälligkeiten, Schwankungen des Luftdruckes, ungenügendem Schornsteinzuge, Ausblasen bei der Beschickung usw. befreit wird.

Niedenführ (1902) ist der Ansicht, daß man am besten einen Ventilator zwischen die Röstöfen und den Gloverturm stellen würde, aber dies verbietet sich durch die hohe Temperatur und den Flugstaub. Unmittelbar hinter dem Gloverturm würde ein Ventilator auch noch sehr gut wirken, aber hier wird Hartblei sehr schnell zerfressen, und man stellt deshalb den Ventilator gewöhnlich zwischen die letzte Kammer und den Gay-Lussacturm. Neuerdings fabriziert jedoch die Firma Ernst March Söhne in Charlottenburg) jetzt in Firma „Vereinigte Tonwarenfabriken") sehr gute Steinzeugventilatoren, die jedenfalls zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer richtig funktionieren würden. [Nach Plath [2]) geht dies nur an, wo die Temperatur nicht über 70° steigt, weil die Steinzeugventilatoren sonst Schaden leiden können.] Aber selbst dann wird man besser einen zweiten Ventilator zwischen die letzte Kammer und den Gay-Lussacturm stellen. Bei sehr langen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 672. — [2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 1057.

Systemen von kleinen Querschnitten, wie sie durch allmähliche Hinzufügung von weiteren Kammern zu ursprüglichen kleineren Anlagen entstehen, gibt es oft unregelmäßige Arbeit bei starkem Salpeterverbrauch, was man durch rationelle Verwendung von Ventilatoren leicht abstellen kann.

In Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 12 teilt Petschow einige üble Erfahrungen mit Steinzeugventilatoren, namentlich in bezug auf deren Haltbarkeit mit. Plath (a. a. O., S. 159) und Niedenführ (ebend., S. 161) widerlegen diese Einwände sehr bündig und weisen auf die stets wachsende Bedeutung einer mechanischen Luftzuführung hin. Die von den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg gelieferten Tonexhaustoren haben eine Leistungsfähigkeit von 120 cbm pro Minute. Petschow (ebend., S. 304) gibt die Giltigkeit der Beweisführung von Plath praktisch zu.

In Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1264 empfiehlt Plath insbesondere einen in der Marchschen Fabrik in Charlottenburg nach einem neuen Prinzip gebauten Steinzeugventilator, der unter dem Namen „Frithjof" geht. Ebend. 1907, S. 444 empfiehlt er, Steinzeugventilatoren von gewöhnlicher Konstruktion zwischen die Kammern, und armierte Ventilatoren des Systems „Frithjof" vor der ersten Kammer aufzustellen, da diese Temperaturen von 100° aushalten können.

Das Engl. Pat. 15293 von 1913 der British Thomson-Houston Co. (für die General Electric Co. in Schenectady, Ver. Staaten) verwendet für die Bleikammern ein Zentrifugalgebläse mit kontrollierbarer Geschwindigkeit[1]).

Benker und Hartmann[2]) stellen in den Fällen, wo zwei Gay-Lussactürme vorhanden sind, den Ventilator zwischen diese; wo nur ein solcher Turm vorhanden ist, kommt der Ventilator entweder zwischen diesen und die letzte Kammer oder hinter den Gay-Lussac, und in dem letzteren Falle bringen sie hinter dem Ventilator noch einen Lunge-Rohrmannschen Plattenturm (S. 693) an, um die Säuredämpfe zu kondensieren, die stets in den Gasen vorkommen, wenn nur ein Gay-Lussac vorhanden ist. Die letzten Gase gehen direkt in die Luft oder durch einen Kamin. Sie empfehlen P. Kestners Hartbleiventilator, der nur 300 bis 900 Touren pro Minute macht, $^1/_2$ bis 1 PS braucht und zwischen 1000 und 8000 cbm pro Stunde ansaugt; er wird durch eine kleine Dampfmaschine oder einen Elektromotor getrieben.

Kestner beschreibt diesen Ventilator im Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 333, und ausführlicher in Verh. d. V. Kongr. f. angew. Chem. **1**, 623 ff. (1905). Arch hält die Stellung des Ventilators hinter den Kammern für die beste. Wenn man ihn zwischen die Kiesöfen und den Glover stellt, so wird seine Konstruktion durch die von ihm auszuhaltende Hitze und die Verunreinigungen der Ofengase enorm erschwert, und dies ist auch noch der Fall, wenn man ihn zwischen den Gloverturm und die erste Kammer stellt. In beiden Fällen werden Bleiventilatoren schnell zerstört und Steinzeugventilatoren sind dem Springen ausgesetzt. Der Vorteil, den man bei dieser Stellung des Ventilators durch Vermehrung des Druckes erzielt, ist äußerst gering und beläuft sich nur auf $^1/_{2000}$ des Atmosphärendruckes. Kestners Ventilatoren, die am Ende des Kammersystems aufgestellt werden, und wovon damals schon über 60 Stück im Betrieb standen, bestehen aus Hartblei in einem Gehäuse aus

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 482. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 861.

demselben Materiale oder aus Volvic Lava; sie rotieren nur langsam und werden gewöhnlich durch eine besondere Dampfmaschine oder einen Elektromotor getrieben. Ihre Aufgabe ist nicht die, mehr Luft durch die Kammern zu saugen, sondern die, den Luftstrom ganz konstant und unbeeinflußt von den Schwankungen des Atmosphärendruckes, der Temperatur, des Windes, der Sonnenbestrahlung usw. zu halten. Nach Chem.-Ztg. 1910, S. 734 hat Kestner die Verwendbarkeit seiner Hartbleiventilatoren durch eine Spezialkonstruktion mit Rücksaugvorrichtung für heiße Gase und hohen Druck erweitert.

Von der Firma Paul Kestner (Lützowstraße 89, Berlin W. 35; 181 Queen Victoria Street, London E. C.; auch in Düsseldorf, Lille und Philadelphia) habe ich im Jahre 1912 eine Anzahl von neuen Drucksachen und schriftlichen Angaben über ihre Hartbleiventilatoren erhalten, die jetzt in über 1000 Ausführungen in allen Ländern verbreitet sind. Insbesondere wird ihre große Haltbarkeit und ihr ungemein geringer Kraftverbrauch hervorgehoben. Sie werden jetzt für Temperaturen bis zu 125° und Betriebsdrucke bis zu 250 mm WS hergestellt und dienen im Bleikammersystem und Turmsystemen, sowie in Schwefelsäurekonzentrationen an vielen Stellen, insbesondere auch als Ersatz für die bisher gebräuchlichen Dampfdüsen bei der Konzentration der Schwefelsäure nach Kessler (s. 9. Kapitel).

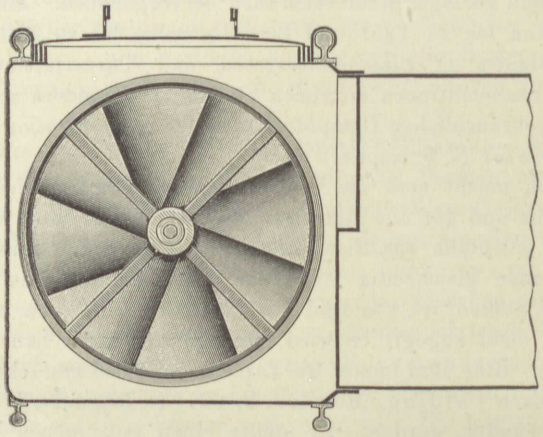
Gewöhnlich macht man die Ventilatoren aus mit Hartblei überzogenem Eisen oder ganz und gar aus Hartblei, aber die Achse oder Welle und die Lager müssen jedenfalls aus Eisen bestehen. Dies ist ein schwacher Punkt, besonders wo man gleichzeitig mit Hitze und mit Säuren zu kämpfen hat. An sehr heißen Stellen, wo von Blei nicht die Rede sein kann, wird Gußeisen verwendet, das nicht angegriffen wird, solange sich keine Säure darauf kondensieren kann. Hier sind immer die Zapfenlager noch ein schwacher Punkt, aber dies ist (nach Falding, Min. Ind. 9, 621) in folgender Weise von A. P. O'Brien überwunden worden. Er stellte einen gußeisernen Ventilator unmittelbar hinter die Röstöfen, noch vor den Salpeterofen und den Gloverturm. Dieser Ventilator bediente fünf Herreshofföfen (S. 513), welche in 24 Stunden 13 060 kg 49 proz. Rio-Tinto-Kies verbrauchen. Der Ventilator hat 60 cm Öffnung beim Ein- und Austritt und besteht vollständig, einschließlich der Welle, aus Gußeisen, das mit einem 25 mm dicken Überzuge von Asbestkitt überzogen ist. Die Temperatur im Inneren ist etwa 540° C. Die Zapfenlager werden nicht geölt, sondern aus mehreren 10 mm-Röhren mit Wasser überströmt. Wasser befindet sich auch in einem jedes Lager umgebenden Mantel und in der Ölkammer als Schmiermittel. Nach neun Monaten hatte man bei diesem Apparate noch keinen Pfennig für Reparaturen oder Öl gebraucht. Schmiedeiserne oder stählerne Teile sind nirgends in Berührung mit dem Gase, nur Gußeisen, sonst bietet die Konstruktion des Apparates nichts Besonderes.

Fig. 281 bis 283 zeigen die Konstruktion eines Hartbleiventilators, nach freundlicher Mitteilung von Herrn Leutpold, in den Dora-Lys-Werken bei Pont Saint-Martin, Fig. 281 im Aufriß, Fig. 282 im Horizontalschnitt, Fig. 283 in perspektivischer Ansicht des Gehäuses. Man sieht deutlich, wie die eiserne Welle durch einen Hartbleimantel geschützt ist.

Benker (Mitteilung aus 1902) braucht für Intensivbetrieb, das ist Produktion von 8 kg 53 grädiger Säure pro Kubikmeter Kammerraum, stets

Wassergasstäubung und mechanische Zugbeförderung durch Ventilatoren, die er am liebsten zwischen zwei Gay-Lussactürme stellt. Wo nur ein Gay-Lussac vorhanden ist, kommt der Ventilator hinter diesen, dahinter aber noch ein kleiner Turm mit Wasserberieselung, um die Säurenebel niederzuschlagen, wozu Benker den Plattenturm (S. 693) allen übrigen Apparaten vorzieht. Er stellt diesen dann so hoch auf, daß die darin gebildete schwache Säure gleich in den Gloverturm laufen kann. Die Wirkung des Ventilators sieht Benker (wie auch Kestner, oben S. 786) nicht darin, daß er mehr Luft ansaugen soll, als ein großer Schornstein es tun würde; die Luftmenge muß sich ja ganz nach dem Bedarf der Röstung richten und muß nach ihm so reguliert werden, daß bei gewöhnlichen Kiesen die Endgase $4^1/_2$ bis 5 Proz., bei kupferhaltigen Kiesen bis $6^1/_2$ Proz. Sauerstoff enthalten (s. im 7. Kapitel). Vielmehr soll der Ventilator nur die bei Schornsteinzug unvermeidlichen

Fig. 281.



Schwankungen durch Wind, Sonnenschein usw. vermeiden und Zugmangel verhüten. Aber auch beim Ventilator muß man bedenken, daß wir in den Kammern nicht mit Luftvolumen, sondern mit Luftgewichten rechnen müssen, und muß ihn also mindestens zweimal am Tage etwas regulieren, um den Unterschied zwischen der Tages- und Nachttemperatur auszugleichen. Versuche, einen Ventilator zwischen dem Gloverturm und der ersten Kammer aufzustellen, mißglückten Benker, wegen des viel größeren Angriffes durch die heißen, mit Wasserdampf beladenen Gase; auch erforderte er dort viel größere Dimensionen und Kraft als die am Ende des Systems aufgestellten Ventilatoren. Sogar Ventilatoren mit Umhüllung von Volvicsteinen, wie sie sich bei der Salzsäurefabrikation bewährt haben, wurden versucht.

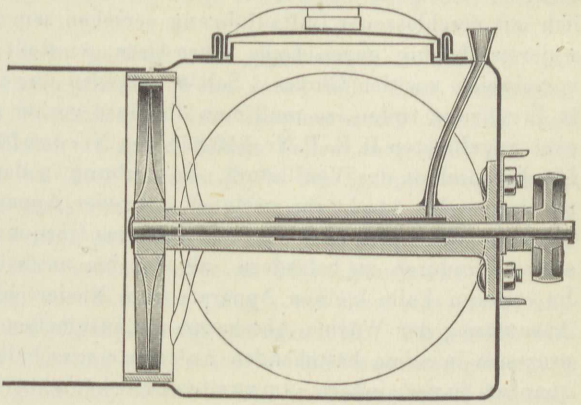
Die Frage der Verwendung der Ventilatoren für den Bleikammerbetrieb hat einen neuen Anstoß durch das D. R.-P. Nr. 140825 von Niedenführ bekommen, wonach man zwei Glovertürme hintereinander aufstellt, um verschiedene Funktionen auszuüben; der Ventilator wird zwischen diese beiden Türme gestellt. Wir werden diese Frage im nächsten Kapitel bei der Beschreibung der Funktionen des Gloverturmes besprechen. Lüty[1]) empfiehlt

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1253 ff.

dieses System sehr; wir werden aber bald sehen, daß ihm auch stark widersprochen worden ist.

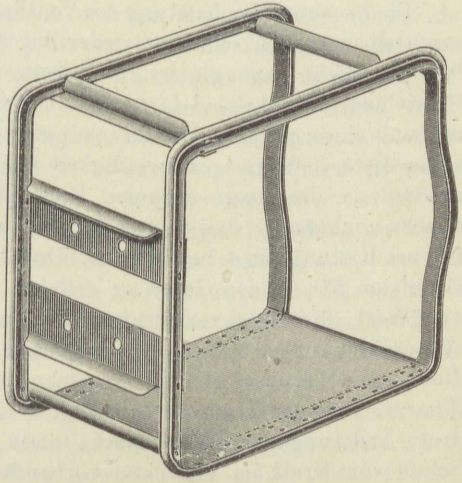
Die Vereinigten Tonwarenwerke in Charlottenburg wollen Steinzeugventilatoren in den Ecken der Bleikammern aufstellen, mit durch die Kammerwände hindurchgehenden Steinzeugröhren zum Schutze der Wellen, um in den Kammern eine starke Wirbelbewegung hervorzurufen.

Fig. 282.



Rabe[1]) bespricht ausführlich die richtige Bewertung des Ventilators im Bleikammerbetriebe. Er hat dabei weiter keine Aufgabe, als die Reibung in den einzelnen Apparatteilen zu überwinden. Die Bezeichnung seiner Wirkung als Zugverstärkung gibt nicht den richtigen Begriff, da hinter ihm auch der Druck vergrößert wird. Am besten bezeichnet man ihn einfach als „Gasbewegungsapparat". Die Geschwindigkeit der Gase ist im wesentlichen dieselbe auf der Saugseite als auf der Druckseite, trotz des verschiedenen Druckes in diesen Leitungen. Bei einem Druckunterschiede von 50 mm Wassersäule, also unter ganz extremen Verhältnissen für den Kammerprozeß, beträgt der Unterschied in der Geschwindigkeit der eintretenden von den austretenden Gasen nur 0,5 Vol.-Proz. oder halbmal soviel gegenüber dem Arbeiten mit natürlichem Zuge. Bei Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse, wie sie in diesem Falle allein entscheidend ist, fällt auch dieser geringe Unterschied ganz fort und man kann daher den Unterschied in der Gasbewegung gleich Null annehmen. Mithin bleibt es für die Gasbewegung ganz gleichgültig, an welcher Stelle des Systems der Ventilator steht, ob vor den Röstöfen — denn auch dies bietet gewisse Vorteile — ob vor oder hinter dem Glover, ob bei den Gay-Lussacs oder wo sonst. Eine Beeinflussung des Gases nur auf einer Seite des Ventilators ist nicht möglich. Natürlich können doch gewisse

Fig. 283.



[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1735 ff.

Beweggründe für die Aufstellung des Ventilators an einer der genannten Stellen bestimmend sein. Legt man besonderen Wert auf möglichst geringen Kraftverbrauch, so stellt man den Ventilator zweckmäßig an das Ende des Systems, wo das Volumen der Gase durch die Kondensation der Schwefelsäure um 12 Proz. verringert ist. Will man ihn nur mit reiner Luft in Berührung bringen, so muß man ihn vor den Röstöfen aufstellen, die dann selbstverständlich mit geschlossener Luftzuführung versehen sein müssen. Ist er genügend widerstandsfähig gegen heiße saure Gase, so stellt man ihn, wie Falding vorschreibt, vor den Glover. Soll er dagegen nur mit kalten sauren Gasen in Berührung treten, so muß man die Gase vorher abkühlen, wie es in dem oben angeführten D. R.-P. Nr. 140825 von Niedenführ vorgeschrieben ist. — Die Eigenschaft des Ventilators, die Reibung in den einzelnen Apparatteilen zu überwinden, macht ihn geeignet, entweder Apparate mit größerem Widerstande anzuwenden, oder aber ein größeres Gasquantum durch das Kammersystem hindurch zu befördern, als das bei natürlichem Zuge möglich wäre. Im ersteren Falle können Apparate zum Niederschlagen von Flugstaub, zur Ausnutzung der Wärme, überhaupt zur rationellen Gestaltung des Kammerprozesses in schon bestehenden Anlagen eingeschaltet werden, ohne das Gasquantum zu vermindern. Im zweiten Falle kann überhaupt die Gasgeschwindigkeit gesteigert werden, da nicht mehr allein der durch den Auftrieb gegebene Zugfaktor zur Verfügung steht, also eine Produktionssteigerung des Kammersystems. Auch für diese Fälle ist es für den Kraftbedarf des Ventilators vollkommen gleichgültig, an welcher Stelle er eingeschaltet ist, da es bei den meisten Ventilatorkonstruktionen ziemlich unwesentlich ist, ob die größeren Widerstände in der Saugleitung oder in der Druckleitung sind.

Die Regelung der Leistung des Ventilators geschieht nach Rabe am besten unmittelbar an ihm selbst, entweder durch Abänderung der Tourenzahl, oder, falls das nicht angängig ist, z. B. beim Antrieb mittels Drehstrom, durch Drosselung. Maßgebend für den Kammerbetrieb sei jedenfalls nicht die Erzeugung eines gewissen Überdruckes gegenüber dem der Atmosphäre, sondern allein die erzielte Gasgeschwindigkeit nach Angabe der Gasgeschwindigkeitsmesser, da diese von etwaigen Verstopfungen oder Änderungen des Auftriebes unabhängig sind und es für den Kammerbetrieb doch sehr wesentlich ist, bei Röstung eines bestimmten Schwefelgehaltes einen gleichmäßig hohen Gehalt an SO_2 in den Gasen zu erzielen. Natürlich bleibt es daneben auch von Wert, die Druckverhältnisse der einzelnen Apparatteile gegenüber der Atmosphäre zu beobachten, da sie schon frühzeitig erkennen lassen, ob die Reibungsverhältnisse sich im einzelnen konstant erhalten. Dadurch wird die Überwachung der Kammerarbeit leichter und man kann die Gasgeschwindigkeit trotz Änderung der Betriebsverhältnisse konstant halten, solange ein Überschuß von Kraft im Ventilator vorhanden ist. Natürlich darf die Leistung des Ventilators nicht so weit gehen, daß die Türme und Kammern unter dem Überdruck oder Unterdruck gegenüber dem der Atmosphäre leiden. Doch ist es Rabe schon gelungen, bis 180 mm Wassersäule Überdruck auf große, nicht unterlegte Bleiflächen dauernd einwirken zu lassen, ohne daß sich Nachteile gezeigt hätten. Bei Neuanlagen ist es am rationellsten, von vornherein möglichst geringe Reibung in den Apparaten und Leitungen herzustellen, da die Ventilatoren bekanntlich am günstigsten bei nur geringen Druckunterschieden arbeiten. Überdies ist es auch erwiesen, daß

für die innige Berührung von Gasen mit Flüssigkeiten, z. B. in Reaktionstürmen, nicht die Reibung, d. h. künstlich geschaffener Überdruck innerhalb der Türme, sondern allein die Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit von Bedeutung ist. Man wird also nur da zu Apparaten von größerer Reibungsfläche greifen müssen, wo diese aus irgend welchen Gründen billiger als solche mit kleiner Reibung kommen, unter Berücksichtigung der Betriebs- und Amortisationskosten.

Wird der Ventilator mehr geöffnet oder geschlossen, so nehmen beide Teile der Gasleitung in genau gleicher Weise daran teil. Eine verschiedenartige Beeinflussung des Röstprozesses vom Kammerprozeß ist also nicht möglich, wenn der Ventilator zwischen beiden Teilen aufgestellt ist; aber auch dann nicht, wenn er an einer anderen Stelle des Systems eingeschaltet ist, weil eben beide Teile stets voneinander abhängig sind. Wird also der Ventilator gedrosselt, so dringt weniger Luft in die Röstöfen ein; eventuell stoßen sie aus und die Gase werden reicher an SO_2. Dies wirkt gerade so auf den Kammerprozeß ein, wie wenn der „Zug", wie man sagt, nicht ausreicht, oder aber der Sauerstoffgehalt nicht genügend ist. Umgekehrt wird bei einer Vermehrung der Leistung des Ventilators die Verröstung gesteigert; aber auch falls nicht genügend Erz beschickt ist, wird der Gehalt der Gase an SO_2 heruntergedrückt und der Kammerprozeß gestört. Diese Übelstände treten in genau der gleichen Weise ein, wenn der Ventilator, wie es Falding will, zwischen den Röstöfen und der Kammer, oder zwischen der Konzentration und Denitration (Niedenführ, D. R.-P. Nr. 140825, S. 788), oder hinter den Kammern, wie bei Kestner, S. 786, steht. Eine Unabhängigkeit der Röstung vom Kammerprozeß ist so nicht zu erreichen. Leicht erreicht wird aber eine gewisse Unabhängigkeit von den Reibungswiderständen der Apparatur, mögen diese beständig sein oder sich im Laufe des Betriebes ändern. Auch an den absoluten Druckverhältnissen im Kammerprozeß wird durch die Verwendung eines Ventilators nichts Wesentliches geändert. Allerdings weisen, je nach der Leistungsfähigkeit des Ventilators, die Stellen unmittelbar vor und hinter ihm Differenzen bis zu 50 mm auf, aber die weiter entfernten Stellen unterscheiden sich viel weniger voneinander; selbst die erwähnte größte Druckdifferenz macht bei gleichmäßiger Verteilung auf beide Ventilatorhälften nur 0,25 Proz. des normalen Atmosphärendruckes aus, in den meisten Fällen nur den zehnten Teil davon, während die täglichen Schwankungen des Atmosphärendruckes bis zu 2 Proz. gehen. Die Bewegung der Gase in dem Apparate ist genau die gleiche, ob derselbe Überdruck oder Unterdruck unter dem der Atmosphäre zeigt.

Es ist eine irrtümliche Annahme, daß der Überdruck an und für sich wesentlich für die Gasbewegung sei, und daß ein Überdruck den Gasen innerhalb des Apparates einen solchen Weg anweise, daß keine „toten Ecken" entstehen. Gewiß hängt die Ausnutzung in hohem Grade davon ab, welchen Weg die Gase darin nehmen, und es ist sehr wichtig, die genauen Bedingungen für die Gasbewegung in einem Apparate herauszufinden; aber dafür ist es vollkommen unwesentlich, ob die gleichen Wege von Gasen mit Überdruck oder Unterdruck durchlaufen werden. Entscheidend ist in erster Linie die Form der Rohrmündung, sodann die durch die Reaktion sich einstellenden Volumgewichte der Gase, und endlich die Stelle der Einströmung. — Man hat für die günstige Wirkung des Ventilators auch durch ihn verursachte

Wirbelbewegungen in den Gasen herangezogen, aber solche entstehen ebenso durch Ecken, Winkel und Leitungswiderstände und verschwinden in längeren Leitungen; jedenfalls sind sie ebenso häufig in Gasen, die unter Unterdruck stehen. — Wenn die Vermehrung des absoluten Druckes an sich die angenommenen Folgen zeitigen könnte, so müßten sich die gleichen Unterschiede zwischen Orten zeigen, die infolge ihrer geographischen Lage einem etwas höheren oder niedrigeren Atmosphärendruck ausgesetzt sind, und auch die täglichen Schwankungen des Luftdruckes müßten sich im Kammerbetriebe in erschreckendem Maße zeigen. Nun ist ja jedem Betriebsleiter bekannt, daß er auf den Luftdruck Rücksicht nehmen muß, aber seine Aufgabe ist nicht, den Überdruck bzw. Unterdruck zu vermehren, sondern einfach die Gasgeschwindigkeit so zu regulieren, daß die entsprechenden Gewichtsverhältnisse stets gewahrt bleiben. Der Überdruck als solcher hat nichts mit der Regelung zu tun. — Es ist klar, daß die Reaktionen bei Überdruck dieselben wie bei Unterdruck sind, daß weder eine besondere Gasbewegung, noch ein innigerer Kontakt der Einzelmolekel entsteht und daß die zum Beweise für die gegenteiligen Ansichten herangezogenen Erklärungen nicht zutreffen. Dies gilt auch für den Vortrag von Lüty in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1253 ff.; die von ihm angeführten Zahlen lassen sich viel leichter aus der Dimensionierung der Apparate, der Betriebsführung, Kühlung usw. ableiten. Jedenfalls hängen sie mit der Stellung des Ventilators in keiner Weise zusammen.

Hüppner[1]) besteht gegenüber Rabe darauf, daß die von dem Ventilator geleistete Arbeit nicht im Verhältnis zu dem Gewicht, sondern zu dem des Volumens der Gase steht und daß die von Rabe empfohlene Messung des Druckes die von ihm angeführten Fehler nicht unbedingt vermeiden lasse.

M. Neumann[2]) kritisiert den Vorschlag in Niedenführ, D. R.-P. Nr. 140825 (oben S. 788) und Lütys Bemerkungen dazu. In Amerika hat man schon vor dem Datum von Niedenführs Patent einen höheren als den früher üblichen Druck von 2 bis 3 mm im Anfange der ersten Kammer angewendet, nämlich 4 bis 7 mm. Es sei durchaus irrig, anzunehmen, daß ein solcher geringer Mehrdruck irgend einen Einfluß auf den Kammerprozeß haben könne, wie schon Benker und Hartmann hervorgehoben haben (oben S. 786; vgl. auch Rabe, S. 789). Alle die von Niedenführ und Lüty für diesen Mehrdruck in Anspruch genommenen Vorteile können nur sehr unbedeutend sein. Seit 1894 habe man schon zwischen dem Glover und der ersten Kammer gußeiserne, mit Blei gefütterte Ventilatoren verwendet, deren Rad aus Hartblei besteht und auf einer mit Blei überzogenen Stahlwelle sitzt. Falding (vgl. oben S. 787) und andere haben mehr als 50 Stück der Art aufgestellt, und in den Vereinigten Staaten arbeite kaum eine Fabrik anders als mit Ventilatoren. Falding verwendet einen zweiten, schwächeren Ventilator am Ende des Systems und kann infolge davon alle Teile des Systems unabhängig voneinander machen. Neuerdings empfiehlt Falding den Ventilator von O'Brien (S. 787), der ganz aus Gußeisen besteht und zwischen den Kiesöfen und dem Glover an einem Orte aufgestellt ist, der zu heiß ist, als daß sich dort Säure verdichten und den Ventilator angreifen könnte. Die von Niedenführ vorgeschlagene Teilung des Glovers in zwei Türme sei eben-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 2001. — [2]) Ebend. 1905, 1814 ff.

falls eine amerikanische Erfindung; schon 1894 erhielt Falding dafür das D. R.-P. Nr. 76691; ebenso Zanner das D. R.-P. Nr. 134661, der allerdings die Funktionen des Glovers nicht vollständig voneinander trennt und auf zwei Türme verteilt, sondern nur einen Teil der Konzentration auf einen besonderen, zwischen dem Glover und der ersten Kammer eingeschalteten Apparat verlegt. An dieser Stelle kann man leicht Plaths armierten Steinzeugventilator „Frithjof" (S. 786) aufstellen. Der Intensivbetrieb der Kammern, der neuerdings so vielfach ausgeübt und auch von Niedenführ und Lüty erstrebt wird, muß natürlich eine viel schnellere Abnutzung der Kammern herbeiführen, so daß die Lebensdauer einer Kammer nicht mehr als 20 bis 25, sondern nur 10 bis 12 Jahre betragen werde. Mithin hinterbleibe nach Neumann nichts Originelles und Nützliches von dem Niedenführschen von Lüty so sehr empfohlenen Systeme.

Schliebs[1]) hat mit zwischen den Glover und die erste Kammer gestellten Ventilatoren sehr günstige Erfahrungen gemacht.

Niedenführ[2]) antwortet auf die Aufsätze von Rabe und von Neumann. Die Geschwindigkeit der Gasbewegung muß vom Röstofen an eine möglichst gleichmäßige sein; daher sollten die Widerstände vor dem Zugerreger möglichst beschränkt werden und nicht stark variieren. Der Zugerreger gehört möglichst nahe hinter die Röstöfen, indem er so die Wirkung der Ursachen ausschließt, die die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung und Bewegungsgeschwindigkeit der Gase beeinflussen können. Dieselbe Betrachtung führt zur Drosselung hinter dem Gay-Lussac, die am besten durch einen zweiten dort aufgestellten Ventilator bewirkt wird. Die Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken arbeitet heute mit Ventilatoren, und der Autor hat stets die besten Resultate da gefunden, wo der Ventilator vor der ersten Kammer steht; seine Stellung weiter hinten führt leicht zu einer ungesunden Forcierung des Betriebes. Nach diesen, mit Faldings Anschauungen (S. 787) identischen Beobachtungen ist als günstigster Platz des Zugerregers der zwischen den Röstöfen und dem Reaktionsraum gegeben. Dies hat sich bei einer neuen, von Niedenführ ausgearbeiteten Tangentialkammeranlage bestätigt und sofort zu einer viel höheren Leistung als alle anderen Tangentialkammern geführt, nämlich bis zu 12 kg 50proz. Kammersäure pro Kubikmeter — die höchste bisher irgendwie erreichte. Selbst bei einem System von vier viereckigen Kammern erzielte man durch Einbau eines zweiten Ventilators zwischen die beiden Gay-Lussacs $11\frac{1}{2}$ kg Säure. Niedenführ hat bisher 28 Systeme nach seinem Verfahren ausgeführt und stets dieselbe Erfahrung gemacht. — Er widerspricht dann der Ansicht von Rabe, wonach es gleichgültig sei, ob die Kammern unter Überdruck arbeiten oder nicht; im Gegenteil sei für die beste Arbeitsleistung eines Kammersystemes ein gewisser Überdruck erforderlich. Er zitiert die Angabe des Leiters einer Schwefelsäurefabrik in Mexiko, die in 2300 m Seehöhe errichtet ist, wonach dort die Raumleistung der Kammern eine geringere als an anderen Orten von geringerer Höhenlage ist. Niedenführ erhielt die besten Resultate, wenn er in den Kammern mit einem Drucke von 4 bis 8 mm über dem der Atmosphäre arbeitete; nur dann tritt kein Stagnieren von Gasresten ein. — Die Höhe der Raumleistung ist weiter von dem Grade

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1900 ff.; 1906, S. 641. — [2]) Ebend. 1906, S. 61 ff.

abhängig, in dem es gelingt, das Temperaturoptimum innezuhalten. Zu diesem Zwecke bedient man beim Intensivbetrieb die Kammern mit Wasserstaub statt mit Wasserdampf, was sich besonders bei sehr hohen Kammern bewährt; auch soll man die Denitrierung bei nicht zu hoher Temperatur ausführen, was am besten erreicht wird, wenn man die Funktionen des Glovers auf zwei Türme verteilt (s. später im 6. Kapitel). Neumanns Behauptung, daß diese Teilung zu ungenügender Konzentrationswirkung des Glovers führe, werde durch die Erfahrung widerlegt; ebenso seine Behauptung, daß der Intensivbetrieb zu übermäßiger Abnutzung der Bleikammern führe.

Hierauf gibt Neumann eine ausführliche Antwort[1]), auf die wir hier nur verweisen können, da nichts wesentlich Neues dabei herauskommt.

Hartmann und Benker[2]) kritisieren eine Anzahl von Ansichten der im obigen zitierten Autoren und bestehen nochmals darauf, den Ventilator an das Ende des Systems zwischen zwei Gay-Lussacs, oder, wenn nur einer vorhanden ist, zwischen diesen und die letzte Kammer zu stellen. Sie halten es für unrichtig, ihn vor den Glover zu stellen, außer im Falle von mechanischen Röstöfen, wo dies gerade der richtige Platz für den Ventilator ist; aber in diesem Falle bringen sie, wie Falding, einen zweiten Ventilator am Ende des Systems an. Im Falle von gewöhnlichen Stückkies- oder Feinkiesbrennern ist der Auftrieb der Gase an sich genügend, um sie in die Kammern zu befördern; vermehrt man ihn durch Einschiebung eines Ventilators zwischen den Öfen und der ersten Kammer, so wird der Druck zu groß und die Lebensdauer der Kammer wesentlich verkürzt; auch gelangt dann zu viel Flugstaub in den Glover und selbst in die Kammern. Stellt man den Ventilator an das Ende des Systems, vor den zweiten Gay-Lussac, so treten die Gase kalt und trocken hinein, so daß er nicht beschädigt wird; man kann ihn unterhalb des Turmes und ohne Stillegung des Apparates montieren, und er ist dort später auch leichter für Reparaturen zugänglich. An dieser Stelle ist er sehr wirksam zur Überwindung des Reibungswiderstandes des Gay-Lussacs, und zur Überwindung der durch die Veränderung der atmosphärischen Bedingungen entstehenden Schwierigkeiten. Die Firma hatte bis dahin schon 150 Kammersysteme mit Ventilatoren in dieser Stellung versehen, in Fabriken von allen Größen und in allen Industriestaaten.

Th. Meyer[3]) verteidigt sein Tangentialsystem und besteht darauf, daß der Ventilator vor der Tangentialkammer, hinter dem Glover, angebracht werde.

Hartmann und Benker[4]) geben an, daß eine in Roubaix nach Niedenführs D. R.-P. Nr. 140825 (S. 788) ausgeführte Anlage sehr wenig befriedigt habe und nach achtmonatlichem Betriebe demontiert worden sei; man habe dann die Anlage nach ihrem System umgeändert und produziere nunmehr in 24 Stunden 12 kg 53grād. Säure. Die Verteilung der Funktionen des Glovers auf zwei Türme habe sich nicht bewährt, ebensowenig wie die Anwendung höherer Drucke.

Der 42. Bericht der englischen Alkali-Inspektoren (Februar 1905), S. 16, gibt an, daß in betreff der mechanischen Zugbeförderung in Säurekammern nichts als Gutes von den Fabrikanten, die sie eingeführt hatten, vernommen worden sei, wenn sie einmal die erforderliche Erfahrung damit

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 474 ff. — [2]) Ebend., S. 132—137. — [3]) Ebend., S. 523 ff. — [4]) Ebend., S. 953 ff.

gesammelt hatten. Sowohl der Fabrikant wie die englischen Inspektoren anerkannten die Vorteile einer besseren Kontrolle. Lokales Ausblasen von Gasen aus den Kiesöfen lassen sich ganz bestimmt dabei leichter verwenden. Nach dem Bericht der Inspektoren für 1911 breitet sich die Anwendung der Ventilatoren immer mehr aus.

Besondere Verfahren zur Einführung der Gase in die Bleikammern werden später angeführt werden, z. B. das von Rabe (D. R.-P. Nr. 237561), welches ihre Bewegung in Verfolgung von Abrahams „Spiraltheorie" befördert.

Feigensohn[1]) widerspricht Raschigs Behauptungen in bezug auf die Intensivproduktion von Säure in den Kammern in dessen Aufsatze in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1281 ff. Nach ihm ist die Vergrößerung der Säureproduktion in einem bestimmten Kammerraume mittels Vergrößerung der Zirkulation von Stickstoffoxyden nicht eine Folge des Steigens der Temperaturen, sondern diese Steigerung ist erforderlich, um die vielfach größere Gasmenge durch die Kammern hindurchzubringen und es zu verhindern, daß irgend welche Gase aus den Kammern austreten, ohne dem katalysierenden Einflusse der Stickstoffoxyde ausgesetzt zu sein. Nach seinen Versuchen tritt ein größerer Verlust an Salpeter ein, wenn man den Ventilator näher an den Anfang des Systems als weiter hin stellt, und die Steigerung der Schwefelsäureproduktion für die Einheit des Kammerraumes wiegt den größeren Verlust an Salpeter nicht auf. Der beste Platz für den Ventilator ist zwischen zwei Gay-Lussactürmen, oder im Falle der Verwendung von drei Türmen zwischen dem zweiten und dritten, und bei Verwendung von Lungetürmen zum Schlusse vor diesen. Die Arbeit in den Kammern ist dann leicht; der Verbrauch von Salpetersäure 36° Bé ist 0,4 bis 0,6 Tle. auf 100 produzierte Kammersäure bei Schwefelkies, oder 0,75 bis 0,8 Tle. bei Blende und armen Kupfererzen. — Wenn man mit höherem Drucke in den Kammern arbeitet, so wird in demselben Kammerraume mehr Schwefelsäure gemacht, aber mit größerem Verlust an Salpeter. Die Gesamtsäure in den Austrittsgasen steigt bei höherem oder niedrigerem Drucke im ersten Gay-Lussac und sinkt, wenn man die Drucke gleich hält. Die nach Lunge arbeitenden Systeme ergaben Austrittsgase mit dem geringsten Säuregehalt.

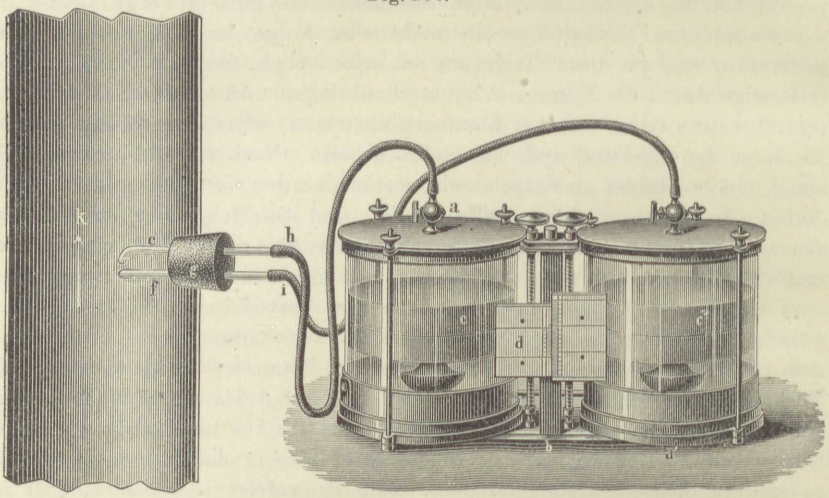
Zugmesser (Anemometer).

An einer früheren Stelle (S. 490) haben wir gesagt, daß das Combessche Windflügelanemometer sich zur Regulierung des Ofenganges nicht eigne, weil es ein zu leicht verletzbares Instrument sei. Wir müssen aber doch auf andere Anemometer hinweisen, die sich vorzüglich dazu eignen, zur Kontrolle des Zuges zu dienen. Zunächst das schon von Péclet angegebene Differentialanemometer, welches sehr genau wird, wenn man es (nach Fletcher) mit Äther füllt und noch anderweitig modifiziert, und wenn man (nach Hart und Swan) dem Schenkelrohre eine bedeutende Neigung gegen die Horizontale gibt, so daß der Unterschied im Niveau der beiden Schenkel sich über eine große Länge verteilt und mit größerer Genauigkeit abgelesen werden kann. Während das ursprüngliche Pécletsche Anemometer für so geringe Zuggeschwindigkeiten, wie sie ein Schornstein gibt, nicht brauchbar ist, so ist

[1]) Chem.-Ztg. 1906, S. 851 ff.

dies schon der Fall mit der Modifikation von Fletcher (beschrieben im Third Annual Report on the Alkali Act, 1863, by the Inspector, for 1866, S. 54 seq.), und noch mehr mit der Modifikation von Swan (konstruiert 1869, beschrieben in Transactions of the Newcastle-upon-Tyne Chemical Society, Jan. 26, 1871; vorgeschlagen auch unabhängig davon schon von Peter Hart, Chem. News 1870, **21**, 200). Das physikalische Prinzip, auf dem dieses Anemometer beruht, ist dieses: daß ein Luftstrom, der bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreicht, darin ein partielles Vakuum hervorruft. Eine Anwendung dieses Prinzips kann man in einem bekannten Spielzeug sehen, in dem man eine Flüssigkeit in einem Glasrohre mehrere Zoll in die Höhe steigen läßt,

Fig. 284.



indem man durch eine andere Röhre über sein offenes Ende hinwegbläst; dies beweist die Entstehung einer Luftverdünnung in dem ersten Rohre. Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch in dem Mauerwerk eines Rauchkanals oder Schornsteins, oder in der Wand eines Bleirohres zum Abzug der Kammergase usf. in der Art einführt, daß der Gasstrom in dem Kanal quer bei dem offenen Ende des Rohres vorbeistreicht, so wird darin ein partielles Vakuum gebildet werden, proportional zu der Geschwindigkeit des Stromes. Einer solchen Röhre wird sich aber auch die saugende Wirkung des Schornsteines selbst mitteilen, abgesehen von der Saugung, welche durch das Vorbeistreichen des Stromes vor ihrer offenen Mündung entsteht, und für den gegenwärtigen Zweck muß man diese beiden Kräfte unterscheiden. Um dies zu bewirken, muß man zwei Röhren in den Schornstein einführen, wovon die eine gerade endigt, die andere so gebogen ist, daß die Biegung dem Luftstrome entgegensteht; beide Enden sind offen. Beide Röhren werden nun die Luftverdünnung durch die Saugkraft des Kamins erfahren; aber in dem geraden Rohre wird diese vermehrt werden durch die Saugkraft der daran vorbeistreichenden Luft, während sie in dem gebogenen Rohre vermindert wird durch den Druck der hineinblasenden Luft. Der Unterschied zwischen der Saugkraft beider Röhren wird also der Wirkung des Luftstromes in dem Kamine zuzuschreiben sein, und es bleibt nur übrig, diesen Unterschied zu

messen, um daraus die Geschwindigkeit des Luftstromes abzuleiten. Zu diesem Zwecke werden die beiden Röhren mit einer U-förmigen Glasröhre verbunden, welche Wasser oder eine andere Flüssigkeit enthält; das Wasser wird dann in dem einen Schenkel in einem der Saugungsdifferenz entsprechenden Grade emporsteigen; da die saugende Kraft des Schornsteins gleichmäßig auf beide Schenkel wirkt, so wird sie eliminiert, und die Niveaudifferenz entspricht nur der verschiedenen Wirkung, welche der Luftstrom auf das gerade Rohrende, an dem er vorbeistreicht, und auf das gebogene, in welches er hineinbläst, ausübt. Da diese Wirkung mit der Geschwindigkeit des Luftstromes steigt und fällt, so kann man die letztere daraus ableiten. Wasser eignet sich zur Füllung der U-Röhre nur bei Luftströmen von größerer Geschwindigkeit als 1,5 m in der Sekunde; darunter wird die Niveaudifferenz zu klein und ungenau und die Reibung an den Rohrwänden absorbiert einen zu großen Anteil derselben. Fletcher überwand die daraus entstehenden Schwierigkeiten folgendermaßen. Um die Reibung zu vermindern, wendete er zunächst, statt einer einfachen U-Röhre von etwa 1 cm Durchmesser, zwei Zylinder aa' von 10 cm Durchmesser an, welche am Boden durch eine kleine Röhre b verbunden sind (Fig. 284). Indem nun die Oberfläche, auf welche der Druck ausgeübt wird, hundertfach, dagegen der Umfang, an welchem die Reibung stattfindet, nur zehnfach vergrößert wird, steigert sich auch die Empfindlichkeit um das Zehnfache. Um das Steigen und Fallen der Flüssigkeit genau beobachten zu können, dienen metallene Schwimmer cc mit einer sehr feinen, auf der Drehbank eingeritzten Horizontallinie, und der mit Nonius und sehr feiner Schraubenadjustierung versehene Maßstab d erlaubt, den Niveauunterschied bis auf $^1/_{1000}$ Zoll (gleich 0,025 mm) genau zu messen. Freilich ist dies bei Anwendung von Wasser nicht möglich, weil dessen Beweglichkeit zu gering ist, infolge von Adhäsion an dem Glase; da aber diese bei Äther nur $^1/_{2000}$ so groß ist (nach Versuchen von Fletcher), so kann man durch Füllung mit dem letzteren jede beliebige Genauigkeit erreichen. Die Figur zeigt zugleich, wie die beiden Glasröhren e und f vermittelst des Korkes g in eine Öffnung des Zugrohres k senkrecht zur Zugrichtung, aber die Biegung von f derselben gerade entgegenstehend eingesetzt und durch Gummischläuche hi mit den Gefäßen aa' verbunden sind.

Das Fletchersche Anemometer ist später von mir selbst bedeutend vereinfacht und in ein U-Rohr mit Noniusablesungen verwandelt worden. Diese Form ist in Lunge und Berls Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden (1910) I, S. 200 f. beschrieben und abgebildet.

In dem ursprünglichen Aufsatze von Fletcher ist die mathematische Entwickelung der Gesetze für Ermittelung des Verhältnisses der Ablesungen zur Geschwindigkeit der Luftströme enthalten, und diese ist auch in der ersten Auflage dieses Werkes, S. 312 bis 314, wiedergegeben worden. Wir geben hier nur die Schlußformel zur Ermittelung der Geschwindigkeit des Gasstromes v aus der Höhe der Äthersäule (vom Vol.-Gew. 0,740) $= p$, für Temperaturen t (in Fahrenheitgraden) und Barometerdrucken h (in englischen Zollen):

$$v = \sqrt{p \frac{29{,}92}{h} \times \frac{519}{459 + t}} \times 28{,}55.$$

Tabelle zur Berechnung der Luftgeschwindigkeit mit dem Äthermanometer, nach der Formel $v = 28{,}55\sqrt{p}$.

Temperatur 60^0 F = $15{,}55^0$ C. Barometer 760 mm.

Die Ablesungen der ersten Spalte, in englischen Zollen, sind auf Millimeter durch Multiplikation mit 25,40, die der zweiten Spalte, in engl. Fuß, auf Meter durch Multiplikation mit 0,3048 zu reduzieren.

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.
0,001	0,903	0,041	5,781	0,081	8,125
0,002	1,277	0,042	5,851	0,082	8,175
0,003	1,564	0,043	5,921	0,083	8,225
0,004	1,806	0,044	5,989	0,084	8,275
0,005	2,019	0,045	6,056	0,085	8,324
0,006	2,212	0,046	6,123	0,086	8,373
0,007	2,389	0,047	6,189	0,087	8,421
0,008	2,554	0,048	6,255	0,088	8,469
0,009	2,709	0,049	6,320	0,089	8,517
0,010	2,855	0,050	6,384	0,090	8,565
0,011	2,994	0,051	6,448	0,091	8,613
0,012	3,127	0,052	6,510	0,092	8,660
0,013	3,255	0,053	6,572	0,093	8,707
0,014	3,378	0,054	6,634	0,094	8,754
0,015	3,497	0,055	6,695	0,095	8,800
0,016	3,612	0,056	6,756	0,096	8,846
0,017	3,723	0,057	6,816	0,097	8,892
0,018	3,830	0,058	6,876	0,098	8,938
0,019	3,935	0,059	6,935	0,099	8,983
0,020	4,038	0,060	6,993	0,100	9,028
0,021	4,137	0,061	7,051	0,102	9,118
0,022	4,235	0,062	7,109	0,104	9,207
0,023	4,330	0,063	7,166	0,106	9,295
0,024	4,423	0,064	7,223	0,108	9,383
0,025	4,514	0,065	7,279	0,110	9,469
0,026	4,604	0,066	7,335	0.112	9,554
0,027	4,691	0,067	7,390	0,114	9,639
0,028	4,777	0,068	7,445	0,116	9,724
0,029	4,862	0,069	7,500	0,118	9,808
0,030	4,945	0,070	7,554	0,120	9,891
0,031	5,027	0,071	7,608	0,122	9,972
0,032	5,107	0,072	7,661	0,124	10,053
0,033	5,187	0,073	7,713	0,126	10,13
0,034	5,265	0,074	7,766	0,128	10,21
0,035	5,342	0,075	7,819	0,130	10,29
0,036	5,418	0,076	7,871	0,132	10,37
0,037	5,492	0,077	7,922	0,134	10,45
0,038	5,565	0,078	7,974	0,136	10,53
0,039	5,638	0,079	8,025	0,138	10,60
0,040	5,710	0,080	8,075	0,140	10,68

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.
0,142	10,76	0,238	13,94	0,334	16,50
0,144	10,83	0,240	13,99	0,336	16,55
0,146	10,91	0,242	14,05	0,338	16,60
0,148	10,98	0,244	14,11	0,340	16,65
0,150	11,06	0,246	14,17	0,342	16,70
0,152	11,13	0,248	14,23	0,344	16,75
0,154	11,20	0,250	14,28	0,346	16,80
0,156	11,27	0,252	14,34	0,348	16,85
0,158	11,34	0,254	14,40	0,350	16,89
0,160	11,42	0,256	14,45	0,352	16,94
0,162	11,49	0,258	14,50	0,354	16,99
0,164	11,56	0,260	14,56	0,356	17,04
0,166	11,63	0,262	14,62	0,358	17,09
0,168	11,70	0,264	14,68	0,360	17,13
0,170	11,77	0,266	14,74	0,362	17,18
0,172	11,84	0,268	14,79	0,364	17,23
0,174	11,91	0,270	14,84	0,366	17,28
0,176	11,98	0,272	14,90	0,368	17,33
0,178	12,05	0,274	14,96	0,370	17,37
0,180	12,11	0,276	15,01	0,372	17,42
0,182	12,18	0,278	15,06	0,374	17,47
0,184	12,25	0,280	15,11	0,376	17,52
0,186	12,31	0,282	15,17	0,378	17,56
0,188	12,38	0,284	15,23	0,380	17,60
0,190	12,45	0,286	15,28	0,382	17,65
0,192	12,51	0,288	15,33	0,384	17,70
0,194	12,57	0,290	15,38	0,386	17,75
0,196	12,64	0,292	15,44	0,388	17,79
0,198	12,71	0,294	15,49	0,390	17,83
0,200	12,77	0,296	15,54	0,392	17,88
0,202	12,83	0,298	15,59	0,394	17,93
0,204	12,90	0,300	15,64	0,396	17,98
0,206	12,96	0,302	15,70	0,398	18,02
0,208	13,02	0,304	15,75	0,400	18,06
0,210	13,08	0,306	15,80	0,402	18,11
0,212	13,15	0,308	15,85	0,404	18,16
0,214	13,21	0,310	15,90	0,406	18,20
0,216	13,27	0,312	15,95	0,408	18,24
0,218	13,33	0,314	16,00	0,410	18,28
0,220	13,39	0,316	16,05	0,412	18,33
0,222	13,45	0,318	16,10	0,414	18,38
0,224	13,51	0,320	16,15	0,416	18,42
0,226	13,57	0,322	16,20	0,418	18,46
0,228	13,63	0,324	16,25	0,420	18,50
0,230	13,70	0,326	16,30	0,422	18,55
0,232	13,76	0,328	16,35	0,424	18,60
0,234	13,82	0,330	16,40	0,426	18,64
0,236	13,88	0,332	16,45	0,428	18,68

Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.	Ablesungen in engl. Zoll	Geschwindigkeit der Luft in Fuß pro Sek.
0,430	18,72	0,474	19,66	0,590	21,94
0,432	18,77	0,476	19,70	0,600	22,12
0,434	18,82	0,478	19,74	0,610	22,30
0,436	18,86	0,480	19,78	0,620	22,48
0,438	18,90	0,482	19,82	0,630	22,66
0,440	18,94	0,484	19,86	0,640	22,84
0,442	18,99	0,486	19,90	0,650	23,02
0,444	19,03	0,488	19,94	0,660	23,20
0,446	19,07	0,490	19,98	0,670	23,38
0,448	19,11	0,492	20,02	0,680	23,55
0,450	19,15	0,494	20,06	0,690	23,72
0,452	19,20	0,496	20,10	0,700	23,89
0,454	19,24	0,498	20,14	0,750	24,73
0,456	19,28	0,500	20,18	0,800	25,54
0,458	19,32	0,510	20,38	0,850	26,32
0,460	19,36	0,520	20,58	0,900	27,08
0,462	19,41	0,530	20,78	0,950	27,83
0,464	19,45	0,540	20,98	1,000	28,55
0,466	19,49	0,550	21,17	1,250	31,93
0,468	19,53	0,560	21,37	1,500	34,97
0,470	19,57	0,570	21,56	1,750	37,77
0,472	19,62	0,580	21,75	2,000	40,37

Tabelle der Werte von $\sqrt{\frac{519}{459+t}}$ für Werte von t von 0 bis 1000 zur Temperaturkorrektion.

t sind die Grade nach Fahrenheit, zurückzuführen auf Grade Celsius nach der Formel:

$$t_1 = \frac{(t-32)\,5}{9}.$$

t Grade F	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$
0	1,0634	70	0,9905	140	0,9309
5	1,0577	75	0,9858	145	0,9270
10	1,0520	80	0,9812	150	0,9232
15	1,0464	85	0,9767	155	0,9194
20	1,0409	90	0,9723	160	0,9156
25	1,0355	95	0,9679	165	0,9119
30	1,0302	100	0,9636	170	0,9083
35	1,0250	105	0,9593	175	0,9047
40	1,0198	110	0,9551	180	0,9012
45	1,0148	115	0,9599	185	0,8977
50	1,0098	120	0,9468	190	0,8943
55	1,0049	125	0,9428	195	0,8909
60	1,0000	130	0,9388	200	0,8875
65	0,9952	135	0,9348	205	0,8841

t Grade F	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$	t Grade F	$\sqrt{\frac{519}{459+t}}$
210	0,8808	475	0,7454	740	0,6578
215	0,8775	480	0,7434	745	0,6565
220	0,8743	485	0,7414	750	0,6552
225	0,8711	490	0,7394	755	0,6538
230	0,8680	495	0,7375	760	0,6524
235	0,8649	500	0,7356	765	0,6511
240	0,8618	505	0,7337	770	0,6498
245	0,8587	510	0,7318	775	0,6485
250	0,8557	515	0,7299	780	0,6472
255	0,8527	520	0,7280	785	0,6459
260	0,8497	525	0,7261	790	0,6446
265	0,8467	530	0,7243	795	0,6433
270	0,8438	535	0,7225	800	0,6420
275	0,8409	540	0,7207	805	0,6407
280	0,8380	545	0,7189	810	0,6395
285	0,8352	550	0,7171	815	0,6382
290	0,8324	555	0,7153	820	0,6369
295	0,8296	560	0,7137	825	0,6357
300	0,8269	565	0,7119	830	0,6345
305	0,8242	570	0,7102	835	0,6333
310	0,8215	575	0,7085	840	0,6321
315	0,8189	580	0,7068	845	0,6309
320	0,8163	585	0,7051	850	0,6297
325	0,8137	590	0,7034	855	0,6285
330	0,8111	595	0,7017	860	0,6273
335	0,8085	600	0,7000	865	0,6261
340	0,8060	605	0,6983	870	0,6249
345	0,8035	610	0,6967	875	0,6237
350	0,8010	615	0,6951	880	0,6225
355	0,7985	620	0,6935	885	0,6214
360	0,7960	625	0,6919	890	0,6203
365	0,7936	630	0,6903	895	0,6192
370	0,7912	635	0,6887	900	0,6181
375	0,7888	640	0,6871	905	0,6169
380	0,7865	645	0,6856	910	0,6158
385	0,7842	650	0,6841	915	0,6147
390	0,7819	655	0,6826	920	0,6136
395	0,7786	660	0,6811	925	0,6125
400	0,7763	665	0,6796	930	0,6114
405	0,7741	670	0,6781	935	0,6103
410	0,7729	675	0,6766	940	0,6092
415	0,7707	680	0,6751	945	0,6081
420	0,7685	685	0,6736	950	0,6070
425	0,7663	690	0,6721	955	0,6059
430	0,7641	695	0,6706	960	0,6048
435	0,7619	700	0,6691	965	0,6037
440	0,7598	705	0,6676	970	0,6026
445	0,7577	710	0,6662	975	0,6015
450	0,7556	715	0,6648	980	0,6004
455	0,7535	720	0,6634	985	0,5994
460	0,7514	725	0,6620	990	0,5984
465	0,7494	730	0,6606	995	0,5974
470	0,7474	735	0,6592	1000	0,5964

Die auf S. 798 ff. gegebene Tabelle für die den verschiedenen Ablesungen des Anemometers entsprechenden Geschwindigkeiten gibt die Werte für die Formel

$$v = 28{,}55\sqrt{p};$$

die Tabelle S. 800 f. dient zur Korrektur für die Veränderungen in der Temperatur des Gasstromes. Die Korrekturen für kleine Veränderungen im Baro-

meterdruck sind meist nicht erheblich, können aber durch Multiplikation des aus den beiden erwähnten Tabellen abgeleiteten Wertes mit $\frac{29{,}92}{h}$ für englische Zoll oder $\frac{760}{h}$ für Millimeter gemacht werden.

Wenn man den Druck in Millimetern abliest, so substituiert man für 29,92 überall die Zahl 760. Statt der Konstante 28,55, welche für Zoll und Fuß gilt, nimmt man für Metermaß 1,727, so daß die Formel, wenn v' die Geschwindigkeit in Metern pro Sekunde und p' Ablesungen in Millimetern bedeutet, folgende Gestalt annimmt:

$$v' = 1{,}727\sqrt{p'}.$$

[Tabellen, welche nach dieser Formel für metrische Maße und Celsiusgrade berechnet sind, finden sich in Lunge und Berls „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., I, S. 202 (1910)].

Eine Korrektur für die verschiedene Ausdehnung des Äthers im Instrumente selbst ist meist nicht nötig, da dieses nur der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt ist; sie beträgt für je 10° F (gleich 5,55° C) Abweichung von 60° F (= 15,55° C) nur etwa 1 Proz. der Geschwindigkeiten, welche die Tabelle angibt; bei niedrigerer Temperatur als 60° F mehr, bei höherer weniger.

Um die Ablösung genauer zu machen, liest man erst die Höhe in einem beliebigen Schenkel des Instrumentes ab, kehrt dann den Strom um, indem man das Rohr e mit a und f mit a_1 in Verbindung setzt, liest wieder ab und erfährt so das Doppelte des Druckunterschiedes, welchen die Saugung bei f hervorgerufen hat. Die so gefundene Zahl wird auf der Tabelle I abgelesen und nach der Tabelle II für die Temperatur korrigiert. Wenn z. B. die erste Ablesung 1,039, die zweite, nach Umkehrung des Stromes, 0,861 war, so ist die Differenz 0,178. Nach Tabelle I ist die entsprechende Stromgeschwindigkeit 12,05 Fuß pro Sekunde, jedoch nur, wenn die Temperatur des Luftstromes 60° F war; ist sie z. B. 520° F, so muß man nach Tabelle II mit 0,7280 multiplizieren und erhält also 12,05 × 0,7280 = 8,772 als wahre Geschwindigkeit.

Dieses Instrument wird nicht durch Ruß, Hitze und korrosive Dämpfe beeinflußt; man kann es in einiger Entfernung von dem zu probierenden Kaminrohre aufstellen, wenn man längere Gummischläuche anwendet, und man kann es natürlich sowohl für saugende Ströme als für pressende (Ventilatoren usw.) und als Windmesser selbst anwenden.

Wie jedes Anemometer zeigt freilich auch das Fletchersche nur den Druck an der Stelle, wo sich sein empfangender Teil gerade befindet, und man muß mit Rücksicht darauf die Röhren e und f so weit einführen, daß sie auf etwa ein Sechstel des Durchmessers in das Rohr reichen, an welcher Stelle eine der mittleren fast gleiche Geschwindigkeit in demselben herrschen soll; doch ist gerade dieser Punkt noch sehr zweifelhaft, und es ist bis jetzt kein Mittel bekannt, die absoluten Gasmengen, welche durch einen Kanal von irgend erheblicherem Querschnitt streichen, mit Sicherheit zu messen.

Fletchers Instrument ist von Swan in folgender Art verbessert worden, wobei dieser übrigens zu der ursprünglichen Konstruktion von Péclet zurückkehrte, die außerdem schon früher von Hart[1]) empfohlen worden war. Statt

[1]) Chem. News **21**, 200.

der weiten Zylinder nimmt er eine U-Röhre von nur 3 mm Durchmesser, ebenfalls in der Biegung bedeutend verengert, um die Schwankungen zu verringern. Die Röhre ist 25 cm lang, und in einer Neigung von 1 : 10 gelegt; jeder Schenkel hat eine Skala und Nonius, der letztere zum Teil von Glas und zu gleicher Zeit die Skala und die Röhre überdeckend, so daß man mit Leichtigkeit auf $^1/_{100}$ Zoll (gleich $^1/_4$ mm) ablesen kann. Die Enden der Röhre stehen in Verbindung mit einem Zweiweghahn, so daß man die Umkehrung ihrer Verbindung mit den im Zugkanal befindlichen Röhren ohne Lösung einer Verbindung bewirken kann. Fig. 285 wird dies näher erläutern, wo jedoch das Instrument von oben gesehen abgebildet ist, so daß die Neigung der Röhre gegen die Vertikale nicht daran zu erkennen ist. Es steht auf einem mit Stellschrauben und Wasserwage versehenen Gestelle. Im übrigen wird das Instrument genau wie das Fletchersche angewendet; durch die Neigung von 1 : 10 nimmt aber die Äthersäule die zehnfache Länge in

Fig. 285.

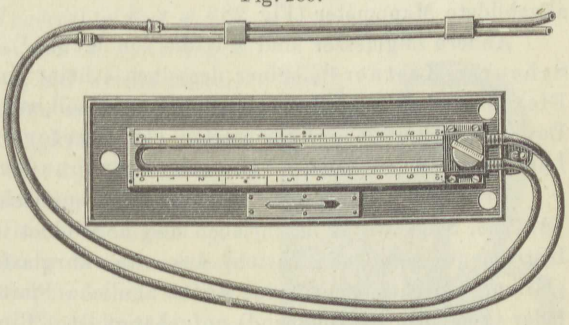
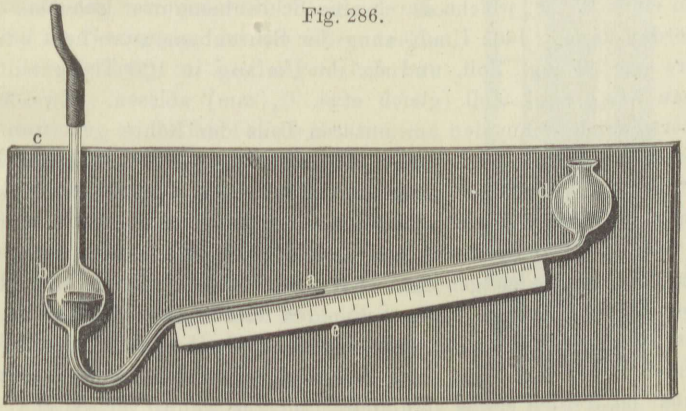


Fig. 286.



der Röhre ein, als ihrer Höhe entspricht, und die Ablesung auf $^1/_{100}$ Zoll, welche mit größter Leichtigkeit gemacht werden kann, gibt dasselbe Resultat wie diejenige auf $^1/_{1000}$ Zoll in dem Fletcherschen Instrumente, welche sehr mühsam und zeitraubend ist. Zwar hatte Fletcher wegen der größeren Reibung sich gegen enge Röhren erklärt; aber bei Anwendung von Äther ist die Reibung auch für engere Röhren ganz und gar zu vernachlässigen, wie Swan auch bei Wasser gefunden hat. Das Swansche Anemometer muß immer genau horizontal seiner Längsrichtung nach aufgestellt werden; dagegen kann man sich ersparen, auch querüber genau zu nivellieren, wenn man einmal die Ablesung in einem Schenkel macht, dann durch den Zweiweghahn den Strom umkehrt, wieder in demselben Schenkel abliest und die kleinere

Höhe von der größeren abzieht; dadurch erfährt man, wie bei Fletchers Instrument die gewünschte Differenz, ohne in beiden Schenkeln ablesen zu müssen, was absolute Horizontalstellung auch querüber erfordern würde. Man erfährt die Zuggeschwindigkeit bei Swans Instrument ebenfalls aus Fletchers Tabelle, indem man nur die Ablesungen durch 10 dividiert. Der Wert dieser Verbesserung ist übrigens zweifelhaft, da man die Höhe der Ätherfläche in dem schiefen Rohre nicht entfernt mit derselben Genauigkeit wie in einem geraden Rohre ablesen kann. Dasselbe Prinzip zeigt auch das abgebildete Manometer (Fig. 286 a. v. S.).

Andere Zugmesser sind z. B. die von Kretz[1]), von Ramsbottom[2]), von Scheurer-Kestner[3]); keiner derselben scheint an Empfindlichkeit mit dem Fletcherschen wetteifern zu können und soll auf sie nur verwiesen werden. Das recht sinnreiche Anemometer von Hurter[4]) eignet sich nur für den Laboratoriumsgebrauch. Vgl. auch Bourdons Multiplikationsanemometer[5]).

Fryers Anemometer soll nach dem englischen Inspektionsberichte für 1877/78, S. 68, wo es beschrieben und abgebildet ist, das feinste aller solcher Instrumente sein. Es besteht aus zwei uhrglasförmig gewölbten Kupferplatten, zwischen denen eine dritte ähnliche Platte an einer langen Spiralfeder (von oben herkommend) aufgehängt ist. Rings um die mittlere Platte schließt eine mit Kautschuklösung getränkte dünne Membran den Raum nach unten und oben dicht ab und erzeugt so zwei abgeschlossene Kammern. Ähnliche Membranen im Zentrum gestatten eine kleine vertikale Bewegung der Achse, an welcher die Zentralscheibe aufgehängt ist. Die Spiralfeder hängt an einer Röhre, welche durch eine Schraubenmutter gehoben oder gesenkt werden kann. Jede Umdrehung der Schraubenmutter hebt oder senkt die Röhre um 10 engl. Zoll, und da ihr Umfang in 100 Tle. geteilt ist, so kann man $^1/_{1000}$ engl. Zoll (gleich etwa $^1/_{40}$ mm) ablesen. Zwei einander gegenüberstehende Schneiden am unteren Teile der Röhre gestatten die genaue Einstellung auf einen gewissen Punkt. Die obere und untere Kammer sind mit Hähnen versehen. Wenn nun diese durch Kautschukschläuche mit den Röhren in Verbindung gesetzt werden, in denen man eine Druckdifferenz messen will, so wirkt diese auf die große Oberfläche der mittleren Scheibe, wodurch die Spiralfeder gehoben oder gesenkt wird. Man dreht dann die Schraubenmutter, bis die beiden Schneiden wieder genau gegenüber stehen, was man durch ein Mikroskop und Mikrometer beobachtet. Man kann hierdurch einen Druck von $^1/_{3000}$ engl. Zoll noch mit Sicherheit beobachten. Das Instrument ist freilich etwas voluminös, und nur wenig verbreitet.

Ein sehr empfindlicher Druckmesser wird von C. Vogt beschrieben[6]). Der Druck wird an der Bewegung einer kleinen Luftblase beobachtet, welche in einem horizontal liegenden, 4 bis 5 mm weiten, kalibrierten Glasrohr spielt. Das Glasrohr ist übrigens mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt und steht beiderseits mit je einer am Boden tubulierten Flasche in Verbindung. Die eine ist 15 bis 16 cm, die andere 6 bis 8 cm weit; in beiden steht die Flüssigkeit gleich hoch. Auf den Spiegel der einen (weiteren) kann man durch geeignete Vorrichtungen den in den Bleikammern herrschenden

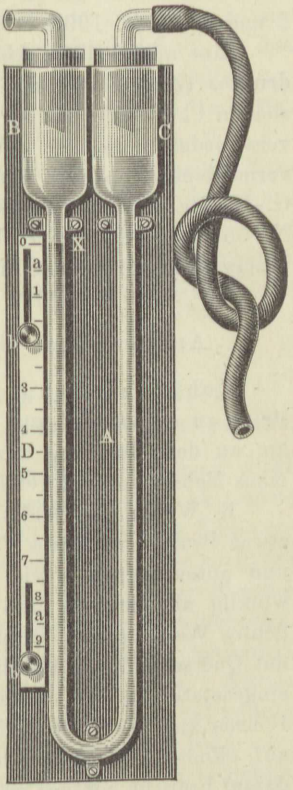
---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **190**, 16. — [2]) Ebend. **180**, 334. — [3]) Ebend. **206**, 448 u. **222**, 427. — [4]) Ebend. **229**, 160. — [5]) Compt. rend. **94**, 5. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. **14**, 284.

Druck wirken lassen und dann dessen Größe an dem Stande der Luftblase beobachten. Je größer der Unterschied der Weite des Röhrchens und der Flaschen ist, um so empfindlicher arbeitet der Apparat. Es sind Einrichtungen getroffen, vor dem Gebrauch ein Luftbläschen in das horizontale Röhrchen eintreten zu lassen, und nach dem Gebrauch wiederum gleiches Niveau in den beiden Flaschen herzustellen.

Ein sehr einfacher Druckmesser, welcher aber für gewöhnliche Zwecke ganz genügend genau ist, ist in Fig. 286 (a. S. 803) gezeigt[1]). Das Rohr *a* hat eine Neigung gegen die Wagerechte von 1 : 10; es besitzt am einen Ende eine Erweiterung *b* von 4 bis 5 cm Durchmesser, auf welche mittels des Kautschukrohres *c* der zu messende Druck wirkt. (Zur Messung von Saugkräften verbindet man das Kautschukrohr mit *d*.) Der Druckmesser wird mit verdünntem und durch Fuchsin u. dgl. rot gefärbtem Weingeist gefüllt. Da man die Bewegung der Flüssigkeit in der Kugel *b* vernachlässigen kann, so entspricht jede Bewegung der Flüssigkeit in dem Rohre *a*, gemessen auf dem Maßstabe *e*, einem Zehntel der wirklichen Druckhöhe. Wäre z. B. jeder Grad der Skala gleich 1 mm, so würde er einen wahren Druck von 0,1 mm anzeigen. Am besten setzt man vor jeder Beobachtung die Flüssigkeit in Bewegung, um die störende Bewegung der Reibung in dem engen Rohr zu beseitigen.

Fig. 287.



Neuerdings sind Differentialmanometer sehr allgemein in Gebrauch gekommen, und scheinen in der Tat allen anderen voranzustehen. Es gibt schon viele Formen derselben, von denen am besten bekannt wohl das Instrument von Prof. Seger ist (D. R.-P. Nr. 19426), welches in Fig. 287 dargestellt ist. Das kalibrierte U-Rohr *A* trägt oben zwei zylindrische Erweiterungen *B* und *C* von gleichem Durchmesser. Das Brett, auf dem es befestigt ist, trägt noch einen verschiebbaren Maßstab *D*, welcher durch die Schlitze *aa* und Schraubstifte *bb* stellbar ist. Das U-Rohr ist mit zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten angefüllt, z. B. mit schwerem Paraffinöl und verdünntem, gefärbtem Weingeist von beinahe demselben Volumgewicht, in solcher Art, daß der Nullpunkt der Skala *D* genau auf die Berührungslinie der beiden Flüssigkeiten bei *X* eingestellt werden kann. Wirkt nun eine Saugkraft auf die Oberfläche der Flüssigkeit in *C*, welche sie in diesem Teile des Rohres aufzusteigen zwingt, so wird der Punkt *X* in mehrfach größerem Verhältnis erniedrigt, entsprechend dem Unterschied in den Querschnitten des engen Teiles von *A* und der Erweiternng in *C*. Wenn z. B. die Querschnitte im Verhältnis 1 : 20 stehen,

[1]) Aus Sorel, Industr. Chim., S. 142.

so wird ein Druckunterschied von 1 mm durch ein Sinken des Punktes X im Betrage von 20 mm angezeigt werden. Der Maßstab ist so eingeteilt, daß er den in Millimetern Wasser ausgedrückten Druck anzeigt.

Sehr zweckmäßig ist auch das Anemometer von A. König (geliefert von Dr. H. Geißlers Nachfolger, Franz Müller in Bonn), welches auf demselben Prinzip wie das Segersche beruht, aber noch handlicher ist, indem darin die kommunizierenden Röhren konzentrisch angebracht sind.

Die Gasgeschwindigkeit läßt sich durch Messung des Druckes vor und hinter einer Drosselung in einer Leitung ermitteln. Darauf beruht u. a. der Druckmesser von H. Rabe, D. R.-P. Nr. 111019, beschrieben in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 236; 1901, S. 950; 1903, S. 136.

Eine ausführliche Abhandlung über die Messung des Über- und Unterdruckes (Zuges) und der Geschwindigkeit von Gasen von Verbeek findet sich in Chem.-Ztg. 1913, S. 1338 und 1361. Er beschreibt dort auch zwei verschiedene, die bei dem Königschen Apparat auftretenden Übelstände vermeidende Apparate, nämlich das „Präzisions-Differentialmanometer“ (D. R.-G.-M. Nr. 560918) und das „Präzisions-Kontrollmanometer“ (D. R.-G.-M. Nr. 559644), die von P. Verbeek (Dresden-A., Schnorrstraße 60) oder von Willy Manger, Ing.-G. m. b. H. (Dresden 16) zu beziehen sind.

Anderweitige Methoden zur Abschätzung des Zuges.

Kuhlmann (Sohn) schlägt vor, gefärbte Dämpfe am Fuße des Schornsteins zu entwickeln und den Zeitraum zu beobachten, den sie gebrauchen, um an der Mündung anzulangen[1]). Ein ähnliches Prinzip (Entwickelung eines Nebels von Schwefelsäuredämpfen) hatte schon Fletcher angewendet.

K. Walter in Mailand (briefliche Mitteilung) verwendet dazu ein mit etwas Brom beschicktes Fläschchen, durch dessen Stopfen ein kurzes, oben und unten offenes, sowie ein ebenfalls beiderseitig offenes, aber außen rechtwinklig abgebogenes und dort 1 m langes Glasrohr, beide von 5 bis 6 mm lichter Weite, gehen. Letzteres steht durch ein kurzes Kautschukröhrchen mit Quetschhahn in Verbindung mit einem in der Ofen- oder Kammerwand eingesetzten, gleich weiten Röhrchen. Man setzt den Stopfen mit beiden Röhren auf das (sonst mit einem Glasstopfen verschlossene) Bromfläschchen auf, öffnet den Quetschhahn und beobachtet nun, wieviel Sekunden der Bromdampf braucht, um das wagerechte, meterlange Glasrohr zu durcheilen. Dieser kleine Apparat eignet sich namentlich auch für äußerst geringe Zugstärken, z. B. in Sulfatmuffelöfen.

Allgemeine Bemerkungen über den Wert der Zugmessungen.

Rabe[2]) deutet auf die irrigen, oft vorwaltenden Ideen über die Anzeigen von Druckmessern und Anemometern hin. Es ist ein Irrtum, anzunehmen, daß die Geschwindigkeit eines Gasstromes aus den Anzeigen eines Druckmessers direkt abgeleitet werden könne. Diese Instrumente zeigen nur den Unterschied des Druckes in dem Apparat, an dem sie angebracht sind, von

---

[1]) Chem. Industrie 1878, S. 137; aus Année industr. 1878, S. 67. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1735.

dem der Atmosphäre an. Anders steht es mit den oben beschriebenen „Anemometern", wo beide Schenkel des in besonderer Weise geformten Instrumentes in den Apparat eingeführt sind, während bei den gewöhnlichen Druckmessern nur einer der Schenkel mit dem zu untersuchenden Apparate verbunden ist. Unter „Geschwindigkeit des Gasstromes" müssen wir das Verhältnis der Gasmenge zu der Zeiteinheit verstehen, die das Gas braucht, um eine Raumeinheit in dem Apparate zu durchmessen. Wenn z. B. 10 cbm des Gases durch 1 cbm des Apparates in einer Sekunde hindurchgehen, so sprechen wir von einer Gasgeschwindigkeit = 10, gleichviel ob die Gasleitungen eng oder weit sind und ob der Apparat leer oder mit einer Füllung ausgesetzt ist, da man nur den wirklich vom Gase ausgefüllten Raum in Betracht zieht. Auch eine Drosselung ändert nicht die verhältnismäßige Gasgeschwindigkeit in den davor und dahinter liegenden Teilen, da die Bewegung auf beiden Seiten des Drosselventils stattfindet. Daher ist es gleichgültig, in welchem Teile des Kammersystems die Drosselung stattfindet, ob beim Eintritt der Luft in die Kiesöfen oder da, wo die Gase in die Kammern eintreten, oder beim Übergang von der einen Kammer zur anderen, oder vor oder hinter dem Gay-Lussacturm; in allen Fällen wird sämtliches Gas dadurch beeinflußt, trotz der hiervon abweichenden Ansicht vieler „Praktiker". Diese Betrachtungen haben auch Anwendung auf die oben (S. 794) besprochene Wirkung des Ventilators.

Berechnung des Volumens von feuchten Kammergasen bei höherer Temperatur bei verschiedener Stärke der Kammersäure.

Bei allen die Kammersäure betreffenden Berechnungen muß man nicht nur die Unterschiede zwischen der herrschenden Temperatur und Druck gegenüber 0° und 760 mm, sondern auch den Feuchtigkeitszustand der Kammeratmosphäre berücksichtigen. Augenscheinlich ist es untunlich, dies nach der Annahme zu tun, daß die Wasserdampfspannung in der Kammer dieselbe wie unter gewöhnlichen Bedingungen ist; die Gegenwart der Schwefelsäure, nicht nur am Boden, sondern überall in der Nebelform verbreitet, verändert die Spannung je nach der verschiedenen Konzentration der Säure. Mittels der auf S. 343 und 344 gegebenen Tabellen von Regnault und Sorel könnte man die Berechnungen in richtiger Weise ausführen; aber es ist bequemer, sich der unten wiedergegebenen von Sorel berechneten Tabelle zu bedienen, welche unmittelbar das von einem Kubikmeter Luft, angenommen zu 0° und 760 mm Druck, eingenommene Volumen angibt, nachdem dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedener Temperatur und Stärke, aber ohne Änderung des Druckes ins Gleichgewicht gebracht worden ist. Die Tabelle zeigt also den Einfluß der Temperaturerhöhung gleichzeitig mit dem der Wasserdampfspannung bei der betreffenden Temperatur in Gegenwart von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationsgrade. Auf Abweichungen des Druckes von 760 mm ist dabei keine Rücksicht genommen; man kann diese durch Multiplikation des in der Tabelle gefundenen Wertes mit $\frac{760}{h}$ in Rechnung ziehen, wobei h den Barometerstand in Millimetern bedeutet.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

H_2SO_4 in der Säure Proz.	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
44	1,042	1,063	1,085	1,108	1,132	1,160	1,192	1,225	1,263	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	1,042	1,062	1,084	1,107	1,131	1,157	1,188	1,218	1,256	1,303	1,356	1,427	—	—	—	—	—	—
48	1,042	1,062	1,083	1,105	1,129	1,155	1,185	1,212	1,249	1,292	1,341	1,397	1,478	1,542	—	—	—	—
50	1,041	1,061	1,082	1,104	1,128	1,152	1,180	1,207	1,241	1,281	1,327	1,377	1,452	1,509	1,589	1,756	1,911	—
52	1,041	1,060	1,081	1,103	1,125	1,150	1,177	1,202	1,234	1,270	1,313	1,359	1,429	4,478	1,562	1,662	1,830	2,014
54	1,040	1,060	1,080	1,102	1,122	1,147	1,175	1,198	1,227	1,260	1,301	1,343	1,408	1,449	1,526	1,625	1,752	1,904
56	1,040	1,059	1,079	1,100	1,121	1,144	1,169	1,194	1,222	1,252	1,290	1,328	1,388	1,423	1,490	1,589	1,684	1,813
58	1,039	1,059	1,078	1,099	1,120	1,142	1,166	1,190	1,215	1,244	1,279	1,313	1,369	1,400	1,456	1,534	1,625	1,734
60	1,039	1,058	1,077	1,098	1,119	1,140	1,163	1,186	1,209	1,237	1,269	1,299	1,352	1,368	1,428	1,495	1,575	1,668
62	1,038	1,058	1,077	1,097	1,118	1,138	1,160	1,182	1,204	1,230	1,261	1,289	1,335	1,357	1,402	1,462	1,532	1,613
64	1,038	1,057	1,076	1,096	1,117	1,136	1,158	1,178	1,200	1,224	1,253	1,279	1,322	1,337	1,379	1,431	1,493	1,562
66	1,038	1,057	1,076	1,095	1,116	1,135	1,156	1,175	1,197	1,219	1,246	1,271	1,311	1,324	1,362	1,408	1,464	1,522
68	1,038	1,056	1,075	1,095	1,114	1,134	1,157	1,173	1,194	1,215	1,239	1,263	1,302	1,316	1,347	1,388	1,437	1,488
70	1,038	1,056	1,075	1,094	1,114	1,133	1,155	1,172	1,192	1,212	1,235	1,258	1,293	1,308	1,338	1,366	1,412	1,456
72	1,038	1,056	1,074	1,094	1,113	1,132	1,153	1,171	1,191	1,210	1,232	1,254	1,289	1,302	1,330	1,344	1,391	1,429
74	1,037	1,056	1,074	1,093	1,112	1,131	1,152	1,170	1,190	1,209	1,229	1,251	1,284	1,296	1,321	1,340	1,374	1,407
76	1,037	1,055	1,074	1,093	1,111	1,131	1,151	1,169	1,189	1,208	1,227	1,248	1,280	1,291	1,313	1,337	1,362	1,388
78	1,037	1,055	1,074	1,092	1,111	1,130	1,150	1,168	1,188	1,207	1,226	1,246	1,277	1,287	1,307	1,330	1,352	1,376
80	1,037	1,055	1,073	1,092	1,110	1,130	1,149	1,167	1,187	1,206	1,225	1,245	1,275	1,284	1,303	1,324	1,345	1,367
82	1,037	1,055	1,073	1,091	1,110	1,129	1,149	1,166	1,186	1,205	1,224	1,244	1,274	1,282	1,300	1,318	1,339	1,359